

CHEMISTRY
6th Edition
Charles E. Mortimer*
Wiley-Interscience



کتابخانه ملی جمهوری اسلامی ایران

شیمی عمومی ۱ (فهرست ششم)
 تألیف چارلز مورتیمر
 ترجمه و تأثیر حمید مازنی
 طرح روی جلد: فرزانه کرمانی‌زاده
 نشر علوم دانشگاهی، تهران
 نوبت چاپ: هشتم
 تاریخ انتشار: پاییز ۱۳۸۰
 تیراژ: ۱۱۰۰۰ نسخه
 حروفچینی: مؤسسه انید
 حروفچینی: نوشین سلیمیانی
 استوگرافی: انید
 چاپ: انبار
 صحافی: آزاد
 بها: ۲۵۰۰۰ ریال

شابک دوره ۲- ISBN 964-6186-33-5

شابک جلد ۱- ISBN 964-6186-30-0

حقوق چاپ برای نشر علوم دانشگاهی محفوظ است.

فهرست‌نویسی پیش از انتشار

Mortimer, Charles E.	مورتیمر، چارلز
شیمی عمومی ۱ / چارلز مورتیمر / ترجمه حمید مازنی - تهران: نشر علوم دانشگاهی، ۱۳۷۷-۱۳۷۵	شیمی عمومی ۱ / چارلز مورتیمر / ترجمه حمید مازنی - تهران: نشر علوم دانشگاهی، ۱۳۷۷-۱۳۷۵
ج ۱ / مصور (پیش‌رنگ)، جدول، نمودار.	ج ۱ / مصور (پیش‌رنگ)، جدول، نمودار.
ISBN - Vol 1 - 2 964-6186-33-5 (دوره) ISBN	ISBN - Vol 1 - 2 964-6186-33-5 (دوره) ISBN
ISBN 964-6186-30-0 (ج ۱) ISBN	ISBN 964-6186-30-0 (ج ۱) ISBN
ISBN 964-6186-31-0 (ج ۲) ISBN	ISBN 964-6186-31-0 (ج ۲) ISBN
Chemistry, 6th ed.	فهرست‌نویسی براساس اطلاعات فیبا.
	عنوان اصلی:
	ولانتاژ:
	ج ۱ (چاپ پنجم) ۱۳۷۸
	۱. شیمی، الفبای، مازنی، حمید، ۱۳۲۶، مترجم، انید، عنوان.
۵۲۰	۵۲۰
۷۵.۱۱۴۵۲	۷۵.۱۱۴۵۲
	۷۵.۱۱۴۵۲
	۱۳۷۵
	کتابخانه ملی ایران

تهران: سازمان اسناد و کتابخانه ملی جمهوری اسلامی ایران، ۱۳۷۵

کتابشناسی: ۱۳۷۵، جدول پیش: ۱۳۷۵، تلفظ: ۱۳۷۵، شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۶۱۸۶-۳۰-۰

فهرست عناوین شیمی عمومی

جلد دوم

جلد اول

- ۱- مقدمه
- ۲- مقدمه‌ای بر نظریه اتمی
- ۳- استوکیومتری، بخش I، فرمول‌های شیمیایی
- ۴- استوکیومتری، بخش II، معادله‌های شیمیایی
- ۵- شیمی گرمایی
- ۶- ساختار الکترونی اتم‌ها
- ۷- خواص اتم‌ها و پیوند یونی
- ۸- پیوند کووالانسی
- ۹- شکل هندسی مولکول، اوربیتال مولکولی
- ۱۰- گازها
- ۱۱- مایعات و جامدات
- ۱۲- محلول‌ها
- ۱۳- واکنش‌های شیمیایی در محلول آبی
- ۱۴- سینتیک شیمیایی
- ۱۵- تعادل شیمیایی
- ۱۶- نظریه‌های اسید و باز
- ۱۷- تعادل یونی، بخش I
- ۱۸- تعادل یونی، بخش II
- ۱۹- مبنای ترمودینامیک شیمیایی
- ۲۰- الکتروشیمی
- ۲۱- نافلزها، بخش I: هیدروژن و هالوژن‌ها
- ۲۲- نافلزها، بخش II: عناصر گروه IV A
- ۲۳- نافلزها، بخش III: عناصر گروه VA
- ۲۴- نافلزها، بخش IV: کربن، سیلیسیم، بور، و گازهای نجیب
- ۲۵- فلزات و متالورژی
- ۲۶- ترکیبات کمپلکسی
- ۲۷- شیمی هسته‌ای
- ۲۸- شیمی آلی
- ۲۹- بیوشیمی

www.ShimiPedia.ir

فهرست مطالب

۳۱	۳-۳ وزن فرمولی، وزن مولکولی	۱	
۳۲	۴-۳ مول	۱	
۳۴	۵-۳ درصد اجزای ترکیبات	۳	
۳۵	۶-۳ به دست آوردن فرمولها	۵	
۳۷	چکیده مطالب	۷	
۳۷	مفاهیم کلیدی	۹	
۳۷	مسائل	۱۳	
۴. استوکیومتری، بخش II: معادله های شیمیایی			
۴۰	۱-۴ معادله های شیمیایی	۱۳	
۴۰	۲-۴ مسائلی بر اساس معادله های شیمیایی	۱۳	
۴۲	۳-۴ واکنش دهنده های محدود ساز	۱۴	
۴۴	۴-۴ درصد بازده	۱۶	
۴۵	۵-۴ محلول های مولار	۱۶	
۴۷	۶-۴ استوکیومتری واکنش هادر محلول	۱۶	
۴۸	چکیده مطالب	۱۷	
۴۸	مفاهیم کلیدی	۱۸	
۴۸	مسائل	۱۹	
۵. شیمی گرمايي			
۵۲	۱-۵ اندازه گیری انرژی	۱۹	
۵۲	۲-۵ دما و گرما	۲۰	
۵۴	۳-۵ گرماسنجی	۲۲	
۵۵	۴-۵ معادله های گرما شیمیایی	۲۳	
۵۷	۵-۵ قانون هس	۲۴	
۵۸	۶-۵ آنتالپی تشکیل	۲۴	
۶۱	۷-۵ انرژی پیوندهای شیمیایی	۲۵	
۶۳	چکیده مطالب	۲۶	
۶۳	مفاهیم کلیدی	۲۷	
۶۴	مسائل	۲۹	
۳. استوکیومتری، بخش I: فرمول های شیمیایی			
یادداشت مترجم			
پینگفشار مؤلف			
۱. مقدمه			
۱-۱ تکوین شیمی جدید			
۲-۱ عناصر، ترکیب ها، و مخلوط ها			
۳-۱ دستگاه متری			
۴-۱ ارقام با معنی			
۵-۱ محاسبات شیمیایی			
چکیده مطالب			
مفاهیم کلیدی			
مسائل			
۲. مقدمه ای بر نظریه اتمی			
۱-۲ نظریه اتمی دالتون			
۲-۲ الکترون			
۳-۲ پروتون			
۴-۲ نوترون			
۵-۲ هسته اتم			
۶-۲ نمادهای اتمی			
۷-۲ عدد اتمی و جدول تناوبی			
۸-۲ ایزوتوپ ها			
۹-۲ اوزان اتمی			
چکیده مطالب			
مفاهیم کلیدی			
مسائل			
۳. استوکیومتری، بخش I: فرمول های شیمیایی			
۱-۳ مولکول ها و یون ها			
۲-۳ فرمول تجربی			

۶. ساختار الکترونی اتم‌ها

۱۳۴	۶-۹ پیوند $pn-dn$	۶۸
۱۳۵	چکیده مطالب	۶۸
۱۳۶	مفاهیم کلیدی	۷۰
۱۳۶	مسائل	۷۲
۱.۰ گازها		
۱۳۹		۷۴
۱۳۹	۱-۱۰ فشار	۷۷
۱۴۰	۲-۱۰ قانون بویل	۸۰
۱۴۱	۳-۱۰ قانون شارل	۸۲
۱۴۳	۴-۱۰ قانون آمونتونس	۸۷
۱۴۳	۵-۱۰ قانون گاز ایده‌آل	۸۷
۱۴۶	۶-۱۰ نظریه جنبشی گازها	۸۸
	۷-۱۰ به دست آوردن قانون گاز ایده‌آل از نظریه جنبشی	۸۹
۱۴۸	۸-۱۰ قانون ترکیب حجمی گیلوسناک و اصل آووگادرو	۹۰

۷. خواص اتم‌ها و پیوند یونی

۱۴۹	۹-۱۰ استوکیومتری و حجم گازها	۹۳
۱۵۰	۱۰-۱۰ قانون فشارهای جزئی دالتون	۹۳
۱۵۲	۱۱-۱۰ سرعت‌های مولکولی	۹۴
۱۵۳	۱۲-۱۰ قانون نفوذ مولکولی گراهام	۹۵
۱۵۵	۱۳-۱۰ گازهای ایده‌آل	۹۷
۱۵۷	۱۴-۱۰ مایع شدن گازها	۹۸
۱۵۸	چکیده مطالب	۱۰۰
۱۵۸	مفاهیم کلیدی	۱۰۲
۱۵۹	مسائل	۱۰۲
۱۱. مایعات و جامدات		
۱۶۳		۱۰۴
۱۶۳	۱-۱۱ نیروهای جاذبه بین مولکولی	۱۰۴
۱۶۵	۲-۱۱ پیوند هیدروژنی	۱۰۴
۱۶۶	۳-۱۱ حالت مایع	۱۰۷
۱۶۷	۴-۱۱ تبخیر	۱۰۷
۱۶۸	۵-۱۱ فشار بخار	۱۰۹
۱۶۸	۶-۱۱ دمای جوش	۱۱۰
۱۶۹	۷-۱۱ آنتالپی تبخیر	۱۱۲
۱۷۰	۸-۱۱ دمای انجماد	۱۱۳
۱۷۱	۹-۱۱ فشار بخار یک جامد	۱۱۶
۱۷۱	۱۰-۱۱ نمودارهای فاز	۱۱۸
۱۷۳	۱۱-۱۱ انواع جامدات بلوری	۱۱۸
۱۷۴	۱۲-۱۱ بلورها	۱۱۹
۱۷۶	۱۳-۱۱ تعیین ساختار بلوری با پراش اشعه X	۱۱۹
۱۷۸	۱۴-۱۱ ساختار بلوری فلزات	۱۲۲
۱۷۸	۱۵-۱۱ بلورهای یونی	۱۲۲
۱۷۹	۱۶-۱۱ ساختارهای ناقص	۱۲۲
۱۸۰	چکیده مطالب	۱۲۷
۱۸۱	مفاهیم کلیدی	۱۲۹
۱۸۲	مسائل	۱۳۳

۸. پیوند کووالانسی

۱-۸	تشکیل پیوند کووالانسی	۱۰۷
۲-۸	حالت‌های گذار بین پیوندهای کووالانسی و یونی	۱۰۷
۳-۸	الکترونگاتیوی	۱۰۹
۴-۸	بار قراردادی	۱۱۰
۵-۸	ساختارهای لوویس	۱۱۲
۶-۸	رزونانس	۱۱۳
۷-۸	نامگذاری ترکیبات کووالانسی دوتایی	۱۱۶
چکیده مطالب		۱۱۸
مفاهیم کلیدی		۱۱۸
مسائل		۱۱۹

۹. شکل هندسی مولکول، اوربیتال مولکولی

۱-۹	استانهای قاعده هشتایی	۱۲۲
۲-۹	دفاعه زوج الکترونی و شکل هندسی مولکول	۱۲۲
۳-۹	اوربیتال‌های هیبریدی	۱۲۷
۴-۹	اوربیتال‌های مولکولی	۱۲۹
۵-۹	اوربیتال‌های مولکولی در اجزای چند اتمی	۱۳۳

۱۴. سینتیک شیمیایی

۲۲۴	۱-۱۴	سرعت واکنش‌ها
۲۲۴	۲-۱۴	غلظت و سرعت واکنش‌ها
۲۲۷	۳-۱۴	غلظت و زمان
۲۳۲	۴-۱۴	واکنش‌های یک مرحله‌ای
۲۳۵	۵-۱۴	معادلات سرعت برای واکنش‌های یک مرحله‌ای
۲۳۶	۶-۱۴	مکانیسم واکنش‌ها
۲۳۸	۷-۱۴	معادلات سرعت و دما
۲۴۱	۸-۱۴	کاتالیزورها
۲۴۴		چکیده مطالب
۲۴۴		مفاهیم کلیدی
۲۴۵		مسائل

۱۵. تعادل شیمیایی

۲۴۹	۱-۱۵	واکنش‌های برگشت‌پذیر و تعادل شیمیایی
۲۴۹	۲-۱۵	ثابت تعادل K_c
۲۵۱	۳-۱۵	ثابت تعادل K_p
۲۵۶	۴-۱۵	اصل لوشاتلیه
۲۵۸		چکیده مطالب
۲۵۸		مفاهیم کلیدی
۲۵۸		مسائل

پیوست‌ها

۲۶۳		پاسخ مسائل (مسائل فرد)
۲۷۴		واژه‌نامه انگلیسی - فارسی
۲۸۵		واژه‌نامه فارسی - انگلیسی
۲۸۸		فهرست راهنما
۲۹۱		

۱۳. محلول‌ها

۱۸۶	۱-۱۲	ماهیت محلول‌ها
۱۸۶	۲-۱۲	فرایند انحلال
۱۸۷	۳-۱۲	یون‌های آب‌پوشیده
۱۸۸	۴-۱۲	آنتالپی انحلال
۱۸۹	۵-۱۲	اثر دما و فشار بر انحلال‌پذیری
۱۹۰	۶-۱۲	غلظت محلول‌ها
۱۹۱	۷-۱۲	فشار بخار محلول‌ها
۱۹۴	۸-۱۲	دمای جوش و دمای انجماد محلول‌ها
۱۹۶	۹-۱۲	اسمز
۱۹۸	۱۰-۱۲	تقطیر
۱۹۹	۱۱-۱۲	محلول‌های الکترولیت
۱۹۹	۱۲-۱۲	جاذبه‌های بین یونی در محلول
۲۰۰		چکیده مطالب
۲۰۱		مفاهیم کلیدی
۲۰۱		مسائل
۲۰۵		۱۳. واکنش‌های شیمیایی در محلول آبی
۲۰۵	۱-۱۳	واکنش‌های ترانسایش
۲۰۷	۲-۱۳	عدد اکسایش
۲۰۹	۳-۱۳	واکنش‌های اکسایشی-کاهش
۲۱۳	۴-۱۳	اسیدها و بازهای آرنیوس
۲۱۴	۵-۱۳	اکسیدهای اسیدی و بازی
۲۱۵	۶-۱۳	نامگذاری اسیدها، هیدروکسیدها، و نمک‌ها
۲۱۶	۷-۱۳	سنجش حجمی
۲۱۸	۸-۱۳	وزن هم‌ارز و نرمالیه
۲۱۹		چکیده مطالب
۲۲۰		مفاهیم کلیدی
۲۲۰		مسائل

www.ShimiPedia.ir

یادداشت مترجم

کتاب شیمی عمومی تألیف چارلز موریتز که اکنون ترجمه و ویراست ششم آن را در دست دارید، یکی از کتاب‌های معتبر شیمی است که طی سالیان متمادی در بسیاری از دانشگاه‌های دنیا تدریس شده و به اکثر زبان‌های زنده نیز برگردانده شده است. طی سه دهه گذشته، شش ویراست از این کتاب منتشر شده و به طور مستمر مورد تجدید نظر قرار گرفته است. ویراست ششم را می‌توان به سنگ گرانیهایی تشبیه کرد که طی سال‌های متمادی تراش خورده و اکنون به صورت گوهری ارزشمند درآمده است. نویسنده دانشمند کتاب، تبیین و ساده‌سازی مفاهیم شیمی را آماج اصلی خویش قرار داده است. حدود سه دهه پیش که به عنوان دانشجوی شیمی وارد مدرسه عالی پارس شدم، برای هر یک از درس‌های شیمی جزوه کم‌حجمی وجود داشت که اغلب از یادداشت‌های دوران دانشجویی اساتید یا از تقریرات ایشان در کلاس درس استخراج شده بود. در دانشگاه‌های دیگر نیز وضع مشابهی وجود داشت. خواندن آن جزوهای کذب و گذراندن درس با نمره قبولی کار دشواری نبود، ولی از آن منابع کوچک و کهنه نمی‌شد به قلمرو شیمی جدید راه یافت. سرخوش از نمره‌های بسیار خوب و کسب عنوان «دانشجوی ممتاز»، ولی غافل از اینکه علم شیمی را نیاموخته بودم، در اواخر سومین سال تحصیلی در دوره لیسانس از کلاس پر سر و صدای شیمی عمومی استاد دکتر عبدالجلیل مستشاری که به تازگی از دانشگاه ایالتی میشیگان فارغ‌التحصیل شده و به مدرسه عالی پارس آمده بودند، با خبر شدم. هنگامی که به عنوان «مستمع آزاده سری» به آن کلاس زدم، استادی پرشور با بیانی رسا و جذاب را دیدم که شیمی عمومی را از ویراست دوم موریتز تدریس می‌کردند. تمام بحث‌ها برپایم تازگی داشتند. اگرچه اندکی دیر شده بود، ولی برای جبران کاستی‌های گذشته به سراغ اصل کتاب رفتم. سال بعد، دکتر مستشاری کتاب شیمی عمومی (ویراست دوم) را به فارسی ترجمه کردند و در اختیار دانشجویان قرار دادند که با استقبال فراوانی روبرو شد.

اگرچه دوران فعالیت آموزشی و پژوهشی استاد در مدرسه عالی پارس به پنج سال نرسید (۱۳۴۹ تا ۱۳۵۳)، تأثیر شگرفی بر جامعه علمی ایران برجای گذاشت. درس او زرمه محبت بود. کلاس درس را بسیار جدی می‌گرفت، با آمادگی کامل به کلاس می‌آمد و تمام لحظه‌های درس او پربرابر و جذاب بود. شمار زیادی از دانشجویانی که علم شیمی را از این استاد فرزانه و دلسوز آموختند به مدارج عالی تحصیلی رسیدند و اکنون در دانشگاه‌ها و مراکز پژوهشی و صنعتی ایران و خارج از ایران به تدریس و تحقیق مشغول هستند.

بعد از آن دوره کوتاه فعالیت آموزشی - پژوهشی، برخلاف میل خود که «عشق به تدریس داشت»، به عرصه فعالیت‌های صنعتی و تحقیق در مورد صنایع کشور پا گذاشتند. چون علم شیمی را به خوبی آموخته بودند، در این عرصه نیز خدمات بسیار ارزنده‌ای به صنایع شیمیایی کشور کردند. به پاس این خدمات، انجمن شیمی و مهندسی شیمی ایران در دهمین کنگره خود (شهریور ۱۳۷۴)، با معرفی استاد دکتر عبدالجلیل مستشاری به عنوان شیمی‌دان برجسته و نمونه صنایع کشور، تجلیل شایسته‌ای از این دانشمند و آموزگار علم شیمی به عمل آورد. گرچه خدمات استاد در صنعت بسیار حائز اهمیت است، اما مترجم ارزش نوآوری‌ها و خدمات آموزشی ایشان را بالاتر می‌داند و امیدوار است جامعه علمی ایران این خدمات بزرگ را روزی به شایستگی ارج بگذارد.

عیسین یاوروی

مهر ۱۳۷۴

www.ShimiPedia.ir

پیشگفتار مؤلف

اکنون، ویراست ششم کتاب شیمی عمومی را پیش رو دارید. این کتاب طی سال‌های متعددی نه فقط به این دلیل که شیمی قلمروی بزرگ و در حال رشد دارد، بلکه به این دلیل که نیازها، علایق، و توانایی‌های دانشجویان به طور مستمر در حال تغییر و دگرگونی است. به هر حال ریشه کار در فلسفه‌ای ثابت استوار بوده است. این کتاب برای تبیین شیمی نوشته شده است و نه فقط عرضه واقعبینانه‌ی تجربی شیمی. در نتیجه، هر مفهوم جدید تا حد لازم برای درک آن، به صورت کامل نوشته شده است. در صورت لزوم ساده شده، ولی هیچگاه تحریف نشده است.

در این ویراست، فصل ۱ که شامل مروری بر تاریخ شیمی، بیان اصطلاحات معین شیمی، دستگاه متری، ارقام با معنی، و روش محاسبات می‌باشد، زمینه‌ساز فصل‌های بعدی کتاب است. برای حل مسائل، مثال‌های ساده و غیرشیمیایی بیان شده است.

فصل ۲ جدید است و مقدمه‌ای بر نظریه اتمی به دست می‌دهد. اگرچه جزئیات ساختار الکترونی اتم‌ها و شیمی هسته‌ای در فصل‌های بعدی (۶ و ۷) آمده است، در فصل ۲ مطالب کافی درباره نظریه اتمی برای ایجاد بنیانی استوار در جهت ورود به استوکیومتری وجود دارد.

استوکیومتری، اساس درک تمام مفاهیم شیمیایی به شمار می‌رود. آوردن استوکیومتری در ابتدای کتاب، نه فقط امکان استفاده از این مفهوم در سرتاسر درس را می‌دهد (که منجر به تقویت مهارت‌های دانشجوی می‌شود)، بلکه امکان گسترش تدریجی موضوع را نیز فراهم می‌سازد. علاوه بر این، زود رفتن به سراغ استوکیومتری امکان طراحی و برنامه‌ریزی حساب شده برای آزمایشگاه را فراهم می‌سازد (استوکیومتری محلول به همین منظور گنجانده شده است). چون استوکیومتری، معمولاً، برای نوآموزان شیمی دشوار است، گسترش و تکوین آن به آرامی صورت گرفته است. برای سهولت کار، موضوع استوکیومتری را در دو بخش آورده‌ایم - یک بخش به فرمول‌ها و ترکیبات (فصل ۳) می‌پردازد، بخش دیگر به واکنش شیمیایی (فصل ۴) اختصاص یافته است.

شیمی گرمایی (فصل ۵) که بعد از استوکیومتری قرار دارد، بیانگر ارتباط شیمی با انرژی و ماده است و هر دو آنها قابل سنجش کمی هستند. بحث زودهنگام شیمی گرمایی، راه را برای استفاده از مفاهیم انرژی (مانند انرژی یونش، انرژی شیبکه، و انرژی پیوند) در تکوین موضوع‌های بعدی بازمی‌کند.

در هفت فصل بعد، ساختار و خواص فیزیکی ماده، به ترتیب افزایش پیچیدگی، آمده است. ساختار الکترونی اتم‌ها (فصل ۶)، مفهوم پیوند شیمیایی را مطرح می‌کند. پیوند یونی (فصل ۷)، توصیف بنیادی پیوند کووالانسی و زرنانس (فصل ۸) و شکل هندسی مولکول‌ها، هبیرید شدن، و اوربیتال‌های مولکولی (فصل ۹)، به بیان ساختار مولکولی اختصاص یافته است. گازها (فصل ۱۰) و مایعات و جامدات (فصل ۱۱)، به حالت‌های ماده می‌پردازد. بحث خواص فیزیکی محلول‌ها در فصل ۱۲ آمده است.

واکنش‌ها در محلول آبی، فصل ۱۳، که اولین بار در ویراست قبلی آمده بود، مورد استقبال قرار گرفت. این فصل بعد از فصل مربوط به محلول‌ها آمده است و منطقی هم به نظر می‌رسد. بحث مربوط به این نوع واکنش‌ها که بخش

مهمی از تمام واکنش‌های شیمیایی شناخته شده را دربر می‌گیرد، شالودهٔ مباحث بعدی است (به ویژه تعادل یونی، اسیدها و بازها، الکتروشیمی، و شیمی توصیفی). علاوه بر این، فصل ۱۳ زمینه‌ساز بیان واکنش‌های اکسایش-کاهش تا حدی قبل از الکتروشیمی (فصل ۲۰) است.

در فصل‌های بعدی نیز این روند مطالعهٔ تفصیلی واکنش‌های شیمیایی ادامه می‌یابد. سرعت واکنش‌های شیمیایی (سینتیک شیمیایی) موضوع فصل ۱۴ است. چهار فصل بعدی (۱۵ تا ۱۸) بیانگر تعادل شیمیایی هستند که موضوعی گسترده و مهم است. در نگارش ترمودینامیک شیمیایی (فصل ۱۹)، به واکنش‌های شیمیایی و سیستم‌های تعادلی توجه ویژه‌ای شده است.

الکتروشیمی بعد از ترمودینامیک و تعادل آمده است تا اصول ترمودینامیک (به ویژه انرژی آزاد گیبس) و تعادل (به طور مشخص، معادله‌های مربوط به ثابت‌های تعادل) در تکوین مفاهیم الکتروشیمیایی (نیروی محرکه الکتریکی، پتانسیل الکترودها، معادلهٔ نرنست) مورد استفاده قرار گیرند.

شیمی توصیفی بخش عمده‌ای از بقیهٔ کتاب را تشکیل می‌دهد: نوافلزات (فصل‌های ۲۱ تا ۲۴)، فلزات و ترکیبات کمپلکسی (فصل‌های ۲۵ و ۲۶)، شیمی آلی (فصل ۲۸)، و بیوشیمی (فصل ۲۹). در این ویراست شیمی هسته‌ای (فصل ۲۷) به طور کامل از نو نگاشته شده است.

سازماندهی موضوع‌های این کتاب، بازدارنده و دست و پاگیر نیست. چارچوب کتاب به گونه‌ای طراحی شده است که برای درس‌های مختلف شیمی عمومی مناسب باشد. طی سالیان متمادی بسیاری از فصل‌ها تقسیم شده‌اند تا انعطاف‌پذیری کتاب افزایش یابد و استخراج چکیدهٔ درس آسان‌تر شود (فصل‌های مربوط به پیوند شیمیایی، تعادل یونی، و شیمی توصیفی نوافلزات، نمونه‌هایی از این تقسیم‌بندی هستند). در این ویراست ساختار اتمی و استوکیومتری تقسیم شده‌اند.

برای کمک به دانشجو، بخش‌ها و نکته‌های مهمی در این کتاب گنجانده شده است.

مثال‌ها که برای نمایش شیوهٔ حل‌کردن مسائل شیمیایی طراحی شده است، به طور گسترده‌ای در کتاب آمده‌اند. روش حل گام به گام مسائل بنیادی در داخل کادر آمده است. مطالب داخل این کادرها برای دستیابی به راه حل مسائل و ارجاع در کارهای بعدی مفید است.

چکیدهٔ مطالب که در پایان هر فصل آمده، برای این ویراست تنظیم شده است. این چکیده‌ها، بازنگری پی‌درپی فصل، ایجاد ارتباط بین مفاهیم و عرضهٔ مطالب در یک قالب متفاوت را امکان‌پذیر می‌سازند. مفاهیم کلیدی به همراه شمارهٔ بخش مربوطه در پایان هر فصل تعریف شده است. این مفاهیم کارایی فراوانی در مطالعهٔ مطالب و حل مسائل آن فصل دارد. اصطلاحات جدید، در جاهایی که برای اولین بار آمده است، با حروف سیاه مشخص شده‌اند.

مسائل پایان فصل براساس نوع، به صورت «طبقه‌بندی شده» و همچنین به صورت «طبقه‌بندی نشده»، تنظیم شده است. مسائل هر قسمت از فصل، بجز مسائل طبقه‌بندی نشده، به صورت زوج‌های مشابه طراحی شده‌اند. ضمناً پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

پیوست آخر کتاب گسترش یافته و شامل پاسخ مسائل فرد، نکاتی دربارهٔ عملیات ریاضی، و تعداد زیادی جدول‌های مربوط به ثابت‌ها و ضرایب تبدیل است. این جدول‌ها اکنون شامل پتانسیل الکترودها، ثابت‌های تعادل، داده‌های ترمودینامیکی (آنتالپی استاندارد تشکیل، انرژی آزاد تشکیل گیبس، و آنتروپی مطلق استاندارد) و میانگین انرژی پیوندهاست.

چارلز مورتمبر

شیمی را می‌توان به صورت علمی که با شناسایی، ترکیب اجزاء و تبدیل‌های ماده سر و کار دارد تعریف کرد. اما این تعریف ناراست، زیرا جوهر شیمی را که مانند سایر شاخه‌های علم، موجودیتی زنده و در حال رشد است و نه اثباتی از دانستگی‌ها، بیان نمی‌کند. علوم، زایا هستند؛ هر مفهوم جدید علمی، محرک مشاهدات و تجربه‌های جدیدی است که منجر به پالایش بیش از پیش آن مفهوم و تکوین مفاهیم دیگر می‌شود. به علت تداخل و همپوشانی موضوع قلمروهای علمی مختلف، مرز بین آنها مشخص نیست و مفاهیم و روش‌های علمی کاربرد همگانی پیدا می‌کنند. در پرتو پیشرفت علمی، جای شگفتی نیست که یک پژوهش علمی معین بارها از مرزهای مصنوعی و ساخته و پرداخته ذهن بشر می‌گذرد.

با وجود این، قلمرو علم شیمی، هر چند نامشخص باشد، مفهومی متعارف دارد و باید به تعریفی که در آغاز آوردیم بازگردیم. امید است با مطالعه این کتاب به درک ژرف‌تری از این مفهوم برسیم. شیمی با ترکیب و ساختار مواد و با نیروهای بر پا دارنده این ساختارها سروکار دارد. خواص فیزیکی مواد از این رو مورد مطالعه قرار می‌گیرند که سرشته‌ای از ویژگی‌های ساختاری را به دست می‌دهند. به عنوان مبنای شناسایی و طبقه‌بندی به کار می‌روند و بیانگر کاربردهای ممکن برای مواد مشخص هستند. اما، شاید بتوانیم واکنش‌های شیمیایی را کانون علمی شیمی بدانیم. توجه علم شیمی به تمام جنبه‌های این تبدیلات کشیده می‌شود و شامل شرح تفصیلی دربارهٔ چگونگی این واکنش‌ها و سرعت پیشرفت آنها، شرایط لازم برای انجام تغییرات مطلوب و جلوگیری از تغییرات ناخواسته، آثار انرژی که با این واکنش‌های شیمیایی همراه است، سنتز موادی که در طبیعت یافت می‌شوند و آنهایی که مشابه طبیعی ندارند و بالاخره روابط کمی جرمی بین مواد درگیر در این تغییرات شیمیایی است.

۱-۱- تکوین شیمی جدید

شیمی جدید که در اواخر سده هجدهم میلادی پیدا شد، طی صدها سال تکوین یافت. داستان تکوین شیمی جدید را به پنج دورهٔ تقریبی می‌توان تقسیم کرد:

۱ - دورهٔ هنرهای تجربی (از روزگار باستان تا سال ۶۰۰ پیش از میلاد). استخراج فلزات از کانه‌ها، ساختن اشیای سفالی، شراب‌سازی، پختن نان، تهیهٔ رنگینه‌ها و داروها از هنرهای باستانی به شمار می‌روند.

شواهد باستان‌شناسی نشان می‌دهد که ساکنان باستانی سرزمین مصر و بین‌النهرین، مهارت فراوانی در این هنرها کسب کرده بودند، اما از چگونگی و زمان تکوین آنها اطلاعی در دست نیست.

این هنرها که فرایندهای شیمیایی به شمار می‌روند، طی این دوره، پیشرفت قابل توجهی یافتند. اما، این پیشرفت تجربی بود، یعنی بر تجربه محض، بدون اشاره به اصول شیمیایی، استوار بود. فلزکاران مصری، چگونگی استخراج مس با گرم کردن کانهٔ مالاشیت به وسیلهٔ زغال را می‌دانستند. آنها از چگونگی فرایند و از آنچه که در آتش رخ می‌داد چیزی نمی‌دانستند و در جستجوی دانستن آن نیز بر نمی‌آمدند.

۲ - نظریهٔ یونانی (۶۰۰ تا ۳۰۰ پیش از میلاد). جنبهٔ فلسفی (یا جنبهٔ نظری) شیمی در حدود ۶۰۰ پیش از میلاد در یونان باستان آغاز شد. اساس علم یونانی بر جستجوی اصولی استوار بود که به درک طبیعت کمک برسانند. طی سده‌های بعدی، و نظریه یونانی اهمیت فراوانی یافتند:

الف - مفهومی که براساس آن، تمام مواد موجود بر روی زمین از چهار عنصر (خاک، باد، آتش، و آب) با نسبت‌های متفاوت تشکیل شده‌اند، توسط فلاسفه یونانی این دوره بیان شد.

ب - نظریه‌ای که براساس آن، ماده شامل واحدهای جداگانه و مشخص به نام اتم است توسط لیوکیبوس^۱ بیان‌گردید و در سدهٔ پیش از میلاد، توسط دموکریتوس^۲ گسترش یافت.

افلاطون^۳، به متفاوت بودن شکل اتم‌های عناصر مختلف باور داشت. همین‌طور، او معتقد بود که با تغییر شکل اتم‌های یک عنصر می‌توان آن را به عنصر دیگری تبدیل (یا استحاله)^۴ کرد.

مفهوم استحاله، در نظریه‌های ارسطو^۵ نیز هست. ارسطو که به وجود اتم‌ها باور نداشت، عناصر و در نتیجه تمام مواد را متشکل از یک مادهٔ آغازین می‌دانست که تفاوت آنها فقط ناشی از تفاوت شکل آن ماده بود. از نظر ارسطو، شکل نه فقط بیانگر فرم، بلکه بیانگر کیفیتهای

دیگری (مانند رنگ و سخنی) که وجه تمایز یک ماده از مواد دیگر هستند، نیز بود. او پیشنهاد کرده که تغییر شکل به طور مستمر در طبیعت صورت می‌گیرد و تمام اشیای مادی (اعم از جاندار و بیجان) رشد می‌کنند و از شکل‌های ناکامل به شکل‌های کامل‌تر تکوین

1. Leucippus
2. Democritus
3. Plato
4. Transmutation
5. Aristotle



آنتوان لاوازیه (۱۷۹۴ - ۱۷۴۳)

در سده‌های دوازدهم و سیزدهم میلادی، با ترجمه آثار کیمیاگران مسلمان به زبان لاتین، کیمیاگری به اروپا راه یافت. بیشتر این آثار در اسپانیا ترجمه شدند زیرا پس از فتح اندلس در سده هشتم میلادی به دست مسلمانان، فرهنگ غنی مورها در آنجا شکوفا شده بود.

مکتب یاتروشیمی^۱، شاخه‌ای از کیمیاگری که با پزشکی سر و کار داشت، در سده‌های شانزدهم و هفدهم میلادی شکوفا شد. اما، در مجموع، اروپاییان مطلب جدیدی به نظریه کیمیاگری اضافه نکردند. اهمیت کار آنها در این بود که مجموعه عظیمی از اطلاعات و داده‌های شیمیایی را که به آنان رسیده بود، نگهداری کردند، مطالبی بر آن افزودند، و به شیمیدانان بعدی منتقل ساختند.

کیمیاگری تا سده هفدهم ادامه یافت. به تدریج، نظریه‌ها و گرایش‌های کیمیاگران مورد تردید قرار گرفت. خدمات رابرت بویل^۲ و انتشار کتاب او به نام کیمیاگر شکاک^۳ در ۱۶۶۱ میلادی به ویژه قابل توجه است. گرچه بویل امکان تبدیل فلزات پست به طلا را مردود نمی‌دانست، اما تفکر کیمیاگری را به شدت مورد انتقاد قرار داد. بویل بر استنتاج نظریه شیمیایی از شواهد تجربی تأکید داشت.

۴ - دوره فلورزیستون (۱۷۹۰ - ۱۶۵۰ میلادی). سده هجدهم میلادی، دوران رواج نظریه فلورزیستون^۴ در شیمی بود. این نظریه که بعداً رد شد، عمدتاً بر اندیشه‌های گئورگ ارنت اشتال^۵ استوار بود. فلورزیستون (یک «جزء آتش») به عنوان یکی از اجزای تشکیل دهنده هر ماده قابل سوختن فرض شد.

تصور می‌رفت که با سوختن یک ماده، فلورزیستون از آن جدا می‌شود و به فرم ساده‌تری کاهش می‌یابد. نقش هوا در سوختن مواد را به خارج ساختن فلورزیستون آزاد شده خلاصه می‌کردند. در حالی که سوختن چوب را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

کازهای اکسیژن‌دار + خاکستر → گاز اکسیژن (ذره هوا) + چوب

۱. این شهر در سال ۳۳۱ پیش از میلاد توسط اسکندر کبیر بنه‌اشد.

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| 2. Alchemy | 3. Philosopher's stone |
| 4. alksar (elixir) | 5. elxir of life |
| 6. Iatrochemistry | 7. Robert Boyle |
| 8. The Sceptical Chymist | 9. Phlogiston |
| 10. Georg Ernst Stahl | |

می‌یابند. (در سده‌های میانی یا قرون وسطی، بر این باور بودند که کانه‌ها می‌توانند رشد کنند و پس از استخراج آنها، معدن می‌تواند دوباره آنها را به وجود آورد.)

۳ - کیمیاگری ۳۰۰ پیش از میلاد تا ۱۶۵۰ میلادی. سنت فلسفی یونان باستان و سنت صنایع دستی مصر باستان در شهر اسکندریه^۱ مصر به هم رسیدند و کیمیاگری^۲ نتیجه این اتحاد بود. نخستین کیمیاگران، فنون مصری را برای دستکاری مواد و بررسی نظریه‌های مربوط به ماهیت ماده به کار می‌گرفتند. کتاب‌های نوشته‌شده در اسکندریه (کهن‌ترین متون شناخته شده شیمی)، شامل نمودارهایی از دستگاه‌های شیمیایی و شرح بسیاری از عملیات آزمایشگاهی (برای نمونه، تقطیر، تبلور، و تصعید) هستند.

مضمون فلسفی کیمیاگری، عناصری از نجوم و عرفان را در نظریه‌های یونانیان باستان وارد ساخت. یکی از فلزهای مورد علاقه کیمیاگران تبدیل (یا استحاله) فلزات پست، مانند آهن و سرب، به فلز گرانبه‌ای مانند طلا بود. آنها بر این باور بودند که یک فلز را با تغییر دادن کیفیت‌های آن (به ویژه رنگ آن) می‌توان تغییر داد و این تغییرات در طبیعت نیز رخ می‌دهند؛ یعنی فلزات برای رسیدن به درجه کمال طلا در تلاش هستند. کیمیاگران معتقد بودند که این تغییرات را با استفاده از مقدار بسیار نامیزی از یک عامل استحاله قوی (که بعداً حبرالفلاسفه^۳ یا کیمیا نامیده شد) می‌توان عملی ساخت.

در سده هفتم میلادی، مراکز تمدن یونانی (از جمله مصر در سال ۶۴۰ میلادی) به وسیله مسلمانان فتح شد و کیمیاگری به دست آنان افتاد. کتاب‌های یونانی به زبان عربی ترجمه شد و اساس کار کیمیاگران مسلمان را تشکیل داد. مسلمانان، کیمیا یا حجرالفلاسفه را اکسیر^۴ نام نهادند. کیمیاگران مسلمان نه فقط می‌پنداشتند که اکسیر می‌تواند فلزات را به طلا تبدیل کند، بلکه بر این باور نیز بودند که این ماده با درمان بیماری‌ها می‌تواند زندگی را نیز بهبود بخشد. طی سده‌های بعدی، تبدیل فلزات پست به طلا و کشف اکسیر زندگی^۵ که بتواند زندگی جاودانه به آدمی بدهد، دو آماج اصلی کیمیاگران را تشکیل داد.



کیمیاگر، نقاشی دیوید تیرس، نقاش فلاندری در ۱۶۴۸ میلادی

گازهای به کار رفته و تولید شده در این واکنش‌ها را به حساب آورد. به این ترتیب، تفسیر صحیح این فرایندها در گرو شناسایی این گازها و تکوین روش‌های برای اندازه‌گیری آنها بود. لاوازیه برای تبیین این واکنش‌ها، نتایج به دست آمده توسط سایر دانشمندان را مورد استفاده قرار داد. لاوازیه برای تفسیر پدیده‌های شیمیایی، به تعریف‌های جدیدی که از عنصر و ترکیب (بخش ۲-۱ و ببینید) شده بود روی آورد. نظریه فلورئیتون، فلز را ترکیبی از یک کالکس و فلورئیتون می‌دانست. لاوازیه نشان داد که فلز یک عنصر است و کالکس مربوطه نیز ترکیبی شامل فلز و اکسیژن هوست.

لاوازیه در کتاب خود به نام رسالهٔ مقدماتی شیمی^۴ که در ۱۷۸۹ منتشر شد، از اصطلاحات جدید استفاده کرد. زبان امروزی شیمی بر سیستم نامگذاری استوار است که لاوازیه نقش مهمی در تنظیم آن داشت. دستاوردهای دانشمندان پس از سال‌های ۱۷۹۰ میلادی در این کتاب آمده است. اطلاعات به دست آمده طی دو سده بعد از لاوازیه بیشتر از اطلاعات مربوط به ۲۰ قرن پیش از اوست. شیمی، به تدریج به صورت پنج شاخهٔ اصلی تکوین یافت (البته این تقسیم‌بندی اختیاری است و همواره مورد نقد قرار می‌گیرد):

الف - شیمی آلی. شیمی ترکیبات کربن (بجز شمار اندکی از آنها که به صورت ترکیبات معدنی طبقه‌بندی می‌شوند). واژهٔ آلی، یادگار دورانی است که تصور می‌شد این ترکیبات را فقط می‌توان از منابع گیاهی یا جانوری به دست آورد.

ب - شیمی معدنی. شیمی تمام عناصر بجز کربن. برخی از ترکیبات ساده کربن (برای مثال، کربنات‌ها و کربن دی‌اکسید) معمولاً به عنوان ترکیبات معدنی طبقه‌بندی می‌شوند، زیرا از منابع معدنی قابل استخراج هستند.

ج - شیمی تجزیه. شناسایی جزء به جزء ترکیب مواد به صورت کیفی و کمی.

د - شیمی فیزیک. مطالعهٔ اصول فیزیکی مربوط به ساختار ماده و تبدیل‌های شیمیایی.

ه - بیوشیمی. شیمی سیستم‌های زندهٔ گیاهی و جانوری.

۱-۲ عناصر، ترکیب‌ها، و مخلوط‌ها

ماده که تشکیل‌دهندهٔ جهان است، به صورت هر چیزی که فضا را اشغال کند و جرم داشته باشد، تعریف می‌شود. جرم، اندازهٔ مقدار ماده است. جسمی که تحت تأثیر نیروی بیرونی نباشد، میل به حفظ وضع موجود خود دارد؛ یعنی اگر ساکن باشد، ساکن می‌ماند و اگر در حال حرکت، به حرکت یکپارچه خود در همان جهت ادامه می‌دهد. این خاصیت را اینرسی^۱ نامند. جرم هر جسم با اینرسی آن متناسب است.

جرم یک جسم، نامتغیر است؛^۲ اما وزن یک جسم چنین نیست. وزن نیروی گرانشی جذب اعمال شده بر یک جسم به وسیلهٔ زمین است؛

براساس نظریهٔ فلورئیتون، چنین بود

فلورئیتون (خارج شده با هوا) + خاکستر → چوب

در نتیجه، چوب را ترکیبی از خاکستر و فلورئیتون می‌دانستند. موادی که به آسانی می‌سوخند، غنی از فلورئیتون قلمداد می‌شدند.

نظریه فلورئیتون، تکلیس^۱ را نیز به شیوهٔ مشابه تفسیر می‌کرد. تشکیل اکسید یک فلز (که کالکس^۲ نامیده می‌شد) در اثر گرم کردن فلز در هوا را تکلیس می‌نامیدند.

کالکس (اکسید فلز) → گاز اکسیژن (از هوا) + فلز

بر اساس نظریهٔ فلورئیتون، فلز ترکیبی از یک کالکس و فلورئیتون است. در نتیجه، تکلیس را حذف فلورئیتون از یک فلز می‌دانستند:

فلورئیتون (خارج شده با هوا) + کالکس → فلز

نظریه فلورئیتون برای تبیین دیگر پدیده‌های شیمیایی نیز به کار گرفته شد. برای مثال، فلزات معیّش را می‌توان با گرم کردن اکسید فلز یا کربن به دست آورد:

گاز کربن مونوکسید + فلز → کربن + (یک اکسید فلزی) کالکس

تصور می‌شد که در چنین فرایندی، کربن (غنی از فلورئیتون) می‌تواند فلورئیتون از دست رفته در اثر تکلیس را جایگزین کند:

فلز → فلورئیتون (از کربن) + کالکس

یکی از دشواری‌های نهفته در نظریهٔ فلورئیتون، هیچگاه به درستی تبیین نشد. سوختن چوب، با کاهش وزن همراه است، زیرا فلورئیتون از دست می‌دهد. از سوی دیگر، در تکلیس از دست رفتن فلورئیتون با افزایش وزن همراه است، زیرا وزن کالکس (یک اکسید فلزی) بیشتر از وزن فلز اولیه است. هواداران نظریهٔ فلورئیتون از این مسئله آگاه بودند، اما در بیشتر سال‌های سدهٔ هیجدهم، به توزین و اندازه‌گیری اهمیتی داده نمی‌شد.

۵ - شیمی جدید (از ۱۷۹۰ تا ...). خدمات آنتوان لاوازیه^۳ در

سال‌های پایانی سدهٔ هیجدهم را معمولاً سرآغاز شیمی جدید می‌دانند. لاوازیه، نظریهٔ فلورئیتون را به آرامی برانداخت و اینقلابی در شیمی پدید آورد. او برای تبیین تعدادی از پدیده‌های شیمیایی به نتایج آزمایش‌های کمی تکیه کرد. (در این کار، به صورت گسترده‌ای از ترازوی شیمیایی بهره گرفت.)

(قانون بقای جرم می‌گوید که طی یک واکنش شیمیایی، تغییر قابل سنجشی در جرم رخ نمی‌دهد. به سخن دیگر، جرم کل تمام مواد وارد شده در یک واکنش شیمیایی برابر با جرم کل فراورده‌های آن واکنش است.) این قانون در کارهای پژوهشی قبلی به صورت ضمنی بیان شده بود، اما لاوازیه آن را به طور صریح و روشن بیان کرد و سنگ بنای علم خود قرار داد. به این ترتیب، نظریهٔ فلورئیتون برای لاوازیه بی‌معنی بود.

نقش گازها در واکنش‌های شیمیایی، سد راه تکوین نظریهٔ شیمیایی گردید. هنگام اعمال قانون بقای جرم به سوختن یا تکلیس، باید جرم

1. Cateination
2. Calx
3. Antoine Lavoisier
4. Traité Élémentaire de Chimie
5. Inertia

جدول ۱- ۱ نمادهای عناصر که از زبان لاتین استخراج شده‌اند.

نماد	نام لاتین	نام فارسی
Sb	Stibium	آنتیموان
Cu	Cuprum	مس
Au	Aurum	طلا
Fe	Ferrum	آهن
Pb	Plumbum	سرب (پلمب)
Hg	Hydrargyrum	جیوه
K	Kalium	پتاسیم (کالیم)
Ag	Argentum	نقره
Na	Natrium	سدیم (ناتریوم)
Sn	Stannum	قلع (استانیم)

جدول ۲- ۱ فراوانی عناصر (پوسته زمین، آب اقیانوس‌ها، و جو)

مرتبه	عناصر	نماد	درصد جرمی
۱	اکسیژن	O	۴۹٫۲
۲	سیلیسیم	Si	۲۵٫۷
۳	آلومینیم	Al	۷٫۵
۴	آهن	Fe	۴٫۷
۵	کلسیم	Ca	۳٫۴
۶	سدیم	Na	۲٫۶
۷	پتاسیم	K	۲٫۴
۸	منیزیم	Mg	۱٫۹
۹	هیدروژن	H	۰٫۹
۱۰	تیتانیوم	Ti	۰٫۶
۱۱	کلر	Cl	۰٫۲
۱۲	فسفر	P	۰٫۱
۱۳	منگنز	Mn	۰٫۱
۱۴	کربن	C	۰٫۰۹
۱۵	گوگرد	S	۰٫۰۵
	بقیه عناصر		۰٫۵۶

اگر تمام زمین را در نظر می‌گیریم، فهرستی متفاوت با جدول ۱- ۲ به دست می‌آید و در آن صورت، فراوان‌ترین عنصر آهن بود. از سوی دیگر، فراوان‌ترین عنصر در جهان، هیدروژن است که حدود ۷۵٪ جرم کل جهان را تشکیل می‌دهد.

کاربورد تجاری گسترده یک فلز نه فقط به فراوانی آن، بلکه به قابل دسترس بودنش نیز بستگی دارد. برخی از عناصر آشنا (مانند مس، قلع، مسرب)، چندان فراوان نیستند، اما در ذخایر طبیعی وجود دارند و به آسانی قابل استخراج هستند. عناصر دیگری که فراوان‌ترند (مانند

1. Ether
2. Quintessence
3. Chemical Symbol
4. Azote
5. Stickstoff
6. Wolfram

وزن یک جسم به فاصله آن تا مرکز زمین بستگی دارد. وزن یک جسم یا جرم آن و جاذبه گرانشی زمین نسبت مستقیم دارد. به این ترتیب، دو شیء با جرم یکسان، در هر نقطه‌ای وزن یکسان دارند.

یونانیان باستان، آغازگر این مفهوم بودند که تمام ماده از شمار معدودی جسم ساده به نام عنصر تشکیل شده است. یونانیان می‌پنداشتند که تمام ماده موجود بر روی زمین از چهار عنصر خاک، هوا، آتش، و آب تشکیل شده است. چون اجسام پهنشی و آسمانی را کامل و تغییرناپذیر می‌پنداشتند، تصور می‌کردند که ماده زمینی شامل عنصر متفاوتی به نام اتر^۱ نیز هست که به عنصر پنجم^۲ مشهور گردید. نظریه یونانی، قرن‌های متمادی بر تفکر علمی حاکم بود.

رابرت بویل، در سال ۱۶۶۱، تعریف نوین عنصر را در کتاب خود به نام کیمیایگر شکاک آورد؛ اکنون، منظور من از عناصر... اجسام ابتدایی و ساده، یا کاملاً خالصی است که از اجسام دیگری، یا از همدیگر، تشکیل نشده‌اند، اجزای تشکیل دهنده تمام اجسام مرکب‌اند و در نهایت، از همین مواد مرکب قابل تفکیک هستند. بویل، مواد مشخصی را به عنوان عنصر معرفی نکرد. اما اثبات وجود عناصر و همچنین، شناسایی آنها را نتیجه آزمایش‌های شیمیایی می‌دانست.

مفهوم بویل از عنصر شیمیایی، در سده بعد، توسط آنتوان لاوزیه به درستی اثبات شد. لاوزیه ماده‌ای را عنصر می‌دانست که قابل تجزیه به مواد ساده‌تر نبود. همچنین، نشان داد که یک ترکیب از اتحاد عناصر تولید می‌شود. لاوزیه ۲۳ عنصر را به درستی شناسایی کرد (گرچه نوره، گرما، و چند ترکیب ساده نیز به غلط در فهرست او آمده بودند). اکنون ۱۰۸ عنصر شناخته شده است. از این تعداد، ۸۵ عنصر از منابع طبیعی استخراج شده و بقیه نیز با واکنش‌های هسته‌ای (بخش ۱۰ - ۲۷) تهیه شده‌اند.

هر عنصر با یک نماد شیمیایی^۳ که مورد توافق جهانی است، مشخص می‌شود. اغلب این نمادها شامل یک یا دو حرف هستند. نمادهای سه حرفی، برای مشخص کردن برخی از عناصر جدید که در واکنش‌های هسته‌ای تولید شده‌اند به کار برده شده است. گرچه نام یک عنصر در زبان‌های مختلف ممکن است متفاوت باشد، اما نماد آن یکسان است. برای مثال، نیتروژن در زبان فرانسوی، ازت^۴ و در زبان آلمانی، اشتیک اشتوف^۵ خوانده می‌شود، اما نماد نیتروژن در تمام زبان‌ها N است. این نمادها در جدول تناوبی عناصر آمده‌اند.

اغلب نمادها به نام انگلیسی عناصر نزدیک است. اما، برخی از آنها چنین نیستند. نماد برخی از عناصر از نام لاتین آنها گرفته شده است؛ این عناصر در جدول ۱- ۱ آمده است. نماد تنگستن، W، از نام آلمانی این عنصر، یعنی ولفرام^۶ گرفته شده است.

۱۵ عنصر اصلی پوسته زمین، آب، و جو را در جدول ۱- ۲ می‌بینید. این طبقه‌بندی مربوط به آن بخش از جهان است که می‌توانیم عناصر را از آن به دست آوریم. زمین، شامل مغزهای (احتمالاً مشکل از آهن و نیکل) است که پوششی و پوسته‌ای، به ترتیب، آن را فرا گرفته‌اند. ضخامت پوسته زمین حدود ۳۵ تا ۷۰ کیلومتر است و فقط ۱٪ جرم زمین را تشکیل می‌دهد.

دارد. مخلوطها بر دو گونه‌اند: مخلوط ناهمگن^۵، یکنواخت نیست و بخش‌های مختلف آن از لحاظ فیزیکی متمایزند. نمونه‌ای شامل براده آهن و ماسه، یک مخلوط ناهمگن است. مخلوط همگن^۶، یکنواخت است و مخلوط^۷ نامیده می‌شود. هوا، نمک حل شده در آب، و آلیاژ طلا - نقره، به ترتیب نمونه‌هایی از مخلوط گازی، مایع، و جامدند.

طبقه‌بندی ماده در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، تنها ماده ناهمگن، مخلوط ناهمگن است. اما، ماده همگن، مخلوط‌های همگن و اجسام خالص (عناصر و ترکیب‌ها) را در بر می‌گیرد. بخشی از ماده که از لحاظ فیزیکی قابل تشخیص باشد و از نظر ترکیب اجزاء و خواص نیز یکنواخت باشد، فاز^۸ نامیده می‌شود. مواد همگن فقط یک فاز دارند. اما، مواد ناهمگن، بیشتر از یک فاز دارند. فازهای موجود در مخلوط‌های ناهمگن دارای مرزهای مشخص‌اند و به آسانی قابل تشخیص هستند.

برای مثال، در مخلوط ناهمگن گرانیت، می‌توان بلورهای صورتی فلدسپار، بلورهای بی‌رنگ کوارتز، و بلورهای سیاه و درخشان میکا را تشخیص داد. هنگام تعیین تعداد فازهای یک مخلوط ناهمگن، تمام بخش‌های یکسان را یک فاز به حساب می‌آوریم. به این ترتیب، گرانیت شامل سه فاز است. نسبت فازهای سه گانه گرانیت ممکن است در نمونه‌های گوناگون یکسان نباشد.

شکل ۱-۱ نشان می‌دهد که هر دو نوع مخلوط را می‌توان با روش‌های فیزیکی به اجزایشان تفکیک کرد، اما تفکیک ترکیب‌ها به عناصر تشکیل دهنده آنها فقط با روش‌های شیمیایی امکان‌پذیر است. تغییر حالت (مانند ذوب کردن یک جامد و تبخیر یک مایع)، همچنین تغییر در شکل یا حالت اجزاء، نمونه‌هایی از تغییرات فیزیکی هستند. تغییراتی که مستلزم تولید اجزای جدیدی نیستند. روش‌های فیزیکی (مانند صاف کردن و تقطیر) را می‌توان برای جداسازی اجزای یک مخلوط به کار گرفت، اما ترکیبی که در مخلوط اولیه وجود نداشته است، هیچگاه با این روش‌ها به دست نخواهد آمد. تغییرات شیمیایی، شامل تبدیل‌هایی هستند که طی آنها موادی به مؤاد دیگر تبدیل می‌شوند.

۱-۳ دستگاه متری

در تمام بررسی‌های علمی از دستگاه متری برای اندازه‌گیری استفاده می‌شود. پس از امضای معاهده‌ای در ۱۸۷۵ میلادی، دستگاه متری پذیرفته شد که در صورت لزوم با توافق بین‌المللی اصلاحاتی در آن به عمل خواهد آمد. گاهی، بر حسب ضرورت، یک گروه بین‌المللی، یعنی مجمع عمومی اوزان و اندازه‌ها، برای بررسی بهینه‌سازی دستگاه متری تشکیل جلسه می‌دهد. دستگاه بین‌المللی واحدها که به صورت SI^۹

1. Law of Definite proportions
2. Joseph Proust
3. Pure Substance
4. Mixture
5. Heterogeneous mixture
6. Homogeneous mixture
7. solution
8. phase

۹. SI مختف Le Systeme International d' Unités است.



طلوع زمین در افق ماه، عکس از سفینه معنوره آپولو ۱۰. هیدروژن، فراوان‌ترین عنصر در جهان است، فراوان‌ترین عنصر در زمین، آهن و در پوسته زمین، آب اقیانوس‌ها و جزو اکسیژن است.

تیتانیم، روییدیم، و زیرکونیم، کاربرد زیادی ندارند که علت آن پراکندگی ذخایر آنها در طبیعت یا دشواری و گرانی استخراج این عناصر از کانه‌هایشان است.

ترکیب‌ها، موادی هستند که از دو یا چند عنصر با نسبت‌های ثابت، تشکیل شده‌اند. قانون نسبت‌های معین^۱ که نخستین بار توسط ژوزف پروست^۲ در ۱۷۹۹ پیشنهاد شد، می‌گوید: یک ترکیب خالص همیشه شامل عناصر معینی با نسبت جرمی ثابت است. برای مثال، ماده مرکب آب، همیشه از عناصر هیدروژن و اکسیژن با نسبت ۱:۸ یا ۱۱٪ هیدروژن و ۸۹٪ اکسیژن تشکیل می‌شود. بیش از ۲۰۰ هزار ترکیب معدنی شناخته شده است، و تعداد ترکیبات آلی سنتز شده یا استخراج شده از منابع طبیعی از ۱۰ میلیون فراتر رفته است. خواص ترکیبات با خواص عناصر تشکیل دهنده آنها تفاوت دارد.

یک عنصر یا یک ترکیب را جسم خالص^۳ می‌نامند. سایر انواع ماده را مخلوط^۴ گویند. مخلوط‌ها از دو یا چند ماده خالص تهیه می‌شوند و ترکیب اجزای آنها متفاوت است. خواص یک مخلوط به ترکیب اجزای آن و نسبت مواد خالص تشکیل دهنده مخلوط بستگی

جدول ۱-۳ واحدهای اصلی و واحدهای تکمیلی دستگاه بین‌المللی واحدها

نماد	واحد	اندازه‌گیری	واحد
m	متر	طول	واحدهای اصلی
kg	کیلوگرم	جرم	
s	ثانیه	زمان	
A	آمپر	جریان برق	
K	کلوین	دما	
mole	مول	مقدار جسم	
cd	کاندلا	شدت نور	
rad	رادیان	زاویه مسطح	واحدهای تکمیلی
sr	استرادیان	زاویه جسمی	

نام واحد اصلی به دست آمده است:

$$(۱-۱) \quad 1 \text{ km} = 1000 \text{ m}$$

سانتی‌متر (cm)، واحدی کوچک‌تر از متر است. پیشوند سانتی به معنی 1×10^{-2} است، و سانتی‌متر برابر با 10^{-2} متر است.

$$(۲-۱) \quad 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

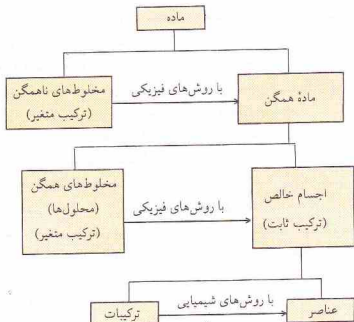
توجه کنید که نام واحد اصلی جرم، یعنی کیلوگرم، شامل یک پیشوند است. نام بقیه واحدهای جرم، به جایگزین کردن کیلو با سایر پیشوندها به دست می‌آید. نام سایر واحدهای اصلی با پیشوند همراه نیست.

سایر واحدهای SI را واحدهای فرعی می‌نامند، زیرا به کمک روابط جبری از واحدهای اصلی به دست می‌آیند. برای نمونه می‌توان به واحد SI برای حجم که متر مکعب (m^3)، و واحد SI برای سرعت که متر بر ثانیه (m/s یا ms^{-1}) است، اشاره کرد.

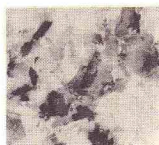
برخی از واحدهای فرعی دارای نام‌های ویژه هستند. برای مثال، واحد SI برای نیرو، نیوتن است. این واحد از واحدهای اصلی جرم (kg، کیلوگرم)، طول (m، متر)، و زمان (s، ثانیه) گرفته شده است. نیوتن نیرویی است که به جرم 1kg شتابی برابر با 1 m/s^2 می‌دهد (بخش ۳-۱) را ببینید:

$$(۳-۱) \quad 1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$$

اصطلاحات جدید دستگاه متری از ۱۹۶۰ به بعد تدوین شده است. بعضی از واحدهای قدیمی که پیش از این تاریخ تعریف شده‌اند با قواعد دستگاه متری سازگاری ندارند و واحد SI به شمار نمی‌روند. اما، استعمال برخی از این واحدها مجاز است. برای مثال، لیتر که به صورت یک دسی‌متر مکعب (یعنی 1000 cm^3) تعریف می‌شود، ممکن است در کنار واحد رسمی SI برای حجم، یعنی متر مکعب به کار رود. واحدهای معین دیگری که بخشی از SI نیستند نیز ممکن است برای مدت محدودی حفظ شوند. جز استانداردها (atm، واحد فشار) در این



شکل ۱-۱-۱ طبقه‌بندی ماده



سنگ گرانبست (عکس ۱۰ بار بزرگ شده است). بلورهای کوارتز، فلدسپار و میکا قابل مشاهده هستند.

خلاصه می‌شود، دستگاه جدید و ساده شده سیستم قدیمی‌تری است که در ۱۷۹۰ به وسیله آکادمی علوم فرانسه پیشنهاد شده بود. لاوازیه، یکی از اعضای کمیته تدوین دستگاه اولیه بود.

دستگاه بین‌المللی بر ۷ واحد اصلی و ۲ واحد تکمیلی (جدول ۱-۳) و پیوست آخر کتاب را ببینید) استوار است. انتخاب استانداردهای اولیه برای واحدهای اصلی، اختیاری است. برای مثال، استاندارد اولیه جرم، یعنی کیلوگرم، به صورت وزن استوانه‌ای از آلیاژ پلاتین-ایریدیم تعریف می‌شود که در مرکز بین‌المللی اوزان و اندازه‌ها در شهرک سور، جنوب غربی پاریس، در کشور فرانسه نگهداری می‌شود. طی سال‌های گذشته، استاندارد اولیه برخی از واحدهای اصلی تغییر کرده است و استانداردهای برتری نسبت به استانداردهای قبلی به کار گرفته شده‌اند. اضافه‌ها یا اجزای واحدهای اصلی را با استفاده از پیشوندهایی مشخص می‌کنند (جدول ۱-۳) را ببینید). واحد اصلی طول، یعنی متر (m)، اغلب برای بیان فاصله بین شهرها به کار نمی‌رود. بلکه واحد بزرگ‌تری، یعنی کیلومتر (km)، برای این کار مناسب است. هر کیلومتر برابر با ۱۰۰۰ متر است و این نام با افزودن کیلو (به معنی $1000 \times$) به

در بهترین حالت، به ما می‌گوید که جرم جسم به 1.23×10^3 نزدیکتر است تا به 1.23×10^4 . برای مثال، اگر جرم واقعی 1.23×10^3 یا 1.23×10^4 باشد، مقدار به دست آمده در هر حال به صورت 1.23×10^3 و تا سه رقم با معنی خواهد بود.

اگر یک صفر به نتیجه اندازه‌گیری اضافه کنیم، به این معنی خواهد بود که مقدار مورد نظر دارای چهار رقم با معنی (1.230×10^3) خواهد بود، که این نادرست و گمراه‌کننده است. از مقدار 1.23×10^3 این نتیجه گرفته می‌شود که مقدار درست جرم جسم بین 1.229×10^3 و 1.231×10^3 است. در حالی که ما در مورد رقم دوم اعشاری اطلاعاتی نداریم زیرا مقدار جرم را تا 10^3 اندازه‌گیری کرده‌ایم. گذاشتن صفر بیانیگر نامعلوم بودن دومین رقم اعشاری یا عدم تعیین آن نیست؛ بلکه صفر نشانه آن است که خود مانند دیگر ارقام عدد مذکور با معنی است (به قاعده ۱ که بعداً می‌آید توجه کنید). چون عدم قطعیت این اندازه‌گیری به ۳ مربوط است، این رقم باید آخرین رقم با معنی گزارش شده باشد.

از سوی دیگر، حذف صفر در صورتی که با معنی باشد، کار درستی نیست. مقدار تعیین شده 1.2×10^3 که با دقت یاد شده تعیین شد، باید به همین شیوه ثبت شود. ثبت 1.23 برای این سنسچس، درست نیست زیرا 1.23 بیانیگر دقتی با رقم دوم با معنی به جای سه رقم با معنی در اندازه‌گیری ماست.

برای تعیین تعداد ارقام با معنی در یک اندازه‌گیری، می‌توان قواعد زیر را به کار برد.

۱ - صفرهایی که برای تعیین محل اعشاری به کار می‌روند با معنی نیستند. فرض کنید که فاصله بین دو نقطه برابر با 3 cm به دست آمده است. این مقدار را به صورت 3.00 cm نیز می‌توان نمایش داد زیرا 1 cm برابر با 1 m است. در صورت:

$$3 \text{ cm} = 0.03 \text{ m}$$

هر دو مقدار دارای یک رقم با معنی هستند. صفرهای مربوط به مقدار دوم، فقط برای مشخص کردن محل ممیز به کار می‌روند و با معنی نیستند. دقت یک اندازه‌گیری با تغییر واحدها افزایش نمی‌یابد.

صفرهایی که نتیجه اندازه‌گیری باشند با معنی هستند. عدد 3.05×10^3 در دارای چهار رقم با معنی است. صفرهایی که بعد از ۵ قرار دارند، با معنی هستند. اما، صفرهای پیش از ۵ با معنی نیستند، زیرا فقط برای مشخص کردن محل ممیز اضافه شده‌اند.

گاهی در تعیین شمار ارقام با معنی در عددی مانند 6.0×10^3 با اشکال روبه‌رو می‌شویم. راستی، آیا صفرهای ارقامی با معنی هستند یا فقط محل ممیز را تعیین می‌کنند؟ این گونه مسائل را با استفاده از روش نامادهای علمی (بیوست ج - ۲ را ببینید) می‌توان حل کرد. برای مشخص کردن محل ممیز از توان 10^3 استفاده می‌کنیم؛ بخش اول ارقام با معنی هستند. در نتیجه مقدار 6.0×10^3 را بر حسب دقت اندازه‌گیری انجام شده، می‌توان به یکی از صورت‌های زیر نمایش داد:

جدول ۱ - پیشوندهای مربوط به واحدها و دستگاه متری

پیشوند	نماد	ضریب
ترا -	Tera -	10^{12} یا $1,000,000,000,000 \times$
گیگا -	Giga -	10^9 یا $1,000,000,000 \times$
مگا -	Mega -	10^6 یا $1,000,000 \times$
کیلو -	Kilo -	10^3 یا $1,000 \times$
هکتو -	Hecto -	10^2 یا $100 \times$
دکا -	Deka -	10^1 یا $10 \times$
دسی -	Deci -	10^{-1} یا $0.1 \times$
سانتی -	Centi -	10^{-2} یا $0.01 \times$
میلی -	Milli -	10^{-3} یا $0.001 \times$
میکرو -	Micro -	10^{-6} یا $0.000,001 \times$
نانو -	Nano -	10^{-9} یا $0.000,000,001 \times$
پیکو -	Pico -	10^{-12} یا $0.000,000,000,001 \times$
فمتو -	Femto -	10^{-15} یا $0.000,000,000,000,001 \times$
آتو -	Atto -	10^{-18} یا $0.000,000,000,000,000,001 \times$

گروه قرار دارد. کاربرد واحدهای دیگری که خارج از دستگاه متری قرار دارند توصیه نمی‌شود. برای مثال، مجمع بین‌المللی اوزان و اندازه‌ها، استفاده از کالری به عنوان واحد انرژی را درست نمی‌داند. اگرچه تمامی دانشمندان، دستگاه متری را نپذیرفته‌اند اما شمار کسانی که واحدهای SI به کار می‌گیرند رو به فزونی است. به هر حال تأکید شدیدی بر استعمال SI، مسائلی را در بر دارد، زیرا مستلزم کنار گذاشتن برخی از واحدهای رایج است. همچنین بخش بزرگی از اطلاعات و داده‌های موجود در متون شیمی بر حسب واحدهای غیر از SI ثبت شده است. بنابراین آشنایی با هر دو دستگاه جدید و قدیم ضرورت دارد.

۱-۲ ارقام با معنی

هر سنجشی، تا حدودی با عدم قطعیت همراه است. برای مثال، فرض کنید می‌خواهیم جرم ششی را اندازه‌گیری کنیم. اگر از یک ترازوی کفه‌ای استفاده کنیم، می‌توانیم جرم را تا 1.8 اندازه‌گیری کنیم. اما ترازوی دقیقی که معمولاً در شیمی به کار می‌رود، می‌تواند جرم یک جسم را تا 1.800 اندازه‌گیری کند. بنابراین درستی و دقت اندازه‌گیری به محدودیت ابزار مورد استفاده و مهارت آزمایشگر بستگی دارد.

دقت یک اندازه‌گیری را با شمار ارقام به کار رفته برای ثبت آن نشان می‌دهند. ارقام مربوط به یک اندازه‌گیری صحیح را ارقام با معنی^۱ می‌نامند. این ارقام شامل تمام ارقامی است که با قطعیت معلوم‌اند، به اضافه یک رقم تخمینی. فرض کنید که جرم جسمی با ترازوی کفه‌ای 1.23 g شده است. شانس این که جرم جسم دقیقاً 1.23 g ، نه کمتر و نه بیشتر باشد، زیاد نیست. در مورد دو رقم اول (یعنی ۱ و ۲) اطمینان داریم؛ می‌دانیم که جرم جسم از 1.2 بیشتر است. اما رقم سوم (یعنی ۳)، زیاد دقیق نیست.



ترازوهای جدیدی که وزن اجسام را با دقت mg به دست می‌دهند. سمت چپ: ترازی یک کفه‌ای شیمی تجزیه. سمت راست: ترازی برقی قابل اتصال به سایر دستگاه‌ها.

محاسبه را تا شماره صحیح ارقام با معنی، گرد کرد.
 الف - اگر رقم بعد از آخرین عددی که باید حفظ شود کوچک‌تر از ۵ باشد، تمام ارقام ناخواسته را حذف می‌کنیم و در آخرین عدد تغییری نمی‌دهیم: ۳۶۲۴۷ به ۳۶۲۰۰ یا سه رقم با معنی تبدیل می‌شود.
 ب - اگر رقم بعد از آخرین عددی که باید حفظ شود بزرگ‌تر از ۵، یا ۵ همراه با ارقامی بعد از آن باشد، آخرین عدد را با ۱ جمع می‌کنیم و تمام ارقام ناخواسته را کنار می‌گذاریم:

۷۵۶۹۷ به ۷۵۶۵۰ به چهار رقم با معنی تبدیل می‌شود.
 ۶۲۵۰۱ به ۶۳۰۰ به دو رقم با معنی تبدیل می‌شود.

ج - اگر رقم بعد از آخرین رقمی که قرار است حفظ شود ۵ باشد و پس از آن رقمی نباشد یا فقط صفر باشد، ۵ را حذف می‌کنیم و آخرین رقم را در صورتی که فرد باشد، با ۱ جمع می‌زنیم و اگر زوج باشد، بدون تغییر می‌گذاریم. در چنین مواردی، آخرین رقم گرد شده، زوج خواهد بود. صفر را یک عدد زوج به حساب می‌آوریم.

۳۲۵۰ به ۳۲۰۰ یا دو رقم با معنی گرد می‌شود.
 ۷۶۳۵ به ۷۶۴۰ یا سه رقم با معنی گرد می‌شود.
 ۸۱۰۵ به ۸۱۰ یا سه رقم با معنی گرد می‌شود.

دلیل این روش اختیاری این است که به سه طور میانگین، مقادیر افزوده شده و مقادیر حذف شده برابر شوند.

تعداد ارقام با معنی در پاسخ یک محاسبه، به دقت مقادیر به کار رفته در آن محاسبه بستگی دارد. مسئله زیر را در نظر بگیرید. اگر ۲.۳۸ گرم نمک را در ظرفی به جرم ۵۲.۳۵ قرار دهیم، جرم ظرف به اضافه نمک چقدر خواهد بود؟ جمع سادهٔ این ارقام، ۵۴.۷۳ است. اما جرم نمک و ظرف را نمی‌توان دقیق‌تر از جرم تک‌تک آنها به دست آورد. در نتیجه، عدد حاصل باید تا ۱ یا ۵۴.۷ گرد شود تا ۵۴.۷ به دست آید.

۴ - نتیجه یک عمل جمع یا پاسخ تقریبی باید با همان تعداد ارقام اعشاری موجود در عدد دارای کمترین رقم اعشاری گزارش شود. پاسخ عمل جمع زیر

$$\begin{array}{r} ۱۶۱.۳۲ \\ ۵.۶ \\ \hline ۳۲۶.۹۲۲ \\ \hline ۱۹۹.۸۴۴ \end{array}$$

باید به صورت ۱۹۹.۸ گزارش شود، زیرا عدد ۵.۶ فقط یک رقم بعد از ممیز دارد.

۵ - پاسخ یک عمل ضرب یا تقسیم را برابر تعداد ارقام با معنی مربوط به نادقیق‌ترین عبارت در کار رفته در محاسبه گرد می‌کنیم. نتیجهٔ عمل ضرب زیر

$$۱۵۲.۶ \times ۰.۲۳۴ = ۳۶.۶۹۲۲$$

باید به صورت ۳۶.۷ گزارش شود، زیرا نادقیق‌ترین عبارت محاسبه ۰.۲۳۴

$$\begin{aligned} ۱ \times 10^2 & \times ۶.۰ \times 10^2 \text{ (سه رقم با معنی)} \\ ۱ \times 10^2 & \times ۶.۰ \times 10^2 \text{ (دو رقم با معنی)} \\ ۱ \times 10^2 & \times ۶ \times 10^2 \text{ (یک رقم با معنی)} \end{aligned}$$

راه دیگری برای نمایش اعدادی که پیش از ممیز دارای صفر هستند وجود دارد. اگر محل ممیز در عددی مانند ۳۰۰ مشخص شده باشد، در آن صورت تمام ارقام پیش از ممیز با معنی هستند. اگر از ممیز استفاده نشده باشد، ارقام صفرها بی‌معنی خواهند بود. در نتیجه:

- ۳۰۰ °C دارای سه رقم با معنی است،
- ۳۰۰ °C دارای یک رقم با معنی است،
- ۳۵۰ °C دارای سه رقم با معنی است،
- ۳۵۰ °C دارای دو رقم با معنی است،
- ۳۷۵ °C دارای سه رقم با معنی است.

گرچه این روش، کاربرد همگانی ندارد، اما به دلیل مناسب‌بودنش در این کتاب به کار می‌رود (و به ویژه برای ثبت دما).

۲ - مقادیر بی‌معنی، مانند آنچه که از تعریف عبارات حاصل می‌شوند، دقیق‌اند. برای مثال، طبق تعریف، یک لیتر (۱ L) برابر با ۱۰۰۰ mL است. مقدار ۱۰۰۰ را می‌توان همراه با تعداد بی‌نهایت رقم با معنی (صفر) پس از ممیز دانست.

مقادیر به دست آمده از راه شمارش نیز ممکن است دقیق باشند. برای مثال مولکول H_2 شامل ۲ اتم و نه 2×1 یا ۲×۱ اتم است. اما شمارش‌های دیگر غیر دقیق‌اند، برای مثال، جمعیت جهان یا شمارش واقعی افراد به دست نمی‌آید، بلکه یک رقم تخمینی است.

۳ - گاهی شمار ارقام حاصل از یک محاسبه بیش از شمار ارقام با معنی است. در این موارد، در استفاده از قواعد زیر می‌توان نتیجهٔ

با چند اینچ است را به صورت زیر حل می‌کنیم:

$$4 \text{ in} = 2.0 \text{ cm} \left(\frac{1.0 \text{ in}}{2.54 \text{ cm}} \right) = 7.87 \text{ in} \quad (8-1)$$

به این ترتیب یک معادله تساوی بین دو واحد، می‌تواند برای استخراج دو ضرب تبدیل به کار رود. این ضرایب عکس یکدیگرند. برای حل یک مسئله، ضرب تبدیل درست آن است که منجر به حذف واحدی شود که قرار است کنار گذاشته شود. توجه کنید که در این مورد، واحد حذف شونده در مخرج ضرب تبدیل است.

اگر ضرب تبدیل نادرستی برای حل یک مسئله به کار رود، واحد مربوط به پاسخ مسئله، همان واحد مورد نظر نخواهد بود. برای مثال، اگر ضرب به کار رفته در حل معادله ۸-۱ عکس ضرب درست بود، نتیجه چنین می‌شد:

$$4 \text{ in} = 2.0 \text{ cm} \left(\frac{2.54 \text{ cm}}{1.0 \text{ in}} \right) = 5.08 \text{ cm}^2/\text{in} \quad (9-1)$$

این پاسخ اگرچه از نظر ریاضی درست است، نه مفید است و نه به پرسش مورد نظر پاسخ می‌دهد. چون این پاسخ فاقد واحدهای دلخواه است، فوراً می‌توان به وقوع اشتباه پی برد.

حل برخی از مسائل، مثلزم به کارگیری چندین ضرب تبدیل است. اگر بخواهیم ۰.۷۵۰ فوت را به سانتی متر تبدیل کنیم، می‌توان مسئله را به صورت زیر در آورده.

$$? \text{ cm} = 0.750 \text{ ft}$$

چون $1 \text{ ft} = 12 \text{ in}$ ، می‌توان ضرب تبدیل $(12 \text{ in} / 1 \text{ ft})$ را به دست آورد که برابر با ۱ است. ضرب کردن مقدار داده شده در این ضرب تبدیل، فوت را با اینچ تبدیل می‌کند اما واحد مسئله کامل نمی‌شود:

$$\left(\frac{12 \text{ in}}{1 \text{ ft}} \right) (0.750 \text{ ft}) = 9.00 \text{ in} \quad ?$$

ضرب لازم برای تبدیل اینچ به سانتی متر برابر با $(2.54 \text{ cm} / 1 \text{ in})$ است، در نتیجه:

$$? \text{ cm} = 0.750 \text{ ft} \left(\frac{12 \text{ in}}{1 \text{ ft}} \right) \left(\frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ in}} \right) = 22.9 \text{ cm} \quad (10-1)$$

رابطه بین برخی از واحدهای دستگاه متر و دستگاه انگلیسی در جدول ۱-۵ آمده است.

مثال ۱-۱

اگر ژولورن از واحدهای SI استفاده می‌کرد، عنوان کتابش، بیست هزار فرسنگ زیر دریا، به چه صورتی در می‌آمد؟ پاسخ را با سه رقم با معنی با واحد km که کوچک‌ترین عدد آن بزرگ‌تر از ۱ باشد بیان کنید. یک فرسنگ برابر با 3.45×10^4 میل برابر با 1.609×10^4 متر است.

(با دو رقم با معنی) است.

۱-۵ محاسبات شیمیایی

در هر اندازه‌گیری باید واحدها را به عنوان بخش جدایی‌ناپذیر سنجش، ذکر کرد. اگر بگوییم طول یک شیء ۵.۰ cm است، منظور ما روشن نخواهد بود. منظور از این مقدار چیست: ۵.۰ cm، ۵.۰ m، یا ۵.۰ km؟ کاربرد دقیق واحدها، مسئله را ساده می‌کند و از احتمال خطا می‌کاهد.

تمام واحدهای مربوط به ارقام به کار رفته در محاسبات نیز باید مانند اعداد، دست‌خوش عملیات ریاضی مشابه شوند. در هر محاسبه‌ای، واحدهای یکسان در صورت و مخرج باید حذف شوند و واحدهای باقیمانده به صورت بخشی از پاسخ نشان داده شوند. اگر پاسخ مسئله دارای واحدهای مورد نظر نباشد، خطایی در محاسبه رخ داده است.

بسیاری از مسائل را با استفاده از یک یا چند «ضرب تبدیل»^۱ می‌توان حل کرد. این ضرایب از یک تساوی استخراج می‌شوند و برای تغییر واحد یک سنجش به کار می‌روند. برای مثال، فرض کنید می‌خواهیم ۵.۰ اینچ را به سانتی متر تبدیل کنیم. طبق تعریف، یک اینچ (in) دقیقاً برابر با ۲.۵۴ cm است. ضرب تبدیل مورد نیاز برای حل این مسئله از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$2.54 \text{ cm} = 1.00 \text{ in} \quad (4-1)$$

اگر دو طرف این تساوی را بر ۱.۰۰ in تقسیم کنیم، خواهیم داشت

$$\frac{2.54 \text{ cm}}{1.00 \text{ in}} = 1 \quad (5-1)$$

ضرب $(2.54 \text{ cm} / 1.00 \text{ in})$ برابر با ۱ است زیرا صورت و مخرج کسر برابرند.

مسئله مورد نظر را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$? \text{ cm} = 5.0 \text{ in}$$

با ضرب کردن در ضرب تبدیل به دست آمده می‌توان مسئله را حل کرد:

$$? \text{ cm} = 5.0 \text{ in} \left(\frac{2.54 \text{ cm}}{1.00 \text{ in}} \right) = 12.7 \text{ cm} \quad (6-1)$$

چون ضرب تبدیل برابر با ۱ است، این عمل تغییری در مقدار کمیت داده شده نمی‌دهد. توجه داشته باشید که نشانه‌های اینچ حذف شده‌اند و پاسخ مسئله با واحد دلخواه، یعنی سانتی متر، بیان شده است. ضرب تبدیل دیگری نیز می‌توان از رابطه به دست آورد.

$$2.54 \text{ cm} = 1.00 \text{ in} \quad (4-1)$$

با تقسیم کردن دو طرف معادله بر 2.54 cm :

$$1 = \frac{1.00 \text{ in}}{2.54 \text{ cm}} \quad (7-1)$$

این ضرب که با ۱ برابر است، عکس ضرب قبلی می‌باشد و برای تبدیل سانتی متر به اینچ به کار می‌رود. برای مثال، 2.0 سانتی متر برابر

جدول ۱-۵ رابطه بین برخی واحدهای انگلیسی و متر

طول	
۱ اینچ = ۲.۵۴ سانتی متر (دقیق)	
۲۱۳۷ مایل = ۱ کیلومتر	
حجم	
۱ کوارت (مایع آمریکا) = ۰.۹۴۶۳۳ لیتر	
۱ گالون = ۳.۷۸۵ لیتر	
۱ پوند = ۰.۴۵۳۵۹ کیلوگرم	
۲.۲۰۴۶ پوند = ۱ کیلوگرم	

حل

ابتدا فرسنگ را به متر تبدیل می‌کنیم. این تبدیل با استفاده از دو ضریب حاصل از داده‌های مسئله صورت می‌گیرد:

$$m = 111,000,000 \text{ فرسنگ} \left(\frac{1609 \text{ m}}{1 \text{ فرسنگ}} \right) \left(\frac{1 \text{ فرسنگ}}{3280 \text{ فرسنگ}} \right) = 111,000,000 \text{ m} = 1.11 \times 10^8 \text{ m}$$

توجه کنید که ضرایب بالا ابتدا فرسنگ را به میل و سپس میل را به متر تبدیل می‌کنند. هر ضریبی، واحد مخرج را به واحد صورت در ضریب تبدیل برمی‌گرداند.

سپس، واحد پاسخ را از واحد اصلی متر به واحد SI خواسته شده در مسئله تبدیل می‌کنیم. از جدول ۱-۴ نتیجه می‌گیریم که یک مگامتر (Mm) برابر 10^6 متر و یک گیگامتر (Gm) برابر 10^9 متر است. مرتبه پاسخ ما (یعنی 10^8 متر) بین این دو قرار دارد. برای دستیابی به پاسخی بزرگتر از آن، آن را به مگامتر تبدیل می‌کنیم:

$$111 \text{ Mm} = 111,000,000 \text{ m} \left(\frac{1 \text{ Mm}}{10^6 \text{ m}} \right) = 111 \times 10^6 \text{ Mm} = 111 \text{ Mm}^2$$

یعنی، عنوان کتاب باید ۱۱۱ مگامتر زیر دریا باشد. چون محیط زمین تقریباً $40,000 \text{ Mm}$ است، زیر دریایی «ناخدا نمو» فقط می‌تواند فاصله‌ای حدود دو و سه چهارم محیط زمین را ببیماید، بدون آنکه به سطح آب بیاید.

درصد

ضرایب تبدیل را از درصدها نیز می‌توان به دست آورد. برای مثال، درصدهای به کار رفته برای بیان ترکیب آلیاژ به کار رفته در ساخت سکه‌های «نیکی» را در نظر بگیرید. این سکه‌های نیکی، در واقع شامل ۷۵٪ جرمی مس و ۲۵٪ جرمی نیکل هستند. با استفاده از این داده‌ها، در مجموع شش ضریب تبدیل، با احتساب ضرایب مکس، می‌توان به دست آورد.

چون درصد به معنی بخش دو صد بخش است، می‌توان دقیقاً صد واحد جرم از آلیاژ را برای استخراج ضرایب تبدیل در نظر گرفت. به این ترتیب، در 100 g آلیاژ، 75 g مس و 25 g نیکل وجود دارد. اگر

نماد \ominus را برای نمایش «هم ارز است با» به کار گیریم، می‌توان سه رابطه زیر را برای این آلیاژ مس-نیکل به دست آورد:

$$\begin{aligned} (11-1) \quad 100 \text{ g Cu} &\ominus 75 \text{ g Cu} && \ominus \text{ آلیاژ } 75 \text{ g} \\ (12-1) \quad 100 \text{ g Ni} &\ominus 25 \text{ g Ni} && \ominus \text{ آلیاژ } 25 \text{ g} \\ (13-1) \quad 100 \text{ g Ni} &\ominus 25 \text{ g Ni} && \ominus \text{ مس } 75 \text{ g} \end{aligned}$$

در استخراج این ضرایب، علامت \ominus را مانند علامت تساوی در نظر می‌گیریم. در نتیجه، هر یک از این رابطه‌ها، دو ضریب به دست خواهد داد که عکس یکدیگرند. ضریب لازم برای حل مسئله را می‌توان از رابطه‌ای به دست آورد که واحدهای مناسب را داراست. برای مثال، می‌توان ضرایب زیر را از رابطه اول (معادله ۱-۱۱) به دست آورد.

$$\frac{100 \text{ g Cu}}{75 \text{ g Cu}} \quad \text{و} \quad \frac{75 \text{ g Cu}}{100 \text{ g Cu}}$$

مثال ۱-۲

چند گرم نیکل باید به 50 g مس اضافه شود تا آلیاژ بیان شده در مثال ۱-۱۱ به دست آید؟

حل

برای پیدا کردن مقدار نیکل لازم، باید عبارت 50 g Cu را در ضریبی ضرب کنیم. برای این کار به ضریب تبدیلی نیاز داریم که Ni (در صورت) را به Cu (در مخرج) مربوط سازد. رابطه ۳ قبلاً آمده بود (معادله ۱-۱۳) می‌تواند این فاکتور را به دست دهد؛ فاکتور مورد نظر $100 \text{ g Cu} / 75 \text{ g Ni}$ است. حل مسئله چنین است:

$$? \text{ g Ni} = 50 \text{ g Cu} \left(\frac{100 \text{ g Ni}}{75 \text{ g Cu}} \right) = 66.7 \text{ g Ni}$$

مثال ۱-۳

نقره استرلینگ، آلیاژی شامل 92.5 Ag و 7.5 Cu است. با استفاده از 30 kg نقره خالص، چند کیلوگرم نقره استرلینگ می‌توان ساخت؟

حل

برای اصلاح عبارت 30 kg Ag باید یک ضریب تبدیلی به کار ببریم. برای این کار به ضریبی نیاز داریم که Ag را به kg استرلینگ تبدیل کند. ضریب لازم را از درصد نقره در نقره استرلینگ می‌توان

توجه کنید که نماد m نشان‌دهنده واحد اصلی یعنی متر است. ساده‌های m و M به ترتیب، بیانگر پیشوندهای میلی- و مگا- هستند. در نتیجه،

$$\left. \begin{aligned} m &\text{ نماد متر است،} \\ mm &\text{ نماد میلی متر است،} \\ Mm &\text{ نماد مگامتر است.} \end{aligned} \right\}$$

ساعت تبدیل کنیم. ضرب مورد نیاز ما از:

$$60 \text{ min} = 1 \text{ hr}$$

به دست خواهد آمد و برابر با $(60 \text{ min}/1 \text{ hr})$ است. مسئله به صورت زیر حل خواهد شد.

$$\frac{6 \text{ km}}{1 \text{ hr}} = \left(\frac{16 \text{ km}}{13 \text{ min}} \right) \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hr}} \right) = \left(\frac{96 \text{ km}}{13 \text{ hr}} \right) = 7.4 \text{ km/hr}$$

چگالی

چگالی، از نسبت‌هایی است که به صورت گسترده‌ای در شیمی به کار می‌رود. چگالی یک ماده، جرم آن ماده در واحد حجم است:

$$\text{چگالی} = \frac{\text{جرم}}{\text{حجم}} \quad (15-1)$$

چگالی را می‌توان بر حسب جرم در سانتی متر مکعب (g/cm^3) بیان کرد. حجم به کار رفته در اینجا، یعنی سانتی متر مکعب (cm^3) ، حجم مکعبی که هر یال آن یک سانتی متر است. در مواردی، از کیلوگرم در مترمکعب (kg/m^3) نیز استفاده می‌شود. حجم مشخص شده در اینجا، یعنی مترمکعب (m^3) ، حجم مکعبی که هر یال آن یک متر است.

برای مایعات یا محلول‌های مایع، واحد به کار رفته معمولاً گرم در میلی‌لیتر (g/mL) است. روابط زیر در مورد لیتر، طبق تعریف، دقیق هستند:

$$\begin{cases} 1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 \\ 1 \text{ L} = 1000 \text{ mL} \end{cases}$$

در نتیجه،

$$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 \text{ (دقیق)}$$

و g/cm^3 برابر g/mL است.

برای گازها، چگالی را اغلب به صورت گرم در لیتر (g/L) بیان می‌کنند. در جدول ۱-۶ چگالی برخی مواد آمده است.

مثال ۱-۵

هنگامی که ارشمیدس^۱ روش تعیین بیاور تاج زرین پادشاه هیرو، بدون صدمه زدن به آن را کشف کرد، فریاد زد «یاقتم، یاقتم». او تاج را در ظرف پر از آب فرو برد، حجم آب سرریز شده از ظرف برابر با حجم تاج بود. سپس با تعیین جرم تاج، چگالی آن را به دست آورد. چگالی تاج ساخته شده از زر ناب، برابر چگالی طلاست (جدول ۱-۶ را ببینید).

فرض کنید که وزن تاج 8.325 g و حجم آن 3.22 cm^3 بوده است. (الف) چگالی تاج چقدر است؟ (ب) آیا تاج از زر ناب است؟

به دست آورد. چون تفره استرلینگ شامل 92.5 درصد جرمی تفره است،

$$1000 \text{ kg Ag} \approx 92.5 \text{ kg Ag}$$

به این ترتیب، ضرب مورد نیاز $(92.5 \text{ kg Ag} / 1000 \text{ kg})$ است. توجه کنید که نشان kg Ag در مخرج این ضرب ظاهر شده است و با واحد داده شده در مقدار اولیه حذف خواهد شد:

$$\frac{1000 \text{ kg Ag}}{92.5 \text{ kg Ag}} = \frac{3000 \text{ kg Ag}}{92.5 \text{ kg Ag}} = 32.2 \text{ kg}$$

نسبت

گاهی، اطلاعات به صورت یک نسبت داده می‌شود، یا پاسخ یک مسئله به صورت یک نسبت است. برای نمونه، می‌توان بهای یک واحد، فاصله طی شده در واحد زمان، و تعداد اجزای در واحد جرم را ذکر کرد. و از آن در اینجا به معنی تقسیم است، و عدد مخرج نیز (دقیقاً) برابر ۱ است، مگر اینکه توضیح دیگری داده شده باشد. سرعت 50 km/hr ساعت عبارتست از

صورت و مخرج این نسبت هم ارزند:

$$50 \text{ km} \approx 1 \text{ hr} \quad (14-1)$$

در نتیجه، این نسبت‌ها را می‌توان به عنوان ضرب تبدیل - به صورت داده شده، یعنی $(50 \text{ km} / 1 \text{ hr})$ یا به صورت معکوس، یعنی $(1 \text{ hr} / 50 \text{ km})$ - به کار گرفت.

در مواردی، پاسخ مسئله به صورت یک نسبت در می‌آید. برای حل این مسائل از داده‌های مسئله برای رسیدن به نسبت خواسته شده (برای مثال، فاصله در زمان) استفاده می‌کنیم. سپس، واحدهای این نسبت را با استفاده از ضرایب تبدیل تغییر می‌دهیم تا نسبت به فرم دلخواه در آید.

مثال ۱-۴

سرعت (km/hr) اتومبیلی که 16 km را در 13 دقیقه طی می‌کند، چقدر است؟

حل

چون نسبت دلخواه ما عبارات‌های فاصله در واحد زمان است، چنین نسبتی را از داده‌های مسئله استخراج می‌کنیم. گفته شده است که اتومبیل فاصله 16 km را در 13 min طی کرده است، در نتیجه می‌توان محاسبات خود را بر نسبت $(16 \text{ km} / 13 \text{ min})$ استوار کنیم:

$$\frac{6 \text{ km}}{1 \text{ hr}} = \left(\frac{16 \text{ km}}{13 \text{ min}} \right)$$

توجه کنید که واحدهای موجود در مخرج این ضرب را باید از دقیقه به

جدول ۱ - ۶ چگالی برخی از مواد جامد و مایع بر حسب g/cm^3

مس	۸٫۹۳
آهن	۷٫۸۶
طلا	۱۹٫۳۲
سرب	۱۱٫۳۴
نقره	۱۰٫۵۰
روی	۷٫۱۴
آب	۱٫۰۰
ایتال کلر	۰٫۷۹۱
شیر	۱٫۰۳
یخ	۰٫۹۱۷
سنگ آهک	۲٫۷۰
الماس	۳٫۵۱

حل

(الف) چگالی تاج را با استفاده از معادله زیر به دست می‌آوریم.

$$(15-1) \quad \text{چگالی} = \frac{\text{جرم}}{\text{حجم}} = \frac{1225 \text{ g}}{124 \text{ cm}^3} = 10.69 \text{ g/cm}^3$$

(ب) چگالی محاسبه شده، یعنی 10.69 ، بسیار کمتر از چگالی طلای ناب (19.32 g/cm^3) (جدول ۱ - ۶ را ببینید) است. در نتیجه، طلای به کار رفته در ساختن تاج با فلزهای دیگر مخلوط شده بود.

روش ضرب تبدیل در حل مسئله

اگر مقدار مورد نظر یک نسبت نباشد:

- ۱ - واحدهای پاسخ مسئله، یک علامت تساوی، و کمیتی که در مسئله داده شده و حل مسئله بر آن استوار است را بنویسید.
- ۲ - ضرب تبدیلی به دست آورید که واحد مخرج آن با واحد کمیت داده شده یکسان باشد. این ضرب‌رامی توان از اطلاعات داده شده در مسئله یا از تعریف یک واحد به دست آورد.
- ۳ - ضرب تبدیل را بعد از کمیت داده شده (نوشته شده در مرحله ۱)، برای انجام عمل ضرب بنویسید. واحدها را حذف کنید. پس از انجام این عمل ضرب پاسخ مسئله بر حسب واحد موجود در صورت ضرب تبدیل بیان خواهد شد.
- ۴ - اگر واحد به دست آمده، واحد مورد نظر نبود، ضرب تبدیلی دیگری باید به کار گرفت. واحد مربوط به مخرج هر ضرب باید با واحد مربوط به صورت ضرب قبل از آن حذف شود.
- ۵ - این عمل را تا جایی ادامه دهید که تنها واحد باقی‌مانده همان واحد مورد نظر باشد.

مثال ۱ - ۶

جرم زمین $5.976 \times 10^{24} \text{ kg}$ و حجم زمین $1.083 \times 10^{21} \text{ m}^3$ است. چگالی میانگین زمین را برحسب گرم بر سانتی متر مکعب محاسبه کنید.

حل

مسئله را بر اساس نسبت جرم در حجم، با استفاده از داده‌های مسئله حل می‌کنیم:

$$\frac{\rho \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = \left(\frac{5.976 \times 10^{24} \text{ kg}}{1.083 \times 10^{21} \text{ m}^3} \right)$$

چون حجم داده شده در مسئله m^3 است باید رابطه‌ای بین cm^3 و m^3 برقرار کنیم. یا حذف توان سوم هر دو طرف معادله، داریم.

$$1000 \text{ cm} = 1 \text{ m}$$

در نتیجه،

$$(1000 \text{ cm})^3 = (1 \text{ m})^3 \\ 10^6 \text{ cm}^3 = 1 \text{ m}^3$$

ضرب به دست آمده از این معادله برابر $(10^6 \text{ cm}^3 / 1 \text{ m}^3)$ است. برای تبدیل kg به g باید از رابطه زیر استفاده کنیم:

$$10^3 \text{ g} = 1 \text{ kg}$$

و ضرب $(10^3 \text{ g}/1 \text{ kg})$ را به دست آوریم. حل مسئله به صورت زیر در می‌آید:

- ۶ - با انجام عملیات ریاضی مشخص شده، پاسخ مسئله را به دست آورید. اگر مقدار مورد نظر یک نسبت باشد:
- ۱ - واحدهای بیان پاسخ مسئله (به صورت نسبت خواهند بود)، یک علامت تساوی، و نسبی یا همان صورت کلی خواسته شده (برای مثال، زمان / فاصله) و قابل استخراج از داده‌های مسئله را بنویسید.
- ۲ - یک یا چند ضرب تبدیل برای تبدیل واحدهای مربوط به نسبت داده شده به واحدهای دلخواه به دست آورید.
- ۳ - ضرایب تبدیل را بعد از نسبت داده شده در مسئله بنویسید. در برخی موارد، واحد مربوط به صورت نسبت با واحدهای مخرج کمیت داده شده حذف خواهد شد. در موارد دیگر، واحدهای مربوط به مخرج ضرب یا واحدهای موجود در صورت کمیت داده شده حذف خواهند شد.
- ۴ - عملیات ریاضی مشخص شده را انجام دهید و پاسخ مسئله را با واحدهای خواسته شده به دست آورید.

حجم ماه چقدر است؟

$$\frac{\rho_g}{1 \text{ cm}^3} = \left(\frac{5.976 \times 10^{22} \text{ kg}}{1.083 \times 10^{11} \text{ m}^3} \right) \left(\frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) \left(\frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3} \right)$$

$$= \left(\frac{5.976 \times 10^6 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \right) = 5.976 \times 10^6 \text{ g/cm}^3$$

به این ترتیب، چگالی میانگین زمین 5.18 g/cm^3 است. چگالی آب که 1.0 g/cm^3 است مقایسه کنید.

حل
چگالی، بیانگر رابطه جرم و حجم است. جرم ماه داده شده است و باید حجم ماه را به دست آوریم. جرم $(7.35 \times 10^{22} \text{ kg})$ را در ضریب تبدیل ضرب می‌کنیم. ضریب مورد نیاز برای حل مسئله، عکس چگالی $(1 \text{ cm}^3 / 3.34 \times 10^{-16} \text{ m}^3)$ است. به این ترتیب واحدهای g حذف می‌شوند:

$$? \text{ cm}^3 = 7.35 \times 10^{22} \text{ kg} \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{3.34 \times 10^{-16} \text{ m}^3} \right) = 2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^3$$

مثال ۱ - ۷

چگالی متوسط ماه 3.34 g/cm^3 و جرم ماه 7.35×10^{22} است.

چکیده مطالب

شیمی علم شناسایی، ترکیب اجزاء، و تبدیل‌های ماده است. تکوین علم شیمی جدید، طی چندین سده از ریشه‌های آن در هنرهای تجربی تمدن‌های باستانی و نظریه‌های یونانیان باستان تا کیمیاگری و شیمی فلزیستون، صورت گرفته است. دوران جدید با خدمات اتوان لازاریو که قانون بقای جرم را اساس کار خود قرار داد، آغاز شد.

طبقه‌بندی ماده بر شناسایی عناصر، موادی که قابل تجزیه به مواد ساده‌تر نیستند و سایر انواع ماده از آنها ساخته شده است، استوار می‌باشد. هر عنصر با یک نماد شیمیایی یک، دو یا سه حرفی مشخص می‌شود. ترکیبها از دو یا چند عنصر با نسبت‌های ثابت تشکیل شده‌اند. ترکیبها طی واکنش‌های شیمیایی تولید می‌شوند و فقط با روش‌های شیمیایی قابل تجزیه هستند. عناصر و ترکیبها را اجسام خالص می‌نامند.

مخلوط‌ها از دو یا چند جسم خالص با نسبت‌های متغیر تشکیل شده‌اند و روش‌های فیزیکی قابل تفکیک هستند. مخلوط‌هایی که یکنواخت باشند،

همگن نامیده می‌شوند؛ مخلوط‌های غیریکنواخت را ناهمگن گویند. دستگاه متری اندازه‌گیری (دستگاه اعشاری) در تمام مفالعات علمی به کار می‌رود.

دستگاه بین‌المللی واحدها (به صورت SI خلاصه می‌شود) که امروزه متداول شده است، صورت جدید و ساده‌شده یک دستگاه قدیمی است. دستگاه بین‌المللی، بر هفت واحد اصلی و سه واحد تکمیلی استوار است. سایر واحدهای SI که با واحدهای فرعی مشهورند، از جمع جبری واحدهای اصلی به دست می‌آیند. جمع یا تفریق واحدهای اصلی یا واحدهای فرعی را با افزودن پیشوندهایی به نام آن واحدها نمایش می‌دهند.

دقت یک اندازه‌گیری فقط به وسیله ارقام با معنی بیان می‌شود. همین‌طور پاسخ یک محاسبه باید با تعداد درست ارقام با معنی (این تعداد به دقت مقادیر به کار رفته در محاسبات بستگی دارد) بیان شود. بسیاری از محاسبات شیمیایی را می‌توان با استفاده از ضرایب تبدیل انجام داد.

مفاهیم کلیدی

برخی از واژگان مهم این فصل در فهرست زیر آمده است. واژه‌هایی که تعریف آنها در این فهرست نیامده‌است را می‌توان با استفاده از نمایه پایان کتاب پیدا کرد.

Chemical symbol نماد شیمیایی (بخش ۱-۲). مخففی یک، دو یا سه حرفی که با توافق بین‌المللی به هر عنصر نسبت داده می‌شود.

Chemistry شیمی (مقدمه). علمی که با شناسایی، ترکیب اجزاء، و تبدیل‌های ماده سر و کار دارد.

Compound ترکیب (بخش ۱-۲). جسم خالصی که از دو یا چند عنصر با نسبت‌های ثابت تشکیل شده و با استفاده از روش‌های شیمیایی، قابل تجزیه به این عناصر است.

Conversion factor ضریب تبدیل (بخش ۱-۵). نسبتی که در آن، صورت و مخرج، مقادیر هم ارز با واحدهای متفاوت‌اند. در محاسبات شیمیایی، ضریب تبدیل را برای تبدیل واحدهای مربوط به یک اندازه‌گیری به واحدهای دیگر به کار می‌برند.

Density چگالی (بخش ۱-۵). جرم در واحد حجم.

Element عنصر (بخش ۱-۲). جسم خالصی که قابل تبدیل به اجسام

ساده‌تر باشد.

Law of conservation of mass قانون بقای جرم (بخش ۱-۱). طی واکنش شیمیایی، تغییر قابل سنجشی در جرم صورت نمی‌گیرد.

Law of definite proportions قانون نسبت‌های معین (بخش ۱-۲).

یک جسم خالص، همیشه شامل عناصر مشخصی است که با نسبت جرمی مشخص یا یکدیگر ترکیب شده‌اند.

Mass جرم (بخش ۱-۲). اندازه مقدار ماده.

Matter ماده (بخش ۱-۲). هر چیزی که فضا را اشغال‌کنند دارای جرم باشد.

Metric system دستگاه متری (بخش ۱-۳). دستگاه اندازه‌گیری اعشاری که در تمام مطالعات علمی به کار می‌رود.

Mixture مخلوط (بخش ۱-۲). نمونه‌ای از ماده که شامل دو یا چند جسم خالص باشد.

Phase فاز (بخش ۱-۲). بخشی از ماده که از لحاظ فیزیکی قابل تشخیص بوده و از نظر ترکیب از اجزاء و خواص یکنواختی برخوردار باشد.

SI unit واحد SI (بخش ۱-۳). واحدی که در دستگاه بین‌المللی واحدها (*Le système International d'Unités*) به کار می‌رود.

Significant figures ارقام با معنی (بخش ۱-۲). ارقامی در یک سنجش که بیانگر دقت اندازه‌گیری هستند. این ارقام شامل تمام ارقامی است که با قطعیت مشخص می‌باشند به اضافه یک رقم اضافی که تخمینی است.

Solution محلول (بخش ۱-۲). مخلوطی از دو یا چند جسم خالص که یکنواخت (همگن) باشد.

* در مثال‌های بعدی حذف واحدها نشان داده نخواهد شد.

Substance (جسم (بخش ۱ - ۲). یک عنصر یا یک ترکیب. اجسام دارای خواص و ترکیب ثابتند.

Weight وزن (بخش ۱ - ۲). نیروی گرانشی جاذبه که به وسیله زمین بر یک جسم وارد می‌شود.

مسائل *

۱- ۱. مقایسه زیر را با یکدیگر مقایسه و مقابله کنید: (الف) کالون بجای گرم، نانو نسیست‌های مین، (ب) ترکیب، عنصر؛ (ج) وزنه، گرم؛ (د) شیمیس آبی، یوشیمیس؛ (ه) گاماتر، میلی‌متر.

۲- ۱. مقایسه زیر را با یکدیگر مقایسه و مقابله کنید: (الف) مخلوط؛ (ب) ترکیب؛ (ج) مخلوط ناهمگن؛ (د) تغییر فیزیکی؛ (ه) تغییر شیمیایی؛ (ز) جسم یک شئی، چگالی یک شئی؛ (ه) $1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3$.

۳- ۱. نام عناصری که نشانه‌های آنها در زیر آمده است به دست آورید: (الف) 20 ؛ (ب) 19 ؛ (ج) 35 ؛ (د) 18 ؛ (ه) 8 ؛ (ز) 6 ؛ (ح) 29 ؛ (ط) 11 .

۴- ۱. نام عناصری که نشانه‌های آنها در زیر آمده است را به دست آورید: (الف) Cl ؛ (ب) Ca ؛ (ج) Fe ؛ (د) Mg ؛ (ه) Al ؛ (و) Pb .

۵- ۱. نشانه‌های عناصر زیر را به دست آورید: (الف) آلومینیم؛ (ب) آنتیموان؛ (ج) نقره؛ (د) سیلیسیم؛ (ه) سدیم؛ (و) تئون.

۶- ۱. نشانه‌های عناصر زیر را به دست آورید: (الف) جیوه؛ (ب) هیدروژن؛ (ج) هلیوم؛ (د) استرواسیم؛ (ه) قلع؛ (و) تنگستن.

۷- ۱. تعداد رقم‌های یابمنی در هر یک از اعداد زیر را مشخص کنید: (الف) 3.6×10^4 ؛ (ب) 6.67×10^{-26} ؛ (ج) 1.35×10^{-33} ؛ (د) 4.56×10^{-7} .

۸- ۱. تعداد رقم‌های یابمنی در هر یک از اعداد زیر را مشخص کنید: (الف) 1.19×10^2 ؛ (ب) 4.0×10^6 ؛ (ج) 2.5×10^2 ؛ (د) 1.32×10^5 ؛ (ه) 1.0×10^3 .

۹- ۱. محاسبات زیر را انجام دهید و پاسخ‌های خود را با تعداد صحیح از ارقام یابمنی بیان کنید:

$$\text{(الف)} \quad \frac{6.451}{3.2612} + 7.5 \times 10^2 = 1924 +$$

$$\text{(ج)} \quad 1.923 + 6.3 \times 10^2 + 6.2 \times 10^3 = 7.23 \times 10^3 +$$

$$\text{(د)} \quad 7.23 \times 10^2 + 6.23 \times 10^3 + 1.32 \times 10^4 = 1.4 \times 10^4 +$$

۱۰- ۱. محاسبات زیر را انجام دهید و پاسخ‌های خود را با تعداد صحیح از ارقام یابمنی بیان کنید:

$$\text{(الف)} \quad 2.3 \times 10^3 + 7.5 \times 10^2 + 3.6 \times 10^4 = 3.7 \times 10^4 +$$

$$\text{(ب)} \quad 2.3 \times 10^3 + 7.5 \times 10^2 + 3.6 \times 10^4 = 3.7 \times 10^4 +$$

$$\text{(ج)} \quad 2.3 \times 10^3 + 7.5 \times 10^2 + 3.6 \times 10^4 = 3.7 \times 10^4 +$$

۱۱- ۱. محاسبات زیر را انجام دهید و پاسخ‌های خود را با تعداد صحیح از ارقام یابمنی بیان کنید:

$$\text{(الف)} \quad (3.6 \times 10^4)^2 \times (3.6 \times 10^4)^3 = (3.6 \times 10^4)^{10} +$$

$$\text{(ب)} \quad (3.6 \times 10^4)^2 \times (3.6 \times 10^4)^3 = (3.6 \times 10^4)^{10} +$$

$$\text{(ج)} \quad (3.6 \times 10^4)^2 \times (3.6 \times 10^4)^3 = (3.6 \times 10^4)^{10} +$$

$$\text{(د)} \quad (3.6 \times 10^4)^2 \times (3.6 \times 10^4)^3 = (3.6 \times 10^4)^{10} +$$

۱۲- ۱. محاسبات زیر را انجام دهید و پاسخ‌های خود را با تعداد صحیح از ارقام یابمنی بیان کنید:

$$\text{(الف)} \quad (1.0 \times 10^2)^3 + (1.0 \times 10^2)^3 = 1.0 \times 10^6 +$$

$$\text{(ب)} \quad (1.0 \times 10^2)^3 + (1.0 \times 10^2)^3 = 1.0 \times 10^6 +$$

$$\text{(ج)} \quad (1.0 \times 10^2)^3 + (1.0 \times 10^2)^3 = 1.0 \times 10^6 +$$

۱۳- ۱. (الف) یک کیلو متر چند سانتی متر است؟ (ب) یک میلی‌گرم چند گرم است؟ (د) 1.0 میلی‌تابه چند نانو تاب است؟ (ه) 1.0 میکرومتر چند نانومتر است؟

۱۴- ۱. (الف) یک کیلوگرم چند کیلوگرم است؟ (ب) 1.0 پیکو متر چند نانومتر است؟ (د) 1.0 لیتر چند دیکالتر گنجیم است؟ (د) 1.0 هکتوگرم چند نانوگرم است؟ (ه) 1.0 میکروگرم چند میلی‌گرم است؟

۱۵- ۱. هر یک از مقادیر زیر را در واحد SI بیان کنید به طوری که کوچک‌ترین عدد به دست آمده از آن، بزرگ‌تر از ۱ باشد: (الف) 2.0×10^6 ؛

(ب) 1.0×10^6 ؛ (ج) 1.0×10^6 ؛ (د) 1.0×10^6 ؛ (ه) 1.0×10^6 ؛ (و) 1.0×10^6 ؛ (ز) 1.0×10^6 ؛ (ح) 1.0×10^6 .

(و) $6.3 \times 10^6 \text{ mm} \times 10^6 \text{ g}$.

۱- ۱۶. هر یک از مقادیر زیر را در دستگاه SI بیان کنید به طوری که کوچک‌ترین عدد به دست آمده از آن بزرگ‌تر از ۱ باشد.

(الف) $2.6 \times 10^6 \text{ kg}$ ؛ (ب) $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}$ ؛ (ج) $1.0 \times 10^6 \text{ m}^3$ ؛ (د) $6.9 \times 10^6 \text{ kg}$ ؛ (ه) $3.6 \times 10^6 \text{ pm}$ ؛ (و) $3.6 \times 10^6 \text{ Mg}$ ؛ (ز) $1.0 \times 10^{-12} \text{ g}$.

۲- ۱. لیتر عبارتست از یک دسی متر مکعب. (الف) متر مکعب چند لیتر است؟ (ب) ۱ لیتر چند متر مکعب است؟

۳- ۱. واحد آنکستروم (Å) که به صورت $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ تعریف می‌شود یک واحد SI نیست. (الف) چند نانومتر مساوی ۱ Å است؟ (ب) چند پیکومتر مساوی ۱ Å است؟ (ج) شعاع اتم کلر 9.9 Å است. مقدار آن بر حسب نانومتر و پیکومتر چقدر است؟

۴- ۱. عمیق‌ترین قسمت اقیانوس آرام 5968 فایتم (واحد اندازه‌گیری عمق آب) عمق دارد. مقدار آن بر حسب متر چقدر است؟ یک فایتم دقیقاً برابر ۳۰۴۸ متر است.

۵- ۱. اندازه‌گیری‌های عطاری، اسکریبل برابر 20 گندم، یک اونس برابر 28.35 گندم، و یک گرم 3.7215 اونس است. جرم اسکریبل مساوی چند گرم است؟

۶- ۱. یک فرلانگ به صورت یک هشتم میل تعریف می‌شود. یک مایلی شش فرلانگ چند کیلومتر است؟ روابط زیر به صورت دقیق وجود دارند:

۱ میل = 5280 فوت. 12 اینچ = 1 فوت، 1 اینچ = 2.54 سانتی‌متر. پاسخ خود را با سه رقم یابمنی به دست آورید.

۷- ۱. یک بشکه که شامل چهار بشکه بزرگ است، یک بشکه بزرگ 5.0×10^2 بشکه، یک بشکه که 1.26 گالن، یک گالن 3.7854 لیتر و یک لیتر 1.05668 dm³ است. چند متر مکعب است؟

۸- ۱. یک روز در کربن 8.7628×10^4 ثانیه یا یک سال 3.1536×10^7 ثانیه است. (الف) یک روز کربن مرخ معادل چند روز زمینی است؟ (ب) یک سال در مرخ معادل چند روز در زمین است؟ (ج) یک سال مرخی چند روز است؟

۹- ۱. یک کیلومتر در سیرانه 1.0×10^3 سیرانه و یک سال مرخی 3.1536×10^7 سیرانه است. (الف) یک روز مرشی معادل چند روز کربن زمینی است؟ (ب) یک سال مرشی معادل چند روز کربن زمینی است؟ (ج) یک سال مرشی چند روز است؟

۱۰- ۱. فاصله متوسط زمین از خورشید 1.496×10^8 کیلومتر است که به صورت یک واحد نجومی (AU) تعریف می‌شود. شعاع متوسط مدار ماه در اطراف زمین 3.84×10^8 متر است. شعاع متوسط زمین در اشوتوا 6.378 کیلومتر است. فاصله زمین از ماه معادل چند گردش در بیرون محیط کرة زمین در اشوتوا است؟

۱۱- ۲۶. اگر دستگاه متری برای استفاده‌های روزمره استخراج شود، پارچه بر حسب متر فروخته خواهد شد (تایپ، پارده)، شیر بر حسب لیتر (نه کیوارت)، و گوشت بر حسب کیلوگرم (نه پوند). در صورتی که 1 اینچ = 2.54 cm،

۱ پاینت = 1.123 mL ؛ پوند = 453.59 گرم؛ هر یک از موارد زیر چند درمزل افراشیل پیدا می‌کند؟ (الف) پارچه؛ 1 متر؛ 1 پای (ب) شیر؛ 1 گالن؛ 1 لیتر به جای 1 کیوارت؛ (ج) گوشت؛ 1 گالون؛ 1 کیلوگرم به جای 1 پوند.

۱۲- ۱. یک بسته چوب (ب) که بسته به ارتفاع 4 فوت 8 طول و 4 عرض 4 فوت 12.8 دارد. حجم یک تنغ بر حسب m^3 چقدر است؟

۱۳- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۱۴- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۱۵- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۱۶- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۱۷- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۱۸- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۱۹- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۲۰- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۲۱- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۲۲- ۱. مسایل مشکل تر با مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

یک اینج دقیقاً برابر 2.50 cm است.

۱ - 28 یک گالن 33 in^3 است. حجم یک گالن بر حسب cm^3 چقدر است؟ یک اینج دقیقاً برابر 2.50 cm است.

۱ - 29 غلای خالص 24 عیار است (به اختصار K). (الف) حلقه‌ای از غلای $18K$ ساخته شده است. چند درصد این فلز طلا است؟ (ب) آلیاژ طلا شامل $70\% \text{ Au}$ و $30\% \text{ Ag}$ است. چگونه این آلیاژ بر حسب عیار طلا آریزایی می‌شود؟

۱ - 30 غلای ناب 22 عیار است. (الف) آلیاژی به نام غلای آبی از $36\% \text{ Au}$ و $64\% \text{ Ag}$ ساخته شده است. چگونه این آلیاژ بر حسب عیار طلا آریزایی می‌شود؟ (ب) چه مقدار مس باید همراه 350 طلا مصرف شود تا آلیاژی از $12K$ ساخته شود؟

۱ - 31 چند گرم پلاتین باید همراه با $120g$ طلا مصرف شود تا نوعی غلای سفید به نام پلاتین ساخته شود که شامل $60\% \text{ Au}$ و $40\% \text{ Pt}$ باشد؟
۱ - 32 چند گرم روی باید همراه با $320g$ مس مصرف شود تا نوعی آلیاژ برنج شامل $25\% \text{ Zn}$ و $75\% \text{ Cu}$ ساخته می‌شود؟

۱ - 33 یک نوع برنز شامل $80\% \text{ Sn}$ و $20\% \text{ Cu}$ است. (الف) برای تهیه 1.7 از این آلیاژ چند گرم Sn باید مصرف شود؟ (ب) با $170kg$ مس چند گرم از این آلیاژ می‌توان تهیه کرد؟

۱ - 34 یک نوع نسیم پقره شامل $63\% \text{ Ag}$ و $37\% \text{ Cu}$ و $30\% \text{ Zn}$ و $7\% \text{ Au}$ است. (الف) برای تهیه $80kg$ هر 30 از این نسیم چند گرم مس باید مصرف شود؟ (ب) با $350kg$ نقره چند گرم از این نسیم نسیم می‌توان تهیه کرد؟

۱ - 35 ا در صورت تخمین، 8 در آب دریا به طور متوسط شامل $1.1 \times 10^{-12} \text{ g}$ Pg Au و $1.4 \times 10^{-12} \text{ g}$ Tg است. اگر جرم کل تمام اقیانوس‌ها 10^{21} kg قرار باشد چند گرم طلا در اقیانوس‌های روی زمین وجود دارد؟

۱ - 36 ا لندن انسان دارای $3.0 \times 10^{-4} \text{ g}$ آهن است. بدن یک شخص 165 پوندی شامل چند میلی‌گرم آهن است؟ چند برابر $523.7g$ است.
۱ - 37 آلیاژ برنج سفید شامل $60\% \text{ Cu}$ و $40\% \text{ Zn}$ و $10\% \text{ Ni}$ است. (الف) با $8kg$ Cu و $1.0kg$ Zn و $350g$ Ni چند گرم از این آلیاژ می‌توان تهیه کرد؟ (ب) چند گرم از هر یک از این فلزات خالص بر جای می‌ماند؟

۱ - 38 نوعی آب که فلز کربن $2.8\% \text{ Pb}$ و $1.5\% \text{ Sb}$ و $0.3\% \text{ Sn}$ است. (الف) با $1.23kg$ Pb و $250g$ Sb و $100g$ Sn چند گرم از این آلیاژ می‌توان تهیه کرد؟ (ب) چند گرم از هر یک از این فلزات خالص بر جای می‌ماند؟

۱ - 39 اشتراکی در یک ساعت 1.65 برابر 14 دقیقه 28 ثانیه می‌گذرد. سرعت متوسط شاگرد (الف) بر حسب میل بر ساعت؛ (ب) بر حسب متر بر ثانیه چقدر است؟

۱ - 40 دوندی‌های یک ماراتون (26 میل و 385 یارد) در 2 ساعت و 25 دقیقه طی کرد. سرعت متوسط این دوندی (الف) بر حسب میل بر ساعت؛ (ب) متر به ثانیه چقدر است؟

۱ - 41 سرعت مجاز در بزرگراه 50 میل بر ساعت است. این مقدار را به کیلومتر بر ساعت تبدیل کنید. روابط زیر به صورت دقیق وجود دارند:
میل = 5280 فوت، 1 فوت = 12 اینچ، 1 اینچ = 2.54 سانتی‌متر.

۱ - 42 حساب حساب کنید. روابط زیر دقیق هستند:
میل = 5280 پا، 1 پا = 12 اینچ، 1 اینچ = 2.54 cm

۱ - 43 در شرایط معین، یک مولکول هیدروژن در اثر برخورد با سایر مولکول‌ها مسافت 1.7×10^{-8} متر طی می‌کند و دست‌خوش 10^{10} برخورد با یک ذره دیگر می‌شود. سرعت متوسط مولکول هیدروژن در این شرایط بر حسب cm^3 چقدر است؟

۱ - 44 آب نوری واحدی است که در اندازه‌گیری مسافت‌های نجومی به کار می‌رود و به صورت مسافت طی شده به وسیله نور در یک سال تعریف می‌شود. سرعت نور برابر با 3×10^{10} m/s است. یک سال نوری چند کیلومتر است؟

۱ - 45 (الف) شعاع زمین در استوا 6378 km است. چرخش کامل زمین در حول محور خودش 24 ساعت به طول می‌انجامد. سرعت چرخش قطب‌های بر روی خط استوا در حول محور زمین را بر حسب متر در ثانیه و میل

در ساعت حساب کنید. (ب) شعاع متوسط مدار زمین در حول خورشید (اندازه‌گیری شده از مرکز خورشید) $1.496 \times 10^8 \text{ km}$ است. 365.25 روز 2 سال طول می‌کشد تا زمین مدار خود را به دور خورشید کامل کند. سرعت چرخش زمین به دور خورشید بر حسب میل بر ساعت و متر بر ثانیه چقدر است؟

۱ - 46 (الف) شعاع استوایی عطارد $1.3 \times 10^4 \text{ km}$ است. 87.96 روز زمین طول می‌کشد تا عطارد بر حسب چرخش کامل در حول محور خود داشته باشد. سرعت چرخش استوایی عطارد به دور محور خودش بر حسب میل بر ساعت و متر بر ثانیه چقدر است؟ (ب) شعاع متوسط مدار عطارد در اطراف خورشید (اندازه‌گیری شده از مرکز خورشید) $1.496 \times 10^8 \text{ km}$ است. 87.96 روز زمینی (یک سال در عطارد) طول می‌کشد تا عطارد مدار خود را به دور خورشید کامل کند. سرعت حرکت عطارد در حول خورشید بر حسب میل بر ساعت و متر بر ثانیه چقدر است؟

۱ - 47 وزن یک مکعب 150 cm^3 سائیت‌متری سدیم 2.70 kg است. چگالی سدیم بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱ - 48 وزن یک مکعب 280 cm^3 سائیت‌متر پلاتین 3352 kg است. چگالی پلاتین بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱ - 49 چگالی الماس 3.51 g/cm^3 است. حجم یک قطعه الماس 0.1 قیراطی چقدر است؟ یک قیراط 200 mg است.

۱ - 50 چگالی الماس 3.51 g/cm^3 و گرافیت 2.21 g/cm^3 است. هر دو ترکیب کربن خالص اند. 100 کربن (الف) به صورت الماس، (ب) به صورت گرافیت چه جرمی را اشغال می‌کند؟

۱ - 51 جرم خورشید $1.99 \times 10^{30} \text{ kg}$ و چگالی آن 1.41 g/cm^3 است. حجم خورشید بر حسب m^3 چقدر است؟

۱ - 52 جرم زمین $5.97 \times 10^{24} \text{ kg}$ و چگالی آن 5.51 g/cm^3 است. حجم زمین بر حسب m^3 چقدر است؟

۱ - 53 چگالی هوای خشک در شرایط معین 1.29 kg/m^3 است. جرم هوای موجود در یک اتاق به عرض 5.8 m طول 7.7 m و ارتفاع 2.4 m چقدر است؟

۱ - 54 عمق متوسط یک استخر شنا به عرض 5 m و طول 6.1 برابر 3.7 m است. چگالی آب 1 g/cm^3 است. جرم آب این استخر هنگامی که پر باشد چقدر است؟

۱ - 55 آب بشکه نفت خام 136 تن متری وزن دارد. تن متری دقیقاً 1000 kg است. یک بشکه 158.98 kg حجم دارد. چگالی نفت خام بر حسب g/mL چقدر است؟

۱ - 56 چگالی روغن نارگیل 910 kg/m^3 پوند 57.8 است. حجم آن بر حسب cm^3 چقدر است؟ روابط زیر دقیق هستند:
 $1 \text{ lb} = 12 \text{ in}$ ، $1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm}$ ، پوند $1 = 453.6 \text{ g}$

۱ - 57 جرم سیاره تومس $1.9 \times 10^{22} \text{ kg}$ و چگالی آن 5.256 g/cm^3 است. شعاع این سیاره چقدر است؟ پاسخ خود را در دستگاه SI بیان کنید که کوچک‌ترین رقم آن بزرگتر از 1 است.

۱ - 58 چگالی سیاره کیوبان کمتر از تمام سیارات دیگر (حتی کمتر از آب) و 1.4 برابر چگالی زمین است. از سیاره دیگر چقدر کیوبان 950 برابر جرم زمین است. با استفاده از این داده‌ها حجم سیاره کیوبان را با زمین مقایسه کنید.

۱ - 59 لوله خیلی بلندی به مساحت سطح مقطع 9 cm^2 ارتفاع 76 پا، با جیوه پر شده است. در صورتی که در این لوله هیدروژن جیوه آب زیرین ارتفاع آن چقدر خواهد شد؟ چگالی جیوه 13.6 g/cm^3 و آب 1 g/cm^3 است.

۱ - 60 مکعبی به خوبی با ساجمه‌های کوچک آغشته پر شده است. وزن تقریبی این مکعب، وقتی با آب پر شود، 1.91 است. اگر به‌جای آب از اتیل‌الکل استفاده کنیم وزن آن 1.07 است. طول این مکعب چقدر است؟ چگالی‌های مربوطه را می‌توانید در جدول $6-1$ پیدا کنید.

مقدمه‌ای بر نظریه اتمی

نظریه اتمی، سنگ بنای شیمی جدید است. درک ساختار اتمی و راه‌های برهم کنش اتم‌ها، محور درک شیمی است. در این فصل، نگاهی به نظریه اتمی می‌اندازیم. در فصل ۶ (ساختار الکترونی اتم‌ها) و فصل ۲۷ (شیمی هسته‌ای)، این مبحث را گسترش خواهیم داد.

۱-۲ نظریه اتمی دالتون

بین نخستین نظریه اتمی را معمولاً به یونانیان باستان نسبت می‌دهند، اما ریشه این مفهوم حتی ممکن است در تمدن‌های کهن‌تر باشد. براساس نظریه اتمی لئوکیپوس و دموکریتوس (سده پنجم پیش از میلاد)، تقسیم مستمر ماده، در نهایت، اتم‌ها را به دست می‌داد که قابلیت تجزیه شدن آنها ممکن نبود. واژه اتم از واژه یونانی آتوموس^۱ به معنی «برش ناپذیر» یا «تقسیم‌ناپذیر» گرفته شده است. ارسطو (سده چهارم پیش از میلاد) نظریه اتمی را نپذیرفت. او بر این باور بود که ماده را می‌توان به دفعات بی‌پایانی به ذرات کوچک‌تر و کوچک‌تر تقسیم کرد.

نظریه‌های دانشمندان یونان باستان بر پایه تفکر محض استوار بود، نه بر آزمایش‌های طراحی شده. نظریه اتمی، به مدت دو هزار سال، به صورت گمان محض باقی ماند. رابرت بویل در کتاب خود به نام کیمیاگر شکاک (۱۶۶۱ میلادی) و ایواک نیوتون در کتاب‌هایش به نام پرنیکپیا^۲ (۱۷۰۴) و اوبتیکس^۳ (۱۷۰۴)، وجود اتم را پذیرفتند. ولی آن نظریه اتمی که رابرت بوجسته‌ای در پیشرفت علم شیمی به شمار می‌رود، طی سال‌های ۱۸۰۸-۱۸۰۳ توسط جان دالتون^۴ بیان شد. بسیاری از دانشمندان آن روزگار معتقد بودند که تمام اجسام از اتم تشکیل شده‌اند، اما دالتون گامی فراتر نهاد. نظریه اتمی دالتون، قوانین تغییر شیمیایی را تبیین می‌کرد. دالتون با گماردن جرم نسبی به اتم‌های عناصر مختلف، این مفهوم را به صورت کمی در آورد. مهم‌ترین اصول پیشنهادی دالتون عبارتند از:

۱- عناصر از ذرات بسیار ریزی به نام اتم تشکیل شده‌اند. تمام اتم‌های یک عنصر، یکسان‌اند، و اتم‌های عناصر مختلف، متفاوت‌اند.

۲- تفکیک و اتحاد اتم‌ها، طی واکنش‌های شیمیایی رخ می‌دهد. در این واکنش‌ها، هیچ اتمی به وجود نمی‌آید یا از بین نمی‌رود، و هیچ یک از اتم‌های یک عنصر به اتمی از عنصر دیگر تبدیل نمی‌شود.

۳- یک ترکیب شیمیایی، نتیجه ترکیب اتم‌های دو یا چند عنصر است. نوع اتم‌های موجود در یک ترکیب و نسبت آنها همیشه ثابت است.

نظریه دالتون، در مفهوم کلی خود، هنوز هم معتبر است، اما نخستین اصل او باید اصلاح شود. (دالتون بر این باور بود که تمام اتم‌های یک عنصر دارای جرم اتمی یکسان هستند. امروزه می‌دانیم که بسیاری از عناصر شامل چندین نوع اتم هستند که از لحاظ جرم متفاوت‌اند (بحث ایزوتوپ‌ها را در بخش ۲-۸ ببینید). ولی می‌توان گفت که تمام اتم‌های یک عنصر از لحاظ شیمیایی یکسان‌اند و اتم‌های یک عنصر با اتم‌های عنصر دیگر تفاوت دارند. به علاوه، برای اتم‌های هر عنصر می‌توان جرم میانگین به کار برد. در اغلب محاسبات، می‌توان یک عنصر را دارای فقط یک نوع اتم با جرم میانگین در نظر گرفت.)

دالتون جنبه‌های کمی نظریه خود را از دو قانون مربوط به تغییر شیمیایی استخراج کرد:

۱- قانون بقای جرم که می‌گوید طی یک واکنش شیمیایی تغییر قابل سنجشی در جرم صورت نمی‌گیرد. به بیان دیگر، جرم کل تمام مواد درگیر در یک واکنش شیمیایی با جرم کل تمام فراورده‌های واکنش برابر است. اصل دوم نظریه دالتون، این موضوع را تبیین می‌کند، زیرا در این فرایندها، اتم‌ها نه به وجود می‌آیند و نه از بین می‌روند، و جرم کل تمام اتم‌های وارد شده در یک واکنش شیمیایی، صرف‌نظر از شیوه گروه‌بندی اتم‌ها، ثابت است.

۲- قانون نسبت‌های معین می‌گوید که یک ترکیب خالص همیشه شامل قانون یکسان با نسبت جرمی یکسان است. اصل سوم نظریه دالتون بیانگر این قانون است. چون یک جسم معین، نتیجه ترکیب اتم‌های دو یا چند عنصر با نسبت‌های ثابت است، نسبت جرمی عناصر موجود در آن جسم ثابت است.

براساس این نظریه، دالتون توانست قانون سوم ترکیب شیمیایی، یعنی قانون نسبت‌های چندانگانه^۵ را بیان کند. بر مبنای این قانون، هنگامی که دو عنصر A و B بیش از یک جسم تشکیل دهند، نسبت مقادیری از A که در این اجسام با مقدار ثابتی از B ترکیب شده است، عددهای صحیح و کوچکی خواهد بود. برای مثال، کربن و اکسیژن دو ترکیب شیمیایی تشکیل می‌دهند: کربن دی‌اکسید و کربن مونوکسید. در کربن دی‌اکسید، دو اتم اکسیژن با یک اتم کربن ترکیب شده‌اند. بنابراین، هنگام مقایسه این دو ترکیب می‌بینیم که جرم اکسیژن ترکیب شده با

1. *Atomos*
2. *Principia*
3. *Optiks*
4. John Dalton
5. Law of multiple proportions

نتیجه رساند که این پرتوها جریان‌ی ذرات سریع‌السریر دارای بار منفی هستند. این ذرات، همان‌طور که استونی پیشنهاد کرده بود الکترون نامیده شدند. الکترون‌های به دست آمده از کاتد، صرف‌نظر از نوع فلز به کار رفته به عنوان کاتد، یکسان‌اند.

چون بارهای نامتنام یکدیگر را جذب می‌کنند، جریان الکترونی تشکیل‌دهنده اشعه کاتدی، هنگامی که دو صفحه دارای بار مخالف در دو طرف مسیر آنها قرار داده شود، به سمت صفحه دارای بار مخالف جذب می‌شوند (شکل ۲ - ۱ ج). به این ترتیب، این پرتوها از مسیر مستقیم خود در یک میدان الکتریکی، منحرف می‌شوند. درجه انحراف، تابع دو عامل است:

۱- اندازه ذره، یعنی q ، نسبت مستقیم دارد. ذره‌ای با بار قوی، بیشتر از ذره‌ای با بار ضعیف منحرف می‌شود. در نتیجه میزان انحراف با افزایش q افزایش می‌یابد.

۲- باجرم ذره، یعنی m ، نسبت معکوس دارد. ذره‌ای با جرم سنگین‌تری داشته باشد، کمتر از ذره‌ای با جرم سبک‌تر منحرف می‌شود. به این ترتیب، درجه انحراف از مسیر مستقیم، با $1/m$ متناسب است. بنابراین، ترکیب این عوامل، یعنی نسبت بار به جرم، q/m تعیین‌کننده میزان انحراف الکترون‌ها از مسیر مستقیم در یک میدان الکتریکی است. الکترون‌ها در میدان مغناطیسی نیز منحرف می‌شوند. اما در این حالت انحراف به صورت عمود بر میدان اعمال شده صورت می‌گیرد (شکل ۳ - ۱ الف). توجه کنید که در شکل، میدان مغناطیسی اعمال شده بر میدان الکتریکی عمود است، در نتیجه هر دو مسیر الکترون در یک صفحه قرار می‌گیرند.

در سال ۱۸۹۷، جوزف تامسون^۱ مقدار q/m را با مطالعه انحراف اشعه کاتدی در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی تعیین کرد. تامسون شعاع انحنای انحراف ناشی از یک میدان مغناطیسی با قدرت معلوم اندازه‌گیری کرد (شکل ۳ - ۱ الف). سپس او توانست قدرت میدان الکتریکی لازم برای توازن میدان مغناطیسی به گونه‌ای که انحرافی مشاهده نشود را محاسبه کند (شکل ۳ - ۱ ب). بر مبنای این آزمایش‌ها مقدار q/m را به دست آورد. مقدار جدید این نسبت به قرار زیر است:

$$q/m = -1.7588 \times 10^8 \text{ C/g}$$

کولن^۲ (C)، واحد SI برای بار الکتریکی است. یک کولن مقدار باری است که از یک نقطه در مدار الکتریکی در یک ثانیه عبور می‌کند، هنگامی که جریان یک آمپر باشد.

بار الکترون

نخستین اندازه‌گیری دقیق بار الکترون، توسط رابرت آمیلیکان^۳ در ۱۹۰۹ انجام گرفت. در آزمایش میلیکان (شکل ۲ - ۲) در اثر برخورد

1. Humphry Davy
2. Michael Faraday
3. George J. Stoney
4. Julius Plöcker
5. Joseph J. Thomson
6. Coulomb
7. Robert A. Millikan



جان دالتون (۱۸۴۴ - ۱۷۶۶)

جرم فابنی از کربن دارای نسبت ۲ به ۱ است. بررسی تجربی قانون نسبت‌های چندگانه، تأیید نیوومنندی بر نظریه دالتون بود.

۲-۲ الکترون

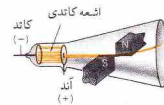
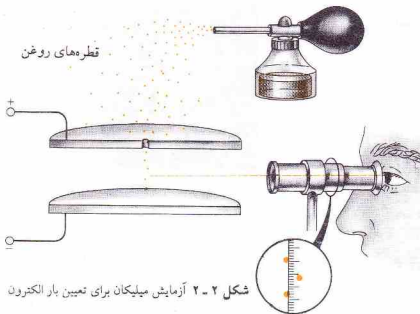
در نظریه دالتون و در نظریه‌های یونانیان، اتم را به عنوان کوچک‌ترین جزء ممکن ماده در نظر می‌گرفتند. در اواخر سده نوزدهم، معلوم شد که خود اتم نیز ممکن است از ذرات کوچک‌تری تشکیل شده باشد. آزمایش‌های انجام شده با الکتروسیته، موجب پیدایش این تغییر دیدگاه شده بود.

در سال‌های ۱۸۰۸ - ۱۸۰۷، همفری داوی^۱ پنج عنصر (پتاسیم، سدیم، کلسیم، استرانسیم، و باریم) را با استفاده از جریان الکتروسیته برای تجزیه اجسام، کشف کرد. این کشف بزرگ باعث شد که داوی تصور کند نیروی جاذبه نگهدارنده عناصر در اجسام دارای ماهیت الکتریکی است.

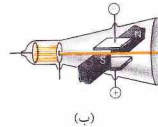
در سال‌های ۱۸۳۳ - ۱۸۳۲، مایکل فاراده^۲ دست به انجام آزمایش‌های مهمی در الکترولیز شیمیایی فریادندهایی که در آنها ترکیبات به وسیله جریان الکتروسیته تجزیه می‌شوند، زد. فاراده رابطه بین مقدار الکتروسیته مصرف شده با مقدار ترکیب تجزیه شده را مطالعه کرد و قوانین الکترولیز شیمیایی (بخش ۲۰ - ۴) را به دست آورد. جورج ج. استونی^۳ در ۱۸۷۴ بر مبنای قوانین فاراده پیشنهاد کرد که واحدهایی از بار الکتریکی به اتم‌ها وابسته‌اند و در ۱۸۹۱ پیشنهاد کرد که این واحدها الکترون نامیده شوند.

(تلاش برای عبور جریان الکتروسیته از خاگ، یولیوس پلورک^۴ را به کشف اشعه کاتدی در ۱۸۵۹ هدایت کرد. اگر بین دو الکتروتود در یک محفظه شیشه‌ای که تا حد ممکن از هوا تخلیه شده است، یک ولتاژ فوری برقرار شود، از الکتروتود منفی که کاتد نامیده می‌شود، اشعه جریان پیدا می‌کند. این پرتوها دارای بار منفی هستند، در خط مستقیم مسیر می‌کنند و دیواره شیشه‌ای مقابل کاتد، در اثر برخورد آنها، به تالاق^۵ در می‌آید. لاپ تصویر تلویزیونی و مونیترهای کامپیوتر، لوله‌های اشعه کاتدی جدیدی هستند که در آنها پرتوها بر صفحه پوشیده از مواد متمرکز می‌شوند که در اثر برخورد تابش، نورافشانی می‌کنند.)

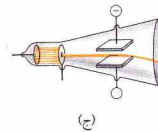
در اواخر سده نوزدهم، اشعه کاتدی به تفصیل مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های علمی، دانشمندان را به این



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲-۲ آزمایش میلیکان برای تعیین بار الکترون می‌توان محاسبه کرد.

چون یک قطره می‌تواند یک یا چند الکترون بگیرد، بارهای محاسبه شده با این روش، یکسان نیستند و ضرب‌های ساده از مقدار واحدی هستند که بار یک الکترون فرض می‌شود:

$$q = -e = -1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

مقدار e را واحد بار الکتریکی می‌نامند. الکترون دارای بار منفی واحد، یعنی e^- است. جرم الکترون را می‌توان از مقدار q/m و مقدار q محاسبه کرد.

$$m = \frac{q}{q/m} = \frac{-1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}}{-1.7588 \times 10^8 \text{ C/g}} = 9.1096 \times 10^{-28} \text{ g}$$

۲-۳ پروتون

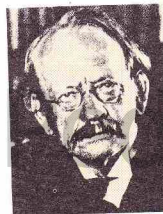
اگر یک یا چند الکترون از یک اتم یا مولکول خنثی جدا شود، باقیمانده دارای بار مثبت برابر با مجموع بار الکترون‌های جدا شده از آن اتم یا مولکول خواهد بود. اگر یک الکترون از یک اتم نئون (Ne) جدا شود، یک یون Ne^+ به دست می‌آید؛ اگر دو الکترون جدا شود، یک یون Ne^{2+} تولید خواهد شد، و همین‌طور این ذرات مثبت (یون‌های مثبت)، در اثر جدا شدن الکترون از اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در گاز داخل لوله تخلیه الکتریکی، به علت برخورد با اشعه کاتدی تشکیل می‌شوند. این ذرات مثبت به سوی الکتروود منفی می‌روند. اگر در الکتروود سولخ‌هایی ایجاد شود یون‌های مثبت از آنها می‌گذرند (شکل ۲-۳) را ببینید). الکترون‌های اشعه کاتدی، به علت دارا بودن بار منفی، در جهت عکس (یعنی به سوی الکتروود مثبت) می‌روند.

جریان یون‌های مثبت که نخستین بار توسط گلدشتاین^۱ در ۱۸۸۶ مشاهده شد، به اشعه مثبت مشهور است. انحراف پرتوهای مثبت در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی توسط ویلهلم وین^۲ (۱۸۹۸) و

شکل ۲-۳ انحراف اشعه کاتدی. (الف) در یک میدان مغناطیسی. (ب) در حالی که میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی متوازن شده باشند. (ج) در یک میدان الکتریکی.

پرتوهای X یا مولکول‌های تشکیل دهنده هوا، الکترون‌ها تولید می‌شوند. قطره‌های بسیار ریز روغن، با گرفتن الکترون، بار منفی به دست می‌آورند. این قطره‌ها بین دو صفحه افقی جای می‌گیرند و جرم یک قطره با اندازه‌گیری سرعت سقوط آن معین می‌شود.

وقتی که صفحه‌ها باردار شوند، سرعت سقوط قطره باردار تغییر می‌کند، زیرا قطره دارای بار منفی به وسیله صفحه فوقانی که دارای بار مثبت است جذب می‌شود. مقدار بار صفحه‌ها را می‌توان طوری تنظیم کرد که قطره روغن به صورت معلق باقی بماند و سقوط نکند. بار روی قطره روغن را از روی جرم قطره و بار صفحه‌ها پس از انجام تنظیم بار،



جوزف تامسون (۱۸۵۶ - ۱۹۴۰)

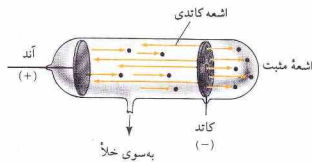
1. Eugen Goldstein

2. Wilhelm Wien

جدول ۲-۱ ذرات کوچک‌تر از اتم

ذره	جرم	واحد جرم اتمی ^۱	بار
الکترون	9.1×10^{-31} کیلوگرم	0.0005485803 واحد جرم اتمی	-
پروتون	$1.6726219 \times 10^{-27}$ کیلوگرم	1.007276 واحد جرم اتمی	+
نوترون	1.674927×10^{-27} کیلوگرم	1.008665 واحد جرم اتمی	۰

۱ واحد اتمی (u) برابر با $1/12$ جرم اتم ^{12}C است (بخش ۲-۹).
 ۲ واحد بار 1.6×10^{-19} است.



شکل ۲-۳ اشعه مثبت

چون این ذرات بدون بار هستند، تشخیص و تعیین ویژگی‌های آنها دشوار است. ولی جیمز چادویک^۲ در ۱۹۳۲ نتیجه تحقیقات خود را درباره وجود نوترون منتشر ساخت. او توانست با استفاده از داده‌های به‌دست آمده از واکنش‌های هسته‌ای معین (فصل ۲۷ را ببینید) که در آنها نوترون تولید می‌شد، جرم نوترون را حساب کند. چادویک با در نظر گرفتن جرم و انرژی تمام ذراتی که در این واکنش‌ها تولید و مصرف می‌شوند، جرم نوترون را که اندکی بیش از جرم پروتون است به دست آورد. جرم نوترون برابر با 1.674927×10^{-27} کیلوگرم و جرم پروتون $1.6726219 \times 10^{-27}$ کیلوگرم است.

خواص الکترون، پروتون، و نوترون در جدول ۲-۱ آمده است. ذرات بنیادی دیگری نیز شناسایی شده‌اند. ولی برای مطالعه شیمی ساختار اتمی را بر مبنای الکترون، پروتون، و نوترون می‌توان به خوبی توضیح داد.

۲-۵ هیته اتم

رادیواکتیویته طبیعی

بعضی اتم‌ها مجموعه ناپایداری از ذرات بنیادی هستند. این اتم‌ها خود به خود اشعه منتشر می‌کنند و به این ترتیب به اتم‌هایی با هویت شیمیایی متفاوت تبدیل می‌شوند. این فرایند که رادیواکتیویته یا پرتوزایی نامیده می‌شود، توسط هانری بکرل^۳ در ۱۸۹۶ کشف شد. در سال‌های بعد، ارنست رادرفورد ماهیت سه نوع اشعه حاصل از اجسام رادیواکتیو طبیعی (جدول ۲-۲ را ببینید) را تبیین کرد. این سه نوع اشعه با سه حرف اول الفبای یونانی، یعنی آلفا (α)، بتا (β)، و گاما (γ) مشخص می‌شوند.

۱ - تایش آلفا مرکب از ذراتی است که هر یک بار $+2$ و جرمی در حدود چهار برابر جرم پروتون دارند. این ذرات با سرعت 16000 km/s (تقریباً 0.5 سرعت سیر نور) از اجسام رادیواکتیو خارج می‌شوند. هنگامی که ذرات α برای نخستین بار مطالعه شدند، هنوز نوترون کشف نشده بود. اکنون می‌دانیم که یک ذره α شامل ۲ پروتون و ۲ نوترون است.

۲ - تایش بتا مرکب از الکترون است که با سرعت

تاسون (۱۹۰۶) مطالعه شد. مقادیر q/m با استفاده از همان روش به کار گرفته شده در مطالعه اشعه کاتدی تعیین شدند. هنگام استفاده از گازهای مختلف در لوله تخلیه، یون‌های مثبت متفاوتی به دست آمدند. در صورت استفاده از گاز هیدروژن، ذره مثبت به دست آمده، کوچک‌ترین جرم (یعنی بالاترین نسبت q/m) را خواهد داشت.

$$q/m = +9.5791 \times 10^4 \text{ C/g}$$

این ذرات را اکنون پروتون می‌نامیم و جزء اصلی ساختار تمام آنها هستند. پروتون دارای واحد بار مثبت (+e) است که مقدار آن برابر با بار الکترون اما با علامت مخالف است:

$$q = +e = +1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

جرم پروتون که 1.6726×10^{-27} برابر جرم الکترون است، از داده‌های بالا به دست می‌آید:

$$m = \frac{q}{q/m} = \frac{+1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}}{+9.5791 \times 10^4 \text{ C/g}} = 1.6726 \times 10^{-27}$$

۲-۲ نوترون

از آنجا که اتم‌ها از نظر بار الکتریکی خنثی هستند، تعداد الکترون‌ها و پروتون‌ها در هر اتم باید برابر باشد. ارنست رادرفورد^۱ در ۱۹۲۰، برای توضیح جرم کل اتم‌ها وجود یک ذره بدون بار را در هسته اتم پیشنهاد کرد.



ارنست رادرفورد (۱۸۷۱ - ۱۹۳۷)

1. Ernest Rutherford

2. James Chadwick

3. Henri Becquerel

از هسته قرار دارند (برون هسته‌ای) و به سرعت به دور آن می‌چرخند. چون اتم از لحاظ بار الکتریکی خنثی است، بار مثبت کل هسته (از پروتون‌های موجود در آن) برابر با بار منفی تمام الکترون‌هاست. به این ترتیب شمار الکترون‌ها برابر با شمار پروتون‌هاست.

درک مقیاس و ابعاد این الگو اهمیت دارد. اگر هسته یک اتم را به اندازه یک توپ تنیس تصور کنیم، در آن صورت حجم اتم بیش از ۱ میلیون خواهد بود. چون بخش اعظم حجم اتم را فضای خالی تشکیل می‌دهد، بیشتر ذرات α مستقیماً از ورقه آمای می‌گذرند. الکترون‌ها که نسبتاً سبک هستند، نمی‌توانند ذرات سریع‌السیرو سنگین‌تر از α را منحرف کنند. نزدیک شدن ذره مثبت α به هسته اتم که مرکز بار مثبت است، منجر به دفع ذره α و کج شدن مسیر مستقیم آن می‌شود. در مواردی نیز که یک ذره α به هسته اتم اصابت کند، آن ذره به سوی منبع تولیدش برمی‌گردد. ترکیب اجزاء و پایداری هسته را در فصل ۲۷ مطالعه خواهیم کرد.

۲-۶ نمادهای اتمی

هر اتم به وسیلهٔ دو عدد مشخص می‌شود، عدد اتمی و عدد جرمی:
۱ - عدد اتمی، Z ، نشان‌دهندهٔ شمار واحدهای بار مثبت پسر روی هسته است. چون پروتون بار $+1$ دارد، عدد اتمی برابر با تعداد پروتون‌های هستهٔ اتم است:

$$(1-2) \quad Z = \text{شمار پروتون‌ها}$$

چون اتم از نظر بار الکتریکی خنثی است، در نتیجه عدد اتمی بیانگر تعداد الکترون‌های برون هسته‌ای در یک اتم ترکیب نشده است.

۲ - عدد جرمی، A ، یک اتم برابر با تعداد کل پروتون‌ها و نوترون‌های (که روی هم، توکلون نامیده می‌شوند) هستهٔ اتم است:

$$(2-2) \quad \text{شمار پروتون‌ها} + \text{شمار نوترون‌ها} = A$$

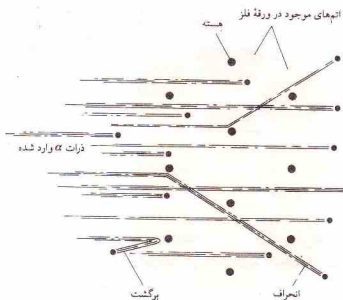
$$Z + \text{شمار نوترون‌ها} = A$$

به این ترتیب شمار نوترون‌ها را می‌توان با کم کردن عدد اتمی (شمار پروتون‌ها) از عدد جرمی (شمار پروتون‌ها و نوترون‌ها با هم) به دست آورد:

$$(2-3) \quad A - Z = \text{شمار نوترون‌ها}$$

عدد جرمی برابر با تعداد توکلون‌های یک هسته و نه جرم هسته است. با وجود این، عدد جرمی، عددی صحیح تقریبی جرم اتمی بر حسب واحد جرم اتمی (u) است، زیرا جرم پروتون و جرم نوترون، هر یک تقریباً برابر با ۱u و جرم الکترون در مقایسه با آنها قابل چشم‌پوشی است. اتم هر عنصر با نماد شیمیایی آن عنصر مشخص می‌شود و عدد اتمی آن عنصر در قسمت پایین سمت چپ و عدد جرمی در قسمت بالایی سمت چپ آن قرار داده می‌شود:

۱. گوسهای دیگر نماد شیمیایی به ازایم دیگر تعلق دارد: قسمت بالایی سمت راست برای بار الکتریکی در صورتی که اتم با گرفتن یا از دست دادن الکترون به صورت یون در آمده باشد، قسمت پایین سمت راست برای مشخص کردن تعداد اتم‌های موجود در یک مولکول یا در یک فرمول واحد به کار می‌رود.



شکل ۴-۲. انحراف و برگشت ذرات α در اثر هستهٔ اتم‌های موجود در ورقه فلزی در آزمایش رادرفورد (بدون توجه به مقیاس نمایش داده شده است).

جدول ۲-۲ انواع انتشار رادیواکتیو*

پروتو	نماد	ترکیب اجزاء	بار یک جزء
آلفا	α	ذرات دارای ۲ پروتون و ۲ نوترون	$2+$
بتا	β	الکترون	$1-$
گاما	γ	تابش الکترومغناطیسی یا طول موج بسیار کوتاه	0

* امروزه انواع دیگری از تابش نیز شناخته شده‌اند، ولی این تابش‌ها از فروپاشی اتم‌های ساخته شده با واکنش‌های هسته‌ای سرچشمه گرفته‌اند نه از اتم‌های موجود در طبیعت.

تقریبی 1330000 km/s (تقریباً $4/3$ سرعت نور) سیر می‌کنند.

۳- تابش گاما اصولاً نوعی نور پرتاوی است. اشعهٔ گاما بدون بار الکتریکی و شبیه به اشعه X است.

الگوی اتمی رادرفورد

در سال ۱۹۱۱ رادرفورد نتیجهٔ آزمایش‌هایی را منتشر ساخت که در آنها از ذرات α برای مطالعه ساختار اتم استفاده شده بود. باریکه‌ای از ذرات آلفا به ورقهٔ بسیار نازکی (با ضخامت تقریبی 0.0004 cm) از طلا، نقره، یا مس تابانید. بخش اعظم ذرات α مستقیماً از ورقه گذشتند. ولی برخی از آنها از مسیر مستقیم خود منحرف شدند و تعدادی نیز به سوی منبع تولید خود بازگشتند (شکل ۴-۲).

۱- بخش هسته در مرکز اتم. بخش اعظم جرم و تمام بار مثبت اتم در هسته متمرکز است. به این ترتیب، هسته اتم مرکب از پروتون‌ها و نوترون‌هاست که روی هم جرم هسته را تشکیل می‌دهند. بار مثبت هسته از وجود پروتون‌ها سرچشمه می‌گیرد.

۲- الکترون‌ها که بخش اعظم حجم اتم را اشغال می‌کنند، در خارج

(۵-۲) بارکل الکترون‌ها + بارکل پروتون‌ها = بار یون

چون بار پروتون، +۱ و بار الکترون -۱ است،

(۶-۲) تعداد الکترون‌ها - تعداد پروتون‌ها = بار یون

توجه کنید که شمار پروتون‌ها برابر با عدد اتمی Z است.

مثال ۲-۳

ترکیب اجزای (الف) یون $^{27}\text{Al}^{3+}$ و (ب) یون $^{35}\text{S}^{2-}$ را مشخص کنید.

حل

(الف)

(۱-۲) $Z =$ شمار پروتون‌ها

$$= 13$$

(۳-۲) $A - Z =$ شمار نوترون‌ها

$$= 27 - 13 = 14$$

تعداد الکترون‌ها در یک اتم خنثی برابر با تعداد پروتون‌ها (در این مورد، ۱۳) است. چون، یون آلومینیم دارای بار مثبت ۳ است، اتم آلومینیم باید ۳ الکترون از دست داده باشد. در نتیجه، یون حاصل دارای ۱۰ الکترون است. توجه داشته باشید که:

(۶-۲) تعداد الکترون‌ها - تعداد پروتون‌ها = بار یون

(۷-۲) بار یون - تعداد پروتون‌ها = تعداد الکترون‌ها

در نتیجه،

$$10 - 13 = -3 = \text{تعداد الکترون‌ها}$$

این یون دارای ۱۳ پروتون و ۱۴ نوترون در هسته و ۱۰ الکترون در بیرون هسته است.

(ب)

(۱-۲) $Z =$ شمار پروتون‌ها

$$= 16$$

(۳-۲) $A - Z =$ تعداد نوترون‌ها

$$= 35 - 16 = 19$$

در این مورد یون دارای بار منفی ۲ است، یعنی باید دو الکترون گرفته باشد. چون اتم خنثی دارای ۱۶ الکترون (برابر تعداد پروتون‌ها) است، یون دارای ۱۸ الکترون می‌باشد. با استفاده از رابطه $A - Z =$ می‌توان شمار الکترون‌ها را نیز به دست آورد:

(۷-۲) بار یون - تعداد پروتون‌ها = تعداد الکترون‌ها

$$= 18 - (2-) = 16 + 2 = 18$$

نماد
Z

نماد ^{35}Cl نشان‌دهنده یک اتم کلر مرکب از ۱۷ پروتون (Z) و ۱۸ نوترون (A - Z) در هسته و ۱۷ الکترون (Z) است. اتم سدیم با نماد ^{23}Na دارای ۱۱ پروتون و ۱۲ نوترون در هسته و ۱۱ الکترون در گردش بیرونی هسته است.

مثال ۲-۱

در اتم ^{63}Cu ، چند پروتون، نوترون، و الکترون وجود دارد؟

حل

عدد اتمی (Z = ۲۹) نشان‌دهنده ۲۹ پروتون در هسته اتم مس (نماد، Cu) و ۲۹ الکترون در بیرون هسته است. تعداد نوترون‌ها را می‌توان از عدد جرمی (A = ۶۳) و عدد اتمی (Z = ۲۹) به دست آورد:

(۳-۲) $A - Z =$ تعداد نوترون‌ها

$$= 63 - 29 = 34$$

به این ترتیب، اتم مس مرکب از ۲۹ پروتون و ۳۴ نوترون است. تعداد ۲۹ الکترون نیز در بیرون هسته وجود دارند.

مثال ۲-۲

نماد عنصر پتاسیم (K) دارای ۱۹ پروتون، ۲۲ نوترون، و ۱۹ الکترون را بنویسید.

حل

چون اتم پتاسیم دارای ۱۹ پروتون و ۱۹ الکترون است، عدد اتمی، Z برابر با ۱۹ می‌باشد. عدد جرمی اتم پتاسیم برابر با مجموع تعداد پروتون‌ها و تعداد نوترون‌هاست:

تعداد نوترون‌ها + تعداد پروتون‌ها = A

$$= 19 + 22 = 41$$

به این ترتیب نماد عنصر پتاسیم ^{41}K است.

ذره باردار که دارای یک یا چند اتم باشد، یون نامیده می‌شود. یون یک اتمی، در اثر اضافه شدن یا کم شدن یک یا چند الکترون از یک اتم به دست می‌آید. هنگام نمایش یک یون، بار الکتریکی آن را در قسمت بالای سمت راست نماد یون می‌آورند.

معادله‌های زیر در تفسیر بار یک یون یک اتمی اهمیت دارند:

(۴-۲) بار منفی کل + بار مثبت کل = بار یون

در نتیجه یون داده شده، مرکب از ۱۶ نوترون، ۱۶ پروتون در هسته و ۱۸ الکترون در خارج از آن است.

مثال ۲-۴

نماد (الف) یک یون فلز نور (نماد F) که مرکب از ۹ پروتون و ۱۰ نوترون در هسته و ۱۰ الکترون در خارج از هسته باشد، و (ب) یک یون آهن (نماد Fe) که شامل ۲۶ پروتون، ۳۰ نوترون در هسته و ۲۴ الکترون در خارج از هسته باشد را بنویسید.

حل

(الف)

(۱-۲)

$$\begin{aligned} \text{تعداد پروتونها} &= Z \\ &= 9 \end{aligned}$$

(۲-۲)

$$\begin{aligned} \text{تعداد نوترونها} + \text{تعداد پروتونها} &= A \\ &= 9 + 10 = 19 \end{aligned}$$

چون تعداد الکترونهای این یون بیش از تعداد پروتونهای آن است (۱۰ یا ۹ با مقایسه کنید)، بار آن ۱- است، یا:

(ب)

(۱-۲)

$$\begin{aligned} \text{تعداد پروتونها} &= Z \\ &= 26 \end{aligned}$$

(۲-۲)

$$\begin{aligned} \text{تعداد نوترونها} + \text{تعداد پروتونها} &= A \\ &= 26 + 30 = 56 \end{aligned}$$

تعداد پروتونهای این یون، ۲۶ و تعداد الکترونهایش ۲۴ است. در نتیجه بار آن، ۲+ است، یا،

(۵-۲)

$$\begin{aligned} \text{بارکل الکترونها} + \text{بارکل پروتونها} &= \text{بار یون} \\ &= (26+) + (24-) = 2+ \end{aligned}$$

نماد این یون ${}^{56}_{26}\text{Fe}^{2+}$ است.

۲-۲ عدد اتمی و جدول تناوبی

جدول تناوبی وسیله بسیار مفیدی برای مطالعه همبستگی خواص عناصر است. در فصل‌های آینده با تاریخچه، مبانی نظری و بسیاری از کاربردهای جدول تناوبی آشنا خواهیم شد. در این بخش ویژگی‌های عمده جدول را برای آشنایی با آن مطرح می‌کنیم.

گروه‌های مشخصی از عناصر دارای خواص شیمیایی و فیزیکی مشابهی هستند. یکی از این گروه‌ها شامل هلیوم (He)، نئون (Ne)، آرگون (Ar)، کریپتون (Kr)، گزنون (Xe)، و رادون (Rn) است که گازهای بی‌رنگ یا واکنش‌پذیری ناچیزند. این عناصر به گازهای نجیب مشهورند و عدد اتمی آنها به ترتیب، ۲، ۱۰، ۱۸، ۳۶، ۵۴، و ۸۶ است.

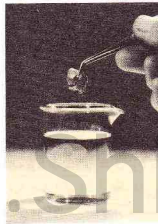
گروه دیگری از عناصر شامل فلزات نرم و واکنش‌پذیری مانند لیتیم (Li)، سدیم (Na)، پتاسیم (K)، روبیدیم (Rb)، سزیم (Cs)، و فرانسیم (Fr) است. این عناصر که به فلزات قلیایی مشهورند، دارای عددهای اتمی ۳، ۱۱، ۱۹، ۳۷، ۵۵، ۸۷ هستند.

مقایسه اعداد اتمی عناصر این دو گروه نشان می‌دهد که در فهرستی از عناصر که بر مبنای افزایش عدد اتمی عناصر تنظیم شده باشد، در پی هر گاز نجیب، یک فلز قلیایی خواهد آمد. به‌طور کلی مطالعه سایر گروه‌های عناصر نشان می‌دهد که خواص عناصری که بر حسب عدد اتمی تنظیم شده باشند، بسیار یک‌گویی تکرارپذیر است. براساس قانون تناوبی، وقتی عناصر بر مبنای ترتیب افزایش عدد اتمی مطالعه شوند شباهت خواص آنها به صورت تناوبی آشکار می‌شود.

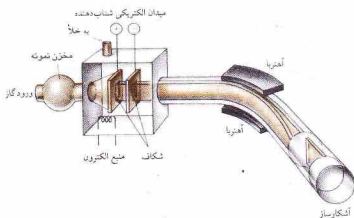
جدول تناوبی بر این قانون استوار است. این جدول چنان تنظیم شده است که عناصر مشابه در یک گروه قرار گرفته‌اند و خواص عناصر را از موقعیتشان در جدول می‌توان پیش‌بینی کرد. سه ویژگی جدول تناوبی به قرار زیر است:

۱- عناصری که در یک سطر افقی در جدول قرار دارند، یک پریود یا تناوب را تشکیل می‌دهند. تناوب اول فقط شامل دو عنصر هیدروژن ($H, 1$) و هلیوم ($He, 2$) است. تناوب دوم، مرکب از ۸ عنصر، از لیتیم ($Li, 3$) تا نئون ($Ne, 10$) است. تناوب‌های دیگر جدول، دارای ۸، ۱۸، ۱۸، و ۳۲ عنصر هستند.

عناصری با عددهای اتمی ۵۸ تا ۷۱، و عناصری که در پایین جدول قرار دارند، لانتانیدها یا لانتانوئیدها نام دارند. این عناصر به تناوب ششم (که شامل ۳۲ عنصر است) تعلق دارند، و در واقع باید پس از لانتانیم



واکنش بین فلزات قلیایی و آب شدید است. واکنش فلزات قلیایی سنگین‌تر با انفجار همراه است. در این آزمایش، فلز سدیم با آب واکنش داده و گاز هیدروژن و محلول سدیم هیدروکسید تولید می‌کند.



شکل ۲-۵ بخش‌های اصلی یک دستگاه طیف نگار جرمی

^{35}Cl	۱۷ پروتون	۱۸ نوترون	۱۷ الکترون
^{37}Cl	۱۷ پروتون	۲۰ نوترون	۱۷ الکترون

این اتم‌ها، هر دو، دارای ۱۷ پروتون و ۱۷ الکترون هستند، ولی ^{35}Cl دارای ۱۸ نوترون و ^{37}Cl دارای ۲۰ نوترون است. به این ترتیب، ایزوتوپ‌ها از نظر تعداد نوترون‌های هسته، و در نتیجه جرم اتمی متفاوت‌اند. خواص شیمیایی یک اتم عمدتاً به تعداد پروتون‌ها و الکترون‌های آن اتم (که با عدد اتمی مشخص شده‌اند) بستگی دارد. بنابراین ایزوتوپ‌های یک عنصر دارای خواص شیمیایی بسیار مشابه (در اغلب موارد، غیر قابل تشخیص) هستند. برخی از عناصر فقط به صورت یکی از ایزوتوپ طبیعی وجود دارند (برای مثال، سدیم، برلیوم، و فلورون). ولی اغلب عناصر دارای بیش از یک ایزوتوپ هستند (قلع، ۱۰ ایزوتوپ دارد).

برای تعیین نوع ایزوتوپ‌های یک عنصر، جرم دقیق ایزوتوپ‌ها، و مقدار نسبی هر ایزوتوپ از «طیف نگار جرمی» استفاده می‌شود. در شکل ۲-۵، بخش‌های اصلی این دستگاه نمایش داده شده است. این بمباران بخار ماده به وسیله الکترون، یون‌های مثبت تولید می‌شوند. این یون‌ها به یک شکاف دارای بار منفی جذب می‌شوند. این ذرات، در اثر نیروی جاذبه شتاب می‌گیرند و با سرعت زیاد از شکاف می‌گذرند. سپس، باریکه یون‌ها از یک میدان مغناطیسی عبور می‌کنند. ذرات باردار، ضمن گذشتن از میدان مغناطیسی، از مسیر مستقیم خود منحرف می‌شوند و مسیری دایره‌ای را طی می‌کنند همان‌طور که در مورد الکترون‌های اشعه کاتدی دیدیم. میزان انحراف هر ذره به نسبت بار به جرم آن، یعنی q/m ، بستگی دارد (بخش ۲-۲).

تمام یون‌هایی که از آخرین شکاف می‌گذرند، مقدار q/m یکسان دارند، یون‌هایی که مقدار q/m آنها متفاوت است، با تنظیم میدان مغناطیسی یا ولتاژ به کار گرفته شده برای شتاب‌دهی به یون‌ها، وادار

در جدول جای گیرند. جدول تناوبی، باید به صورت عمودی برش بخورد، بخش‌های مختلف جدا شوند، و لاتیتاندها در موقعیت مناسب خود جای داده شوند. در چنین جدول برش خورده‌ای استفاده نمی‌شود؛ زیرا ترمیم آن دشوار است.

در مورد عناصری با عددهای اتمی ۹۰ تا ۱۰۳ که به اکتینیدها یا اکتینوئیدها مشهورند و پایین‌تر از لاتیتاندها در ته جدول قرار دارند، نیز همین ملاحظات صادق است. این عناصر به تناوب هفتم تعلق دارند و باید بعد از اکتینیم ($Z = 89$, Ac) جای گیرند.

هسته تناوب‌ها، بجز تناوب اول، با یک فلز قلیایی شروع و به یک گاز نجیب ختم می‌شوند. عنصر پیش از گاز نجیب در هر تناوب کامل (بجز تناوب اول)، یک نافلز بسیار واکنش‌پذیر، یعنی هالوژن است. هالوژن‌ها شامل فلورون (F)، کلر (Cl)، برم (Br)، ید (I)، و استانتین (At) هستند.

۲- عناصری که در یک ستون عمودی در جدول قرار دارند، یک گروه یا خانواده را تشکیل می‌دهند. عناصر یک گروه، خواص شیمیایی مشابهی دارند. تاکنون از سه گروه گازهای نجیب، فلزات قلیایی، و هالوژن‌ها یاد کرده‌ایم. هر گروه با نشانه‌ای مشخص می‌شود که شامل یک عدد رومی و حرف A یا B است. با وجود این، برای مشخص کردن گروه‌ها از چند نوع نشانه‌گذاری استفاده می‌شود.

۳- فلز، عنصری با جلالی مشخص است که گرما و الکتریسیته را به خوبی هدایت می‌کند و بدون شکسته شدن، آن را می‌توان به شکل‌های مختلف در آورد. ولی یک نافلز، عنصری بی‌جلاست که رسانای خوبی برای گرما و الکتریسیته نیست، و در حالت جامد، شکننده است. خواص شیمیایی فلزات با خواص شیمیایی نافلزات تفاوت دارد.

حدود ۸۰٪ عناصر شناخته شده، فلز هستند. خط قطری پله‌ای جدول تناوبی نمایشگر مرز تقریبی بین فلزات و نافلزات است. نافلزات در سمت راست این خط قرار دارند. اما، این تقسیم‌بندی چندان دقیق نیست. خواص عناصر نزدیک به این خط که گاهی شبه فلز یا نیمه فلز نامیده می‌شوند، حد واسط بین خواص فلزها و نافلزهاست.

توجه کنید که عناصر یک تناوب دارای خواص گوناگونی هستند. هر تناوب، بجز تناوب اول، با یک فلز بسیار واکنش‌پذیر—یعنی یک فلز قلیایی—شروع می‌شود. این خواص، از عنصری به عنصر دیگر تغییر می‌کند. خواص فلزی؛ به تدریج کم رنگ می‌شوند و جای خود را به خواص نافلزی می‌دهند. تمام تناوب‌های بعد از تناوب اول، به یک نافلز بسیار فعال، یعنی یک هالوژن، و سپس به یک گاز نجیب ختم می‌شوند.

۲-۸ ایزوتوپ‌ها

تمام اتم‌های یک عنصر، عدد اتمی یکسان دارند. ولی برخی عناصر مرکب از چند نوع اتم هستند که از لحاظ عدد جرمی با یکدیگر متفاوت‌اند. اتم‌هایی که دارای عدد اتمی یکسان ولی عدد جرمی متفاوت باشند، ایزوتوپ نامیده می‌شوند.

دو ایزوتوپ کلر در طبیعت وجود دارند: ^{35}Cl و ^{37}Cl . ترکیب اتمی این ایزوتوپ‌ها به قرار زیر است،

هر مقیاس جرم اتمی نسبی باید مبتنی بر گماردن اختیاری مقدار ی که یک اتم باشد که به عنوان استاندارد انتخاب می‌شود. دالتون اتم هیدروژن را به عنوان استاندارد خود برگزید و مقدار ۱ را به آن نسبت داد. در سال‌های بعد، شیمی‌دانان اکسیژن طبیعی را به عنوان استاندارد انتخاب کردند و وزن اتمی آن را دقیقاً ۱۶ اختیار کردند. استانداردی که امروزه به کار می‌رود، اتم ^{12}C است. واحد جرم اتمی (که نماد u در SI دارد) به صورت یک دوازدهم جرم اتم ^{12}C تعریف می‌شود. در نتیجه، جرم اتم ^{12}C در این مقیاس دقیقاً ۱۲u است.

جرم پروتون، نوترون، و الکترون بر مبنای مقیاس ^{12}C در جدول ۲-۱ آمده است؛ با وجود این، جرم یک اتم را نمی‌توان از این مقادیر محاسبه کرد، بجز ^{1}H (که هسته آن شامل یک پروتون است)، مجموع جرم ذرات تشکیل‌دهنده یک هسته همیشه بزرگتر از جرم واقعی آن هسته است.

اینشتین، هم‌ارزی ماده و انرژی را نشان داد. این تفاوت جرم بر حسب انرژی، بیانگر آن چیزی است که انرژی بستگی 2 هسته نامیده می‌شود. اگر امکان گسستن هسته وجود می‌داشت، انرژی بستگی، انرژی لازم برای انجام این کار می‌بود. فرایند معکوس، یعنی متراکم کردن نوکلئون‌ها در هسته، باعث آزاد شدن انرژی بستگی و در نتیجه، کاهش جرم خواهد شد. (انرژی بستگی، در بخش ۲۷-۸ مورد بحث قرار می‌گیرد).

برای تعیین جرم اتمی از طیف نگار جرمی استفاده می‌شود. اغلب عناصر، در طبیعت به صورت مخلوط ایزوتوپ‌ها یافت می‌شوند. در این موارد از طیف نگار جرمی برای تعیین مقدار نسبی ایزوتوپ‌های موجود در عنصر و، همچنین، جرم اتمی هر ایزوتوپ استفاده می‌شود. داده‌های به دست آمده برای کلر نشان می‌دهد که شامل ^{35}Cl اتم‌های ^{35}Cl (با جرم 34.969u) و ^{37}Cl اتم‌های ^{37}Cl (با جرم 36.966u) است. هر نمونهٔ کلو طبیعی مرکب از این دو ایزوتوپ با همین نسبت است.

وزن اتمی عنصر کلر، میانگین وزنی جرم اتمی ایزوتوپ‌های طبیعی است. با جمع وزن جرم ایزوتوپ‌ها و تقسیم آن بر ۲ نمی‌توان میانگین را به دست آورد. مقدار به دست آمده به این روش، در صورتی درست خواهد بود که تعداد اتم‌های هر دو ایزوتوپ برابر باشد. اما، میانگین وزنی را با ضرب کردن جرم اتمی هر ایزوتوپ در فراوانی جزئی آن و افزودن مقادیر به دست آمده، می‌توان محاسبه کرد. فراوانی جزئی عبارتست از هم‌ارز اعشاری این درصد‌های فراوانی:

$$\begin{aligned} & \text{(جرم) (فراوانی)} \\ & ^{35}\text{Cl} \quad (0.7577) \quad (34.969\text{u}) = 26.246\text{u} \\ & ^{37}\text{Cl} \quad (0.2423) \quad (36.966\text{u}) = 8.907\text{u} \\ & \hline & \quad \quad \quad 35.245\text{u} \end{aligned}$$

۱. چون ارقام به کار رفته توسط دالتون برای محاسبه درصد اجزای تشکیل‌دهندهٔ آب، بسیار نادقیق بودند، دالتون در واقع، جرم نسبی ۷ را برای اتم اکسیژن پیشنهاد کرد.

به گذشتن از این شکاف می‌شوند. به این ترتیب، انواع یون‌های موجود را به‌صورت جداگانه‌ای می‌توان از شکاف عبور داد. آشکارساز (دکتور) دستگاه طیف نگار جرمی، شدت هر یک از بارهای یونی را که به مقدار نسبی هر یک از ایزوتوپ‌های موجود بستگی دارد، اندازه‌گیری می‌کند.

مثال ۲-۵

نماد دو ایزوتوپ تهره $(\text{Ag}, Z = 47)$ را بنویسید که یکی از آنها ۶۰ نوترون و دیگری ۶۲ نوترون دارد.

حل

هر دو ایزوتوپ ۴۷ پروتون دارند، زیرا عدد اتمی ۴۷ است. عدد جرمی هر یک از ایزوتوپ‌ها را با جمع تعداد پروتون‌ها و تعداد نوترون‌ها می‌توان به دست آورد:

$$\begin{aligned} \text{تعداد نوترون‌ها} + \text{تعداد پروتون‌ها} &= A \\ &= 47 + 60 = 107 \\ &= 47 + 62 = 109 \end{aligned}$$

در نتیجه نماد ایزوتوپ‌ها، ^{107}Ag و ^{109}Ag است.

۲-۹ اوزان اتمی

اتم‌ها، ذرات بسیار کوچکی هستند که وزن یک‌ایک آنها غیرممکن است. یکی از مهم‌ترین جنبه‌های کار دالتون، تلاش او برای تعیین جرم نسبی اتم‌ها بود. دالتون، سیستم خود را بر اتم هیدروژن بنا نهاد و جرم سایر اتم‌ها را با جرم اتم هیدروژن مقایسه کرد. برای مثال به بیان شیوهٔ کار دالتون برای تعیین جرم اتمی اکسیژن می‌پردازیم.

آب: شامل $8/8$ جرمی اکسیژن و $11/2$ هیدروژن است. دالتون، به غلط فرض کرد که مولکول آب از یک اتم اکسیژن و یک اتم هیدروژن تشکیل شده است. به این ترتیب، جرم یک اتم اکسیژن و یک اتم هیدروژن به نسبت $8/8$ یا $11/2$ تقریباً ۸ به ۱ است، نزدیک می‌باشد. با گماردن اختیاری جرم ۱ به هیدروژن، جرم اکسیژن تقریباً ۸ می‌شود.^۱

فرمول پیشنهادی دالتون برای آب، درست نبود. در واقع، یک اتم اکسیژن با دو اتم هیدروژن ترکیب می‌شود. بنابراین، جرم یک اتم اکسیژن، تقریباً ۸ برابر جرم دو اتم هیدروژن است. اگر جرم یک اتم هیدروژن را ۱ اختیار کنیم، جرم دو اتم هیدروژن برابر با ۲ خواهد بود. به این ترتیب، در این مقیاس، جرم نسبی یک اتم اکسیژن حدود ۸ برابر ۲، یعنی ۱۶ است. اگرچه دالتون در گماردن جرم اتمی نسبی دچار خطا شد، اما، ارزش کار او در تشخیص اهمیت آن بود. جرم نسبی اتم‌ها، مبنای حل کمی مسائل شیمیایی است. این مقادیر را اوزان اتمی نامند. گرچه این اصطلاح از لحاظ ادبی درست نیست (زیرا به جرم اشاره دارد نه به وزن) اما به دلیل کاربرد طولانی، جای خود را در متون شیمی باز کرده است.

حل

مقدار پذیرفته شده برای کربن، 0.011 ± 0.00025 است.

$$\begin{aligned} {}^{24}\text{Mg} & (0.7899)(23.990) = 18.95 \text{ u} \\ {}^{25}\text{Mg} & (0.0101)(24.990) = 2.50 \text{ u} \\ {}^{26}\text{Mg} & (0.1101)(25.980) = 2.86 \text{ u} \\ \hline & 23.31 \text{ u} \end{aligned}$$

جرم هیچ کدام از اتم‌های کربن، 25.9830 نیست، اما تصور چنین اتمی راحت است. در اغلب محاسبات، بدون آنکه دچار خطا شویم، می‌توانیم فرض کنیم که نمونه‌ای از یک عنصر مرکب از فقط یک نوع اتم یا جرم میانگین، یعنی وزن اتمی است. این فرض معتبر است، زیرا در یک نمونه بسیار کوچک از ماده، تعداد بسیار زیادی اتم وجود دارد. برای مثال، تعداد اتم‌های موجود در یک قطره کوچک آب، بیشتر از جمعیت جهان است.

مثال ۲-۷

کربن طبیعی، مخلوطی از ${}^{12}\text{C}$ و ${}^{13}\text{C}$ است. جرم اتمی ${}^{12}\text{C}$ دقیقاً 12u تعریف می‌شود، و جرم اتمی ${}^{13}\text{C}$ نیز 13.00335 است. وزن اتمی کربن 12.011 است. درصد اتم ${}^{13}\text{C}$ در کربن طبیعی چقدر است؟

حل

معادله تعیین وزن اتمی کربن به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} \text{وزن اتمی C} &= (\text{جرم } {}^{12}\text{C}) (\text{فراوانی } {}^{12}\text{C}) + (\text{جرم } {}^{13}\text{C}) (\text{فراوانی } {}^{13}\text{C}) \\ \text{اگر فراوانی } {}^{12}\text{C} & \text{ را } x \text{ و فراوانی } {}^{13}\text{C} \text{ را } (1-x) \text{ در آن صورت، فراوانی } {}^{13}\text{C} \text{ برابر } (1-x) \text{ خواهد بود. در نتیجه،} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 12.011 &= 12x + 13.00335(1-x) \\ 12.011 &= 12x + 13.00335 - 13.00335x \\ -0.99235x &= -0.99235 \\ x &= 0.999 \end{aligned}$$

اتم‌های ${}^{13}\text{C}$ حدود 0.001 تعداد اتم‌های کربن را تشکیل می‌دهند. مقدار بسیار کمی از ${}^{13}\text{C}$ نیز در طبیعت وجود دارد، ولی مقدار آن به حدی ناچیز است که در محاسبه وزن اتمی کربن می‌توان از آن صرف‌نظر کرد.

مثال ۲-۶

وزن اتمی منیزیم را تا چهار رقم با معنی به دست آورید؟ این عنصر شامل 78.99% اتم‌های ${}^{24}\text{Mg}$ (جرم، 23.990)، 0.0099% اتم‌های ${}^{25}\text{Mg}$ (جرم، 24.990) و 11.99% اتم‌های ${}^{26}\text{Mg}$ (جرم 25.990) است.

چکیده مطالب

نظریه اتمی جدید، ریشه در کارهای جان دالتون دارد که نظریه خود را بر قانون بقای جرم، و قانون نسبت‌های معین استوار کرد. دالتون، قانون سوم ترکیب شیمیایی، یعنی قانون نسبت‌های چندانگانه را نیز پیشنهاد کرد. یک اتم که کوچک‌ترین ذره یک عنصر برای ترکیب با اتم‌های سایر عناصر و تشکیل ترکیبات شیمیایی است، از ذرات ریزتری به نام ذرات بنیادی تشکیل شده است. ذرات بنیادی، یعنی الکترون، پروتون، و نوترون، از چند آزمایش کلاسیک شناسایی شدند و موقعیت آنها در اتم مشخص گردید. الکترون، بار منفی، e^- دارد، پروتون دارای بار مثبت برابر با بار الکترون اما با علامت مخالف e^+ است. نوترون، بار ندارد. جرم الکترون بسیار کوچکتر از جرم پروتون یا نوترون است. پروتون‌ها و نوترون‌ها در هسته قرار دارند که مرکز اتم به شمار می‌رود. اندازه هسته، در مقایسه با اندازه کلی اتم بسیار کوچک است، اما بخش اعظم جرم اتم را تشکیل می‌دهد (به دلیل پروتون‌هایش) بار مثبت دارد. الکترون‌ها

که بخش اعظم حجم اتم را اشغال کرده‌اند، در پیرامون هسته قرار دارند. شمار الکترون‌ها و پروتون‌های هسته یک اتم خنثی برابر است، در نتیجه کلی بار منفی برابر با کلی بار مثبت است. تعداد الکترون‌های پوزنه‌های یک اتمی (اتم‌های باردار) بیشتر از تعداد پروتون‌ها (پروندهای منفی)، یا کمتر از تعداد پروتون‌ها (پوزنه‌های مثبت) است. تعداد پروتون‌های موجود در هسته یک اتم با عدد اتمی مشخص می‌شود. تمام اتم‌های یک عنصر، عدد اتمی یکسان دارند. موقعیت عناصر در جدول تناوبی، با عدد اتمی شان مشخص می‌شود. عناصری که در یک سطر افقی جدول قرار دارند، جمعاً یک تناوب یا یک پریود نامیده می‌شوند. عناصر مربوط به یک ستون عمودی جدول دارای خواص شیمیایی مشابه‌اند و یک گروه تشکیل می‌دهند. عناصر شیمیایی، به صورت فلز، نافلز، یا شبه فلز نیز در جدول تناوبی طبقه‌بندی می‌شوند. عدد جرمی یک اتم برابر با تعداد کل پروتون‌ها و نوترون‌های موجود در هسته آن

اتم‌های یک عنصر که دارای جرم‌های متفاوت باشند، یعنی تعداد پروتون‌ها نشان متفاوت باشد، ایزوتوپ نامیده می‌شوند. جرم اتم که در مقیاس مبتنی بر جرم

اتم ^{12}C که دقیقاً ۱۲u اختیار شده است، بیان می‌شود. وزن اتمی یک عنصر شامل جرم تمام ایزوتوپ‌های آن عنصر با توجه به فراوانی طبیعی آنهاست.

مفاهیم کلیدی

Actinoids, actinides اکتینیدها، اکتینوئیدها (بخش ۲ - ۷). عناصر با عدد اتمی ۹۰ (توریم، Th) تا ۱۰۳ (لورنسیم، Lr) که بعد از عنصر اکتینیم (Ac، $Z = 89$) می‌آیند و معمولاً در پایین جدول تناوبی قرار می‌گیرند.
Alkali metals فلزات قلیایی (بخش ۲ - ۷). گروهی از فلزهای نرم و بسیار واکنش‌پذیر شامل لیتیم (Li)، سدیم (Na)، پتاسیم (K)، روبیدیم (Rb)، سزیم (Cs)، و فرانسیم (Fr).

α Alpha particle ذره آلفا، α (بخش ۲ - ۵). ذراتی که مرکب از دو پروتون و دو نوترون است و به‌وسیله برخی از هسته‌های رادیواکتیو پروتوزا منتشر می‌شود.

Atom اتم (بخش ۲ - ۱). کوچک‌ترین ذره یک عنصر که با اتم‌های سایر عناصر ترکیب می‌شود و اجسام مختلف به وجود می‌آورد.

Atomic mass unit, u واحد جرم اتمی، u (بخش ۲ - ۶). یک واحد جرم که برابر با یک دوازدهم جرم یک اتم ^{12}C است.

Atomic number, Z عدد اتمی (ز) (بخش ۲ - ۶). تعداد پروتون‌های موجود در هسته یک اتم که یک عنصر، عدد اتمی یک اتم بدون بار، یا تعداد الکترون‌ها نیز برابر است.

Atomic weight وزن اتمی (بخش ۲ - ۹). جرم میانگین اتم‌های یک عنصر نسبت به جرم یک اتم ^{12}C که برابر ۱۲u اختیار شده است و وسیله هسته‌های رادیواکتیو معین.
 β , Beta particle, β ذره بتا، β (بخش ۲ - ۵). الکترون‌های رادیواکتیو معین.

Binding energy انرژی بستگی (بخش ۲ - ۹). انرژی لازم برای یک فرایند فرضی که در آن هسته به نوکلئون‌ها تجزیه شود؛ این انرژی برابر با تفاوت بین مجموع جرم نوکلئون‌های یک هسته و جرم واقعی هسته است.

Cathode rays اشعه کاتدی (بخش ۲ - ۲). جریان الکترونی ساطع شده از کاتد (کاتود منفی) در اثر عبور الکتروسیسته از یک لوله حاوی گاز در فشار بسیار پایین.

Electron الکترون (بخش ۲ - ۲). یک ذره بنیادی با جرم تقریبی 9.109×10^{-31} kg که حامل یک بار منفی است و در خارج از هسته یک اتم قرار دارد.

Gamma radiation, γ تابش گاما، γ (بخش ۲ - ۵). یک‌دمر بسیار پرانرژی از تابش که مشابه اشعه لامست واز هسته‌های رادیواکتیو معینی ساطع می‌شود.
Group, family گروه، خانواده (بخش ۲ - ۷). مجموعه‌ای از عناصر که در یک ستون عمودی در جدول تناوبی قرار دارند.

Halogens هالوژن‌ها (بخش ۲ - ۷). گروهی از نافلزهای بسیار واکنش‌پذیر که شامل فلوئور (F)، کلر (Cl)، برم (Br)، ید (I)، و استاتین (At) است.
Ion یون (بخش ۲ - ۲). ذراتی مرکب از یک اتم یا یک گروه از اتم‌ها که دارای بار الکتریکی باشد. یک یون، مثبت است دارای بار مثبت (به علت از دست‌دادن یک یا چند الکترون) یا بار منفی (به علت گرفتن یک یا چند الکترون) باشد.

Isotopes ایزوتوپ‌ها (بخش ۲ - ۸). اتم‌های یک عنصر که دارای عدد اتمی یکسان اما عدد جرمی متفاوت باشند؛ ایزوتوپ‌ها در لحاظ تعداد نوترون‌های موجود در هسته با هم تفاوت دارند.

Lanthanoids, lanthanides لانتانیدها، لانتانوئیدها (بخش ۲ - ۷). عناصری با عدد اتمی ۵۸ (سزم، Ce) تا ۷۱ (لورنسیم، Lr) که در جدول تناوبی، پس از لانتانم (La، $Z = 57$) قرار دارند و معمولاً در پایین جدول آمده‌اند.

Law of conservation of mass قانون بقای جرم (بخش ۲ - ۱). طی

یک واکنش شیمیایی، تغییر قابل مشاهده‌ای در جرم صورت نمی‌گیرد.
Law of definite proportions قانون نسبت‌های معین (بخش ۲ - ۱). یک جسم خالص، همیشه شامل عناصر معین با نسبت جرمی معین است.

Law of multiple proportions قانون نسبت‌های چندگانه (بخش ۲ - ۱). هنگامی که دو عنصر A و B بیش از یک ترکیب تولید کنند، بین مقادیر از عنصر A که با مقدار ثابت از عنصر B ترکیب می‌شود نسبت ساده و صحیحی برقرار است.

Mass number, A عدد جرمی، A (بخش ۲ - ۶). تعداد پروتون‌ها به اضافه تعداد نوترون‌های موجود در هسته یک اتم.

Mass spectrometer طیف‌نگار جرمی (بخش ۲ - ۹). دستگاهی که برای تعیین نوع ایزوتوپ‌های یک عنصر، تعیین جرم دقیق این ایزوتوپ‌ها و مقدار نسبی هر یک از آنها به کار می‌رود.

Metal فلز (بخش ۲ - ۷). عنصری که دارای جلا باشد، گرما و الکتریسیته را به خوبی هدایت کند، و در اثر کوبیده‌شدن شکنند. فلزات، در سمت چپ خط قطری په‌لای در جدول تناوبی قرار دارند.

Metalloid, semimetal شبه فلز، نیمه فلز (بخش ۲ - ۷). عنصری که فلز یا نافلز بودن آن روشن نیست اما خواص هر دو را داراست؛ این عناصر در نزدیکی خط قطری په‌لای در جدول تناوبی قرار دارند.

Neutron نوترون (بخش ۲ - ۲). یک ذره بنیادی با جرم تقریبی 1.675×10^{-27} kg و بدون بار که در هسته اتم وجود دارد.

Noble gases گازهای نجیب (بخش ۲ - ۷). گروهی از گازهای بی‌رنگ که عناصر نافلزی به شمار می‌روند و واکنش‌پذیری چندانی ندارند. این گازها شامل هلیم (He)، نئون (Ne)، آرگون (Ar)، کریپتون (Kr)، گزنون (Xe)، و رادون (Rn) هستند.

Nonmetal نافلز (بخش ۲ - ۷). عنصری که جلاقی فلزی ندارد؛ رسانایی خوبی برای گرما و الکتریسیته نیست، و در حالت جامد شکننده است. نافلزات، در سمت راست خط قطری په‌لای در جدول تناوبی قرار دارند.

Nucleon نوکلئون (بخش ۲ - ۶). پروتون یا نوترون که هر دو در هسته اتم یافت می‌شوند.

Nucleus هسته (بخش ۲ - ۵). مرکز اتم که کوچک، فشرده (چگال)، و دارای بار مثبت است. هسته اتم مرکب از پروتون و نوترون است.

Period تناوب (بخش ۲ - ۷). مجموعه‌ای از عناصر که در یک سطر افقی جدول تناوبی قرار دارند.

Periodic law قانون تناوبی (بخش ۲ - ۷). خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر، تابع تناوبی آنهاست.

Positive rays اشعه مثبت (بخش ۲ - ۳). اشعه ذرات مثبت؛ در اثر کنده شدن الکترون از اتم‌ها در لوله اشعه کاتد، یون تشکیل می‌شود.

Proton پروتون (بخش ۲ - ۳). یک ذره بنیادی با جرم تقریبی 1.673×10^{-27} kg که حامل یک واحد بار مثبت است و در هسته اتم قرار دارد.

Radioactivity رادیواکتیویته (پروتزایی) (بخش ۲ - ۵). نشر خود به خودی اشعه رادیواکتیو (پروتزای) به وسیله هسته‌های اتمی ناپایدار که طی این فرایند به هسته‌های متفاوت تبدیل می‌شوند؛ عناصر رادیواکتیو طبیعی اشعه آلفا، بتا، و گاما منتشر می‌کنند.

Unit electrical charge, e واحد بار الکتریکی، e (بخش ۲ - ۲). 1.602×10^{-19} C. مقدار بار پروتون و الکترون؛ پروتون دارای یک واحد بار مثبت و الکترون دارای یک واحد بار منفی است.

مسائل*

نمادهای اتمی

- ۲- ۱۵ (الف) ترکیب اجزای اتم $^{70}_{34}\text{Se}$ را تعیین کنید. (ب) نشانه اتمی که دارای ۸۰ پروتون و ۱۲۲ نوترون است را به دست آورید.
 ۲- ۱۶ (الف) ترکیب اجزای اتم $^{147}_{54}\text{Xe}$ را تعیین کنید. (ب) نشانه اتمی که دارای ۶۹ پروتون و ۱۱۸ نوترون است را به دست آورید.
 ۲- ۱۷ جدول زیر را کامل کنید:

نماد	Z	A	پروتون	نوترون	الکترون
Cs	۵۵	۱۳۳	—	—	—
Bi	۸۳	۲۰۹	—	—	—
—	۵۶	۱۳۸	—	—	۵۶
Sn	—	—	۷۰	—	۵۰
Kr	۳۶	۸۴	—	۴۸	—
Se ²⁺	—	—	—	۲۲	—
—	۸	—	۸	—	۱۰

۲- ۱۸ جدول زیر را کامل کنید:

نماد	Z	A	پروتون	نوترون	الکترون
Cn	۱۱۲	۲۸۶	—	—	—
Gc	—	—	—	—	۷۴
—	۲۴	—	—	—	۲۴
Te	—	—	۷۸	—	۵۲
Li	—	—	—	۳	۳
Zn ²⁺	—	—	—	—	۲۸
—	۷	—	—	—	۱۰

- ۲- ۱۹ (الف) یون Ag^+ دارای چند پروتون و الکترون است؟ (ب) یون Se^{2-} چطور؟
 ۲- ۲۰ (الف) یون Ga^{3+} دارای چند پروتون و الکترون است؟ (ب) یون I^- چطور؟

جدول تناوبی

- ۲- ۲۱ اصطلاح تناوب و گروه را با هم مقایسه کنید.
 ۲- ۲۲ چند عنصر در (الف) تناوب سوم، (ب) تناوب چهارم وجود دارد؟
 ۲- ۲۳ در یک از عناصر زیر را به صورت فلز و نافلز دسته‌بندی کنید: (الف) K; (ب) Kr; (ج) P; (د) Pt.
 ۲- ۲۴ در یک از عناصر زیر را به صورت فلز و نافلز دسته‌بندی کنید: (الف) Bi; (ب) Ba; (ج) Br; (د) Br.

ایزوتوپ، وزن اتمی

- ۲- ۲۵ نقره در طبیعت در صورت مخلوطی از دو ایزوتوپ وجود دارد: $^{107}_{47}\text{Ag}$ با جرم اتمی ۱۰۶٫۹۰۶ و $^{109}_{47}\text{Ag}$ با جرم اتمی ۱۰۸٫۹۰۵. وزن اتمی نقره ۱۰۷٫۶۲۸ است. درصد فراوانی هر یک از این دو ایزوتوپ چقدر است؟
 ۲- ۲۶ ریتیم در طبیعت به صورت مخلوطی از دو ایزوتوپ وجود دارد: $^{186}_{46}\text{Re}$ با جرم اتمی ۱۸۲٫۹۵۲ و $^{187}_{46}\text{Re}$ با جرم اتمی ۱۸۶٫۹۵۶. وزن اتمی ریتیم ۱۸۶٫۲۰۷ است. درصد فراوانی هر یک از این دو ایزوتوپ چقدر است؟
 ۲- ۲۷ وانادیوم در طبیعت به صورت مخلوطی از دو ایزوتوپ وجود دارد: $^{51}_{23}\text{V}$ با جرم اتمی ۴۹٫۹۴۷ و $^{50}_{23}\text{V}$ با جرم اتمی ۵۰٫۹۴۲. وزن اتمی

* مسائل مشکل‌تر یا ستاره مشخص شده‌اند. پاسخ مسائلی که شماره آنها فرد است در پیوست آخر کتاب آمده است.

نظریه دالتون، قوانین ترکیب شیمیایی

- ۱- ۲ قانون بقای جرم و قانون نسبت‌های معین را بیان کنید. تفاوت آنها در چیست؟ نظریه دالتون چه توضیحی برای این قوانین دارد؟
 ۲- ۲ قانون نسبت‌های معین و قانون نسبت‌های چندگانه را با هم مقایسه کنید. در توضیح خود در ترکیبات NO و NO_۲ استفاده کنید.
 ۲- ۳ در ترکیب I، ۵۰ گرم O_۲ با ۵۰ گرم اکسیژن ترکیب شده است. در ترکیب II، ۵۰ گرم O_۲ با ۷۵ گرم اکسیژن ترکیب شده است. نشان دهید با استفاده از این داده‌ها چگونه می‌توان قانون نسبت‌های چندگانه را شرح داد؟
 نظریه دالتون چگونه این اهمیت‌های تجربی را توضیح می‌دهد؟
 ۲- ۴ در متان، ۱۵ گرم پروژن با ۲۵ گرم کربن ترکیب شده است؛ در اتیلن، ۳۰ گرم هیدروژن با ۱۸۰ گرم کربن ترکیب شده است. نشان دهید با استفاده از این داده‌ها چگونه می‌توان قانون نسبت‌های چندگانه را شرح داد؟
 ۲- ۵ در عقیده دالتون تمام اتم‌های یک عنصر معین از هر نظر شبیه یکدیگرند. چرا این بخش از نظریه دالتون باید تعدیل شود؟ این بخش باید چگونه تغییر کند؟
 ۲- ۶ اتم کلر دارای دو ایزوتوپ طبیعی است: $^{35}_{17}\text{Cl}$ و $^{37}_{17}\text{Cl}$ هیدروژن با کلر ترکیب می‌شود و هیدروژن کلرید، HCl تشکیل می‌دهد. آیا مقدار معینی هیدروژن با جرم‌های متفاوتی از این دو ایزوتوپ کلر ترکیب می‌شود؟ در آن صورت می‌توانید اعتبار قانون نسبت‌های معین را توضیح دهید.

ذرات پدیداری

- ۲- ۷ کدامیک از یون‌های مثبت زیر بیشتر در میدان الکتریکی منحرف می‌شوند؟ چرا؟ (الف) H^+ یا Ne^+ ، (ب) Ne^{2+} یا Ne^+
 ۲- ۸ ج. ح. نامسون نسبت بار به جرم (q/m) را برای الکترون تعیین کرد. چرا روش مورد استفاده او نمی‌توانست هر یک از این مقادیر را جداگانه به‌دست دهد؟
 ۲- ۹ در مطالعه پروتوهای مثبت، معلوم شده که نسبت q/m پروتون نسبت به هر یون مثبت دیگری بزرگ‌تر است. مقدار q/m برای هر یک از یون‌های مثبت زیر محاسبه کنید: (الف) H^+ با جرم 1.67×10^{-24} ؛ (ب) He^{2+} با جرم 6.64×10^{-24} ؛ (ج) Ne^{2+} با جرم 3.32×10^{-23} .
 ۲- ۱۰ در آزمایش قطره روغن میلکان، مقادیر زیر برای بارهای روی سه قطره روغن به دست آمده است: 1.6×10^{-18} C، 3.2×10^{-18} C، 4.8×10^{-18} C. (الف) چرا این مقادیر با هم متفاوت‌اند؟ (ب) چگونه می‌توان واحد بار e، را از این سه مقدار به دست آورد؟

هسته اتم

- ۲- ۱۱ سه نوع پروتو نشر شده از مواد رادیواکتیو را که در طبیعت صورت می‌گیرد توضیح دهید.
 ۲- ۱۲ رادرفورد در آزمایش‌های مربوط به پراش ذره آلفا از چندین ورقه نازک فلزی استفاده کرد. تعداد انحراف‌های بزرگ زاویه مشاهده شده برای ورقه مس را با تعداد مشاهده شده برای ورقه طلا با همان ضخامت مقایسه کنید.
 ۲- ۱۳ شعاع تقریبی یک هسته، 1.2×10^{-13} متر (۱۳ fm) است. $r = A^{1/3}$ به‌دست می‌آید که در آن A عدد جرمی هسته است. شعاع هسته $^{147}_{54}\text{Xe}$ چقدر است؟ شعاع اتمی $^{147}_{54}\text{Xe}$ تقریباً 1.43×10^{-10} متر است. اگر قطر این اتم 1.0×10^{-10} متر (۱ pm) باشد، قطر هسته آن بر حسب سانتی‌متر چقدر است؟
 ۲- ۱۴ با استفاده از داده‌های مسئله ۲- ۱۳ درصد حجم کل اشغال‌شده به وسیله هسته اتم آلومینیم را محاسبه کنید. حجم یک کره، $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ است. در آن شعاع کره است.

و نادیم ۵۰٫۹۴۱۵ است. درصد فراوانی هر یک از این دو ایزوتوپ چقدر است؟
 ۲ - ۲۸ لیتیم در طبیعت به صورت مخلوطی از دو ایزوتوپ وجود دارد:
 ${}^6\text{Li}$ با جرم اتمی ۶٫۰۱۵۵ و ${}^7\text{Li}$ با جرم اتمی ۷٫۰۱۶۰. وزن اتمی لیتیم
 ۶٫۹۴۱ است.

درصد فراوانی هر یک از این دو ایزوتوپ چقدر است؟

۲ - ۲۹ عنصری شامل ۶۰٫۱٪ از ایزوتوپی با جرم اتمی ۶۸٫۹۲۶۵ و
 ۳۹٫۹٪ از ایزوتوپی به جرم اتمی ۷۰٫۹۲۵۱ است. وزن اتمی این عنصر چقدر است؟
 ۲ - ۳۰ عنصری شامل ۵۱٫۹٪ از ایزوتوپی با جرم اتمی ۱۹٫۹۹۲۵ ،
 ۰٫۲۷٪ از ایزوتوپی با جرم اتمی ۲۰٫۹۹۲۵ و ۰٫۲۲٪ از ایزوتوپی با جرم اتمی
 ۲۱٫۹۹۰۵ است. وزن اتمی این عنصر چقدر است؟

مسائل طبقه بندی شده

۲ - ۳۱ در مطالعات مربوط به پرتوهای مثبت، معلوم شده که مقدار qm
 پروتون (${}^1\text{H}^+$) نسبت به هر یون مثبت دیگری بیشتر است. (الف) مقدار qm
 پروتون چقدر است؟ (ب) بار اتم هلیوم (جرم تقریبی، ${}^4\text{He}^{2+}$ $4 \times 1.66 \times 10^{-27}$ گ) باید
 چقدر باشد تا یونی تولید شود که مقدار qm آن مساوی یا بزرگ تر از مقدار qm

پروتون باشد؟ (ج) چرا به دست آوردن این بار الکتریکی غیرممکن است؟
 ۲ - ۳۲ مس دارای دو ایزوتوپ است: ${}^{63}\text{Cu}$ با جرم اتمی ۶۲٫۹۳۰۰ و
 ${}^{65}\text{Cu}$ با جرم اتمی ۶۴٫۹۲۷۸. وزن اتمی مس ۶۳٫۵۴۶ است. درصد فراوانی
 هر یک از این دو ایزوتوپ چقدر است؟

۲ - ۳۳ با استفاده از جدول تناوبی تعیین کنید (الف) Cu در کدام تناوب
 جدول است، (ب) Cu فلز است یا نافلز، (ج) انتظار دارید کدام دو عنصر از نظر
 شیمیایی مشابه Cu باشند؟

۲ - ۳۴ (الف) ترکیب اجزای اتم ${}^{63}\text{Cu}$ و ${}^{65}\text{Cu}$ را تعیین کنید.
 (ب) مس دو یون تولید می کند: Cu^+ و Cu^{2+} . هر یک از این یون ها چند
 الکترون دارند؟

۲ - ۳۵ ایزوتوپ های نئون نخستین ایزوتوپ های شناخته شده هستند.
 مقادیر qm زیر به دست آمده اند: 1.0^{23}C/g ، $2.28 \times 10^{23}\text{C/g}$ ، $4.59 \times 10^{23}\text{C/g}$ ،
 1.0^{23}C/g ، $4.6 \times 10^{23}\text{C/g}$ ، $8.76 \times 10^{23}\text{C/g}$ ، 1.0^{23}C/g ، $9.64 \times 10^{23}\text{C/g}$. واحدها: C ،
 10^{-19}C ، $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ و $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ برای 1u و 1e است. برای هر یک از مقادیر
 qm ، جرم مربوط به هر واحد بار، e ، را بر حسب واحد جرم اتمی (u) محاسبه
 کنید. عدد جرمی و بار مربوط به مقادیر qm چقدر است؟

تاریخچه شیمی
 همیشه غنای بیشتر است
 ثابت و همیشه با هم ترکیب می شوند

ترکیب و غیر اتمی ترکیب یا غیر متجانس مشخص را کند و در کنار هم



استوکیومتری، بخش I: فرمول‌های شیمیایی

مصلح شده‌اند. در فرایندهای فیزیکی و شیمیایی، مولکول‌ها به صورت واحدهای مستقل عمل می‌کنند. برخی عناصر و بسیاری از ترکیبات به صورت مولکول‌اند. در شکل ۳-۱، نمونه‌هایی از مولکول‌ها نشان داده شده است.

ترکیب اتمی یک جسم با فرمول شیمیایی مشخص می‌شود. در یک فرمول، برای نمایش نوع عناصر موجود در جسم از نمادهای شیمیایی، و برای نشان دادن تعداد نسبی اتم‌های هر عنصر، از زیرنویشت (اندیس)‌ها استفاده می‌شود. اگر یک نماد فاقد زیرنویشت باشد، عدد ۱ استنباط خواهد شد. فرمول یک جسم مولکولی بیانگر ترکیب اجزای یک مولکول است و گاهی فرمول مولکولی نامیده می‌شود. برای مثال، فرمول H_2O ، بیانگر وجود دو اتم هیدروژن و یک اتم اکسیژن در آب است.

در عناصر مولکولی، تمام اتم‌ها یکسان‌اند. شعاری از اتم‌ها در طبیعت به صورت مولکول‌های دو اتمی وجود دارند که از اتصال دو اتم به وجود می‌آیند. عناصری که به صورت مولکول‌های دو اتمی وجود دارند، در جدول ۳-۱ نمایش داده شده‌اند. باید یادآور شد که علت وجود این عناصر به این صورت آن است که خواص فیزیکی و شیمیایی آنها با زتاب ساختار مولکولی شان است.

برخی از عناصر، مولکول‌هایی با دو یا چند اتم تشکیل می‌دهند. برای مثال، مولکول‌های گوگرد شامل ۸ اتم هستند و فرمول مولکولی آنها S_8 است. فرمول مولکولی یک مولکول فسفر، P_4 می‌باشد. مولکول‌های هر ترکیب، شامل دو یا چند عنصر است. برخی از این مولکول‌ها دو اتمی‌اند؛ CO ، HCl ، NO مثال‌هایی از این دسته‌اند. مولکول‌های سایر ترکیبات، پیچیده‌ترند. فرمول مولکولی یک ترکیب، فقط بیانگر تعداد و نوع اتم‌های موجود در یک مولکول از آن ترکیب است و چیزی در مورد چگونگی اتصال اتم‌ها به یکدیگر به ما نمی‌گوید. برای مثال، فرمول NH_3 فقط نشان می‌دهد که مولکول آمونیاک مرکب از سه اتم هیدروژن و یک اتم نیتروژن است. فرمول ساختاری مولکول آمونیاک، نشان‌دهنده شیوه اتصال این اتم‌هاست:



آلفرد نورت وایتهد^۱، فیلسوف و ریاضیدان، نوشت، «تمام علوم، در سیر تکاملی خود، به صورت ریاضی درمی‌آیند». شیمی جدید، زمانی شروع شد که لازمه و شمیمدانان عصر او به اهمیت اندازه‌گیری دقیق پی بردند و پرسش‌هایی مطرح کردند که به صورت کسفی قابل پاسخگویی بودند. استوکیومتری^۲ (از واژه یونانی استوخیون^۳ به معنی «عصر» و مترون^۴ به معنی «اندازه‌گیری») ، شاخه‌ای از شیمی است که به رابطه‌های کسفی بین عناصر در تشکیل ترکیبات و، همچنین، روابط بین عناصر و ترکیبات درگیر در واکنش‌های شیمیایی سر و کار دارد. نظریه اتمی ماده، مبنای این مطالعه را تشکیل می‌دهد.

۳-۱ مولکول‌ها و یون‌ها

گازهای نجیب (هلیوم، نئون، آرگون، کریپتون، گزتون، و رادون)، تنها عناصری هستند که به صورت اتمی وجود دارند. سایر عناصر و همچنین، ترکیبات شیمیایی به صورت ترکیب‌های گوناگونی از اتم‌ها هستند. مولکول‌ها و یون‌ها، دو نوع ذره شیمیایی مهم‌اند که از اتم‌ها تشکیل شده‌اند. در فصل‌های بعدی، توضیحات بیشتری درباره این ذرات شیمیایی داده خواهد شد (فصل ۷، خواص اتم‌ها و پیوند یونی؛ فصل ۸، پیوند کووالانسی؛ و فصل ۹، وضعیت هندسی مولکول).

مولکول‌ها

مولکول، ذره‌ای متشکل از دو یا چند اتم است که محکم به یکدیگر



1. Alfred North Whitehead
2. Stoichiometry
3. Stoicheion
4. Metron

جدول ۳-۱ عناصری که در طبیعت به صورت مولکول‌های دو اتمی وجود دارند.

عنصر	فرمول
هیدروژن	H _۲
نیتروژن	N _۲
اکسیژن	O _۲
فلور	F _۲
کلر	Cl _۲
برم	Br _۲
ید	I _۲

در یک فرمول ساختاری، نماد دیگری برای نمایش هر اتم به کار می‌رود و از خط‌های تیره کوتاه نیز برای نشان دادن چگونگی اتصال اتم‌ها به یکدیگر استفاده می‌شود. توجه کنید که حتی یک فرمول ساختاری نیز، کاستی‌هایی دارد. آرایش فضایی اتم‌های یک مولکول نمایش داده نشده است. برای مثال، مولکول آمونیاک، آرایش هرمی دارد که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.

یون‌ها

یون، ذره‌ای متشکل از یک اتم یا گروهی از اتم‌هاست که بار الکتریکی دارد. دو نوع یون وجود دارد:

۱- کاتیون، دارای بار مثبت (زیادیک یا چند الکترون از دست داده است).

۲- آنیون، دارای بار منفی (زیادیک یا چند الکترون گرفته است).

یون‌های یک‌اتمی (یون‌های تشکیل شده از یک اتم) در بخش ۲-۶ مورد بحث قرار گرفتند و مثال‌های ۲-۳ و ۲-۴ را نیز به یون‌های

Al³⁺، Si²⁻، Fe²⁺ و F⁻ اختصاص دادیم. به طور کلی، کاتیون‌های

یک‌اتمی از اتم‌های فلزات، و آنیون‌های یک‌اتمی از اتم‌های نافلزات به وجود می‌آیند. یون‌های پلی‌اتمی (پس اتمی)، ذرات بارداری یا بیش

از یک اتم هستند. برای نمونه می‌توان یون آمونیوم، NH_۴⁺، یون سولفات، SO_۴^{۲-}، و یون هیدروکسید، OH⁻ را نام برد. در فصل ۷، به طور مفصل دربارهٔ یون‌ها گفتگو خواهیم کرد.

ترکیبات یونی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها تشکیل شده‌اند که با الگوی هندسی مشخصی به صورت بلور در آمده‌اند. برای مثال، سدیم کلرید، از یون‌های سدیم، Na⁺، و یون‌های کلرید، Cl⁻ تشکیل شده است که با یکدیگر بلور سدیم کلرید (شکل ۳-۲) را تشکیل داده‌اند. یک بلور سدیم کلرید، شامل تعداد زیادی از این یون‌هاست که به وسیله نیروی جاذبهٔ مثبت - منفی به یکدیگر چسبیده‌اند.

در بلور سدیم کلرید، به ازای هر یون Na⁺، یک یون Cl⁻ وجود دارد و فرمول این ترکیب NaCl است. این فرمول بیانگر یک مولکول نیست و دربارهٔ شیوهٔ زوج شدن یون‌ها نیز اطلاعاتی به دست نمی‌دهد، زیرا در ساختار بلوری این ترکیب نمی‌توان هیچ یونی را منحصرأ به یون دیگر متعلق دانست. بلکه این فرمول فقط ساده‌ترین نسبت یون‌های لازم برای تولید این بلور است.

به این ترتیب، فرمول ترکیبات یونی را از فرمول یون‌های تشکیل‌دهندهٔ آنها می‌توان به دست آورد. برای مثال، فرمول باریم کلرید از فرمول یون باریم، Ba²⁺، و فرمول یون کلرید، Cl⁻، به دست می‌آید. چون بلور از نظر بار الکتریکی خنثی است، بار کل تمام یون‌های مثبت باید برابر با بار کل تمام یون‌های منفی باشد. در نتیجه، باید دو یون کلرید به ازای هر یون باریم باشد. به این ترتیب، Ba²⁺ و ۲Cl⁻ تشکیل می‌دهند.

در فرمول یک ترکیب یونی، ابتدا فرمول کاتیون نوشته می‌شود. آرایش یون‌ها در بلور BaCl_۲، با آرایش یون‌ها در بلور NaCl تفاوت دارد. در بلورهای BaCl_۲ باید نسبت کاتیون به آنیون ۱ به ۲ باشد. نسبت کاتیون به آنیون در بلور NaCl ۱ به ۱ است.

مثال ۳-۱

فرمول ترکیباتی که یون O²⁻ همراه با (الف) یون Na⁺، (ب) یون Ca²⁺، و (ج) یون Fe³⁺ دارند را بنویسید.

حل

(الف) بار کل کاتیون‌ها باید برابر با بار کل آنیون‌ها باشد. در نتیجه، به ازای هر یک یون O²⁻ (بار کل، -۲)، باید دو یون Na⁺ (بار کل، +۲) باشد. فرمول Na_۲O است.

(ب) چون بار کاتیون ۲+ و بار آنیون ۲- است، با نسبت ۱ به ۱ کاتیون به آنیون می‌توان به یک مجموعه خنثی رسید. فرمول CaO است.

(ج) بار کاتیون، ۳+ و بار آنیون ۲- است. ساده‌ترین حاصل ضرب ۳ و ۲ برابر با ۶ است. دو یون Fe³⁺ (بار کل، +۶) و سه یون O²⁻ (بار کل، -۶) را باید در نظر گرفت. فرمول Fe_۲O_۳ است.

Ca²⁺Cl⁻

شکل ۳-۲ ساختار بلوری سدیم کلرید

سایر فرم‌ها

برخی از عناصر و ترکیب‌ها به فرم‌هایی وجود دارند که نه مولکولی هستند و نه یونی. در الماس، تعداد زیادی از اتم‌های کربن به وسیله شبکه‌ای از پیوندهای مشابه با آنچه که در مولکول‌ها وجود دارد، به یکدیگر متصل شده‌اند. در واقع، کُلّ بلور الماس را می‌توان یک مولکول بسیار بزرگ به حساب آورد. ترکیبات دیگری نیز (برای مثال، سیلیسیم دی‌اکسید، SiO_2) نیز فرم‌های مشابهی دارند. ساختار فلزها به گونه‌ای است که در آن تعداد زیادی از اتم‌های فلز با چیزی موسوم به پیوند فلزی به یکدیگر متصل شده‌اند. این فرم‌ها را در فصل‌های بعدی مورد بحث قرار خواهیم داد. فرمول‌های به کار رفته برای نمایش این ترکیب‌ها شامل زیروث‌های ساده‌ای است که بیانگر نسبت صحیح اتم‌های موجود در جسم است.

۲-۳ فرمول تجری

فرمول مولکولی هیدروژن پروکسید (آب اکسیژنه)، H_2O_2 ، بیانگر وجود دو اتم هیدروژن و دو اتم اکسیژن در یک مولکول از این ماده است. توجه داشته باشید که نسبت اتم‌های هیدروژن به اکسیژن (۲ به ۱) ساده‌ترین نسبت اعداد صحیح (که ۱ به ۱ است) نیست. فرمولی که با استفاده از ساده‌ترین اعداد صحیح نوشته شود فرمول تجری یا فرمول ساده نام دارد. فرمول مولکولی هیدروژن پروکسید، H_2O_2 است؛ فرمول تجری آن HO .

فرمول مولکولی، ترکیب اتمی واقعی مولکول را به دست می‌دهد. فرمول تجری فقط ساده‌ترین نسبت صحیح اتم‌ها در ترکیب را بیان می‌کند. برای به دست آوردن فرمول مولکولی یک ترکیب مولکولی به اطلاعات بیشتری نیاز داریم.

برای بعضی ترکیبات مولکولی، فرمول مولکولی و فرمول تجری یکسانند، برای مثال:



اعداد زیروث‌های این فرمول‌ها را نمی‌توان به صورت نسبت‌های ساده‌تری در آورد، اما برای بسیاری از ترکیب‌های مولکولی، فرمول مولکولی و فرمول تجری متفاوت‌اند. فرمول مولکولی



به فرمول‌های تجری زیر مربوط است.



توجه کنید که نسبت اتمی در یک فرمول تجری را با کاهش نسبت اتمی مربوط به فرمول مولکولی به کوچک‌ترین اعداد صحیح ممکن می‌توان به دست آورد.

مثال ۳-۲

فرمول تجری ترکیب‌های زیر را از فرمول مولکولی آنها به دست آورید: (الف) اتان، C_2H_6 ، (ب) کلرک، $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ، (ج) پروپان، C_3H_8 ، و (د) سیکلو بوتان، C_4H_8 .

حل

در هر یک از فرمول‌های مولکولی به سراغ بزرگ‌ترین عدد صحیحی می‌رویم که بتوان زیروث‌ها را بر آن تقسیم کرد.

(الف) برای C_2H_6 ، زیروث‌های ۲ و ۶ بر ۲ قابل تقسیم‌اند. فرمول تجری، CH_3 است.

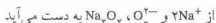
(ب) بسری $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ، زیروث‌های ۶، ۱۲، و ۶ بر ۶ بخش‌پذیرند. فرمول تجری، CHCl است.

(ج) برای C_3H_8 ، عدد دیگری بجز ۱ نمی‌توان یافت که زیروث‌ها بر آن بخش‌پذیر باشند. دو نتیجه، فرمول مولکولی و فرمول تجری یکسان‌اند، C_3H_8 .

(د) برای C_4H_8 ، زیروث‌های ۴، ۸، و ۴ بخش‌پذیرند. فرمول تجری، CH_2 است.

فرمول یک ترکیب یونی (مانند BaCl_2 یا NaCl)، ساده‌ترین نسبت یون‌های موجود در یک بلور از ترکیب را به دست می‌دهد. فرمول اغلب ترکیبات یونی، همان فرمول تجری است.

اما برخی ترکیبات یونی دارای فرمول‌های قابل کاهش به عبارات‌های ساده‌تری هستند. سدیم پروکسید، یکی از این ترکیبات است. در سدیم پروکسید دو یون سدیم (Na^+) به ازای یک یون پروکسید (O_2^{2-}) وجود دارد:



این فرمول قابل کاهش به NaO ، یعنی فرمول تجری سدیم پروکسید است. مشکل مربوط به سدیم پروکسید عمومیت ندارد. فرمول اغلب ترکیبات یونی، فرمول تجری است و نسبت اتم‌ها را نمی‌توان کاهش داد.

۳-۳ وزن فرمولی، وزن مولکولی

وزن فرمولی یک جسم، مجموع اوزان اتمی تمام اتم‌های مربوط به فرمول آن جسم است. برای مثال، فرمول وزنی آب، H_2O ، به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$2(\text{H}) = 2(1) = 2$$

$$\text{O} = 16$$

$$\text{H}_2\text{O} = 18$$

وزن فرمولی $BaCl_2$ را به صورت زیر می‌توان به دست آورد:

$$\begin{aligned} Ba &= 137.3 \\ \times 2 &= 274.6 \quad (\text{وزن اتمی } Ba) \\ Cl &= 35.5 \\ \times 2 &= 71.0 \quad (\text{وزن اتمی } Cl) \\ \hline BaCl_2 &= 203.6 \end{aligned}$$

اگر فرمول مورد نظر به یک جسم مولکولی مربوط باشد، فرمول مولکولی به شمار خواهد رفت، وزن فرمولی را می‌توان وزن مولکولی نیز نامید. وزن مولکولی، مجموع اوزان اتمی اتم‌های تشکیل دهنده یک مولکول است. وزن مولکولی H_2O نیز وزن فرمولی جسم است، زیرا فرمول بیانگر ترکیب اجزای مولکول آب می‌باشد. ولی در مورد $BaCl_2$ ، وزن فرمولی، وزن مولکولی نیست، زیرا $BaCl_2$ یک ترکیب یونی است و مولکول $BaCl_2$ وجود خارجی ندارد. در فصل‌های بعدی، راه‌های تشخیص بین اجسام مولکولی و یونی را مورد بحث قرار خواهیم داد.

مثال ۳-۳

وزن فرمولی آلومینیم سولفات، $(SO_4)_3 Al_2$ را حساب کنید. اوزان اتمی را با یک رقم اعشاری به کار ببرید.

حل

در یک فرمول شیمیایی، زیرنوشتی که بعد از پوانت می‌آید، در تمام عبارات‌های داخل پوانت ضرب می‌شود. در این مورد وزن فرمولی به قرار زیر است:

$$\begin{aligned} Al &= 27.0 \\ \times 2 &= 54.0 \quad (\text{وزن اتمی } Al) \\ S &= 32.1 \\ \times 3 &= 96.3 \quad (\text{وزن اتمی } S) \\ O &= 16.0 \\ \times 12 &= 192.0 \quad (\text{وزن اتمی } O) \\ \hline &= 342.3 \quad (\text{وزن فرمولی } (SO_4)_3 Al_2) \end{aligned}$$

(روش دیگر برای حل این مسئله، جمع وزن فرمولی یون‌های موجود در ترکیب است، وزن فرمولی یک یون را از اوزان اتمی اتم‌های تشکیل دهنده آن می‌توان به دست آورد. چون جرم الکترون بسیار کوچک است (۰.۰۰۰۵۵g)، به خاطر الکترون‌های حذف شده و گرفته شده، تغییری در محاسبات نمی‌دهیم. به علاوه، هنگام بررسی یک ترکیب، شمار الکترون‌های حذف شده (به وسیله کاتیون‌ها) با شمار الکترون‌های گرفته شده (به وسیله آنیون‌ها) برابر است. در این مثال، وزن فرمولی یون Al^{3+} همان وزن اتمی Al ، یعنی ۲۷.۰ است. وزن فرمولی یون SO_4^{2-} نیز به قرار زیر است:

$$\begin{aligned} S &= 32.1 \quad (\text{وزن اتمی } S) \\ O &= 16.0 \\ \times 4 &= 64.0 \quad (\text{وزن اتمی } O) \\ \hline SO_4 &= 96.1 \quad (\text{وزن فرمولی } SO_4^{2-}) \end{aligned}$$

۳-۴ مول

(چون وزن اتمی فلور ۱۹.۰ و هیدروژن ۱.۰ است، یک اتم فلور ۱۹ بار سنگین‌تر از یک اتم هیدروژن است. اگر ۱۰۰ اتم فلور و ۱۰۰۰ اتم هیدروژن اختیار کنیم، جرم مجموعه اتم‌های فلور ۱۹ برابر جرم مجموعه اتم‌های هیدروژن خواهد بود. جرم نمونه‌هایی از فلور و هیدروژن که تعداد اتم‌هایشان مساوی باشد همین نسبت ۱۹ به ۱ را داشته باشد.)

راکه نسبت اوزان اتمی دو عنصر است، به دست می‌آید.)
اکنون فرض کنید که ۱۹ گرم فلور و ۱ گرم هیدروژن را که مقادیر عددی برابر با اوزان اتمی این عناصر است، داشته باشیم. چون نسبت جرم نمونه‌ها ۱۹ به ۱ است، تعداد اتم‌های موجود در هر دو نمونه باید یکسان باشد. در واقع، نمونه‌ای از هر عنصر که جرم آن بر حسب گرم از نظر عددی برابر با وزن اتمی آن عنصر باشد، دارای همان تعداد اتم است. این عدد که به عدد آووگادرو^۲ مشهور است، به افتخار آموادو آووگادرو که برای نخستین بار رفتار گازها در واکنش‌های شیمیایی را بر مبنای تعداد مولکول‌ها و واکنش دهنده تفسیر کرد، نامگذاری شده است. (بخش ۱۰-۸). مقدار تجربی عدد آووگادرو تا ششم رقم با معنی تعیین شده است:

$$6.022 \times 10^{23}$$

مقداری از جسم که تعداد واحدهای بنیادی آن برابر با عدد آووگادرو باشد، یک مول (به صورت mol خلاصه می‌شود) است که یکی از واحدهای اصلی SI به شمار می‌رود. مول، به صورت مقداری از جسم تعریف می‌شود که تعداد اجزای بنیادی آن برابر با تعداد اتم‌های موجود در $12g$ ^{12}C است.

به این ترتیب نمونه‌ای از یک عنصر که جرم آن بر حسب گرم برابر با وزن اتمی آن عنصر باشد، شامل یک مول از اتم‌های آن عنصر است و تعداد اتم‌های آن برابر با عدد آووگادرو است. برای مثال، وزن اتمی بریلیم ۹۰.۱۲۱۸ است. در نتیجه،

$$1 \text{ mol Be} = 6.022 \times 10^{23} \text{ Be atoms}$$

(شمار اجزای یک مول، برابر با عدد آووگادرو است. تعداد مولکول‌های موجود در یک مول از یک ترکیب مولکولی، برابر با عدد آووگادرو است و جرم آن بر حسب گرم برابر با وزن مولکولی آن ترکیب می‌باشد.) برای مثال، وزن مولکولی H_2O برابر با ۱۸.۰۲ است. در نتیجه،

$$1 \text{ mol } H_2O = 6.022 \times 10^{23} \text{ } H_2O \text{ molecules}$$

چون یک مولکول آب دارای یک اتم O است، یک مول H_2O شامل دو مول از اتم‌های H و یک مول از اتم‌های O است. هنگام به کار بردن نشانه‌های مول، باید نوع اجزای مورد سنجش

۱. برای ساده کردن بحث، اوزان اتمی تا یک رقم اعشاری گرد شده‌اند.

را به صورت زیر بیان می‌کنیم:

$$1 \text{ mol Al} = 27 \text{ g Al}$$

سپس، ضریب تبدیلی برای حل مسئله را به دست می‌آوریم. وزن اتمی Al با سه رقم بامعنی ۲۷٫۰ است؛ در نتیجه،

$$1 \text{ mol Al} = 27.0 \text{ g Al}$$

ضریب تبدیلی را به کار می‌گیریم که دارای واحد g Al در مخرج باشد زیرا این واحد باید حذف شود:

$$? \text{ mol Al} = 120 \text{ g Al} \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{27.0 \text{ g Al}} \right) = 4.44 \text{ mol Al}$$

مشخص شود. یک مول از اتم‌های H شامل 1.01×10^{23} یا 6.02×10^{23} اتم H است که جرم آن تا سه رقم بامعنی برابر با 1.01 g می‌باشد؛ یک مول از مولکول‌های H_2 شامل 1.01×10^{23} یا 6.02×10^{23} مولکول H_2 و دارای جرم 2.02 g است. برای فلوئور،

$$1 \text{ mol F} = 19.0 \text{ g F}$$

$$1 \text{ mol F}_2 = 38.0 \text{ g F}_2$$

راستی، در مورد ترکیبات یونی چه باید کرد؟ عبارات 1 mol BaCl_2 یعنی نمونه‌ای که به تعداد عدد آووگادرو واحد فرمولی از جزء مشخص شده را در بر داشته باشد. به این ترتیب، جرم 1 mol BaCl_2 برابر با 208.2 g یا وزن فرمولی BaCl_2 است. در واقع، 1 mol BaCl_2 شامل مقادیر زیر است.

$$1 \text{ mol Ba}^{2+} = 6.02 \times 10^{23} \text{ Ba}^{2+} \text{ یون}$$

$$2 \text{ mol Cl}^- = 2(6.02 \times 10^{23}) \text{ Cl}^- \text{ یون}$$

که در جمع آنها، می‌شود

$$1 \text{ mol BaCl}_2 = 6.02 \times 10^{23} \text{ BaCl}_2 \text{ واحد}$$

اوزان اتمی به کار رفته در حل یک مسئله را باید با ارقام بامعنی واقعی بیان کرد. داده‌های مسئله تعیین‌کننده میزان دقت پاسخ مسئله است، و تعداد ارقام بامعنی در اوزان اتمی به کار رفته برای حل مسئله باید نشان دهنده این دقت باشد.

توجه داشته باشید که وزن اتمی (و همچنین، وزن فرمولی) را می‌توان به سه شیوه بیان کرد.

۱- وزن اتمی را می‌توان به صورت یک عدد ساده، بدون واحد، بیان کرد. در جدول‌های تناوبی و فهرست عناصر، اوزان اتمی به این ترتیب آمده‌اند. به هر حال، وزن اتمی، نسبت جرم میانگین یک اتم از یک عنصر به یک دوازدهم جرم یک اتم از ^{12}C است. وزن اتمی سدیم 22.98977 است.

۲- اگر جرم اتم ^{12}C را دقیقاً 12 اختیار کنیم، در آن صورت جرم یک اتم میانگین از یک عنصر برابر با وزن اتمی بر حسب واحد جرم اتمی u خواهد بود. در نتیجه، جرم یک اتم سدیم برابر با وزن اتمی سدیم در واحد جرم اتمی است: 22.98977 u .

۳- جرم یک مول از یک عنصر برابر با وزن اتمی آن عنصر بر حسب گرم است. بنابراین وزن اتمی سدیم بر حسب گرم برابر با جرم یک مول سدیم است: 22.98977 g/mol .

مثال ۳-۶

تعداد اتم‌های کربن موجود در یک قیراط الماس را محاسبه کنید؟ الماس، کربن خالص است و یک قیراط دقیقاً 0.2 g است.

حل

چون مقدار 0.2 g که نتیجه تعریف قیراط است، حقیقی می‌باشد، تعداد ارقام بامعنی در پاسخ را محدود نمی‌کند. دقت پاسخ با مقدار 0.2 g قیراط که چهار رقم بامعنی دارد، محدود می‌شود. به این ترتیب، مسئله به صورت زیر در می‌آید:

$$? \text{ C} = 0.2 \text{ g} \times \text{اتم C}$$

ضریب تبدیلی را بر مبنای وزن اتمی C (با چهار رقم بامعنی) به دست می‌آوریم،

مثال ۳-۴

در 120 g آلومینیم چند مول Al وجود دارد؟

حل

توجه داشته باشید که پاسخ باید با سه رقم بامعنی بیان شود. ابتدا مسئله

$$1 \text{ mol C} = 12.01 \text{ g C}$$

که با داشتن واحد C در مخرج باعث حذف این واحد شود:

$$\% \text{ C اتم} = 0.200 \text{ g C} \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right)$$

تا اینجا محاسبات انجام شده، پاسخی بر حسب mol C به دست می‌دهد. با استفاده از عدد آووگادرو (تا چهار رقم با معنی)، ضریب تبدیلی از فرمول زیر به دست می‌آوریم:

$$1 \text{ mol C} = 6.022 \times 10^{23} \text{ اتم}$$

با قرار داشتن واحد mol C در مخرج، می‌توان آن را حذف کرد. با ضرب‌کردن در این ضریب، حل مسئله کامل می‌شود:

$$\text{اتم} = 0.200 \text{ g C} \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ اتم}}{1 \text{ mol C}} \right) = 1.00 \times 10^{22} \text{ اتم}$$

۳-۵ درصد اجزای ترکیبات

درصد اجزای یک ترکیب، به آسانی از فرمول آن ترکیب به دست می‌آید. زیرنوشته‌های فرمول، تعداد مول هر یک از عناصر در یک مول از ترکیب را به دست می‌دهند. از این اطلاعات و از لوآن اتمی عناصر می‌توان وزن هر عنصر در یک مول از ترکیب را بر حسب گرم به دست آورد. درصد هر عنصر، ۱۰۰ برابر جرم آن عنصر تقسیم بر جرم یک مول از ترکیب است. این فرایند در مثال ۳-۷ نمایش داده شده است.

مثال ۳-۷

درصد Fe در Fe_2O_3 را تا سه رقم با معنی محاسبه کنید.

حل

یک مول Fe_2O_3 شامل

$$2 \text{ mol Fe} = 2(55.8) \text{ g Fe} = 111.6 \text{ g Fe}$$

$$3 \text{ mol O} = 3(16.0) \text{ g O} = 48.0 \text{ g O}$$

$$159.6 \text{ g}$$

مجموع جرم‌ها، یعنی ۱۵۹.۶ g جرم یک مول Fe_2O_3 است. درصد Fe در Fe_2O_3 برابر است با:

$$\text{در \% Fe در } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{111.6 \text{ g Fe}}{159.6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \times 100 = 69.92 \%$$

درصد اجزای یک ترکیب آلی، اغلب با آنالیز شیمیایی تعیین می‌شود. این داده‌ها، سپس، برای تعیین فرمول تجربی ترکیب به کار می‌روند. مثال ۳-۸ بیانگر روشی است که در آنالیز ترکیبات آلی به کار گرفته می‌شود.

مثال ۳-۸

نیکوتین ترکیبی شامل کربن، هیدروژن، و نیتروژن است. اگر نمونه‌ای به وزن ۵.۰۰ g نیکوتین در مجاورت اکسیژن سوخته شود، 14.64 g CO_2 و $3.74 \text{ g H}_2\text{O}$ را 4.32 g N_2 از سوختن به دست می‌آید. درصد اجزای نیکوتین را به دست آورید.

حل

توجه داشته باشید که تا سه رقم با معنی محاسبه خواهیم کرد. ابتدا مقدار هر یک از عناصر را در 5.00 g نمونه نیکوتین محاسبه می‌کنیم. کربن موجود در نمونه، 14.64 g CO_2 به دست داده است. در نتیجه، می‌توان پرسید،

$$\% \text{ C} = 6.78 \text{ g CO}_2$$

ضریب تبدیلی که برای حل این مسئله به کار می‌بریم، نسبی است که برای تعیین درصد C در CO_2 مورد استفاده قرار می‌گیرد. چون یک مول CO_2 (44.0 g CO_2) دارای یک مول C (12.0 g C) است،

$$12 \text{ g C} \approx 44.0 \text{ g CO}_2$$

ضریب تبدیل را به دست می‌آوریم ($6.78 \text{ g CO}_2 / 44.0 \text{ g CO}_2$)

$$\% \text{ C} = 6.78 \text{ g CO}_2 \left(\frac{12 \text{ g C}}{44.0 \text{ g CO}_2} \right) = 1.85 \text{ g C}$$

همین روش برای پیدا کردن مقدار هیدروژن (بر حسب گرم) در نمونه نیکوتین به کار می‌رود. هیدروژن موجود در نیکوتین، $3.74 \text{ g H}_2\text{O}$ به دست داده است. در یک مول H_2O (18.0 g) دو مول اتم H (2.0 g) وجود دارد، در نتیجه:

$$\% \text{ H} = 1.94 \text{ g H}_2\text{O} \left(\frac{2.0 \text{ g H}}{18.0 \text{ g H}_2\text{O}} \right) = 0.218 \text{ g H}$$

در سوختن مانند سوختن نیکوتین، نیتروژن با اکسیژن ترکیب نمی‌شود بلکه به صورت N_2 متصاعد می‌گردد. در نتیجه، نمونه نیکوتین دارای 4.32 g N_2 بوده است.

مقدار هر یک عنصر در نمونه 5.00 g را برای تعیین درصد اجزای نیکوتین به کار می‌بریم:

$$\text{C در نیکوتین} = 1.85 \text{ g} \times 100 = 37.0 \%$$

$$\text{H در نیکوتین} = 0.218 \text{ g} \times 100 = 4.36 \%$$

$$\text{N در نیکوتین} = 2.25 \text{ g} \times 100 = 45.0 \%$$

برخی مسائل ساده استوکیومتری را با استفاده از نسبت‌های به دست آمده از فرمول‌ها می‌توان حل کرد.

مثال ۳-۱۰

فرمول تجربی ترکیبی شامل $P_{43.6\%}$ و $O_{56.4\%}$ را حساب کنید.

حل

برای آسان شدن کار، فرض می‌کنیم نمونه‌ای به وزن $100g$ داریم. بر مبنای درصد اجزای این نمونه شامل $P_{43.6g}$ و $O_{56.4g}$ است.

سیس با استفاده از روش به کار رفته در مثال ۳-۴ تعداد اتم‌های P و اتم‌های O در این مقادیر را بر حسب مول پیدا می‌کنیم. وزن اتمی P و O تا سه رقم با معنی، به ترتیب، 31 و 16 است:

$$\% \text{ mol } P = 43.6g \left(\frac{1 \text{ mol } P}{31g P} \right) = 1.41 \text{ mol } P$$

$$\% \text{ mol } O = 56.4g O \left(\frac{1 \text{ mol } O}{16g O} \right) = 3.53 \text{ mol } O$$

نسبت اتمی عناصر با نسبت مولی اتم‌ها یکسان است. در نتیجه، به ازای هر 1.41 اتم P تعداد 3.53 اتم O در ترکیب وجود دارد. اما، برای نوشتن فرمول، باید ساده‌ترین نسبت عددی صحیح را داشته باشیم. با تقسیم دو مقدار بر مقدار کوچک‌تر، داریم،

$$\text{برای } P, 1.41 = 1.00, \quad \text{برای } O, \quad \frac{3.53}{1.41} = 2.50$$

البته، نسبت به دست آمده، عدد صحیح نیست، ولی با ضرب کردن هر یک از این مقادیر در 2 ، می‌توان به جواب رسید. به این ترتیب ساده‌ترین نسبت عددی صحیح، 2 ، 5 ، و فرمول تجربی P_2O_5 است.

مثال ۳-۱۱

کافتین در قهوه، جای، و دانه‌های کولا وجود دارد و محرک دستگاه عصبی مرکزی است. نمونه‌ای از کافتین خالص به وزن $1.261g$ حاوی $C_{62.4g}$ ، $H_{6.6g}$ ، $N_{3.6g}$ ، $O_{2.0g}$ است. فرمول تجربی کافتین را به دست آورید.

حل

نتایج آنالیز شیمیایی، معمولاً به صورت درصد بیان می‌شوند. اما هر نسبت جرمی را می‌توان به نسبت مولی تبدیل کرد و به این صورت، برای به دست آوردن یک فرمول تجربی مورد استفاده قرار داد. برای به دست آوردن فرمول تجربی، نیازی به تبدیل داده‌های این مثال نداریم. تعداد مول‌های هر یک از عناصر موجود در نمونه را به دست می‌آوریم:

$$\% \text{ mol } C = 62.4g C \left(\frac{1 \text{ mol } C}{12g C} \right) = 5.2 \text{ mol } C$$

$$\% \text{ mol } H = 6.6g H \left(\frac{1 \text{ mol } H}{1g H} \right) = 6.6 \text{ mol } H$$

$$\% \text{ mol } N = 3.6g N \left(\frac{1 \text{ mol } N}{14g N} \right) = 0.26 \text{ mol } N$$

$$\% \text{ mol } O = 2.0g O \left(\frac{1 \text{ mol } O}{16g O} \right) = 0.13 \text{ mol } O$$

مثال ۳-۹

نقره سولفید، Ag_2S ، در طبیعت به صورت کانه آرزینیت وجود دارد که یکی از کانه‌های اصلی نقره است. از $250g$ نمونه ناخالص کانه که حاوی 70% Ag_2S می‌باشد، چندگرم نقره به صورت نظری به دست می‌آید؟

حل

مسئله را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\text{کانه } 250g \text{ Ag} = ?g$$

از $100g$ کانه، $70g$ Ag_2S به دست می‌آید زیرا کانه شامل 70% Ag_2S است. توجه کنید که عدد 100 ، حقیقی است (از تعریف درصد برمی‌آید)؛ اما عدد 70 ، نیست. در نتیجه،

$$\text{کانه } 100g \approx 70g \text{ Ag}_2S$$

و ضرب (کانه $100g / 70g$) را می‌توان به دست آورد:

$$\text{کانه } 250g \text{ Ag}_2S \text{ (} \frac{70g \text{ Ag}_2S}{100g \text{ کانه}} \text{)} = ?g \text{ Ag}$$

نشانه‌های کانه g حذف می‌شوند و تا اینجا پاسخ مسئله را بر حسب g Ag_2S در دست داریم. حل مسئله را با استفاده از همان ضربی که برای پیدا کردن درصد نقره در Ag_2S به کار بریدیم می‌توان کامل کرد. از فرمول Ag_2S می‌توان نتیجه گرفت،

$$2 \text{ mol } Ag \approx 1 \text{ mol } Ag_2S$$

$$2(107.9g) Ag \approx 247.9g Ag_2S$$

$$210g Ag \approx 247.9g Ag_2S$$

بنابراین،

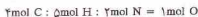
$$?g Ag = 250g \text{ کانه } \left(\frac{210g Ag}{247.9g Ag_2S} \right) \left(\frac{70g \text{ Ag}_2S}{100g \text{ کانه}} \right) = 152.7g Ag$$

۳-۱۳ به دست آوردن فرمول‌ها

اطلاعات به دست آمده از آنالیز شیمیایی یک ترکیب برای به دست آوردن فرمول تجربی آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. آنالیز شیمیایی، نسبت جرمی عناصر تشکیل دهنده ترکیب را به دست می‌دهد. ساده‌ترین فرمول یا فرمول تجربی، بیانگر نسبت اتمی ترکیب، یعنی شمار نسبی اتم‌های گوناگون موجود در ترکیب است.

چون یک مول از اتم‌های یک عنصر شامل همان تعداد از اتم‌های موجود در یک مول از سایر عناصر است، نسبت مول‌ها با نسبت اتم‌ها یکسان است. تعداد مول‌های هر یک از عناصر موجود در نمونه ترکیب را به آسانی می‌توان از جرم هر یک از عناصر به دست آورد. ساده‌ترین نسبت صحیح مول‌ها (که با نسبت اتم‌ها یکسان است) را برای نوشتن فرمول تجربی به کار می‌بریم. این روش در مثال‌های بعدی به کار رفته است.

بخش کردن هر یک از این مقادیر بر کوچک‌ترین مقدار (یعنی ۱۳۰) نسبت زیر را به دست خواهد داد.



در نتیجه فرمول تجربی کافتین، $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ است.

مثال ۳-۱۳

وزن مولکولی کافتین برابر ۱۹۴ و فرمول تجربی آن $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ است. فرمول مولکولی کافتین را به دست آورید.

حل

وزن فرمولی $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ برابر ۹۷ است. چون وزن مولکولی دو برابر این مقدار می‌باشد، فرمول مولکولی کافتین $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ است.

مثال ۳-۱۴

قند ساده گلوکز، یکی از مواد موجود در خون و سیال‌های بافتی انسان و منبع اصلی انرژی برای سلول‌هاست. این ترکیب شامل ۴۰٪ C، ۶٫۷۳٪ H، ۵٫۲۳٪ O و دارای وزن مولکولی ۱۸۰٫۲ است. فرمول مولکولی گلوکز را به دست آورید.

حل

مناسب‌ترین راه برای حل این مسئله محاسبه مقدار مولی عناصر موجود در یک مول گلوکز است. ابتدا مقدار مولی هر یک از عناصر در یک مول گلوکز (۱۸۰٫۲) را به دست می‌آوریم. چون این جسم شامل ۴۰٪ C است، در نتیجه در ۱۰۰ گلوکز مقدار C ۴۰ وجود دارد، و ضریب (گلوکز) $100 \text{ g} / 40 \text{ g} = 2.5$ را به کار می‌بریم:

$$\text{g C} = 1 \text{ mol} \left(\frac{180.2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{40 \text{ g}}{100 \text{ g}} \right) = 72.1 \text{ g}$$

به همین روال، مقادیر H و O را نیز بر حسب گرم به دست می‌آوریم:

$$\text{g H} = 1 \text{ mol} \left(\frac{180.2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{6.73 \text{ g}}{100 \text{ g}} \right) = 12.1 \text{ g}$$

$$\text{g O} = 1 \text{ mol} \left(\frac{180.2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{5.23 \text{ g}}{100 \text{ g}} \right) = 9.6 \text{ g}$$

سیس، مقدار مولی اتم‌های مربوط به هر یک از ارقام بالا را به دست می‌آوریم:

$$\text{mol C} = 72.1 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) = 6.0 \text{ mol C}$$

$$\text{mol H} = 12.1 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \text{ g H}} \right) = 12.0 \text{ mol H}$$

$$\text{mol O} = 9.6 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} \right) = 6.0 \text{ mol O}$$

مقادیر به دست آمده تعداد مولی اتم‌های هر یک از عناصر در یک مول از مولکول‌های گلوکز است. این ارقام، همچنین، تعداد اتم‌های هر یک از عناصر در مولکول گلوکز را نشان می‌دهند. به این ترتیب فرمول مولکولی گلوکز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ است.

این مسئله را با روش دیگری نیز می‌توان حل کرد. ابتدا، با استفاده از داده‌های آنالیز شیمیایی، فرمول تجربی (یعنی CH_2O) را به دست آورید و سپس با استفاده از وزن مولکولی، فرمول مولکولی را محاسبه کنید.

روش به دست آوردن فرمول تجربی

۱. اگر داده‌های مسئله بر مبنای درصد اجزاء باشد، محاسبات را بر مبنای ۱۰۰٫۰٪ از نمونه ترکیب انجام دهید. در این صورت، مقدار موجود از هر عنصر در نمونه، بر حسب گرم، از نظر عددی، یا درصد آن عنصر در نمونه برابر خواهد بود. در صورتی که داده‌های مسئله مقدار هر یک از عناصر موجود در نمونه را بر حسب گرم به دست دهد، ترازوی به پیداکردن درصد نخواهد بود.

۲. مقدار هر عنصر بر حسب گرم را به تعداد اتم‌های آن عنصر بر حسب مول تبدیل کنید. ضرایب تبدیل مورد نیاز از این واقعیت تجربی استنتاج می‌شوند که یک مول از اتم‌های یک عنصر (صورت) برابر با وزن اتمی بر حسب گرم (مخرج) است.

۳. مقادیر به دست آمده در مرحله ۲ را بر کوچک‌ترین مقدار تقسیم کنید. در صورتی که اعداد به دست آمده از این راه عدد صحیح نباشند، هر یک از آنها را در عدد مشترکی ضرب کنید تا به اعداد صحیح تبدیل شوند.

۴. نسبت مولی اتم‌ها برابر با نسبت اتم‌هاست. اعداد صحیح به دست آمده در مرحله ۳، زیر نوشته‌های فرمول تجربی هستند.

در صورت معلوم بودن وزن مولکولی ترکیب، فرمول مولکولی آن را می‌توان از فرمول تجربی به دست آورد.

مثال ۳-۱۲

فرمول مولکولی یک اکسید فسفر با فرمول تجربی P_2O_3 (به دست آمده از مثال ۳-۱۰) راه در صورتی که وزن مولکولی این ترکیب ۲۸۴ باشد، پیدا کنید.

حل

مقدار به دست آمده با جمع کردن اوزان اتمی نشان داده شده در فرمول تجربی P_2O_3 برابر با ۱۴۲ است. اگر وزن مولکولی واقعی را بر این وزن فرمولی تقسیم کنیم، خواهیم داشت:

$$\frac{284}{142} = 2$$

به این ترتیب، تعداد اتم‌های مشخص شده در فرمول تجربی، دو برابر است. فرمول مولکولی جسم P_4O_6 می‌باشد.

چکیده مطالب

استوکیومتری یک ترکیب شیمیایی بر فرمول شیمیایی آن ترکیب استوار است. اگر ترکیب از مولکول تشکیل شده باشد، فرمول مولکولی تعداد دقیق هر یک از اتم‌های موجود در مولکول را به دست می‌دهد. اگر ترکیب از یون تشکیل شده باشد، فرمول را با استفاده از ساده‌ترین نسبت عددی صحیح یون‌های موجود در بلور ترکیب می‌توان نوشت. تعداد اتم‌های موجود در یک مول از یک عنصر برابر با عدد آووگادرو است و جرم آنها برابر با وزن اتمی عنصر بر حسب گرم است. تعداد واحدهای فرمولی موجود در یک مول ترکیب برابر با عدد آووگادرو و جرم آن برابر با وزن فرمولی

با وزن مولکولی، در صورت مولکولی بودن ترکیب) ترکیب بر حسب گرم است. با تفسیر فرمول ترکیبات بر مبنای مول، درصد اجزای ترکیب را می‌توان محاسبه و سایر مسائل ساده استوکیومتری را حل کرد. اگر درصد اجزای یک ترکیب با روش تجربی تعیین شده باشد، مفهوم مول را برای به دست آوردن فرمول تجربی آن ترکیب به کار ببرید. فرمول تجربی، فرمول نوشته شده با ساده‌ترین نسبت عددی اتم‌هاست. فرمول مولکولی یک ترکیب مولکولی را از فرمول تجربی آن ترکیب می‌توان به دست آورد، به شرطی که وزن مولکولی ترکیب معلوم باشد.

مفاهیم کلیدی

Anion آنیون (بخش ۳ - ۱). یون دارای یک بار منفی.
Avogadro's number عدد آووگادرو (بخش ۳ - ۲). شمار اجزای موجود در یک مول: 6.02×10^{23} درغ.
Cation کاتیون (بخش ۳ - ۱). یون دارای یک بار مثبت.
Chemical formula فرمول شیمیایی (بخش ۳ - ۱). نمایش ترکیب با استفاده از نمادهای شیمیایی برای نشان‌دادن نوع و تعداد نسبی اتم‌های موجود در یک ترکیب.
Diatomic molecule مولکول دو اتمی (بخش ۳ - ۱). مولکولی که از دو اتم تشکیل شده باشد.
Empirical formula فرمول تجربی (بخش ۳ - ۲). فرمول شیمیایی یک ترکیب که بر مبنای ساده‌ترین نسبت عددی اتم‌های موجود در یک ترکیب نوشته می‌شود؛ فرمول ساده نیز نامیده می‌شود.
Formula weight وزن فرمولی (بخش ۳ - ۳). مجموع اوزان اتمی اتم‌های موجود در یک فرمول.
Ion یون (بخش ۱ - ۲). ذره‌ای که از یک اتم یا از گروهی از اتم‌ها که دارای بار مثبت یا منفی باشند تشکیل شده است.
Mole مول (بخش ۳ - ۴). مقداری از جسم که تعداد اجزای بنیادی آن برابر با تعداد اتم‌های موجود در $12g$ C باشد؛ مجموعه‌ای از واحدها به تعداد

عدد آووگادرو.

Molecular formula فرمول مولکولی (بخش ۳ - ۱). فرمول شیمیایی یک جسم مولکولی که تعداد و نوع هر یک از اتم‌های موجود در یک مولکول از ماده را به دست می‌دهد.
Molecular weight وزن مولکولی (بخش ۳ - ۳). مجموع اوزان اتمی اتم‌های تشکیل‌دهنده یک مولکول.
Molecule مولکول (بخش ۳ - ۱). ذره تشکیل شده از دو یا چند اتم که به صورت محکمی به یکدیگر متصل شده باشند.
Monoatomic ion یون یک‌اتمی (بخش ۳ - ۱). یون تشکیل شده از یک اتم.
Polyatomic ion یون چند اتمی (بخش ۳ - ۱). یون تشکیل شده از دو یا چند اتم.
Stoichiometry استوکیومتری (مقدمه). رابطه‌ی کمی بین عناصر تشکیل‌دهنده یک ترکیب و بین عناصر و ترکیباتی که در یک واکنش شیمیایی درگیرند.
Structural formula فرمول ساختاری (بخش ۳ - ۱). فرمول شیمیایی یک مولکول که در آن نماد جداگانهای برای نشان‌دادن هر اتم به کار می‌رود، و چگونگی اتصال این اتم‌ها به یکدیگر نیز با استفاده از خط‌های تیره کوتاه نمایش داده می‌شود.

مسائل*

فرمول‌ها، مولکول‌ها و یون‌ها

- ۱ - ۳ مفاهیم زیر را با هم مقایسه کنید: (الف) فرمول تجربی، فرمول مولکولی؛ (ب) وزن مولکولی، وزن فرمولی؛ (ج) فرمول مولکولی، فرمول ساختاری.
- ۲ - ۳ مفاهیم زیر را با هم مقایسه کنید: (الف) کاتیون، آنیون؛ (ب) یون تک اتمی، یون چند اتمی؛ (ج) SO_4^{2-} ، SO_3 .
- ۳ - ۳ در هر واحد فرمولی از ترکیبات زیر چند اتم و چند یون وجود دارد؟ (الف) Na_2O (ب) $CrCl_3$ (ج) $CuSO_4$ (د) $Ba(OH)_2$.
- ۴ - ۳ در هر واحد فرمولی از ترکیبات زیر چند اتم و چند یون وجود دارد؟ (الف) $ZnCl_2$ (ب) $(PO_4)_3P$ (ج) $Ca_3(PO_4)_2$ (د) KOH .
- ۵ - ۳ فرمول ترکیب حاصل از واکنش یون منیزیم، Mg^{2+} ، با هر یک از یون‌های زیر را بنویسید: (الف) یون کلرید Cl^- (ب) یون سولفات SO_4^{2-} (ج) یون نیترید N^{3-} .
- ۶ - ۳ فرمول ترکیب حاصل از واکنش یون آلومینیم، Al^{3+} ، با هر یک از یون‌های زیر را بنویسید: (الف) یون فلورید، F^- ؛ (ب) یون اکسید، O^{2-} (ج) یون فسفات، PO_4^{3-} .
- ۷ - ۳ فرمول ترکیب حاصل از واکنش یون کربنات، CO_3^{2-} ، با هر یک از:

- یون‌های زیر را بنویسید: (الف) یون پتاسیم، K^+ ؛ (ب) یون کلسیم، Ca^{2+} ؛ (ج) یون آهن III، Fe^{3+} .
- ۸ - ۳ فرمول ترکیب حاصل از واکنش یون سولفات، SO_4^{2-} ، با هر یک از یون‌های زیر را بنویسید: (الف) یون نقره، Ag^+ ؛ (ب) یون نیکل (II)، Ni^{2+} ؛ (ج) یون چند اتمی (III)، Cr^{3+} .
- ۹ - ۳ فرمول تجربی مربوط به هر یک از فرمول‌های مولکولی زیر را تعیین کنید: (الف) B_2H_6 (ب) C_2H_4 (ج) S_2F_6 (د) Li_2O (ه) $H_2P_2O_7$.
- ۱۰ - ۳ فرمول تجربی مربوط به هر یک از فرمول‌های مولکولی زیر را تعیین کنید: (الف) P_4S_6 (ب) $Fe_3(CO)_{12}$ (ج) $H_2P_2O_7$ (د) B_2H_6 (ه) P_4Mg_6 .
- ۱۱ - ۳ در $11g$ Fe_2O_3 از ترکیبات زیر چند مول و چند مولکول وجود دارد؟ (الف) H_2 (ب) H_2O (ج) H_2SO_4 .

* مسائل مشکل با ستاره مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

۳-۳۰ ۶۱- عنصر X یا نیتروژن ترکیبی به فرمول X_2N تشکیل می‌دهد. اگر ۲۱.۴۰% این ترکیب نیتروژن باشد، وزن اتمی X چقدر است؟
 ۳-۳۱ ۶۲- عنصر X با کربن ترکیبی به فرمول XC_2 تشکیل می‌دهد. اگر ۲۷.۴۸% این ترکیب کربن باشد، وزن اتمی X چقدر است؟

مسائل دسته‌بندی نشده

۳-۶۳ نام و فرمول ۷ عنصری را که در طبیعت به صورت مولکول‌های دو اتمی یافت می‌شوند را بنویسید.
 ۳-۶۴ پتاسیم سیانید، KCN، به شدت سمی است. دوزگشوده آن تقریباً ۵۰۰mg به ازای هر کیلوگرم وزن بدن است. (الف) چند میلی‌گرم KCN برای یک شخص ۷۰kg کیلوگرمی کشنده است؟ (ب) در این مقدار KCN چند مول KCN وجود دارد؟ (ج) این ترکیب شامل چند واحد فرمولی KCN است؟
 ۳-۶۵ در هر واحد فرمولی از سولفید عنصر A سه اتم گوگرد وجود دارد و شامل ۲۳.۷۱% گوگرد است. وزن فرمولی این ترکیب چقدر است؟
 ۳-۶۶ اگر فرمول ترکیب مذکور در مسئله ۳-۶۵ A_2B_3 باشد، وزن اتمی A چقدر است. در صورتی که برابر با (الف) ۱؛ (ب) ۲؛ (ج) ۳؛ (د) ۴ باشد؟
 ۳-۶۷ ماسکون مادهٔ خوشبویی موجود در شُشک، دارای فرمول مولکولی $C_{12}H_{16}O$ است. ترکیب درصد ماسکون چیست؟
 ۳-۶۸ یک نمونهٔ ۰.۰۵g گرمی از ماسکون (مسئله ۳-۶۷ را ببینید) در اکسیژن سوزانده شده است. (الف) اگر تمام کربن موجود در این ترکیب به CO_2 تبدیل شود، چه مقدار CO_2 به دست می‌آید؟ (ب) اگر تمام هیدروژن آن به H_2O تبدیل شود، چه مقدار H_2O به دست می‌آید؟
 ۳-۶۹ فرمول تجربی ترکیبی C_2H_4O یا $C_3H_6O_2$ است. اگر این ترکیب ۶۵.۴% کربن داشته باشد کدامیک از این دو فرمول صحیح است؟
 ۳-۷۰ متیل سالیسیلات موجود در روغن بید شامل ۶۳.۱۴% کربن، ۵.۳۱% هیدروژن، و ۳۱.۵۵% اکسیژن است. فرمول تجربی متیل سالیسیلات چیست؟
 ۳-۷۱ جرم یک مولکول از هورمون انسولین $۱۰^{-۳} \times ۹$ است. وزن مولکولی انسولین چقدر است؟

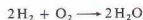
۷۷۶۵٪ نیتروژن است. فرمول مولکولی ساخارین چیست؟
 ۳-۵۲ وزن مولکولی کلسترول 286 است و این ترکیب شامل ۸۳.۹% کربن، ۱۲.۱% هیدروژن، و ۴.۱% اکسیژن است. فرمول مولکولی کلسترول چیست؟
 ۳-۵۳ در اثر سوختن نمونه‌ای از یک ترکیب که فقط شامل کربن، هیدروژن و نیتروژن است ۷.۹۱۲g CO_2 ، ۳.۳۲g H_2O ، و ۰.۸۴g N_2 به دست آمده است. (الف) این ترکیب شامل چند مول از اتم‌های کربن، اتم‌های هیدروژن و اتم‌های نیتروژن است؟ (ب) فرمول تجربی این ترکیب چیست؟ (ج) جرم نمونهٔ سوزانده‌شده چقدر است؟
 ۳-۵۴ از سوختن ترکیبی شامل کربن، هیدروژن و گوگرد، مقدار ۹.۶۸۲g CO_2 ، ۰.۹۵۶g H_2O ، و ۳.۵۲۲g SO_2 به دست آمده است. (الف) مقدار اتم‌های C ، H ، و S موجود در نمونه را بر حسب مول محاسبه کنید. (ب) فرمول تجربی این ترکیب چیست؟ (ج) جرم نمونهٔ سوزانده شده چقدر بوده است؟
 ۳-۵۵ همولگوبین خون شامل ۰.۳۲۲% Fe است. اگر هر واحد فرمولی همولگوبین شامل چهار یون Fe^{2+} باشد، وزن فرمولی همولگوبین چیست؟
 ۳-۵۶ کلوئیل g ، مادهٔ سبزنگین گیاهان، شامل ۲۷.۲۷% Mg است. اگر هر واحد فرمولی کلوئیل g دارای یک یون Mg^{2+} باشد، وزن فرمولی کلوئیل g چقدر است؟
 ۳-۵۷ در اثر گرم کردن ۶.۶۵g $xH_2O \cdot NiSO_4$ آبدار در خلأ، آب خارج شده و ۳.۶۷g $NiSO_4$ خشک بر جای می‌ماند. مقدار x در فرمول $xH_2O \cdot NiSO_4$ چقدر است؟
 ۳-۵۸ در اثر گرم کردن ۷.۵g $xH_2O \cdot BeSO_4$ آبدار در خلأ، آب خارج شده و ۴.۷۵g $BeSO_4$ خشک بر جای می‌ماند. مقدار x در فرمول $xH_2O \cdot BeSO_4$ چقدر است؟
 ۳-۵۹ در آنالیز ۱g نمونه از یک ترکیب که شامل کروم و کلر است، کلر موجود در آن به $AgCl$ تبدیل می‌شود. در این فرایند ۸g $AgCl$ به دست می‌آید. فرمول تجربی کروم کلرید چیست؟
 ۳-۶۰ در آنالیز ۵.۲۱g نمونه از ترکیبی که شامل قلع و کلر است، کلر موجود در آن به $AgCl$ تبدیل می‌شود. در این فرایند ۱۱.۴g $AgCl$ به دست می‌آید. فرمول تجربی کلرید قلع چیست؟

استوکیومتری، بخش II: معادله‌های شیمیایی

در این فصل، اصول استوکیومتری را در مورد واکنش‌های شیمیایی به کار می‌نندیم. رابطه‌های کمی بین مواد درگیر در یک واکنش را از معادله شیمیایی آن واکنش به دست می‌آوریم. تفسیر استوکیومتری یک معادله شیمیایی پرمول استوار است.

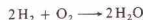
۴-۱ معادله‌های شیمیایی

معادله شیمیایی، نمایش واکنش‌های شیمیایی براساس نمادهای فرمول‌های عناصر و ترکیبات درگیر در آن واکنش‌هاست. مواد واردشده در یک واکنش را، واکنش‌دهنده‌ها^۱ و مواد تشکیل‌شده در واکنش را فرآورده‌ها^۲ نامند. در یک معادله شیمیایی، فرمول واکنش‌دهنده‌ها را در سمت چپ و فرمول فرآورده‌ها را در سمت راست می‌نویسند. به‌جای علامت مرسوم نساسی در معادله‌های جبری، از یک پیکان استفاده می‌شود؛ پیکان^۳ نامی توان نماد عبارت می‌دهد تلقی کرد.



این معادله، در سطح مولکولی، بیانگر واکنش بین دو مولکول هیدروژن، 2H_2 ، و یک مولکول اکسیژن، O_2 ، و تشکیل دو مولکول آب، $2\text{H}_2\text{O}$ ، است (شکل ۴-۱ را ببینید). ارقامی که قبل از فرمول‌ها آمده‌اند، ضرایب نام دارند و بیانگر تعدد مولکول‌های هر یک از مواد درگیر در واکنش هستند. اگر پیش از یک فرمول ضریب نباشد، شماره ۱ استنباط می‌شود.

براساس قانون بقای جرم، تعداد اتم‌های سمت چپ معادله باید با تعداد اتم‌های طرف راست برابر باشد. در یک واکنش، ممکن است اتم‌ها از یک مولکول به مولکول دیگر بروند، ولی تعداد و نوع اتم‌های درگیر ثابت می‌ماند. در معادله ما:



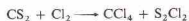
چهار اتم هیدروژن و دو اتم اکسیژن در هر طرف وجود دارد. چنین معادله‌ای را موازنه شده^۴ می‌نامیم. در نوشتن یک معادله شیمیایی، ضرایب را برای موازنه معادله به کار می‌گیریم. ضمن موازنه کردن معادله، فرمول مواد واکنش‌دهنده و فرآورده‌ها تغییر نمی‌کند.

پیش از نوشتن یک معادله شیمیایی باید نوع و فرمول تمام مواد درگیر در واکنش را بدانیم. معادله‌های شیمیایی، بیانگر نتایج تجربی هستند. یکی از هدف‌های شیمی، کشف و تکوین اصولی است که

پیش‌بینی فرآورده‌های یک واکنش شیمیایی را امکان‌پذیر سازد. در این کتاب، توجه دقیقی به این‌گونه یگانه‌سازی‌ها^۵ معطوف می‌داریم. اما، در اغلب موارد، فرآورده‌های یک مجموعه معین از واکنش دهنده‌ها را باید به‌خاطر سپرد. به‌علاوه، هرگونه یگانه‌سازی، بر مبنای نتایج تجربی صورت می‌گیرد. آنچه که بر روی کاغذ معقول به‌نظر می‌رسد، ضرورتاً همان نیست که در آزمایشگاه رخ می‌دهد.

نوشتن یک معادله شیمیایی، دو مرحله دارد:

۱- مرحله اول، نوشتن فرمول صحیح واکنش‌دهنده‌ها، یک پیکان، و سپس فرمول صحیح فرآورده‌هاست. برای مثال، واکنش کربن دی‌سولفید، CS_2 ، و کلر، Cl_2 ، را در نظر بگیرید که کربن تتراکلرید، CCl_4 ، و دی‌سولفور دی‌کلرید، Cl_2S_2 ، به‌دست می‌دهد. برای نمایش این معادله، می‌نویسیم،



در صورتی که حالت فیزیکی اجسام درگیر در واکنش برای ما مهم باشد، می‌توان آنها را در پرانتز که بعد از فرمول جسم می‌آید مشخص کرد. حالت‌های مهم عبارتند از:

- (g) برای گاز
- (l) برای مایع
- (s) برای جامد
- (aq) برای محلول آبی

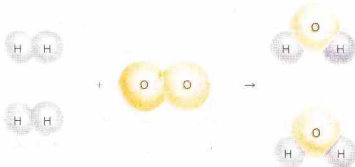
برای مثال:



۲- گام بعدی، موازنه کردن معادله است. تعداد اتم‌های هر یک از عناصر در دو طرف معادله باید برابر باشند. در مثال ما، اتم‌های کربن و اتم‌های گوگرد موازنه می‌شود. در هر دو سمت معادله، یک اتم کربن و دو اتم گوگرد وجود دارد. اما، اتم‌های کلر موازنه نیستند. در سمت چپ، دو اتم کلر (یک مولکول Cl_2)، و در سمت راست شش اتم کلر (چهار تا در مولکول CCl_4 و دو تا در S_2Cl_2) وجود دارد. با در نظر گرفتن سه

1. Reactants
3. Balanced

2. Products
4. Generalizations



شکل ۴-۱ نمایش واکنش دو مولکول هیدروژن با یک مولکول اکسیژن و تشکیل دو مولکول آب

هیدروژن باشد - $H_2O(l)$ تولید می‌شود

گوگرد باشد - $SO_2(g)$ تولید می‌شود

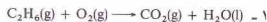
نیترژن باشد - $N_2(g)$ تولید می‌شود

مثال ۴-۲

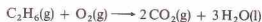
معادله شیمیایی مربوط به سوختن کامل اتان، $C_2H_6(g)$ در مجاورت اکسیژن را بنویسید.

حل

چون اتان دارای کربن و هیدروژن است، فرآورده‌های واکنش عبارتند از $H_2O(l)$ و $CO_2(g)$.



۲- برای موازنه دو اتم کربن C_2H_6 ، تولید دو مولکول CO_2 را باید نشان داد. شش اتم هیدروژن C_2H_6 ، سه مولکول H_2O تولید می‌کنند.



تا اینجا فقط اکسیژن موازنه نیست. در سمت راست معادله، هفت اتم اکسیژن و در سمت چپ آن فقط دو اتم اکسیژن وجود دارد. برای اینکه تعداد اکسیژن‌های سمت چپ به هفت برسد، باید $3\frac{1}{2}$ مولکول از O_2 را برداریم:



معمولاً، معادله‌های شیمیایی را با ضرایب عددی صحیح می‌نویسند. با ضرب کردن کل معادله در ۲، داریم:



مولکول Cl_2 می‌توان معادله را موازنه کرد. در نتیجه،



همان‌طور که در مثال‌های زیر نشان داده شده است. معادله‌های شیمیایی ساده‌تر را با روش سعی و خطا موازنه می‌کنند. توجه داشته باشید که موازنه یک معادله فقط با تغییر ضرایب فرمول‌های معادله صورت می‌گیرد، نه با تغییر خود فرمول‌ها.

مثال ۴-۱

با عبور دادن بخار آب، $H_2O(g)$ ، از روی آهن، $Fe(s)$ ، گاز هیدروژن، $H_2(g)$ ، و یک اکسید آهن با فرمول $Fe_3O_4(s)$ تولید می‌شود. معادله موازنه شده این واکنش را بنویسید.

حل

۱- معادله موازنه‌نشده واکنش به صورت زیر است:



۲- در سمت چپ این معادله، یک اتم Fe و یک اتم O قرار دارد، اما در سمت راست آن، سه اتم Fe و چهار اتم O نشان داده شده است. ممکن است چنین تصور شود که اگر به‌جای Fe_3O_4 ، اکسید دیگری از آهن، یعنی FeO را در سمت راست قرار دهیم، معادله موازنه خواهد شد. اما چنین معادله‌ای برای ما ارزشی ندارد، زیرا آزمایش نشان داده است که Fe_3O_4 فرآورده واکنش است، نه FeO . موازنه کردن معادله هیچ‌گاه با تغییر فرمول فرآورده‌های واکنش انجام نمی‌شود.

در معادله مربوط به واکنش آهن و بخار آب، به سه اتم Fe و چهار مولکول H_2O نیاز داریم تا اتم‌های آهن و اکسیژن لازم برای فرمول Fe_3O_4 فراهم سازیم:



اکنون معادله ما موازنه شده است، بجز برای هیدروژن که به صورت زیر موازنه می‌شود:



سوختن در مجاورت اکسیژن

در فصل ۳ داده‌های مربوط به سوختن ترکیبات در اکسیژن را برای محاسبه درصد اجزای فرمول‌های تجربی به کار گرفتیم. از این واکنش، در تمرین معادله‌نویسی نیز استفاده می‌کنیم. فرآورده‌های حاصل از سوختن کامل یک ترکیب در اکسیژن $O_2(g)$ را می‌توان بر مبنای عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب پیش‌بینی کرد. در $25^\circ C$ اگر ترکیبی شامل:

کربن باشد - $CO_2(g)$ تولید می‌شود

دست آورد، چون این نسبت باید واحد $\text{mol C}_2\text{H}_6$ را مخرب داشته باشد، برابر با $(\text{vmol O}_2 / \text{vmol C}_2\text{H}_6)$ است. پاسخ مسئله، چنین است:

$$? \text{ mol O}_2 = 5.00 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \left(\frac{7 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \right) = 17.5 \text{ mol O}_2$$

حل مسائلی که در آنها مقادیر مواد به جای مول بر حسب گرم داده شده‌اند، سه مرحله دارد.

۱ - مقدار جسم داده شده در مسئله، با استفاده از فرمول وزنی جسم، از گرم به مول تبدیل می‌شود.

۲ - نسبت استوکیومتری به دست آمده از ضرایب معادله شیمیایی (که نسبت مولی است)، برای تبدیل تعداد مول‌های جسم به تعداد مول‌های جسم مورد نظر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳ - مقدار به دست آمده برای تعداد مول‌های جسم مورد نظر را با استفاده از فرمول وزنی آن جسم، بر حسب گرم بیان می‌کنیم.

مثال ۴ - ۴

کلر را از واکنش زیر می‌توان به دست آورد:



(الف) برای واکنش با 25.0 g MnO_2 ، چند گرم HCl لازم است؟ (ب) در این واکنش، چند گرم Cl_2 تولید می‌شود؟

حل

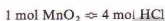
(الف) حل مسئله را با نوشتن معادله زیر آغاز می‌کنیم:

$$? \text{ g HCl} = 25.0 \text{ g MnO}_2$$

نسبت استوکیومتری استخراج شده از معادله شیمیایی را بر حسب مول بیان می‌کنیم. در نتیجه، MnO_2 را به MnO_2 mol تبدیل می‌کنیم. وزن فرمولی MnO_2 برابر با 86.9 است:

$$? \text{ g HCl} = 25.0 \text{ g MnO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol MnO}_2}{86.9 \text{ g MnO}_2} \right)$$

رابطه زیر از معادله شیمیایی استنتاج می‌شود:



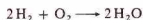
که از آن، ضریب تبدیل $(\text{mol HCl} / \text{mol MnO}_2)$ را به دست می‌آوریم:

$$? \text{ g HCl} = 25.0 \text{ g MnO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol MnO}_2}{86.9 \text{ g MnO}_2} \right) \left(\frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol MnO}_2} \right)$$

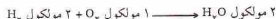
محاسبات انجام شده تا اینجا، تعداد مول‌های HCl لازم را به دست می‌دهد. در نتیجه، باید HCl را به HCl g تبدیل کنیم تا به جواب

۴ - ۴ مسائلی بر اساس معادله‌های شیمیایی

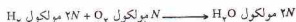
یک معادله شیمیایی را به چند صورت می‌توان تفسیر کرد. برای مثال، معادله زیر را در نظر بگیرید:



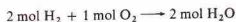
به زبان ساده، این معادله نشان‌دهنده واکنش بین هیدروژن و اکسیژن برای تولید آب است در سطح اتمی - مولکولی، به ما می‌گوید:



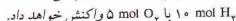
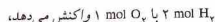
اگر تعداد مولکول‌های هیدروژن را $2N$ اختیار کنیم که در آن N عدد آووگادرو (6.023×10^{23}) باشد،



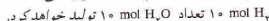
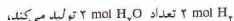
یک مول از هر مولکول، به تعداد عدد آووگادرو مولکول در برود. به این ترتیب، معادله را به صورت زیر نیز می‌توان بیان کرد:



تفسیر اخیر، ما را به حل مسائل استوکیومتری قادر می‌سازد. ضرایب معادله شیمیایی، نسبت‌هایی را به دست می‌دهد که اجسام یا آن نسبت‌ها باهم ترکیب می‌شوند یا به وجود می‌آیند. چون، براساس معادله،



همین طور، چون معادله نشان می‌دهد که،



مثال ۴ - ۳

برای واکنش با 5.0 mol O_2 ، $5.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6$ ، چند مول O_2 لازم است. معادله واکنش به صورت زیر است:

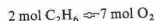


حل

تعداد مول‌های O_2 را باید از مقدار « $5.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6$ » به دست آوریم:

$$? \text{ mol O}_2 = 5.00 \text{ mol C}_2\text{H}_6$$

رابطه استوکیومتری به دست آمده از ضرایب معادله شیمیایی عبارتست از:



از این رابطه می‌توان ضریب تبدیل مورد نیاز برای حل معادله را به

۲ مول O_2 چقدر آب تولید می‌شود. براساس معادله شیمیایی زیر



۲ مول H_2 فقط با ۱ مول O_2 واکنش می‌دهد. اما در مسئله ما ۲ مول H_2 و ۲ مول O_2 داده شده است. هنگامی که تمام H_2 به مصرف رسید، واکنش متوقف می‌شود. تا این مرحله، یک مول O_2 مصرف شده و ۱ مول دیگر از O_2 باقی مانده است. مقدار H_2 و واکنش را محدود می‌سازد و تعیین کننده مقدار H_2O تولید شده است. در نتیجه هیدروژن را واکنش دهنده محدودساز نامیم.

صرف نظر از مقدار هر یک از مواد واکنش دهنده، پیش از حل کردن مسئله باید واکنش دهنده محدود ساز را مشخص کنیم.

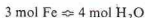
مثال ۴-۶

از ۴۰۰ گرم Fe و ۵۰۰ گرم H_2O ، چند مول H_2 به طور نظری می‌توان به دست آورد؟ معادله شیمیایی این واکنش به قرار زیر است:



حل

گام نخست پیدا کردن واکنش دهنده محدودساز است. معادله شیمیایی نشان می‌دهد:



مقدار مواد واکنش دهنده مسئله را با مقدار نشان داده شده در این رابطه مقایسه می‌کنیم. مقدار Fe داده شده در مسئله ۴۰۰ گرم است که برابر است با:

$$\frac{4.00 \text{ mol } Fe}{3 \text{ mol } Fe} = 1.33$$

برابر مقدار بیان شده در رابطه استوکیومتری به دست آمده از معادله شیمیایی. مقدار ۵۰۰ گرم H_2O داده شده در مسئله نیز برابر است با:

$$\frac{5.00 \text{ mol } H_2O}{4 \text{ mol } H_2O} = 1.25$$

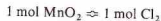
برابر مقدار بیان شده در رابطه به دست آمده از معادله شیمیایی. در نتیجه، H_2O ، بیشترین واکنش را محدود می‌سازد، زیرا مقدار نسبی آن کمتر است (۱.۲۵ کوچک‌تر از ۱.۳۳ است). چون مقدار H_2O ، ۱.۲۵ برابر مقدار بیان شده در رابطه است. فقط ۱.۲۵ برابر مقدار Fe بیان شده در رابطه می‌تواند مصرف شود. بقیه آن دست نخورده باقی می‌ماند.

برسیم. وزن فرمولی HCl برابر با ۳۶.۵ است:

$$? \text{ g } HCl = 25.0 \text{ g } MnO_2 \left(\frac{1 \text{ mol } MnO_2}{86.9 \text{ g } MnO_2} \right) \left(\frac{4 \text{ mol } HCl}{1 \text{ mol } MnO_2} \right) \left(\frac{36.5 \text{ g } HCl}{1 \text{ mol } HCl} \right)$$

$$= 42.0 \text{ g } HCl$$

(ب) برای حل این مسئله نیز روش مشابهی به کار می‌رود. مقدار MnO_2 بر حسب گرم به مقدار MnO_2 بر حسب مول تبدیل می‌شود. رابطه مولی به دست آمده از معادله شیمیایی



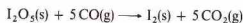
را برای پیدا کردن تعداد مول‌های Cl_2 تولید شده به کار می‌بریم. در مرحله آخر تعداد مول‌های Cl_2 را به گرم Cl_2 تبدیل می‌کنیم:

$$? \text{ g } Cl_2 = 25.0 \text{ g } MnO_2 \left(\frac{1 \text{ mol } MnO_2}{86.9 \text{ g } MnO_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } Cl_2}{1 \text{ mol } MnO_2} \right) \left(\frac{71.0 \text{ g } Cl_2}{1 \text{ mol } Cl_2} \right)$$

$$= 20.4 \text{ g } Cl_2$$

مثال ۴-۵

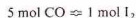
مقدار کربن مونوکسید موجود در یک گاز را با واکنش زیر می‌توان تعیین کرد:



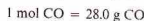
اگر یک نمونه گازی، ۹۲ گرم I_2 آزاد کرده باشد، مقدار CO موجود در نمونه را بر حسب گرم پیدا کنید.

حل

رابطه مولی بین دو جسم مورد نظر ما از معادله شیمیایی استخراج می‌شود:



همچنین، لازم است بدانیم:



ضرایب تبدیل به دست آمده از سه رابطه بالا را برای مسئله لازم داریم. پاسخ مسئله چنین است:

$$? \text{ g } CO = 0.192 \text{ g } I_2 \left(\frac{1 \text{ mol } I_2}{254 \text{ g } I_2} \right) \left(\frac{5 \text{ mol } CO}{1 \text{ mol } I_2} \right) \left(\frac{28.0 \text{ g } CO}{1 \text{ mol } CO} \right)$$

$$= 0.106 \text{ g } CO$$

۴-۳ واکنش دهنده‌های محدودساز

در برخی مسائل، مقادیری برای دو یا چند ماده واکنش دهنده مشخص می‌شود. برای مثال، فرض کنید از ما پرسیده شده است از ۲ مول H_2 و

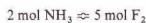
حل

گام اول، تعیین واکنش دهندهٔ محدودساز است. تعداد مول‌های هر یک از واکنش دهنده‌ها پیش از واکنش را محاسبه می‌کنیم. وزن مولکولی NH_3 برابر 17 و F_2 برابر 38 است:

$$? \text{ mol } NH_3 = 4.00 \text{ g } NH_3 \left(\frac{1 \text{ mol } NH_3}{17.0 \text{ g } NH_3} \right) = 0.235 \text{ mol } NH_3$$

$$? \text{ mol } F_2 = 14.0 \text{ g } F_2 \left(\frac{1 \text{ mol } F_2}{38.0 \text{ g } F_2} \right) = 0.368 \text{ mol } F_2$$

رابطهٔ استوکیومتری به دست آمده از معادله واکنش به صورت زیر است،



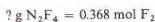
تعداد مول‌های مواد واکنش دهنده را با این مقادیر مقایسه می‌کنیم. مقدار NH_3 برابر با 3.75 mol است که

$$\frac{0.235 \text{ mol } NH_3}{2 \text{ mol } NH_3} = 0.118$$

برابر مقدار مشخص شده در رابطهٔ مربوط به معادله شیمیایی است. مقدار F_2 برابر 3.68 mol نیز

$$\frac{0.368 \text{ mol } F_2}{5 \text{ mol } F_2} = 0.0736$$

برابر مقدار داده شده در رابطهٔ به دست آمده از معادلهٔ شیمیایی است. به این ترتیب، F_2 واکنش دهندهٔ محدودساز است، زیرا مقدار نسبی آن کمتر است ($0.0736 < 0.118$ است). مسئله بر مبنای مقدار F_2 حل می‌شود:



رابطهٔ بین مقدار F_2 به کار رفته و مقدار N_2F_4 تولید شده را از معادله شیمیایی می‌توان به دست آورد. این رابطه به صورت زیر است:



وزن مولکولی N_2F_4 برابر با 104 است:



حل نهایی مسئله به صورت زیر خواهد بود:

$$? \text{ g } N_2F_4 = 0.368 \text{ mol } F_2 \left(\frac{1 \text{ mol } N_2F_4}{5 \text{ mol } F_2} \right) \left(\frac{104 \text{ g } N_2F_4}{1 \text{ mol } N_2F_4} \right) = 7.65 \text{ g } N_2F_4$$

۴-۴ درصد بازده

اغلب، مقدار واقعی فرآوردهٔ به دست آمده از یک واکنش، کمتر از مقدار

محاسبات شیمیایی بر اساس معادله‌های شیمیایی

۱ - مسئله را بیان کنید. جسم خواسته شده را (بر حسب واحد گرم)، یک نشانهٔ تساواری و جرم جسم داده شده (بر حسب گرم) را مشخص کنید.

۲ - ضریبی را وارد کنید که جرم جسم داده شده را به مول آن (جسم داده شده) تبدیل کند. این ضریب تبدیل را از این واقعیت تجربی می‌توان استنتاج کرد که یک مول از جسم (صورت)، وزن فرمولی بر حسب گرم است (مخرج).

۳ - ضریب تبدیلی را اعمال کنید که از ضرایب معادله شیمیایی استخراج شده باشد و تعداد مول‌های جسم خواسته شده (صورت) را به تعداد مول‌های جسم داده شده (مخرج) مربوط سازد.

۴ - ضریب مربوط به تبدیل تعداد مول‌های جسم خواسته شده به جسم داده شده بر حسب گرم را وارد کنید. وزن فرمولی جسم خواسته شده بر حسب گرم (صورت) برابر ۱ مول از جسم خواسته شده (مخرج) است.

۵ - با انجام عملیات ریاضی گفته شده، پاسخ مسئله را به دست آورید. تمام واحدها، بجز گرم جسم خواسته شده باید حذف شوند.

اگر مقادیر داده شده در مسئله، برای بیش از یک واکنش دهند باشد:

۱ - مقدار هر یک از واکنش دهنده‌ها را بر حسب مول، از مقادیر داده شده در مسئله محاسبه کنید (مرحله ۲ بالا را ببینید).

۲ - هر یک از این مقادیر را بر ضریبی که در معادلهٔ واکنش، پیش از فرمول مادهٔ واکنش دهندهٔ مربوطه آمده است تقسیم کنید.

۳ - کوچک‌ترین عدد به دست آمده در مرحله ۲، مربوط به واکنش دهنده‌ای است که میزان پیشرفت واکنش را محدود می‌کند. مقدار این واکنش دهنده را برای حل مسئله به شیوه‌ای که قبلاً گفته شد، به کار ببرید.

مسئله بر اساس مقدار H_2O (واکنش دهندهٔ محدودساز) حل می‌شود:

$$? \text{ mol } H_2 = 5.00 \text{ mol } H_2O \left(\frac{4 \text{ mol } H_2}{4 \text{ mol } H_2O} \right) = 5.00 \text{ mol } H_2$$

مثال ۴-۷

از NH_3 30 گرم و F_2 43 گرم، چند گرم N_2F_4 می‌توان به طرز نظری

تهیه کرد؟ معادلهٔ شیمیایی واکنش به صورت زیر است:





شکل ۴-۲. بالن حجم‌سنجی

۱۰۰۰ ml که ۱ L است، شامل 3.0 mol از مادهٔ حل شده می‌باشد.
 ۵۰۰ ml که ۰.۵ L است، شامل 1.5 mol از مادهٔ حل شده می‌باشد.
 ۲۰۰ ml که ۰.۲ L است، شامل 0.6 mol از مادهٔ حل شده می‌باشد.

غلظت هر سه محلول بالا، $M = 3.0$ است.

همچنین، توجه داشته باشید که تعریف مولاریته بر مبنای یک لیتر از محلول است و نه یک لیتر از حلال (که اغلب آب است). هنگامی که یک محلول مایع تهیه می‌شود، حجم محلول به ندرت، برابر با مجموع حجم‌های اجزای خالص است. اغلب، حجم نهایی، کمتر یا بیشتر از کل حجم مواد به کار رفته برای تهیهٔ آن است. در نتیجه، تلاش برای پیش‌بینی مقدار حلال لازم برای تهیه یک محلول، عملی نیست. برای تهیهٔ محلول‌های مولار، معمولاً بالن‌های حجم‌سنجی (شکل ۴-۲) استفاده می‌شود. برای تهیهٔ یک محلول، ابتدا مقدار دقیق مادهٔ حل شده در بالن قرار داده می‌شود، سپس حلال افزوده می‌شود تا بالن تا نشانهٔ درجه‌بندی که بر روی گردن بالن قرار دارد، پر شود.

مثال ۴-۹

جرم NaOH لازم برای تهیهٔ ۰.۲۵۰ L محلول 3.0 M از NaOH چقدر است؟

حل

محلول، $M = 3.0$ است، در نتیجه



تعداد مول‌های NaOH لازم برای تهیهٔ محلول ۰.۲۵۰ L را به صورت

- Percent yield
- Solute
- Molarity
- Volumetric flasks

محاسبه شده است. علت این امر ممکن است عمل نکردن بخشی از واکنش‌دهنده‌ها باشد، یا اینکه بخشی از واکنش‌دهنده‌ها به روال متفاوتی نسبت به واکنش اصلی عمل کنند (واکنش‌های فرعی). بالاخره اینکه تمام فرآوردهٔ واکنش استخراج نشده باشد. درصد بازده^۱، مقدار فرآوردهٔ به دست آمده (بازده واقعی) به مقدار فرآوردهٔ پیش‌بینی‌شدهٔ نظری (بازده نظری) است:

$$(۴-۱) \quad 100\% \times \frac{\text{بازده واقعی}}{\text{بازده نظری}} = \text{درصد بازده}$$

مثال ۴-۸

اگر مقدار N_2F_4 به دست آمده از آزمایش گفته شده در مثال ۴-۷ فقط 4.80 g باشد، درصد بازده چقدر است؟

حل

بازده نظری $4.80 \text{ g } N_2F_4$ (نتیجهٔ محاسبات مربوط به مثال ۴-۷) است. بازده واقعی، $4.80 \text{ g } N_2F_4$ (داده شده در این مسئله) است. در نتیجه درصد بازده به قرار زیر خواهد بود:

$$\frac{4.80 \text{ g } N_2F_4}{7.65 \text{ g } N_2F_4} \times 100\% = 62.7\%$$

۴-۵ محلول‌های مولار

بسیاری از واکنش‌های شیمیایی در محلول انجام می‌شوند. محاسبات استوکیومتری این واکنش‌ها بر مبنای حجم محلول‌های به کاررفته و غلظت این محلول‌ها انجام می‌شود. غلظت یک محلول (مقداری از یک جسم است (حل شده) نامیده می‌شود) که در مقدار مشخصی از حلال حل شده، یا مقدار مادهٔ حل شده در مقدار مشخصی از محلول است.

برای بیان غلظت محلول‌ها روش‌های گوناگونی به کار می‌رود (فصل ۱۲ را ببینید). در مطالعه استوکیومتری و واکنش‌هایی که در محلول انجام می‌شوند از روش مولاریته^۲ استفاده می‌شود. مولاریته، M یک محلول، تعداد مول‌های مادهٔ حل شده در یک لیتر از محلول است.

یک محلول $M = 1.0$ شامل 1.0 mol از مادهٔ حل شده در ۱ L محلول است، یک محلول $M = 1.5$ شامل 1.5 mol از مادهٔ حل شده در ۱ L محلول است، یک محلول $M = 3.0$ شامل 3.0 mol از مادهٔ حل شده در ۱ L محلول است.

توجه کنید که این تعریف بر مبنای یک لیتر (۱ L) است. مقدار مولاریته یک محلول مربوط به مقداری از مادهٔ حل شده است که در یک لیتر از محلول می‌تواند وجود داشته باشد. اگر مقدار یک محلول کمتر (یا بیشتر) از یک لیتر باشد، شمار مول‌های مادهٔ حل شده در نمونه، به نسبت، باید کمتر (یا بیشتر) از مقدار عددی مولاریته باشد. برای یک محلول $M = 3.0$:

زیر محاسبه می‌کنیم:

$$\left(\frac{40.00 \text{ g NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \right) \times (\text{محلول NaOH } 250 \text{ mL}) = \text{g NaOH}$$

$$= 10.0 \text{ g NaOH}$$

وزن فرمولی NaOH تا سه رقم با معنی، ۴۰.۰ است، در نتیجه،

$$40.0 \text{ g NaOH} = 1 \text{ mol NaOH}$$

مقدار NaOH لازم بر حسب گرم برابر است با:

$$\text{g NaOH} = 30.0 \text{ g NaOH} \left(\frac{40.0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) = 12.0 \text{ mol NaOH}$$

این مسئله را طی یک مرحله نیز می‌توانستیم حل کنیم:

$$\left(\frac{40.0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) \times (\text{محلول NaOH } 250 \text{ mL}) = \text{g NaOH}$$

$$= 10.0 \text{ g NaOH}$$

مثال ۴ - ۱۰

(الف) در ۲۵۰ mL از محلول $AgNO_3$ $0.060 M$ چند مول

$AgNO_3$ وجود دارد؟

(ب) چه حجمی از این محلول حاوی 0.050 mol از $AgNO_3$ است؟

حل

(الف) حل مسئله را با نوشتن تساوی زیر آغاز می‌کنیم:

$$\text{محلول } AgNO_3 \text{ } 250 \text{ mL} = 0.060 \text{ mol } AgNO_3$$

چون غلظت $AgNO_3$ در محلول برابر $0.060 M$ است،

$$\text{محلول } AgNO_3 \text{ } 1000 \text{ mL} \approx 0.060 \text{ mol } AgNO_3$$

که از آن، ضریب تبدیل لازم برای حل کردن مسئله را به دست می‌آوریم:

$$\left(\frac{0.060 \text{ mol } AgNO_3}{1000 \text{ mL } AgNO_3} \right) \times (\text{محلول } AgNO_3 \text{ } 250 \text{ mL}) = \text{g NaOH}$$

$$= 0.015 \text{ mol } AgNO_3$$

(ب) همین رابطه (به صورت معکوس) برای حل این مسئله به کار می‌رود.

$$\left(\frac{1000 \text{ mL } AgNO_3}{0.060 \text{ mol } AgNO_3} \right) \times (\text{محلول } AgNO_3 \text{ } 0.050 \text{ mol}) = \text{g NaOH}$$

$$= 833 \text{ mL } AgNO_3$$

اغلب لازم است محلول‌ها را با رقیق کردن واکنش‌گرهای غلیظ تهیه کرد. مولاریته برخی واکنش‌گرهای غلیظ در جدول ۴ - ۱ آمده است. این حجم‌ها را می‌توان برای تعیین مقدار نسبی واکنش‌گر و آب لازم برای تهیه محلول با غلظت مطلوب به کار برد.

جدول ۴ - ۱ ترکیب اجزای برخی از واکنش‌گرهای غلیظ

واکنش‌گر	فرمول	وزن فرمولی	درصد جرمی مولاریته
استیک اسید	$HC_2H_3O_2$	۶۰.۰۵	۱۷.۵
هیدروکلریک اسید	HCl	۳۶.۴۶	۳۷
نیتریک اسید	HNO_3	۶۳.۰۱	۷۰
فسفریک اسید	H_3PO_4	۹۸.۰۰	۸۵
سولفوریک اسید	H_2SO_4	۹۸.۰۷	۹۶
آمونیاک	NH_3	۱۷.۰۳	۲۸

تعداد مول‌های ماده حل شده در نمونه‌ای از یک محلول را می‌توان با ضرب حجم نمونه (V_1 ، بر حسب لیتر) در مولاریته محلول (M_1)، شمارش مول‌های ماده حل شده در ۱ L از محلول، به صورت زیر محاسبه کرد:

$$V_1 M_1 = \text{تعداد مول‌های ماده حل شده}$$

برای مثال، اگر ۰.۵ L از یک محلول $6.0 M$ (که ممکن است به صورت 6.0 mol/L نوشته شود) را اختیار کنیم:

$$V_1 M_1 = \text{تعداد مول‌های ماده حل شده}$$

$$= (0.5 \text{ L})(6.0 \text{ mol/L})$$

$$= 3.0 \text{ mol}$$

هنگامی که محلول به حجم جدید، یعنی V_2 رسانده می‌شود، هنوز هم حاوی همان تعداد مول از ماده حل شده است. غلظت به M_2 کاهش پیدا کرده اما حاصل ضرب $V_2 M_2$ برابر با همان تعداد مول است. در نتیجه،

$$V_1 M_1 = V_2 M_2 \quad (2-4)$$

اگر نمونه‌ای از 6.0 mol/L لیتری از محلول $6.0 M$ رقیق شود تا حجم جدید (یعنی V_2) به $0.5 L$ برسد، مولاریته جدید (یعنی M_2) برابر خواهد بود با:

$$V_1 M_1 = V_2 M_2$$

$$(0.500 \text{ L})(6.00 \text{ M}) = (2.00 \text{ L})M_2$$

$$M_2 = 1.50 \text{ M}$$

چون در هر دو طرف معادله (۲ - ۴)، عبارت حجم مشاهده می‌شود، برای بیان V_1 و V_2 از هر واحد حجمی می‌توان استفاده کرد، به شرط آنکه واحد یکسانی برای هر دو به کار رود. توجه کنید که این معادله فقط برای مسائل مربوط به رقیق‌سازی به کار می‌رود.

مثال ۴ - ۱۱

برای تهیه 50 mL محلول $3.0 M$ HCl، چه حجمی از HCl غلیظ باید به کار رود؟

از جدول ۲-۱ می‌دانیم که HCl غلیظ ۱۲٫۰ M است:

$$V_1 M_1 = V_2 M_2$$

$$V_1 (12.0 M) = (500 \text{ mL}) (3.00 M)$$

$$V_1 = 125 \text{ mL}$$

محلول مورد نظر را با افزودن ۱۲۵ mL HCl غلیظ به آب کافی تا رسیدن به حجم ۵۰۰ mL تهیه می‌کنیم.

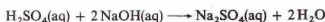
۳-۶ استوکیومتری واکنش‌ها در محلول

معادله‌های شیمیایی، مبنای تمام محاسبات مربوط به استوکیومتری واکنش‌ها هستند. صرف‌نظر از اینکه یک واکنش در محلول رخ می‌دهد یا نه، هر نوع محاسبه‌ای در مورد آن بر نسبت مولی به دست آمده از یک معادله شیمیایی استوار است. در نتیجه، گام نخست در حل کردن هر مسئله‌ای نوشتن معادله شیمیایی است.

استوکیومتری واکنش، براساس مول تفسیر می‌شود. برای اجسام ساده، با استفاده از اوزان فرمولی، جرم به مول تبدیل می‌شود. برای مواد موجود در محلول، تعداد مول‌ها را از حجم نمونه و مولاریته محلول (تعداد مول در لیتر) به دست می‌آوریم.

مثال ۴-۱۲

برای واکنش با ۵۰۰ mL محلول ۰٫۱۵۰ M H_2SO_4 مطابق معادله زیر، چه حجمی از محلول ۰٫۷۵۰ M NaOH لازم است؟



حل

ابتدا، تعداد مول‌های H_2SO_4 را در نمونه به دست می‌آوریم:

$$\begin{aligned} ? \text{ mol H}_2\text{SO}_4 &= 50.0 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \left(\frac{0.150 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ sol'n}} \right) \\ &= 0.00750 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

از معادله واکنش، نتیجه می‌گیریم که



بنابراین:

$$\begin{aligned} ? \text{ mol NaOH} &= 0.00750 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \left(\frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right) \\ &= 0.0150 \text{ mol NaOH} \end{aligned}$$

بالاخره، حجم محلول NaOH ۰٫۷۵۰ M را که حاوی ۰٫۰۱۵۰ mol از NaOH باشد:

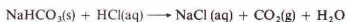
$$\begin{aligned} ? \text{ mL NaOH} &= 0.0150 \text{ mol NaOH} \left(\frac{1000 \text{ mL NaOH (محلول)}}{0.750 \text{ mol NaOH}} \right) \\ &= 20.0 \text{ mL NaOH (محلول)} \end{aligned}$$

مسئله را در یک مرحله می‌توان حل کرد:

$$\begin{aligned} ? \text{ mL NaOH} &= 50.0 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \left(\frac{0.150 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ mL H}_2\text{SO}_4} \right) \left(\frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right) \\ &= 20.0 \text{ mL NaOH (محلول)} \left(\frac{1000 \text{ mL NaOH (محلول)}}{0.750 \text{ mol NaOH}} \right) \end{aligned}$$

مثال ۴-۱۳

یک قرص سودای نفع‌خاوی NaHCO_3 به عنوان ضد اسید است. یکی از این قرص‌ها، برای واکنش کامل، ۳۴٫۵ mL محلول ۰٫۱۳۸ M HCl لازم دارد. مقدار NaHCO_3 موجود در هر قرص را بر حسب گرم محاسبه کنید. معادله شیمیایی واکنش به قرار زیر است:



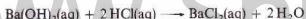
حل

$$\begin{aligned} ? \text{ g NaHCO}_3 &= 34.5 \text{ mL HCl (محلول)} \left(\frac{0.138 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL HCl (محلول)}} \right) \times \\ &\left(\frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol HCl}} \right) \times \left(\frac{84.0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} \right) = 0.400 \text{ g NaHCO}_3 \end{aligned}$$

ضریب اول که از مولاریته محلول HCl به دست آمده برای پیدا کردن تعداد مول‌های HCl در نمونه محلول HCl به کار می‌رود. ضریب دوم که از ضرایب معادله شیمیایی گرفته شده است، این تعداد مول HCl را به تعداد مول‌های NaHCO_3 که با آن واکنش خواهد داد، تبدیل می‌کند. آخرین ضریب که از وزن فرمولی NaHCO_3 به دست می‌آید، مول‌های NaHCO_3 را به مقدار NaHCO_3 بر حسب گرم تبدیل می‌کند.

مثال ۴-۱۴

نمونه‌ای از محلول $\text{Ba}(\text{OH})_2$ به حجم ۲۵٫۰ mL، برای واکنش کامل، ۳۷٫۳ mL از محلول ۰٫۱۵۰ M HCl لازم دارد. مولاریته محلول $\text{Ba}(\text{OH})_2$ مقدار است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



حل

مولاریته محلول $\text{Ba}(\text{OH})_2$ عبارتست از تعداد مول‌های $\text{Ba}(\text{OH})_2$ در ۱۰۰۰ mL از محلول حل شده است. در نتیجه،

پاسخ مسئله، 1.12 M Ba(OH)_2 است.

در بخش ۱۲ - ۶، بحث بیشتری همراه با مثال‌های مربوطه آمده است.

$$\left(\frac{37.3 \text{ mL HCl}}{25.0 \text{ mL Ba(OH)}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ba(OH)}_2}{2 \text{ mol HCl}} \right) \times \left(\frac{0.150 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mol HCl}} \right) = 0.112 \text{ mol Ba(OH)}_2$$

چکیده مطالب

را محدود می‌کنند. این گونه مسائل را با شناسایی واکنش دهنده محدود ساز و با مینا قرار دادن مقدار داده شده از این جسم، حل می‌کنند.

مقدار فرآورده یک واکنش شیمیایی که به وسیله محاسبات نظری پیش‌بینی می‌شود، بازده نظری نام دارد. این مقدار، بیشترین مقداری است که می‌توان به دست آورد. معمولاً، مقدار فرآورده به‌دست آمده که بازده واقعی نام دارد، کمتر از بازده نظری است. درصد بازده نظری که با بازده واقعی بیان می‌شود، به درصد بازده معروف است.

در محاسبات مربوط به واکنش‌هایی که در محلول انجام می‌شوند، غلظت محلول‌های به‌کار رفته اهمیت دارد. مولاریته یک محلول، تعداد مول‌های ماده حل‌شده در یک لیتر از محلول است. بنابراین، تعداد مول‌های ماده واکنش‌دهنده، از مولاریته محلول واکنش‌دهنده و حجم محلول به‌کار رفته در واکنش محاسبه می‌شود.

مفاهیم کلیدی

Percent yield درصد بازده (بخش ۴ - ۴). 100% ضریب بازده واقعی، تقسیم بر بازده نظری.

Product فرآورده (بخش ۴ - ۱). جسمی که در یک واکنش شیمیایی تشکیل شود.

Reactant واکنش‌دهنده (بخش ۴ - ۱). جسمی که در یک واکنش شیمیایی مصرف شود.

Solute ماده حل‌شده (بخش ۵ - ۵). یکی از اجزای محلول که به مقداری کوچکتر از مقدار حلال وجود دارد. این ماده را حل‌شده در حلال در نظر می‌گیرند.

Solvent حلال (بخش ۵ - ۵). جزئی از یک محلول که به بیشترین مقدار در محلول وجود دارد و حالت فیزیکی آن را تعیین می‌کند.

Theoretical yield بازده نظری (بخش ۴ - ۴). بیشترین مقدار فرآورده که از یک واکنش شیمیایی می‌توان به دست آورد. بازده نظری، با استفاده از نظریه استوکیومتری، و بر مبنای معادله شیمیایی واکنش محاسبه می‌شود.

Actual yield بازده واقعی (بخش ۴ - ۴). مقدار فرآورده واقعی به دست آمده از یک واکنش شیمیایی.

Chemical equation معادله شیمیایی (بخش ۲ - ۱). نمایشی از یک واکنش شیمیایی بر مبنای نمادهای فرمول‌های عناصر و ترکیبات درگیر در آن واکنش.

Coefficient ضریب (بخش ۲ - ۱). عددی که پیش از یک نماد یا فرمول مربوط به یک واکنش شیمیایی قرار داده می‌شود.

Concentration غلظت (بخش ۵ - ۴). مقداری از یک جسم حل‌شده در مقدار معینی از محلول یا حلال.

Limiting reactant واکنش‌دهنده محدود ساز (بخش ۴ - ۳). واکنش‌دهنده‌ای که بر مبنای معادله شیمیایی، به کمترین مقدار استوکیومتری

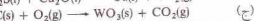
به‌کار رفته و در نتیجه، مقدار فرآورده به دست آمده از واکنش شیمیایی را محدود می‌کند.

Molarity مولاریته (بخش ۵ - ۲). تعداد مول‌های یک جسم (موسوم به ماده حل‌شده) که در یک لیتر از محلول حل شده باشد.

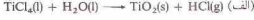
مسائل *

معادلات شیمیایی

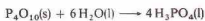
۱ - ۴ معادلات شیمیایی زیر را موازنه کنید:



۲ - ۴ معادلات شیمیایی زیر را موازنه کنید:

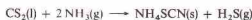


* مسائل مشکل با ستاره مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

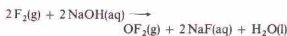


مقدار گرم H_3PO_4 حاصل از واکنش $6g$ P_4O_{10} را تعیین کنید، واکنش را کامل فرض کنید.

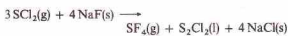
۴ - ۱۵ بیشترین مقدار $NH_4SCN(s)$ که می‌توان از $9g$ $CS_2(l)$ و $9g$ $3r$ $NH_3(g)$ تهیه کرد چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۱۶ بیشترین مقدار $OF_2(g)$ که می‌توان از $7g$ $F_2(g)$ و $2g$ $NaOH$ تهیه کرد چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



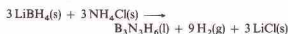
۴ - ۱۷ بیشترین مقدار $SF_6(g)$ که می‌توان از $6g$ $SCl_2(g)$ و $5g$ $NaF(s)$ تهیه کرد چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۱۸ بیشترین مقدار $B_2H_6(g)$ که می‌توان از $5g$ $NaBH_4(s)$ و $5g$ $BF_3(g)$ تهیه کرد چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۱۹ در آزمایشی، $5g$ $LiBH_4(s)$ با مقدار زیادی $NH_4Cl(s)$ ترکیب شده و $9g$ $B_2N_2H_6(l)$ به دست آمده است. معادله واکنش به صورت زیر است:



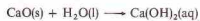
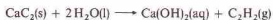
درصد بازده $B_2N_2H_6(l)$ چقدر است؟

۴ - ۲۰ در آزمایشی، $6g$ $Ca_3P_2(s)$ با مقدار زیادی $H_2O(l)$ ترکیب شده و $4g$ $PH_3(g)$ به دست آمده است. معادله واکنش به صورت زیر است:



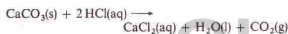
درصد بازده $PH_3(g)$ چقدر است؟

۴ - ۲۱ یک نمونه $7.69g$ گرمی شامل مخلوطی از $CuO(s)$ و $Cu_2O(s)$ با مقدار زیادی آب ترکیب می‌شود. معادلات این واکنش‌ها به صورت زیر است:



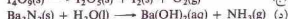
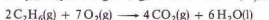
جرم $C_2H_2(g)$ حاصل از این واکنش $2.7g$ است. واکنش را کامل فرض کنید و درصد $CaC_2(s)$ را در این مخلوط محاسبه کنید.

۴ - ۲۲ یک نمونه $10g$ گرمی شامل مخلوطی از $CaSO_4(s)$ و $CaCO_3(s)$ به مقدار زیادی $HCl(aq)$ افزوده شده است. $CaCO_3$ وارد واکنش می‌شود:

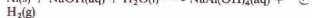
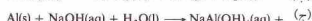
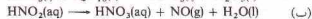


اما $CaSO_4(s)$ واکنش نمی‌دهد. جرم $CO_2(g)$ تولید شده $0.8g$ است. واکنش را کامل فرض کنید و درصد $CaCO_3(s)$ را در این مخلوط محاسبه کنید.

۴ - ۲۳ نمونه‌ای از مخلوط $C_2H_4(g)$ و $C_2H_2(g)$ در $0.6g$ $O_2(g)$ سوزانده شده و $0.8g$ $CO_2(g)$ و $0.7g$ $H_2O(l)$ به دست آمده است. چند درصد این مخلوط C_2H_4 است؟ معادلات این واکنش‌ها به صورت زیر است:



۴ - ۲ معادلات شیمیایی زیر را موازنه کنید:



۴ - ۵ برای سوختن کامل هر یک از ترکیبات زیر در اکسیژن، $O_2(g)$ ، معادله‌ای بنویسید: (الف) سیلوکلرکان، $C_2H_4Cl_2(l)$ ؛ (ب) نیتروبن، $C_6H_5NO_2(l)$ ؛ (ج) اتان، $C_2H_6(g)$.

۴ - ۶ برای سوختن کامل هر یک از ترکیبات زیر در اکسیژن، $O_2(g)$ ، معادله‌ای بنویسید: (الف) پروپان، $C_3H_8(g)$ ؛ (ب) متان، $C_2H_6(g)$ ؛ (ج) بنزن، $C_6H_6(l)$.

۴ - ۷ برای سوختن کامل هر یک از ترکیبات زیر در اکسیژن، $O_2(g)$ ، معادله‌ای بنویسید: (الف) بوتان، $C_4H_{10}(g)$ ؛ (ب) تیوفن، $C_6H_4S(l)$ ؛ (ج) پیریدین، $C_5H_5N(l)$.

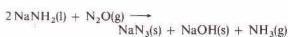
۴ - ۸ برای سوختن کامل هر یک از ترکیبات زیر در اکسیژن، $O_2(g)$ ، معادله‌ای بنویسید: (الف) استیلین، $C_2H_2N(l)$ ؛ (ب) دی متیل سولفید، $C_2H_6S(l)$ ؛ (ج) تیاژول، $C_2H_4NS(l)$.

مسائلی براساس معادلات شیمیایی

۴ - ۹ $NaN_3(s)$ را اثر گرم کردن به $Na(l)$ و $N_2(g)$ تجزیه می‌شود. این واکنش به عنوان روشی آزمایشگاهی برای تهیه گاز نیتروژن خالص به کار می‌رود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید. (ب) برای تهیه $10g$ مول $N_2(g)$ چند مول $NaN_3(s)$ مورد نیاز است؟ (ج) در اثر تجزیه $20g$ $NaN_3(s)$ چه جرمی از $N_2(g)$ تولید می‌شود؟ (د) هنگامی که $1.75g$ $N_2(g)$ تهیه می‌شود چند گرم $Na(l)$ به دست می‌آید؟

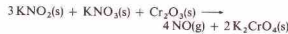
۴ - ۱۰ تنها فراورده واکنش $P_4O_{10}(s)$ و $PCl_5(g)$ است. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید. (ب) از $10g$ مول PCl_5 چند مول $PCl_3O(l)$ می‌توان تهیه کرد؟ (ج) برای تهیه $12g$ $PCl_3O(l)$ چند گرم PCl_5 مورد نیاز است؟ (د) چه جرمی از $P_2O_5(s)$ برای واکنش با $5g$ $PCl_5(s)$ مورد نیاز است؟

۴ - ۱۱ با استفاده از معادله



چند گرم $NaNH_2(l)$ و $NaN_3(s)$ برای تهیه $50g$ $NaN_3(s)$ لازم است؟ واکنش را کامل فرض کنید.

۴ - ۱۲ $NO(g)$ خالص، خشک را می‌توان از واکنش زیر تهیه کرد:



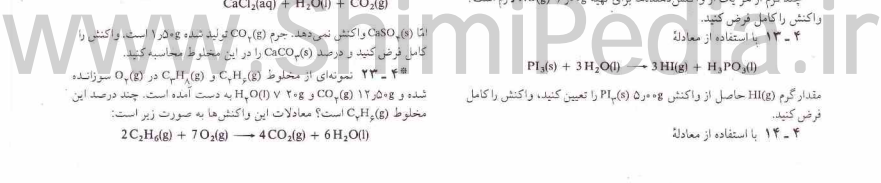
چند گرم از هر یک از واکنش‌دهنده‌ها برای تهیه $6g$ $NO(g)$ لازم است؟ واکنش را کامل فرض کنید.

۴ - ۱۳ با استفاده از معادله

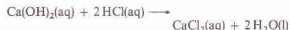


مقدار گرم $HI(g)$ حاصل از واکنش $8g$ $PI_3(s)$ را تعیین کنید، واکنش را کامل فرض کنید.

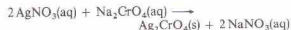
۴ - ۱۴ با استفاده از معادله



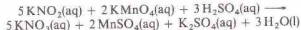
۴ - ۳۶. در صورتی که برای واکنش کامل ۵۰۰ mL از محلول Ca(OH)_2 ، Ca(OH)_2 ۴۶۰۰ mL، HCl ۲۵۰۰ M لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



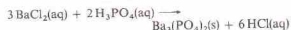
۴ - ۳۷. در صورتی که برای واکنش کامل ۲۵۰ mL محلول Na_2CrO_4 ، Na_2CrO_4 ۲۳۰ mL محلول AgNO_3 ۰۰۰ M لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟



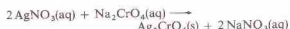
۴ - ۳۸. در صورتی که برای واکنش کامل ۳۲۰ mL محلول KNO_3 ، KNO_3 ۲۲۰ mL، KMnO_4 ۰۰۰ M لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۳۹. از افزودن $\text{H}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ به ۱۲۵ mL از محلول BaCl_2 ، $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ رسوب می‌کند. مولاریته محلول BaCl_2 چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



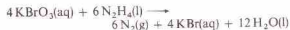
۴ - ۴۰. از افزودن $\text{Na}_4\text{CrO}_4(\text{aq})$ به ۱۲۵ mL از محلول AgNO_3 ، $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ رسوب می‌کند. مولاریته محلول AgNO_3 چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۴۱. چه حجم از محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ۰۰۰ M برای واکنش با ۱۲۵ mL $\text{I}_2(\text{s})$ لازم است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۴۲. چه حجم از محلول KBrO_3 ۰۰۰ M برای واکنش با ۲۰۰ mL $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ لازم است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

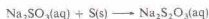


۴ - ۴۳. از افزودن فلز آهن به محلولی از نمک نقره، آهن به محلول وارد شده و نقره رسوب می‌کند. برای مثال:



برای حذف کامل نقره از ۲۰۰ mL محلول AgNO_3 چند گرم آهن مورد نیاز است؟

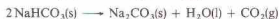
۴ - ۴۴. از افزودن گرگ‌جایبه به محلول داغ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$ حل شده و $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تشکیل می‌دهد. معادله واکنش به صورت زیر است:



چند گرم جامد در ۱۵۰ mL محلول Na_2SO_3 حل خواهد شد؟ $\text{NaNO}_3(\text{s})$ و $\text{NaCl}(\text{s})$ از مخلوطی از $\text{NaNO}_3(\text{s})$ و $\text{NaCl}(\text{s})$ در آب حل



۴ - ۲۴. نمونه‌ای از مخلوط $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ گرم شده و این ترکیبات تجزیه شده‌اند:



از تجزیه این نمونه ۱۷۰ g $\text{CO}_2(\text{g})$ و ۲۰۰ g $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ دست آمده است. چه درصدی از مخلوط اولیه CaCO_3 است؟

مولاریته

۴ - ۲۵. مولاریته هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۴۰۰ g NaOH در دقیقاً ۲۵۰ mL محلول؛ (ب) ۱۳۰ g NaCl در ۱۰۰ mL محلول؛ (ج) ۱۰۰ g AgNO_3 در دقیقاً ۳۵۰ mL محلول.

۴ - ۲۶. مولاریته هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۹۴۰ g HNO_3 در دقیقاً ۲۵۰ mL محلول؛ (ب) ۶۰۰ g KMnO_4 در ۲۰۰ mL محلول؛ (ج) ۲۶۰ g Na_2SO_4 در دقیقاً ۱۲۵ mL محلول.

۴ - ۲۷. شمار مول‌های ماده حل شده موجود در هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۱۲۰ mL Ba(OH)_2 ۰۰۰ M؛ (ب) ۲۵۰ mL H_2SO_4 ۰۰۰ M؛ (ج) ۲۵۰ mL NaCl ۰۰۰ M.

۴ - ۲۸. شمار مول‌های ماده حل شده موجود در هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۲۰۰ mL HCl ۲۰۰ M؛ (ب) ۵۰۰ mL AgNO_3 ۰۰۰ M؛ (ج) ۲۵۰ mL NaOH ۰۰۰ M.

۴ - ۲۹. برای تهیه هر یک از محلول‌های زیر چند گرم ماده حل شدنی باید به کار برود؟ (الف) ۵۰۰ mL KMnO_4 ۰۰۰ M؛ (ب) ۲۰۰ mL KOH ۰۰۰ M؛ (ج) ۱۰۰ mL BaCl_2 ۰۰۰ M.

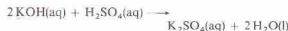
۴ - ۳۰. برای تهیه هر یک از محلول‌های زیر چند گرم ماده حل شدنی باید به کار برود؟ (الف) ۱۰۰ mL NaOH ۰۰۰ M؛ (ب) ۱۵۰ mL KIO_3 ۰۰۰ M؛ (ج) ۲۵۰ mL AgNO_3 ۰۰۰ M.

۴ - ۳۱. برای تهیه هر یک از محلول‌های زیر چند میلی‌لیتر از واکنشگر غلیظ (جدول ۱ - ۴) را ببینید یا باید به کار ببرید؟ (الف) ۲۵۰ mL HCl ۰۰۰ M؛ (ب) ۱۰۰ mL HNO_3 ۰۰۰ M؛ (ج) ۵۰ mL H_2SO_4 ۰۰۰ M.

۴ - ۳۲. برای تهیه هر یک از محلول‌های زیر چند میلی‌لیتر از واکنشگر غلیظ (جدول ۱ - ۴) را ببینید یا باید به کار ببرید؟ (الف) ۵۰۰ mL HCl ۰۰۰ M؛ (ب) ۵۰ mL H_2PO_4 ۰۰۰ M؛ (ج) ۷۵۰ mL NH_3 ۰۰۰ M.

واکنش‌های موجود در محلول

۴ - ۲۳. چند میلی‌لیتر KOH ۰۰۰ M با ۱۵۰ mL H_2SO_4 ۰۰۰ M وارد واکنش می‌شود؟ معادله این واکنش به صورت زیر است؟



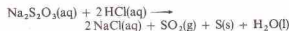
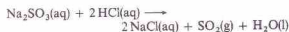
۴ - ۳۴. چند میلی‌لیتر HCl ۰۰۰ M با ۲۵۰ mL Ba(OH)_2 ۰۰۰ M ترکیب می‌شود؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۳۵. در صورتی که برای واکنش کامل ۲۵۰ mL از محلول $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، NaOH ۳۲۰ mL ۰۰۰ M لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

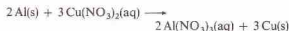


$HCl(aq)$ واکنش می‌دهد. معادله واکنش‌ها به صورت زیر است:



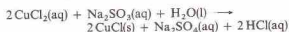
در این واکنش‌ها $9g$ $S(s)$ و $22.1g$ $SO_2(g)$ به دست می‌آید. چند درصد این مخلوط $Na_2S_2O_3$ است؟

۴ - ۵۲. به اثر افزودن $9g$ SO_2 به $Al(s)$ به $100g$ محلول $250M$ $Cu(NO_3)_2$ فلز مس رسوب می‌کند. معادله واکنش به صورت زیر است:



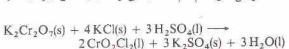
(الف) واکنش دهندۀ محدودکننده چیست؟ (ب) چندگرم $Cu(s)$ به دست می‌آید؟

۴ - ۵۳. یک شیمی‌دان می‌خواهد با استفاده از واکنش زیر $9g$ $CrCl_3(s)$ تهیه کند:



در صورتی که بازده این واکنش 75% باشد، چندگرم $CuCl_2$ و Na_2SO_3 باید به کار برود؟ $CuCl_2$ واکنش دهندۀ محدودکننده است و مقدار زیادی Na_2SO_3 به 75% به کار رفته است.

۴ - ۵۴. فرض کنید فلز X اکسید جامدی به فرمول XO_3 تشکیل دهد، و در اثر واکنش این اکسید با $H_2(g)$ فلز آزاد و $H_2O(l)$ به دست آید. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید. (ب) یک نمونه $3.31g$ گرمی از XO_3 با $H_2(g)$ ترکیب شده و $2.2g$ $H_2O(l)$ را به دست می‌دهد. با استفاده از معادله شیمیایی وزن فرمولی XO_3 را محاسبه کنید. (ج) وزن اتمی X چقدر است؟



در یک آزمایش، $9g$ $K_2Cr_2O_7(s)$ و $9g$ $KCl(s)$ به کار رفته و $8g$ CrO_2Cl_2 به دست آمده است. درصد بازده این واکنش چقدر است؟

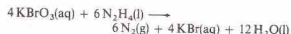
۴ - ۵۶. در اثر افزودن $32.7g$ نمونه آلایزی از Mg و Al به $166.9g$ محلول $H_2(g)$ به دست آمده است. چند درصد این آلیاژ Mg است؟ معادلات این واکنش‌ها به صورت زیر است:



شده است. برای واکنش کامل محلول حاصل $300mL$ محلول $600M$ $AgNO_3$ مورد نیاز است. چند درصد این مخلوط $NaCl(s)$ است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

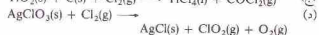
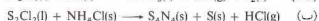
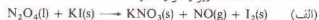


۴ - ۴۶. برای واکنش کامل $2050g$ نمونه از N_2H_4 ناخالص، $3646mL$ محلول $2156M$ $KBrO_3$ مورد نیاز است. چند درصد این نمونه N_2H_4 است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

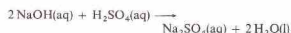


مسائل دسته بندی نشده

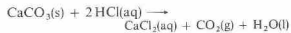
۴ - ۴۷. معادلات زیر را موازنه کنید:



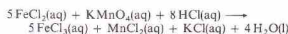
۴ - ۴۸. مولاریته هر یک از محلول‌های زیر چقدر است؟ (الف) $250mL$ محلول $250M$ $NaOH$ که دقیقاً ناس حجم $100mL$ رقیق شده است. (ب) $250g$ $NaOH$ که در $500mL$ محلول نعل شده باشد. (ج) $250mL$ محلول از $NaOH$ که با $287mL$ محلول $150M$ H_2SO_4 واکنش می‌دهد. معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۴۹. چه حجم محلول $600M$ HCl باید برداریم تا $125mL$ HCl به دست آوریم؟ (ب) $100mL$ HCl تهیه کنیم (ج) با $50g$ $CaCO_3(s)$ واکنش دهد. معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۵۰. در صورتی که برای واکنش کامل $22.72mL$ از محلول $FeCl_2$ ، $28.99mL$ محلول $1262M$ $KMnO_4$ لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۵۱. نمونه‌ای از مخلوط $Na_2S_2O_3$ و Na_2SO_3 در آب حل شده و با

انرژی آبی و مقدار انرژی در درجه سانتیگراد و درجه فارنهایت آن گرفته شده است. مقدار آب می‌تواند کمترین که در این کتاب در مورد آن است. به سادگی در این کتاب یاد



شیمی گرمایی

$$Q = (mc + A)(t_2 - t_1)$$

$$(m_1 c_1)(t_2 - t_1) = (m_2 c_2 A)(t_2 - t_1)$$

عمل می‌کند (d) تعریف می‌شود:

$$W = Fd \quad (2-5)$$

در دستگاه بین‌المللی، واحد کار ژول (نماده J) است. ژول، به صورت کار انجام شده به وسیله نیروی برابر با یک نیوتون در فاصله یک متر تعریف می‌شود:

$$\begin{aligned} W &= Fd & (2-5) \\ 1 \text{ J} &= (1 \text{ N})(1 \text{ m}) \\ &= 1 \text{ N}\cdot\text{m} \\ &= 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

انرژی را می‌توان به صورت ظرفیت یا استعداد انجام کار تعریف کرد. انرژی، انواع مختلفی دارد، مانند انرژی گرمایی، انرژی الکتریکی، و انرژی شیمیایی. هنگامی که گونه‌ای از انرژی به گونه دیگری تبدیل می‌شود، انرژی از بین نمی‌رود یا به وجود نمی‌آید. در دستگاه بین‌المللی، واحد SI برای کار، یعنی ژول، واحد به کار رفته برای تمام اندازه‌گیری‌های انرژی، از جمله اندازه‌گیری انرژی گرمایی است. این واحد، به افتخار جیمز ژول¹ (۱۸۱۸ - ۱۸۸۹)، یکی از شاگردان دالتون، نامگذاری شده است. ژول نشان داد که در اثر تبدیل مقدار معینی کار به گرما، مقدار مشخصی انرژی تولید می‌شود.

۲-۵ دما و گرما

دما، اندازه سردی یا گرمی است. دما، خاصیتی از ماده است که جهت جریان خود به خودی گرما را مشخص می‌کند. هنگامی که بین دو شیء با دماهای متفاوت، تماس برقرار می‌شود، گرما از شیء گرم‌تر به شیء سردتر انتقال می‌یابد تا آنکه هر دو به دمای یکسانی برسند. در واقع، گرما را می‌توان به صورت نوعی انرژی تعریف کرد که به طور خود به خودی از جسمی در دمای بالاتر به جسمی در دمای پایین‌تر انتقال می‌یابد.

اندازه‌گیری دما

اغلب مایعات، در اثر افزایش دما، منبسط می‌شوند. دماسنج جیوه‌ای،

طی یک واکنش شیمیایی، انرژی جذب و یا آزاد می‌شود. محاسبات مربوط به این تغییرات انرژی به همان اندازه محاسبات مربوط به جرم مواد واکنش دهنده دارای اهمیت است. شیمی گرمایی^۱، با مطالعه گرمای آزادشده یا جذب‌شده به وسیله فرایندهای فیزیکی و شیمیایی سر و کار دارد. در فصل‌های بعدی، اغلب، با محاسبات مربوط به این تغییرات انرژی روبه‌رو خواهیم شد. در این فصل، با این نوع محاسبات آشنا می‌شویم.

۱-۵ اندازه‌گیری انرژی

معمولاً، نیرو را به صورت اِعمال قدرت فیزیکی - مانند هل دادن - در نظر می‌گیرند. در صورت نبودن مالش، یک جسم در حال حرکت با سرعت ثابتی به حرکت ادامه خواهد داد، و یک جسم در حال سکون نیز همچنان ساکن خواهد ماند (سرعت آن صفر خواهد بود). اگر این اجسام را هل دهیم، سرعت آنها تغییر خواهد کرد. افزایش سرعت در واحد زمان را شتاب^۲ نامند.

برای مثال، تصور کنید جسمی با سرعت ۱ m/s در حرکت است. فرض کنید نیروی ثابتی بر این جسم اثر کند - یعنی فشار ثابتی در جهت حرکت جسم بر آن وارد شود. حرکت جسم، سریع‌تر و سریع‌تر خواهد شد. پس از یک ثانیه، ممکن است با سرعت ۲ m/s حرکت کند. پس از ۳ ثانیه، سرعت آن ممکن است به ۳ m/s برسد. اگر در هر ثانیه یک متر بر ثانیه بر سرعت جسم افزوده شود، شتاب آن ۱ m/s² خواهد بود.

نیرویی که به یک جسم یک گرمی، شتابی برابر با ۱ m/s² می‌دهد، کوچک‌تر از نیرویی است که به یک جسم یک کیلوگرمی همان شتاب را می‌دهد. در نتیجه، بزرگی یک نیرو (F)، با جرم جسم (m) و همچنین با شتاب (a) به وجود آمده به وسیله آن نیرو متناسب است:

$$F = ma \quad (1-5)$$

واحد SI نیرو، نیوتون (نماده N) است که از واحدهای اصلی جرم (کیلوگرم)، طول (متر)، و زمان (ثانیه) استخراج می‌شود:

$$\begin{aligned} F &= ma & (1-5) \\ 1 \text{ N} &= (1 \text{ kg})(1 \text{ m/s}^2) \\ &= 1 \text{ kg}\cdot\text{m/s}^2 \end{aligned}$$

کار (W) به صورت حاصل ضرب نیرو در فاصله‌ای که نیرو در آن

1. Thermochemistry

2. Acceleration

3. James Joule

سلسیوس و ۱۸۰ درجه فارنهایت (۲۱۲ منهای ۳۲) وجود دارد، ۵ درجه سلسیوس برابر با ۹ درجه فارنهایت است.

مقیاس دمای فارنهایت، در کارهای علمی مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. تبدیل دما از مقیاس فارنهایت (F_f) به مقیاس سلسیوس (F_c) را می‌توان به صورت زیر انجام داد:

۱- از درجه فارنهایت، ۳۲ درجه کم کنید. مقدار به دست آمده بیانگر میزان بالا بودن دما برحسب درجه فارنهایت نسبت به دمای انجماد آب است.

۲- چون ۵ درجه سلسیوس برابر با ۹ درجه فارنهایت است، ۵/۹ مقدار به دست آمده، برابر با درجه سلسیوس بالاتر از دمای انجماد آب تعیین°C است.

$$T_c = \frac{5}{9}(T_f - 32)$$

$$T_c = \frac{5^\circ\text{C}}{9^\circ\text{F}}(T_f - 32^\circ\text{F}) \quad (3-5)$$

در شکل ۵-۱، دو مقیاس سلسیوس و فارنهایت مقایسه شده‌اند. شرح مقیاس ترمودینامیکی دما که مقیاس کلوین نامیده می‌شود، در بخش ۱۰-۳ آمده است.

اندازه‌گیری گرما

ژول، واحد SI است و برای تمام اندازه‌گیری‌های انرژی، شامل اندازه‌گیری‌های گرما، به کار می‌رود. ولی، در گذشته، شیمی‌دانان معمولاً گرما را بر مبنای کالری اندازه‌گیری می‌کردند. گرمای ویژه یک جسم به صورت مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک گرم از جسم به میزان ۱°C، تعریف می‌شود. کالری، ابتدا براساس گرمای ویژه آب تعریف شد. فاصله دمایی یک درجه باید قید می‌شد، زیرا گرمای ویژه آب با تغییرات دما، اندکی تغییر می‌کند. سال‌های متعددی، کالری به صورت مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای ۱ گ از آب از ۱۴°C به ۱۵°C تعریف می‌شد.

اندازه‌گیری بسیار دقیق مقدار انرژی گرمایی برحسب ژول، با اندازه‌گیری‌های الکتریکی صورت می‌گیرد. در نتیجه، امروزه کالری را برحسب هم‌ارز ژول تعریف می‌کنند و نه گرمای ویژه آب:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J (دقیقاً)}$$

در اینجا، اشاره به چند نکته ضروری است:

۱- ژول و کالری، واحدهای نسبتاً کوچک برای اندازه‌گیری مقادیر گرما شیمیایی هستند.

1. Andres Celsius

۲- چو، فشاری بر سطح زمین وارد می‌کند، میانگین فشار جو در کنار دریا و ۰°C را چو استاندارد (ماده atm) گویند و اکنون برحسب واحدهای SI تعریف می‌شود (بخش ۱-۱ را ببینید). دمای انجماد یا دمای جوش تعیین شده در فشار 1 atm را دمای انجماد نرمال و دمای جوش نرمال گویند.

3. Centum

4. Gradus

5. G. Daniel Fahrenheit

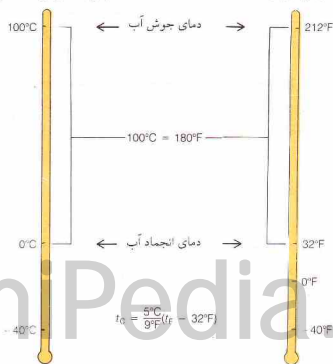
به‌گونه‌ای طراحی شده است تا از انبساط جیوه برای اندازه‌گیری دما استفاده شود. چنین دماسنجی شامل حباب کوچکی است که به یک لوله بسیار باریک (موسوم به لوله مویین) وصل شده است. حباب و بخشی از لوله حاوی جیوه است، فضای بالای جیوه نیز تخلیه شده و سر لوله نیز مسدود گردیده است. با افزایش دما، جیوه منبسط می‌شود و در لوله مویین بالا می‌رود.

مقیاس دمای سلسیوس که به افتخار آندرس سلسیوس^۱، اخترشناس سوئدی نامگذاری شده است، در مطالعات علمی به کار می‌رود و جزء دستگاه بین‌المللی به حساب می‌آید. این مقیاس، بر گمارش ۱۰۰°C به دمای انجماد آب و ۱۰۰°C به دمای جوش آب در شرایط متعارفی استوار است^۲. هنگامی که یک دماسنج در مخلوط آب و یخ قرار می‌گیرد، ارتفاع جیوه در لوله با نشان ۰°C مشخص می‌شود. زمانی که دماسنج در فشار استاندارد جو در آب جوش قرار داده می‌شود، سطح جیوه در لوله مویین بالا می‌آید و محل قرار گرفتن آن را با نشان ۱۰۰°C مشخص می‌کنند. فاصله بین این دو نقطه ثابت را به ۱۰۰ بخش مساوی که هر یک نشان‌دهنده یک درجه است تقسیم می‌کنند. با استفاده از درجه‌هایی به همان اندازه، بخش بالاتر از ۰°C و ۱۰۰°C نیز مدرج می‌شود. مقیاس سلسیوس، قبلاً به مقیاس سانتیگراد مشهور بود که از واژه لاتین سنتوم^۳ (به معنی صد) و گرادوس^۴ (به معنی یک درجه) گرفته شده است.

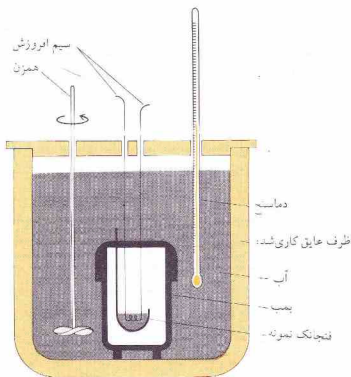
دمای انجماد نرمال آب در مقیاس دمای فارنهایت (به افتخار ج. دانیل فارنهایت^۵، ابزارساز آلمانی نامیده شده)، ۳۲°F و دمای جوش نرمال آب، ۲۱۲°F است چون بین این دو نقطه ثابت، ۱۰۰ درجه

مقیاس سلسیوس (سانتیگراد)

مقیاس فارنهایت



شکل ۵-۱ مقایسه مقیاس‌های دمایی سلسیوس (سانتیگراد) و فارنهایت



شکل ۲-۵ یک بمب گرماسنج

گرماسنج به قرار زیر است:

- ۱- نمونه‌ای از ماده و واکنش دهنده که به دقت توزین شده است، در بمب قرار داده می‌شود و سپس با گاز اکسیژن تحت فشار، پر می‌شود.
- ۲- بمب در مقدار معینی آب که در مخزن عایق‌کاری شده‌ای قرار دارد، فرو برده می‌شود. برای یکنواخت کردن دمای آب با سایر بخش‌های دستگاه از یک همزن استفاده می‌شود.

۳- دمای آغازین دستگاه (t_1) یادداشت می‌شود.

- ۴- واکنش سوختن، با گرم کردن یک سیم افروزش که در داخل بمب قرار داده شده، آغاز می‌شود.

۵- گرمای حاصل از واکنش، به وسیله گرماسنج و محتویات آن جذب می‌شود و دمای دستگاه بالا می‌رود. دمای پایانی (t_2) یادداشت می‌شود.۶- گرماسنج و آب پیرامون آن، گرما را جذب می‌کنند. ظرفیت گرمایی کل گرماسنج و محتویات آن، یعنی C_{cal} ، به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{cal} \quad (۶-۵)$$

الف- ظرفیت گرمایی آب گرماسنج، یعنی C_{H_2O} ، را با استفاده از جرم آب به کار رفته و گرمای ویژه آب می‌توان محاسبه کرد.ب- ظرفیت گرمایی بقیه دستگاه، یعنی C_{cal} ، باید به صورت تجربی به دست آید. تعیین این مقدار، شامل اندازه‌گیری افزایش دمای گرماسنج

* توجه کنید که در صورت استفاده از معادله ۵-۵ برای تحلیل فرایندی که در آن، ماده‌ای سرد می‌شود، مقدار t_2 (دمای پایانی) کوچک‌تر از مقدار t_1 (دمای آغازین) خواهد بود. در نتیجه، کمیت $(t_2 - t_1)$ مقدار منفی خواهد داشت و q نیز منفی خواهد بود. چون q به صورت گرمای جذب شده به وسیله نمونه تعریف شده است، علامت منفی q به معنی خارج شدن گرما از جسم خواهد بود.

۲- مجموع بین‌المللی اوزان و اندازه‌ها، اندازه‌گیری انرژی را بر مبنای ژول توصیه می‌کند و خواستار کنار گذاشته شدن واحد کالری است. اما، در گذشته، مقادیر گرمایشیمیایی، معمولاً، برحسب کالری و کیلوکالری گزارش می‌شدند.

الف- برای تبدیل مقدار داده شده برحسب کالری به ژول، آن‌را در (۴۱۸۴ J/cal) ضرب کنید.

ب- برای تبدیل مقدار داده شده برحسب کیلوکالری به کیلوژول، آن‌را در (۴۱۸۴ J/k cal) ضرب کنید.

۳- گرمای ویژه آب در فاصله بین دمای انجماد و دمای جوش آب را ثابت فرض می‌کنیم،

$$۴۱۸۴ \text{ J/(g}^\circ\text{C)} \quad \text{یا} \quad ۱۰۰۰ \text{ cal/(g}^\circ\text{C)}$$

۵-۳ گرماسنجی

ظرفیت گرمایی (C) جرم معینی از یک جسم برابر با مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای آن جرم به میزان ۱°C است. گرمای ویژه، ظرفیت گرمایی یک گرم از یک جسم است. یعنی جسمی که گرمای لازم برای بالا بردن دمای ۱g از جسم به میزان ۱°C ، بنابراین،

$$C = (\text{گرمای ویژه}) (\text{جرم}) \quad (۴-۵)$$

چون گرمای ویژه آب $4.184 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}$ است، ظرفیت گرمایی ۱۲۵g آب برابر است با:

$$\begin{aligned} C &= (\text{گرمای ویژه}) (\text{جرم}) \\ &= [125 \text{ g}][4.184 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}] \\ &= 523 \text{ J/}^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (۴-۵)$$

برای افزایش دمای نمونه به میزان یک درجه، 523J گرما لازم است. برای افزایش دما به میزان 2°C ، به دو برابر این مقدار گرما نیاز خواهیم داشت. به‌طور کلی،

$$q = C(t_2 - t_1) \quad (۵-۵)$$

که در آن q ، گرمای جذب شده به وسیله نمونه، C ظرفیت گرمایی نمونه، t_1 دمای آغازین و t_2 دمای پایانی است. گرمای جذب شده به وسیله ۱۲۵g آب، هنگامی که دمای آن از 20.0°C به 25.0°C افزایش یابد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\begin{aligned} q &= C(t_2 - t_1) \\ &= (523 \text{ J/}^\circ\text{C})(25.00^\circ\text{C} - 20.00^\circ\text{C}) \\ &= (523 \text{ J/}^\circ\text{C})(5.00^\circ\text{C}) \\ &= 2615 \text{ J} = 2.62 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (۵-۵)$$

گرماسنج دستگاه اندازه‌گیری تغییرات دمای مربوط به یک واکنش شیمیایی است. نوع گرماسنج مورد استفاده، بر مبنای نوع واکنش مشخص می‌شود. برای اندازه‌گیری گرمای حاصل از سوختن، از بمب گرماسنج (شکل ۲-۵) استفاده می‌شود. مراحل به کارگیری بمب

این مقدار (یعنی 47.0 kJ) برابر با مقدار گرمای آزاد شده در اثر سوختن 3.00 g گلوکز است. به این ترتیب،

$$47.0 \text{ kJ} \approx 3.00 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

گرمای آزاد شده برای یک مول گلوکز (180 g گرم گلوکز) برابر است با:

$$? \text{ kJ} = 180. \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \left(\frac{47.0 \text{ kJ}}{3.00 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) = 2.82 \times 10^3 \text{ kJ}$$

۴-۵ معادله‌های گرمایشیایی

اگر یک واکنش گاز(یا واکنشی که بیش از مقدار گاز مصرف شده، گاز تولید کند) در ظرف بسته‌ای انجام گیرد، فشار داخل ظرف افزایش خواهد یافت. اما، اغلب واکنش‌ها در مخزن‌های باز انجام می‌شوند. برای این واکنش‌ها، صرف‌نظر از مقدار گاز تولید شده یا مصرف‌شده، فشار ثابت است.^۱

گرمای آزاد شده یا جذب شده به‌وسیله واکنش‌هایی که در فشار ثابت انجام می‌شوند را می‌توان به‌خصوصی به نام آنتالپی نسبت داد که با نماد H نمایش داده می‌شود. هر جسم خالص دارای آنتالپی مشخصی است (که محتوی گرمایی نیز خوانده می‌شود).^۲ به این ترتیب، گروه معینی از، مواد واکنش‌دهنده، دارای آنتالپی کل، واکنش‌دهنده، $H_{\text{reactants}}$ معینی است. فرآورده‌های مربوط به این مواد واکنش‌دهنده نیز دارای آنتالپی کل، H_{products} معینی است. گرمای واکنش، تفاوت بین این دو آنتالپی است، در نتیجه، با نماد ΔH نشان داده می‌شود. از حرف یونانی دلتای بزرگ، Δ ، برای نشان دادن تفاوت استفاده می‌شود:

۱. واکنش‌های انجام شده در یک بمب گرماسنج ممکن است به تغییر قابل توجهی در فشار داخل بمب منجر شود یا نشود. معادله واکنش مربوط به مثال ۱-۵ به فرار زیر است:



توجه کنید که ۶ مول گاز (O_2) مصرف می‌شود و ۶ مول گاز (CO_2) به‌وجود می‌آید. بنابراین فشار داخل بمب در اثر انجام این واکنش تغییر نمی‌کند. اگر تعداد مول‌های گاز تولید شده در یک واکنش بیشتر از تعداد مصرف‌شده باشد، فشار داخل بمب گرماسنج افزایش خواهد یافت. اگر چنین واکنشی در ظرف باز و در فشار جو انجام گیرد، گازهای تولیدشده خارج خواهند شد. در این حالت فشار ثابت می‌ماند و برابر با فشار جو خواهد بود. برای چنین واکنشی، گرمای اندازه‌گیری شده پس از تغییر فشار، با گرمای اندازه‌گیری شده در فشار ثابت، تفاوت خواهد داشت. دموارد این‌گونه واکنش‌ها، باید ضریب صحیحی برای مقدار به دست آمده از بمب گرماسنج به‌کار گرفته شود (بخش ۱۹-۲-۱ را ببینید).

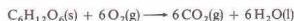
(فشار، اثر قابل توجهی بر بسیاری از واکنش‌ها، از جمله واکنش‌های غیرگازی (برای مثال، واکنش‌هایی که در محلول انجام می‌شوند،) و واکنش‌هایی که در آنها تعداد مول‌های گاز تولید شده یا مصرف‌شده برابر هستند، ندارد.)
۲. توجه داشته باشید که محتوی گرمایی (یا آنتالپی)، H ، با ظرفیت گرمایی، C (تعریف شده در بخش ۳-۵ تفاوت دارد. به علت شباهت بین واژه‌ها، استعمال آنتالپی به جای محتوی گرمایی، رایج است.

در اثر مقدار معینی از گرماسنج، گرمای به‌کار رفته برای این کار را با انجام یک واکنش که مقدار مشخصی گرما در گرماسنج تولید می‌کند، می‌توان تأمین کرد، یا با استفاده از مقدار معینی انرژی الکتریکی.
۷- گرمای آزاد شده در واکنش (q)، از ظرفیت گرمایی کل، C_{total} ، و افزایش دما ($t_2 - t_1$)، محاسبه می‌شود:

$$q = C_{\text{total}}(t_2 - t_1) \quad (5-5)$$

مثال ۱-۵

برای اندازه‌گیری گرمای سوختن گلوکز، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، از یک بمب گرماسنج استفاده شده است:



نمونه‌ای از گلوکز، به وزن 3.00 g ، در بمب گرماسنجی که از گاز اکسیژن تحت فشار پر شده است قرار داده می‌شود. بمب گرماسنج، در یک ظرف عایق‌کاری شده که با 1.20 kg آب پر شده، جای می‌گیرد. دمای آغازین دستگاه 19.0°C است. مخلوط واکنش با گرمایش الکتریکی سیم داخل بمب گرماسنج، فروخته می‌شود. در اثر واکنش، دمای گرماسنج و محتویات آن به 25.0°C افزایش می‌یابد. ظرفیت گرمایی این گرماسنج $2.21 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$ است. وزن مولکولی گلوکز 180 است. گرمای آزاد شده در اثر سوختن 1 mol گلوکز را محاسبه کنید.

حل

چون $1.0 \times 10^3 \text{ g}$ آب با گرمای ویژه $(4.18 \text{ kJ/}^\circ\text{C})$ به‌کار رفته است، ظرفیت گرمایی آب پیرامون گرماسنج، $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ، برابر است با:

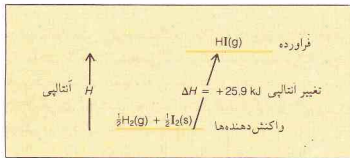
$$\begin{aligned} C &= (\text{گرمای ویژه}) (\text{جرم}) \\ C_{\text{H}_2\text{O}} &= [1.20 \times 10^3 \text{ g}] [4.18 \text{ J/}^\circ\text{C}] \\ &= 5.02 \times 10^3 \text{ J/}^\circ\text{C} = 5.02 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (4-5)$$

ظرفیت گرمایی گرماسنج، C_{cal} ، برابر با $2.21 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$ است. ظرفیت گرمایی کل، C ، برابر است با:

$$\begin{aligned} C_{\text{total}} &= C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{cal}} \\ &= 5.02 \text{ kJ/}^\circ\text{C} + 2.21 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \\ &= 7.23 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (6-5)$$

در نتیجه، مقدار 7.23 kJ گرما برای بالا بردن دمای دستگاه به میزان 6°C لازم است.

$$\begin{aligned} q &= C_{\text{total}}(t_2 - t_1) \\ &= (7.23 \text{ kJ/}^\circ\text{C})(25.50^\circ\text{C} - 19.00^\circ\text{C}) \\ &= (7.23 \text{ kJ/}^\circ\text{C})(6.50^\circ\text{C}) \\ &= 47.0 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (5-5)$$

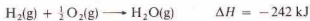


شکل ۴-۵ نمودار آنتالپی برای یک واکنش گرماگیر

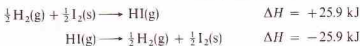
شده است، نمایش می‌دهند. مقدار ΔH ، به کمیت‌های مولی معادله شیمیایی مربوط است. برخلاف معمول، از ضرایب کسری نیز برای موازنه واکنش شیمیایی می‌توان استفاده کرد. یک ضریب کسری، بیانگر کسری از یک مول از جسم است. بنابراین:



از واکنش ۱ مول گاز هیدروژن با ۱/۲ مول گاز اکسیژن برای تولید ۱ مول آب مایع، ۲۸۶ کجول گرما آزاد می‌شود. حالت هر یک از مواد شرکت‌کننده در واکنش، باید در معادله واکنش مشخص شود. نشانه‌هایی مانند (g) برای گاز، (s) برای جامد، (l) برای مایع، یا (aq) برای «در محلول آبی» پس از فرمول هر یک از مواد قید می‌شود. نیاز به این روال را از مقایسه معادله زیر با معادله قبلی می‌توان درک کرد:



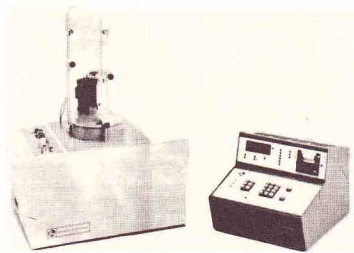
توجه داشته باشید که مقدار ۴۴ کجول گرمای کمتری در واکنش دوم (که در آن گاز H_2O تولید شده) در مقایسه با واکنش اول (که در آن H_2O مایع به‌وجود آمده)، آزاد شده است. این مقدار گرما برای تبدیل ۱ مول H_2O (l) به ۱ مول H_2O (g) در 25°C و در 1 atm به‌کار رفته است. هنگامی که یک واکنش بر عکس شود، علامت ΔH تغییر خواهد کرد. واکنشی که در جهت معینی گرما گیر باشد، در جهت عکس، گرمازا می‌شود:



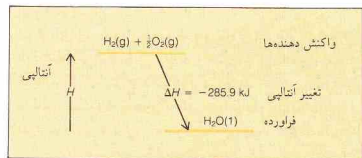
اگر ضرایب مواد در یک معادله شیمیایی را در ضریبی ضرب کنیم، مقدار ΔH نیز باید در همان ضریب ضرب شود. برای مثال، اگر معادله آخر در ۲ ضرب شود، مقدار ΔH نیز ۲ برابر خواهد شد.



به همین ترتیب، ضرایب یک معادله و مقدار ΔH را می‌توان برهمان عدد تقسیم کرد. روال نوشتن معادله‌های گرمایشیمیایی را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه کرد:



در توخ بمب گرماسنج



شکل ۳-۵ نمودار آنتالپی برای یک واکنش گرمازا

$$\Delta H = H_{\text{واکنش دهنده‌ها}} - H_{\text{فرآورده‌ها}} \quad (۷-۵)$$

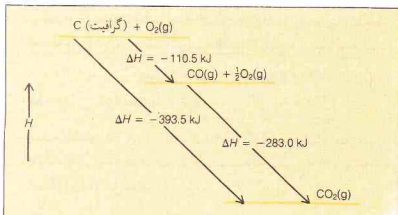
۱- واکنش‌هایی که گرما آزاد کنند، واکنش‌های گرمازا^۱ نامیده می‌شوند. برای این واکنش‌ها، آنتالپی فرآورده‌ها کمتر از آنتالپی واکنش‌دهنده‌هاست؛ ΔH ، مقدار منفی دارد. هنگامی که واکنش رخ می‌دهد، فرآورده‌ها جای مواد واکنش‌دهنده را در سیستم می‌گیرند. در نتیجه، آنتالپی سیستم واکنش کاهش می‌یابد (ΔH منفی)، و این تفاوت به‌صورت گرما از سیستم بیرون می‌رود (شکل ۳-۵ را ببینید).
۲- واکنش‌هایی که گرما می‌گیرند، به واکنش‌های گرماگیر^۲ مشهورند. برای این نوع واکنش‌ها، آنتالپی فرآورده‌ها بیشتر از آنتالپی مواد واکنش‌دهنده است و ΔH مثبت می‌باشد. برای انجام این‌گونه واکنش‌ها، برای افزایش آنتالپی، باید گرما به سیستم داده شود (شکل ۴-۵ را ببینید).

آنتالپی مواد شیمیایی به دما، فشار، و حالت فیزیکی آنها بستگی دارد. طبق تعریف، مقادیر ΔH برای واکنش‌هایی گزارش می‌شود که در دمای 25°C و در فشار استاندارد جو انجام شده باشند (بخش ۳-۱۵ را ببینید). در صورتی که شرایط دیگری به‌کار گرفته شده باشد، باید آنها را مشخص کرد.

داده‌های گرما شیمیایی را با نوشتن یک معادله شیمیایی برای واکنش موردنظر و آوردن مقدار ΔH واکنش، به‌همان صورت که نوشته

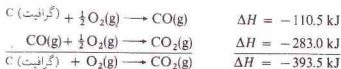
1. Exothermic reactions

2. Endothermic reactions

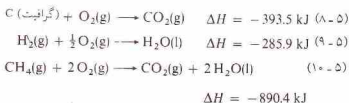


شکل ۵-۵ نمایش قانون هیش با نمودار آنتالپی

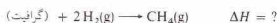
این تبدیل می‌تواند طی دو مرحله نیز صورت گیرد: واکنش گرافیت با اکسیژن که CO به‌دست می‌دهد، و در پی آن، واکنش CO با O_۲ که CO_۲ تولید می‌کند. حاصل جمع معادله‌های هر مرحله، با معادله واکنش مستقیم یکسان است (شکل ۵-۵ را ببینید).



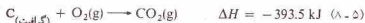
چون با داده‌های گرمایشیمیایی می‌توان اعمال جبری انجام داد، لذا آنتالپی هر واکنش را از اندازه‌گیری‌های انجام شده برای سایر واکنش‌ها به‌دست آورد. مثلاً، معادله‌های گرمایشیمیایی زیر را در نظر بگیرید:



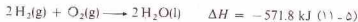
این معادله‌ها را می‌توان برای محاسبه ΔH واکنشی که در آن، متان، CH_۴، از کربن و هیدروژن تشکیل می‌شود، به‌کار گرفت. این تغییر آنتالپی را نمی‌تون مستقیماً اندازه‌گیری کرد:



چون در سمت چپ معادله (۸-۵) و همچنین، در سمت چپ معادله دلخواه ما نیز ۱ mol C_۱(گرافیت) آمده است، معادله (۸-۵) را به‌صورت قبلی آن می‌نویسیم:



در سمت چپ معادله موردنظر صاف، دو مول H_۲(g) در سمت چپ معادله (۹-۵) فقط یک مول H_۲(g) وجود دارد، در نتیجه، معادله (۹-۵) مقدار ΔH ، هر دو، در ۲ ضرب می‌شوند:



۱- برای واکنش‌های گرمایزا (واکنش‌هایی که گرما آزاد می‌کنند)، ΔH منفی است. برای واکنش‌های گرمایی (واکنش‌هایی که گرما جذب می‌کنند)، ΔH مثبت است.

۲- مگر در مواردی که ذکر شده باشد، مقادیر ΔH با واکنش‌هایی که در ۲۵°C و فشار استاندارد جز انجام شده باشند، اشاره دارند.

۳- نشانه‌هایی مانند (g)، (l)، (s)، (aq) برای نشان‌دادن حالت فیزیکی هر جسم، پس از فرمول اجسام در معادله شیمیایی می‌آیند.

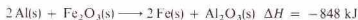
۴- ضرایب مواد در معادله شیمیایی، بیانگر تعداد مول هر یک از مواد درگیر در واکنش است (اعداد کسری نیز ممکن است به‌کار رود)، و مقدار ΔH به این مقادیر از مواد مربوط است.

۵- اگر ضرایب معادله شیمیایی در عددی ضرب یا بر عددی تقسیم شوند، مقدار ΔH نیز باید در همان عدد ضرب یا تقسیم شود.

۶- اگر یک واکنش شیمیایی برعکس شود، علامت و نه مقدار ΔH تغییر داده می‌شود. مسائل گرمایشیمیایی، با همان روش مسائل ساده استوکیومتری حل می‌شوند.

مثال ۲-۵

واکنش تریت، بسیار گرمایزاست:



از واکنش ۳۶ گرم آلومینیم با Fe_۲O_۳ کافی چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

حل

معادله ΔH نشان می‌دهد:

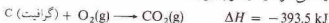
$$-848 \text{ kJ} \approx 2 \text{ mol Al}$$

چون وزن اتمی Al برابر با ۲۷ است.

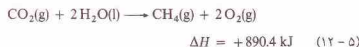
$$? \text{ kJ} = 36.0 \text{ g Al} \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{27.0 \text{ g Al}} \right) \left(\frac{-848 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}} \right) = -565 \text{ kJ}$$

۵-۵ قانون هیش

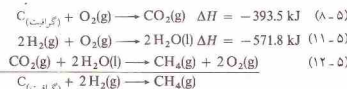
مبنای بسیاری از محاسبات گرمایشیمیایی، قانون ثابت‌بودن مجموع گرماس است که در سال ۱۸۲۰ توسط هیش^۱ به‌صورت تجربی تثبیت شد. قانون هیش می‌گوید که تغییر آنتالپی برای هر واکنش شیمیایی مقداری است ثابت، خواه واکنش در یک مرحله و خواه در چند مرحله صورت گیرد. بنابراین، با داده‌های گرمایشیمیایی می‌توان اعمال جبری انجام داد. برای مثال، واکنش گرافیت با اکسیژن که منجر به تولید گاز کربن دی‌اکسید می‌شود را در نظر بگیرید:



در سمت راست معادله دلخواه ما، یک مول $\text{CH}_4(\text{g})$ وجود دارد. در نتیجه، معادله ۵-۱۰ باید برعکس شود و علامت ΔH نیز باید تغییر داده شود:



معادله‌های ۵-۸، ۵-۱۱، ۵-۱۲ را با هم جمع می‌کنیم. عبارات‌های مشترک در هر دو طرف معادله‌نهایی $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$ حذف می‌شوند:

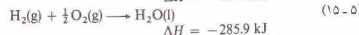
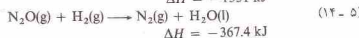
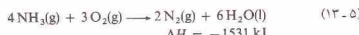


$$\begin{aligned} \Delta H &= +890.4 \text{ kJ} \\ \Delta H &= -749.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

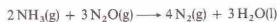
مقدار ΔH به‌دست آمده، آنتالپی واکنش موردنظر ماست.

مثال ۳-۵

با در دست داشتن معادله‌های گرمایشیایی زیر:

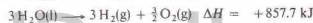
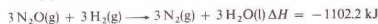
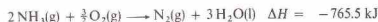


مقدار ΔH برای واکنش زیر را به دست آورید:

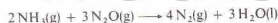


حل

چون در سمت چپ معادله دلخواه، دو مول $\text{NH}_3(\text{g})$ وجود دارد، معادله ۵-۱۳ و مقدار ΔH را بر ۲ تقسیم می‌کنیم. معادله ۵-۱۴ و مقدار ΔH مربوط به آن را در ۳ ضرب می‌کنیم تا ضریب $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ در معادله‌نهایی برابر ۳ شود. برای حذف $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ اضافه شده به سمت چپ در مرحله آخر، معادله ۵-۱۵ را برعکس کرده و در ۳ ضرب می‌کنیم؛ مقدار ΔH مربوطه را نیز در ۳ ضرب کرده و علامت آن را تغییر می‌دهیم.



معادله‌ها و مقادیر ΔH را اضافه می‌کنیم. عبارات‌های مشترک در دو طرف معادله‌نهایی (یعنی $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$) را حذف می‌کنیم:



$$\Delta H = -1010.0 \text{ kJ}$$

۵-۶ آنتالپی تشکیل

روش ساده برای محاسبه ΔH هر واکنش شامل استفاده از مقادیر ثبت شده‌ای به نام آنتالپی استاندارد تشکیل است. ابتدا، چگونگی تعریف این مقادیر را بیان می‌کنیم و سپس با شیوه به کارگیری آنها آشنا می‌شویم.

آنتالپی استاندارد تشکیل یک ماده مرکب (با نماد ΔH_f° مشخص می‌شود)، مقدار ΔH مربوط به واکنشی است که در آن، یک مول ماده مرکب در 1 atm و در دمای معین، از عناصر سازنده خود، در پایدارترین حالت، در فشار 1 atm و در آن دمای معین ساخته می‌شود. بخش‌های مختلف این تعریف را باید توضیح داد.

۱- این تعریف در مورد واکنش‌هایی صادق است که شامل ترکیب‌ها و عناصری در حالت‌های استانداردشان باشد.

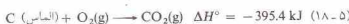
حالت استاندارد یک مایع یا جامد، مایع خالص یا جامد خالص در فشار 1 atm است. حالت استاندارد یک گاز، گاز در فشار 1 atm ، با فرض رفتار ایده‌آل است (بخش‌های ۵-۱۰ و ۱۳-۱۰ را ببینید). نماد ΔH_f° تغییرات آنتالپی استاندارد را نشان می‌دهد و به واکنش‌هایی اشاره دارد که شامل اجسامی در حالت‌های استاندارد باشند.

۲- دمای مرجع، معمولاً 25°C است. اغلب مقادیر ΔH_f° (و همچنین مقادیر ΔH_f° مورد استفاده در این کتاب) به واکنش‌هایی اشاره دارند که در دمای مرجع 25°C صورت گرفته‌اند.

۳- برخی از عناصر، بیش از یک حالت دارند. فرم عنصر به کار رفته برای به‌دست آوردن مقدار ΔH_f° ، پایدارترین فرم آن (دارای کمترین آنتالپی) در 1 atm و در دمای مرجع است. مثلاً کربن به‌صورت الماس و گرافیت وجود دارد. آنتالپی الماس بالاتر از آنتالپی گرافیت است.



در نتیجه، پایدارترین حالت کربن در 25°C و 1 atm گرافیت است و مقادیر ΔH_f° ترکیبات کربن‌دار را از آن به‌دست می‌آورند. دو واکنش زیر را برای تشکیل $\text{CO}_2(\text{g})$ در نظر بگیرید:



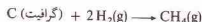
آنتالپی استاندارد برای تشکیل $\text{CO}_2(\text{g})$ در معادله ۵-۱۷ که شامل گرافیت C می‌باشد، داده شده است.

اکسیژن نیز فرم‌های مختلفی دارد. آنتالپی مولکول اکسیژن، یعنی $\text{O}_2(\text{g})$ کمتر از مولکول اوزون $\text{O}_3(\text{g})$ است.



۱. مقادیر ΔH که قبلاً در این فصل آمده‌اند، در واقع مقادیر ΔH_f° هستند. چون در آن موارد، نگرانی ΔH و ΔH_f° اهمیتی نداشت، اشاره‌ای به آن نداشت.

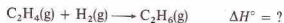
آنتالپی تشکیل را می‌توان مستقیماً اندازه‌گیری کرد یا با استفاده از قانون هیش از سایر داده‌های گرما شیمیایی دیگر محاسبه کرد. نتیجه محاسباتی که در بخش ۵-۵ آمده است،



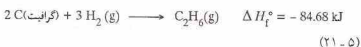
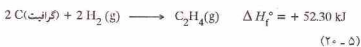
$$\Delta H_f^\circ = -74.9 \text{ kJ}$$

آنتالپی استاندارد تشکیل $CH_4(g)$ است. در جدول ۵-۱ برخی از آنتالپی‌های استاندارد آمده است.

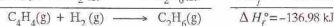
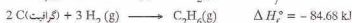
تغییر آنتالپی آزاد برای یک واکنش را می‌توان از آنتالپی آزاد تشکیل ترکیبات درگیر در واکنش محاسبه کرد. مثلاً، تغییر آنتالپی آزاد برای واکنش زیر:



را می‌توان از آنتالپی آزاد تشکیل اتیلن، $C_2H_4(g)$ ، اتان، $C_2H_6(g)$ محاسبه کرد:



معادله ۵-۲۰ را به صورت معکوس می‌نویسیم که بیانگر تبدیل $C_2H_4(g)$ به عناصر سازنده آن است. مقدار مربوط به تغییر آنتالپی برای واکنش معکوس برابر با $-\Delta H_f^\circ(C_2H_4)$ یا 52.30 کیلوژان است. می‌توان تصور کرد که عناصر حاصل از تجزیه $C_2H_4(g)$ به اضافه یک مول $H_2(g)$ ، اتان، $C_2H_6(g)$ ، به‌دست خواهد داد. به‌این ترتیب، معادله ۵-۲۱ به‌صورت نشان داده شده نوشته می‌شود. با جمع این دو معادله، معادله گرمایشیمیایی مطلوب به‌دست خواهد آمد:



به‌این ترتیب، ΔH° واکنش برابر است با $\Delta H_f^\circ(C_2H_6) - \Delta H_f^\circ(C_2H_4)$. به‌طور کلی، مقدار ΔH° برای هر واکنشی را می‌توان با کم کردن مجموع آنتالپی تشکیل مواد واکنش دهنده از مجموع آنتالپی تشکیل فرآورده‌ها به‌دست آورد:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{فرآورده‌ها}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{واکنش‌دهنده‌ها}) \quad (22-5)$$

حرف یونانی بزرگ \sum ، بیانگر جمع است. با معکوس کردن علامت واکنش (دهنده)، ΔH_f° می‌توان فرابندی را نشان داد که در آن مواد واکنش دهنده به عناصر سازنده خود شکسته می‌شوند.

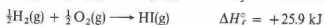
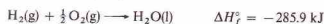
هنگام به‌کار گرفتن این روش برای تعیین مقادیر ΔH° ، باید دو نکته را در نظر گرفت:

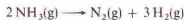
جدول ۵-۱ آنتالپی تشکیل (kJ/mol) برخی از ترکیبات شیمیایی در 1 atm و 25°C

ΔH_f°	ترکیب	ΔH_f°	ترکیب
-۸۷٫۸۶	$CS_2(l)$	-۱۲۷٫۰	$AgCl(s)$
-۸۲۲٫۲	$Fe_2O_3(s)$	-۱۶۶۹٫۸	$Al_2O_3(s)$
-۳۶٫۲	$HBr(l)$	-۱۲۱٫۸	$BaCO_3(s)$
-۹۲٫۳۰	$HCl(g)$	-۵۸٫۸۱	$BaO(s)$
+۱۳۰٫۵	$HCN(g)$	-۱۲۰٫۶۹	$CaCO_3(s)$
-۲۶۹٫۹	$HF(g)$	-۶۳۵٫۵	$CaO(s)$
-۱۶۹٫۹	$HgBr_2(s)$	-۹۸۶٫۵۹	$Ca(OH)_2(s)$
+۲۵٫۹	$HL(g)$	-۵۰۴٫۱۷	$Ca_3P_2(s)$
-۱۷۳٫۲	$HNO_3(l)$	-۹۱۳٫۴	$CF_4(g)$
-۲۲۱٫۱	$H_2O(g)$	-۲۴۱٫۵	$CH_4(g)$
-۲۸۵٫۹	$H_2O(l)$	+۲۲۶٫۷	$C_2H_4(g)$
-۲۰٫۲	$H_2S(g)$	+۵۲٫۳۰	$C_2H_2(g)$
-۶۰۱٫۸۳	$MgO(s)$	-۸۲٫۶۸	$C_2H_2(l)$
-۴۱۱٫۰	$NaCl(s)$	+۴۹۰٫۴	$C_2H_2(g)$
-۱۱۳٫۰	$NF_3(g)$	-۱۳۳٫۰	$CHCl_3(l)$
-۴۶٫۱۹	$NH_3(g)$	-۲۸٫۰	$CH_3NH_2(g)$
-۳۶۵٫۱	$NH_4NO_3(s)$	-۲۰۱٫۲	$CH_3OH(g)$
+۹۰٫۳۷	$NO(g)$	-۲۳۸٫۶	$CH_3OH(l)$
+۳۳٫۸	$NO_2(g)$	-۲۷۷٫۶	$C_2H_5OH(l)$
+۹٫۲۵	$PH_3(g)$	-۱۱۰٫۰	$CO(g)$
-۲۹۶٫۹	$SO_2(g)$	-۳۹۳٫۰	$CO_2(g)$
-۳۲۸٫۰	$ZnO(s)$	-۲۲۳٫۰	$COCl_2(g)$

بنابراین پایدارترین فرم اکسیژن در 1 atm و 25°C ، $O_2(g)$ است. این فرم برای محاسبه آنتالپی استاندارد تشکیل به‌کار می‌رود (مانند آنچه که در معادله ۵-۱۷ آمده است). توجه کنید برای عناصری که در طبیعت به‌صورت دو اتمی هستند (H_2 ، N_2 ، O_2 ، F_2 ، Cl_2 ، I_2)، آنتالپی فرم اتمی آنها بسیار بالاست. فرم پایدار هر یک از این عناصر، مولکول دو اتمی است $O_2(g)$ برای اکسیژن، نه $O(g)$.

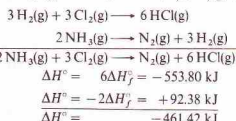
طبق تعریف، آنتالپی استاندارد تشکیل پایدارترین فرم یک عنصر در 1 atm و دمای مرجع (ΔH_f° برای واکنشی که در آن، این فرم از عنصر از خود آن عنصر به‌وجود می‌آید) برابر صفر است. توجه کنید که می‌توان معادله ۵-۱۶ را بیانگر آنتالپی استاندارد تشکیل (اتمی) C ، و معادله ۵-۱۹ را نمایش دهنده آنتالپی آزاد تشکیل $O_2(g)$ دانست. به‌این ترتیب، آنتالپی تشکیل، نوع معینی از تغییر آنتالپی است. در واقع مقادیر ΔH برای واکنش نشان داده شده در شکل‌های ۵-۲۰ و ۵-۲۱، به‌ترتیب، مقادیر ΔH_f° برای $H_2O(l)$ و $HI(g)$ را نشان می‌دهند:





$$\Delta H^\circ = -2\Delta H_f^\circ = +92.38 \text{ kJ}$$

۳- معادله گرمایشیمیایی بالا را جمع می‌کنیم. برای عناصر درگیر در واکنش (یعنی Cl_2 و N_2)، معادله‌ای اضافه نمی‌شود:



عبارت « $\text{H}_2(\text{g})$ » نیز حذف می‌شود. توجه کنید که « $\text{Cl}_2(\text{g})$ » و « $\text{N}_2(\text{g})$ » در معادله نهایی ظاهر می‌شوند، گرچه برای وارد کردن آنها هیچ تدارک و ویژه‌ای دیده نشده بود.

مثال ۴-۵

با استفاده از آنتالپی تشکیل، مقدار ΔH° واکنش زیر را محاسبه کنید:



حل

مقادیر مول‌دریاز را از جدول ۵-۱ به دست می‌آوریم.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش دهنده}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{فرآورده}) \\ &= 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - [\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f^\circ(\text{CO})] \\ &= (3 \text{ mol})(-393.5 \text{ kJ/mol}) - [(1 \text{ mol})(-822.2 \text{ kJ/mol}) \\ &\quad + (3 \text{ mol})(-110.5 \text{ kJ/mol})] \\ &= -1180.5 \text{ kJ} + 1153.7 \text{ kJ} = -26.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

مثال ۵-۵

بر مبنای داده‌های زیر:



$$\Delta H^\circ = -493.4 \text{ kJ}$$

ΔH_f° مربوط به $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ برابر $1.088 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ ، و ΔH_f° برای $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نیز 285.9 kJ/mol است. آنتالپی تشکیل B_2H_6 را محاسبه کنید.

حل

در این مورد، مقدار ΔH° هر واکنش معلوم است و مقدار ΔH_f° یکی از موارد واکنش دهنده را نیز به دست می‌آوریم:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش دهنده}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{فرآورده}) \\ \Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_3\text{BO}_3) - [\Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{H}_6) + 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] \\ -493.4 \text{ kJ} &= (2 \text{ mol})(-1088.7 \text{ kJ/mol}) - [(1 \text{ mol})\Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{H}_6) \\ &\quad + (6 \text{ mol})(-285.9 \text{ kJ/mol})] \end{aligned}$$

استفاده از آنتالپی تشکیل برای به دست آوردن مقادیر ΔH°

۱- معادله شیمیایی واکنش را بنویسید.

۲- عبارت‌های معادله زیر را جایگزین کنید:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش دهنده}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{فرآورده})$$

الف- عبارت (فرآورده) $\sum \Delta H_f^\circ$ جمع آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیباتی است که در سمت راست معادله شیمیایی قرار دارند.

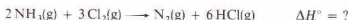
ب- عبارت (واکنش دهنده) $\sum \Delta H_f^\circ$ جمع آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیباتی است که در سمت چپ معادله شیمیایی قرار دارند.

برای به دست آوردن هر یک از این جمع‌ها، آنتالپی استاندارد تشکیل هر ترکیب را در تعداد مول‌های آن ترکیب در واکنش (که با ضرایب مربوطه در معادله شیمیایی نشان داده شده‌اند) ضرب می‌کنیم.

برای عناصری که در فشار ۱ atm و در دمای مرجع (۲۵°C) در معادله شیمیایی قرار دارند، تغییر آنتالپی در نظر گرفته نمی‌شود.

۱- آنتالپی استاندارد تشکیل بر حسب کیلو ژول بر مول داده می‌شود. هر یک از مقادیر داده شده در جدول ۵-۱، مربوط به تشکیل فقط یک مول از ترکیب است. اگر بیشتر از یک مول (یا کمتر از یک مول) از ترکیب در واکنش مورد مطالعه درگیر باشد، مقدار ΔH_f° باید در تعداد مول‌های درگیر ضرب شود.

۲- آنتالپی استاندارد تشکیل یک عنصر در پایدارترین فرم آن در ۱ atm و در دمای مرجع، صفر است. در جمع $\sum \Delta H_f^\circ$ (واکنش دهنده) عبارت‌ها برای عناصر در نظر گرفته نمی‌شود. واکنش زیر را در نظر بگیرید:

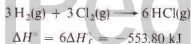


تغییر آنتالپی را به صورت زیر می‌توان محاسبه کرد:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش دهنده}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{فرآورده}) \\ &= 6\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) \\ &= (6 \text{ mol})(-92.30 \text{ kJ/mol}) - (2 \text{ mol})(-46.19 \text{ kJ/mol}) \\ &= -553.80 \text{ kJ} + 92.38 \text{ kJ} = -461.42 \text{ kJ} \end{aligned}$$

محاسبات را با افزودن معادله‌های گرمایشیمیایی مناسب، می‌توان بازمینی و کنترل کرد.

۱- چون در این واکنش ۶ mol $\text{HCl}(\text{g})$ از ۶ mol $\text{HCl}(\text{g})$ یکی از معادله برای آنتالپی استاندارد تشکیل یک مول $\text{HCl}(\text{g})$ در ۶ ضرب می‌شود و ΔH_f° مربوط به $\text{HCl}(\text{g})$ نیز در ۶ ضرب می‌شود.



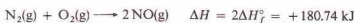
۲- در این واکنش، دو مول $\text{NH}_3(\text{g})$ مصرف می‌شود. معادله تشکیل $\text{NH}_3(\text{g})$ در ۲ ضرب شده و برعکس می‌شود. مقدار ΔH_f° برای $\text{NH}_3(\text{g})$ نیز در ۲ ضرب شده و علامت آن تغییر داده می‌شود.

در این مثال، انرژی آزادشده کل در اثر تشکیل پیوند ΔH از انرژی کل لازم برای شکستن پیوندها

$$(\Delta H = + 435 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ} = + 678 \text{ kJ})$$

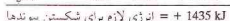
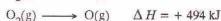
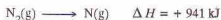
بیشتر است. در نتیجه، واکنش گرمازاست.

در واکنش‌های گرماگیر، عکس این قضیه صادق است. انرژی لازم برای شکستن پیوندها، بیشتر از انرژی آزاد شده در اثر تشکیل آنهاست. واکنش‌های زیر را در نظر بگیرید:

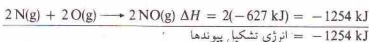


هیچ‌کدام از پیوندهای موجود در این مولکول‌ها، پیوند ساده نیست، در نتیجه آنها را با خط تیره مشخص نمی‌کنیم. اما، انرژی تفکیک پیوند برای هر سه مولکول دو اتمی نشان داده شده در معادله بالا تعیین شده‌اند و می‌توان آنها را برای پیدا کردن ΔH واکنشی به کار گرفت.

انرژی لازم برای شکستن پیوندهای $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ ، جمع انرژی تفکیک پیوندها در دو مولکول است:



مقدار ΔH برای تشکیل دو مول $\text{NO}(\text{g})$ از ضرب کردن انرژی تفکیک پیوندهای مولکول $\text{NO}(\text{g})$ در ۲ و تغییر دادن علامت می‌توان به دست آورد:



مقدار ΔH واکنش را با جمع مقادیر ΔH مربوط به پیوندهای شکسته‌شده و پیوندهای تشکیل‌شده می‌توان به دست آورد. چون برای شکستن پیوندهای انرژی بیشتری لازم است تا انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندها. واکنش گرماگیر است:

$$\Delta H = +1435 \text{ kJ} - 1254 \text{ kJ} = +181 \text{ kJ}$$

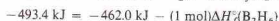
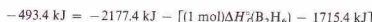


اگر قرار بود فقط انرژی تفکیک مولکول‌های دو اتمی را به کار ببریم، این روش بسیار محدود می‌شد. اما، با به دست آوردن مقادیر تخمینی انرژی پیوند برای پیوندهای مربوط به سایر انواع مولکول‌ها، می‌توان این شیوه را گسترش داد.

مولکولی که بیش از دو اتم داشته باشد، مانند H_2O ، از مولکول چنداتمی نامند. در مولکول آب، دو پیوند $\text{H}-\text{O}$ وجود دارد و تفکیک مولکول آب به اتم‌هایش با شکستن این دو پیوند $\text{H}-\text{O}$ صورت می‌گیرد. مقدار ΔH برای این واکنش:



$$\Delta H = +926 \text{ kJ}$$



۵-۷ انرژی پیوندهای شیمیایی

پیوندهای شیمیایی، اتم‌های سازندهٔ مولکول‌ها را در کنار هم‌دیگر نگه‌داشته‌اند (فصل ۷ را ببینید). انرژی لازم برای شکستن پیوندی که دو اتم را در یک مولکول دو اتمی به یکدیگر متصل کرده است، انرژی تفکیک پیوند نام دارد. این مقادیر، برحسب کیلوژول بر مول برای پیوندهای گزارش می‌شوند. در معادله‌های زیر که نمایشگر این فرایند هستند، پیوند بین اتم‌ها با خط تیره نشان داده شده است؛ مثلاً، $\text{H}-\text{H}$ به صورت $\text{H}-\text{H}$:



مثبت بودن مقادیر ΔH بالا بیانگر جذب انرژی در این فرایندهاست. پیوند شیمیایی مربوط به مولکول H_2 ، قوی‌ترین پیوند در میان سه پیوند بالاست. گسستن مولکول H_2 ، بیشترین مقدار انرژی را لازم دارد. اگر یکی از این معادله‌ها برعکس شود، علامت مقدار ΔH نیز باید تغییر کند:



تشکیل پیوند شیمیایی با آزاد شدن انرژی همراه است - همان مقدار انرژی برای شکستن پیوند لازم خواهد بود.

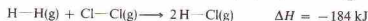
انرژی تفکیک پیوندهای $\text{H}-\text{H}$ می‌توان برای تعیین برخی از مقادیر ΔH به کار گرفت. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



مقدار ΔH این واکنش، دو برابر آنتالپی تشکیل $\text{HCl}(\text{g})$ است، زیرا معادله شیمیایی بالا بیانگر تشکیل دو مولکول $\text{HCl}(\text{g})$ می‌باشد. مقدار ΔH را به شیوه زیر می‌توان از انرژی تفکیک پیوندها به دست آورد. تغییر آنتالپی برابر جمع مقادیر ΔH مربوط به انرژی لازم برای شکستن ۱ mol از پیوندهای $\text{H}-\text{H}$ ، انرژی لازم برای شکستن ۱ mol از پیوندهای $\text{Cl}-\text{Cl}$ ، و انرژی آزادشده در اثر تشکیل ۲ mol از پیوندهای $\text{H}-\text{Cl}$ است:



جمع معادله‌های بالا، چنین است:



جدول ۵ - ۲ میانگین انرژی برخی پیوندها (kJ/mol)*

پیوند	میانگین انرژی	پیوند	میانگین انرژی
Br—Br	۱۹۳	H—I	۲۹۷
C—C	۳۳۷	I—I	۱۵۱
C=C	۶۱۹	N—Cl	۲۰۱
C≡C	۸۱۲	N—H	۳۸۹
C—Cl	۳۳۶	N—N	۱۵۹
C—F	۴۸۵	N=N	۴۱۸
C—H	۴۱۴	N≡N	۹۴۱
C—N	۲۹۳	O—Cl	۲۰۵
C=N	۶۱۶	O—F	۱۸۲
C≡N	۸۷۹	O—H	۴۶۳
C—O	۳۳۵	O—O	۱۳۸
C=O	۷۰۷	O _۲ ≡*	۴۹۲
Cl—Cl	۲۴۳	P—Cl	۲۲۶
F—F	۱۵۵	P—H	۳۱۸
H—Br	۳۶۲	S—Cl	۲۷۶
H—Cl	۴۳۱	S—H	۳۳۹
H—F	۵۶۵	S—S	۲۱۳
H—I	۲۳۵		

است. چون انرژی بسیاری از پیوندها به صورت تقریبی درست است، مقدار ΔH به دست آمده با استفاده از این مقادیر نیز باید تخمینی تلقی شود. در برخی مولکول‌ها، دو اتم با پیوندهای مضاعف به یکدیگر متصل‌اند، مثلاً دو اتم نیتروژن، برحسب نوع مولکول، می‌توانند به وسیله یک پیوند ساده (N—N)، یک پیوند دوگانه (N=N)، یا یک پیوند سه‌گانه به یکدیگر متصل باشند. در جدول ۵ - ۲، پیوندهای مضاعف مشخص شده‌اند. توجه کنید که ترتیب افزایش انرژی پیوند در دسته‌ای از این ترکیبات به صورت پیوند ساده > پیوند دوگانه > پیوند سه‌گانه است:

N—N + 159 kJ/mol	C—C + 347 kJ/mol	C—N + 293 kJ/mol
N=N + 418 kJ/mol	C=C + 619 kJ/mol	C=N + 616 kJ/mol
N≡N + 941 kJ/mol	C≡C + 812 kJ/mol	C≡N + 879 kJ/mol

هنگام استفاده از انرژی پیوندها برای تعیین ΔH برای یک واکنش باید سه عامل را مدنظر گرفت:

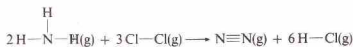
۱ - این روش، همان‌طور که نشان داده شد، باید فقط برای واکنش‌هایی به کار رود که تمام موارد واکنش‌دهنده و فرآورده‌های آنها گاز باشند.

۲ - نتیجه این نوع محاسبات را باید تخمینی تلقی کرد زیرا مقدار انرژی بسیاری از پیوندها تقریبی است.

۳ - در برخی موارد، انرژی پیوندهای معینی که به آسانی قابل توصیف نیستند، با الگوی میانگین انرژی پیوندها سازگار نیست، تا زمانی که این گونه پیوندها را مورد بحث قرار دهیم (بخش ۸ - ۴)، باید از آوردن مثال‌هایی که شامل این پیچیدگی‌ها باشند، خودداری کنیم.

مثال ۵ - ۶

با استفاده از میانگین انرژی پیوندها، مقدار ΔH برای واکنش زیر را حساب کنید:



حل

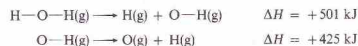
می‌توان تصور کرد که این واکنش طی چند مرحله صورت می‌گیرد. هنگام شکستن پیوند، انرژی جذب می‌شود (ΔH مثبت است)، و در صورت تشکیل پیوند، انرژی آزاد می‌گردد (ΔH منفی است). در این

* واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها در حالت گازی هستند.

** پیوند دوگانه اکسیژن مولکولی.

۱۷. مقادیر ΔH برای سایر انواع واکنش‌ها می‌توان با استفاده از انرژی پیوندها محاسبه کرد، به شرطی که عبارت‌هایی برای به حساب آوردن تغییر حالت موارد واکنش‌دهنده و فرآورده‌ها به کار گرفته شوند. در این کتاب، به این نوع محاسبات نمی‌پردازیم.

به فرآیندی اشاره دارد که در آن، دو مول از پیوندهای O—H شکسته می‌شوند. بنابراین، میانگین انرژی پیوند برای پیوندهای O—H برابر با $(2 \text{ mol}) \times 463 \text{ kJ} + 463 \text{ kJ/mol}$ خواهد بود. پیوندهای O—H در مولکول H_2O هم‌ارزند. اما در صورتی که قرار باشد این پیوندها یک به یک شکسته شوند، در آن صورت مقادیر ΔH یکسان نخواهند بود.



به‌طور کلی، شکستن دومین پیوند در مولکول‌هایی مانند H_2O آسان‌تر از شکستن نخستین پیوند است. پایداری قطعه باقیمانده از حذف یک H (یعنی O)، به اندازه مولکول اولیه (یعنی O—H) نیست. مقادیر ΔH مربوط به یک‌ایک مراحل بالا برای ما اهمیتی ندارد. میانگین مقدار ΔH برای این مراحل برابر 463 J/mol است که میانگین انرژی پیوند و مقدار به کارگرفته شده برای محاسبات مربوط به پیوند O—H می‌باشد.

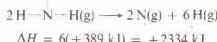
قدرت یک پیوند در مولکول به ساختار کلی مولکول بستگی دارد. در نتیجه، انرژی پیوند نوع معینی از پیوند در تمام مولکول‌های دارای آن پیوند یکسان نیست. مثلاً، انرژی پیوند O—H در مولکول $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ با انرژی پیوند O—H در مولکول $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ تفاوت دارد. مسأله‌ای که در جدول ۵ - ۲ آمده، انرژی تفکیک پیوند در مولکول‌های دو اتمی هستند. مقادیر دیگر میانگین انرژی پیوندها می‌باشند و هریک از این مقادیر، میانگین به دست آمده از موارد بسیاری

راه کوتاه‌تری نیز برای حل این مسئله وجود دارد. تمام پیوندهای شکسته‌شده (با ΔH مثبت) و تمام پیوندهای تشکیل شده (با ΔH منفی) را فهرست می‌کنیم. پاسخ، جمع جبری ارقام این فهرست است. در نتیجه:

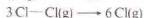
پیوندهای شکسته‌شده	ΔH :
6 mol of N—H پیوندها	6 mol(+ 389 kJ/mol) = + 2334 kJ
3 mol of Cl—Cl پیوندها	3 mol(+ 243 kJ/mol) = + 729 kJ
پیوندهای تشکیل شده	
1 mol of N≡N پیوندها	1 mol(-941 kJ/mol) = - 941 kJ
6 mol of H—Cl پیوندها	6 mol(- 431 kJ/mol) = - 2586 kJ
نتیجه :	- 464 kJ

در بخش ۵- ۶، برای محاسبه مقدار ΔH این واکنش، از آنتالپی تشکیل ترکیبات استفاده کردیم. مقدار به دست آمده با این روش (۴۶۱ - kJ)، قابل اعتمادتر از مقدار به دست آمده از انرژی پیوندها (یعنی ۴۶۴ - kJ) است.

فرایند، ۶ mol از پیوندهای N—H شکسته می‌شوند:



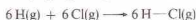
سه مول از پیوندهای Cl—Cl نیز شکسته می‌شوند:



یک مول از پیوندهای $\text{N} \equiv \text{N}$ تشکیل می‌شود:



شش مول از پیوندهای H—Cl نیز تشکیل می‌شود:



با جمع کردن این مراحل، به جواب مسئله می‌رسیم:



چکیده مطالب

شیمی گرمایی با مطالعه گرمای آزاد شده یا جذب شده به وسیله تغییرهای شیمیایی و فیزیکی سر و کار دارد. واحد به کار رفته در تمام اندازه‌گیری‌های انرژی، شامل اندازه‌گیری گرمای ذوب است. مقیاس دما در اندازه‌گیری‌های علمی، مرتزی سلسیوس است.

ظرفیت گرمایی یک نمونه، مقدار انرژی لازم برای افزایش دمای نمونه به اندازه یک درجه سلسیوس است. تغییر گرمایی یک واکنش را با انجام دادن آن واکنش در دستگاهی به نام **گرماسنج** و اندازه‌گیری تغییر دمای گرماسنج و محتویات آن، می‌توان تعیین کرد. مقدار گرمای مربوطه را از این تغییر دما و از ظرفیت گرمایی کل گرماسنج و محتویات آن می‌توان محاسبه کرد.

گرمای آزاد شده یا تولیدشده به وسیله یک واکنش شیمیایی به خاصیتی به نام **آنتالپی** (یا محتوی گرمایی) مربوط است. اگر آنتالپی فرآورده‌های یک واکنش، بیشتر از آنتالپی مواد واکنش‌دهنده باشد، در آن صورت، انجام واکنش با جذب گرما همراه خواهد بود. این نوع واکنش‌ها را **گرمایگیر** نامند، و تغییر آنتالپی، ΔH ، برای آنها مثبت است. اگر آنتالپی فرآورده‌های یک واکنش، کمتر از آنتالپی مواد واکنش‌دهنده باشد، انجام واکنش با آزاد شدن گرما همراه خواهد بود. واکنشی از این نوع را **گرمایرساننده**، و ΔH واکنشی که گرما آزاد کند، منفی است.

معادله گرمایشیمیایی شامل یک معادله شیمیایی همراه با مقدار ΔH مربوط به معادله است که برحسب مقادیر مولی بیان می‌شود. مسائل

استوکیومتری که شامل تغییرات گرمایی باشند را با استفاده از معادله‌های گرمای شیمیایی می‌توان حل کرد. این معادله‌ها را می‌توان در عددی ضرب ΔH نیز در همان عدد ضرب خواهد شد، یا بر عددی تقسیم ΔH نیز بر همان عدد تقسیم خواهد شد، یا معکوس کرد (علامت ΔH نیز تغییر خواهد کرد).

معادله‌های گرمای شیمیایی را می‌توان بر مبنای نتایج به دست آمده از آزمایش‌های گرماسنجی نوشت. سه روش دیگر نیز برای به دست آوردن این معادله‌ها از داده‌های گرمای شیمیایی بیان شده است.

۱- تعدادی از معادله‌های گرمایشیمیایی را می‌توان جمع زد و معادله گرمای شیمیایی جدیدی به دست آورد. توجه این روش، بر مبنای **قانون هس** است که می‌گوید مقدار ΔH یک واکنش ثابت است، خواه این واکنش در یک مرحله صورت گیرد، خواه در چندین مرحله.

۲- **آنتالپی تشکیل استاندارد** را می‌توان برای به دست آوردن آنتالپی تغییر یک واکنش، با استفاده از معادله زیر به دست آورد:

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{واکنش‌دهنده‌ها}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{فرآورده‌ها})$$

۳- **میانگین انرژی پیوندها** را نیز می‌توان به کار گرفت. مقدار ΔH واکنش، جمع مقادیر ΔH برای انرژی مربوط به شکستن پیوندهای شیمیایی در مواد واکنش‌دهنده و ΔH برای انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندهای فرآورده‌هاست.

مفاهیم کلیدی

Bond energy انرژی پیوند (بخش ۵- ۷) انرژی لازم برای شکستن پیوند بین دو اتم در یک مولکول. این عبارت کنی در زیست‌شناسی و نوع اندازه‌گیری است.

انرژی تفکیک پیوند به انرژی لازم برای شکستن یک پیوند مشخص که دو اتم در یک مولکول دو اتمی معین در کنار هم نگه می‌دارد گفته می‌شود.

Caloric کالری (بخش ۵- ۲). مقدار تقریبی گرمای لازم برای بالا بردن دمای ۱ g آب از ۲۰°C به ۱۵°C؛ با رابطه (دقیق) $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

تعریف می‌شود.

Calorimeter دماسنج (بخش ۵ - ۳). دستگاهی که برای اندازه‌گیری گرمای انتقال یافته در یک واکنش شیمیایی و تغییرات فیزیکی به کار می‌رود. **Celsius temperature scale** مقیاس دمای سلسیوس (بخش ۵ - ۲). مقیاس اندازه‌گیری دما که بر مبنای 0°C به دمای انجماد نرمال آب و 100°C به دمای جوش نرمال آب مبتنی است.

Endothermic reaction واکنش گرمایی (بخش ۵ - ۴). واکنشی شیمیایی که گرما جذب کند.

Energy انرژی (بخش ۵ - ۱). ظرفیت یا استعداد انجام کار.

Enthalpy, H آنتالپی (بخش ۵ - ۲). محتوی گرمایی یک نمونه از ماده؛ برای واکنشی که در فشار ثابت انجام گیرد، تغییر آنتالپی، ΔH ، شامل گرهای منتقل شده (جذب شده یا آزاد شده) است.

Exothermic reaction واکنش گرمای (بخش ۵ - ۶). برای یک ترکیب معین، تغییر آنتالپی واکنشی است که در آن 1 mol از آن ترکیب از پایدارترین فرم عناصر سازنده‌اش به‌وجود آید.

First law of thermodynamics واکنش گرمای (بخش ۵ - ۲). برای واکنش شیمیایی که گرما آزاد کند.

Fahrenheit temperature scale مقیاس دمای فارنهایت (بخش ۵ - ۲). مقیاس اندازه‌گیری دما که در آن دمای انجماد نرمال آب، 32°F و دمای

جوش نرمال آب، 212°F است.

Heat گرما (بخش ۵ - ۲). نوعی انرژی که خود به خود از جسمی با دمای بالاتر به جسمی با دمای پایین‌تر منتقل می‌شود.

Heat capacity ظرفیت گرمایی (بخش ۵ - ۳). مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک جسم به اندازه 1°C .

Joule, J ژول (بخش ۵ - ۱). واحد SI برای اندازه‌گیری انرژی؛ $1 \text{ kgm}^2/\text{s}^2$.

Law of Hess, Law of constant heat summation قانون جمع ثابت گرما (بخش ۵ - ۵). تغییر آنتالپی هر واکنش شیمیایی ثابت است. خواه واکنش در یک مرحله صورت گیرد، خواه در چند مرحله.

Polyatomic molecule مولکول چند اتمی (بخش ۵ - ۷). مولکولی که شامل بیش از دو اتم باشد.

Specific heat ظرفیت گرمایی ویژه (بخش ۵ - ۲). مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای 1 g از جسم به اندازه 1°C .

Temperature دما (بخش ۵ - ۲). درجه‌گرما یا سرد بودن آن خاصیت ماده که جهت انتقال خود به خودی گرما را مشخص می‌کند.

Thermochemistry شیمی‌گرمایی (مقدمه) مطالعه تغییرات انرژی مربوط به تغییرات شیمیایی و فیزیکی.

مسائل *

اندازه‌گیری دما، گرماسنجی

۱-۵ دمای طبیعی بدن 37°C است. دمای طبیعی بدن بر حسب درجه سلسیوس چقدر است؟

۲-۵ چند درجه سلسیوس معادل 4°F است؟

۳-۵ چند درجه سلسیوس معادل 4°F است؟

۴-۵ ترموستاتی در 68°F تنظیم شده است. این درجه بر حسب سلسیوس چقدر است؟

۵-۵ ظرفیت گرمایی 325 g چقدر است؟

۶-۵ ظرفیت گرمایی چند گرم آب 1°C است؟

۷-۵ چند کیلوژول گرما دمای 150°C آب را از 22°C به 25°C می‌رساند؟

۸-۵ چند کیلوژول گرما دمای 175°C آب را از 23°C به 22°C می‌رساند؟

۹-۵ در صورتی که برای رساندن دمای 150 g اتیل الکل از 22°C به 26°C ، 124 J گرما لازم باشد، ویژه آنتالژی الکل چقدر است؟

۱۰-۵ در صورتی که برای رساندن دمای 160 g آهن از 23°C به 25°C ، 186 J گرما لازم باشد، ویژه آنتالژی چقدر است؟

۱۱-۵ گرمای ویژه سرب 229 J/g است. برای رساندن دمای 208 g سرب از 22°C به 27°C چقدر گرما لازم است؟

۱۲-۵ اگر 95 g دمای نمونه‌ای از طلا را از 21°C به 29°C برساند، چه این نمونه چقدر است؟ گرمای ویژه طلا 128 J/g است.

۱۳-۵ گرمای ویژه نیکل 421 J/g است. اگر 50 g سرب به یک نمونه 23°C گرمی از نیکل در دمای 32°C داده شود، مای نهایی این نمونه چقدر است؟

۱۴-۵ گرمای ویژه اتیل الکل 2321 J/g است. اگر 112 g دمای 175°C نمونه از دی‌اتیل اتر را به 27°C برساند، دمای اولیه این نمونه چقدر بوده است؟

۱۵-۵ یک نمونه 145 g گرمی از استیک‌اسید، $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، در یک بسم

گرماسنج در اکسیژن زیاد سوزانده شده است. این گرماسنج که ظرفیت گرمایی آن به تنهایی 26 kJ/g است، حاوی 750 g آب می‌باشد. دمای این گرماسنج و محتویات آن از 23°C به 27.95°C افزایش یافته است. از سوختن 10 g مول استیک‌اسید چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

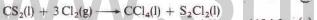
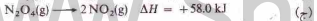
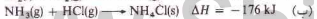
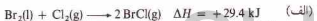
۱۶-۵ یک نمونه 30 g کنتیون، $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ، در یک گرماسنج در مقدار زیادی اکسیژن سوزانده شد. این گرماسنج که ظرفیت گرمایی آن به تنهایی 27 kJ/g است، حاوی 100 g آب است. دمای این گرماسنج و محتویات آن از 22°C به 19.7°C افزایش یافته است. از سوختن 10 g مول کنتیون چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

۱۷-۵ از سوختن 100 g مول گلوکز، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، 2827 kJ گرما آزاد می‌شود. اگر 1250 g گلوکز در گرماسنجی حاوی 950 g آب سوزانده شود، دمای این مجموعه از 20°C به 23.25°C برسد، ظرفیت گرمایی این گرماسنج چقدر است؟

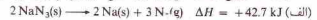
۱۸-۵ از سوختن 100 g مول ساکارز، $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ، 5650 kJ گرما آزاد می‌شود. گرماسنجی با ظرفیت گرمایی 123 kJ/g حاوی 90 g آب است. چند گرم ساکارز در این گرماسنج باید سوزانده شود تا دمای گرماسنج و محتویات آن از 23°C به 27°C برسد؟

معادلات شیمیایی

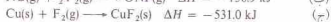
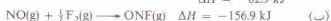
۱۹-۵ تعیین کنید که هر یک از واکنش‌های زیر گرمای یا گرمایی هستند:



۲۰-۵ تعیین کنید که هر یک از واکنش‌های زیر گرمای یا گرمایی هستند:



* مسائل مشکل یا ستاره مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست کتاب آمده است.



مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



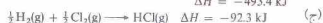
معادلات زیر داده شده است:



مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



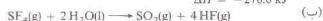
معادلات زیر داده شده است:



مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



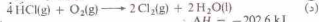
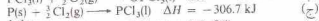
معادلات زیر داده شده است:



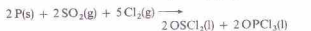
مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



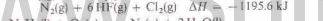
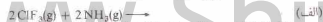
معادلات زیر داده شده است:



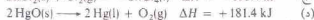
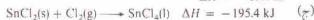
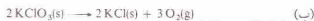
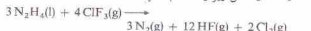
مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



معادلات زیر داده شده است:



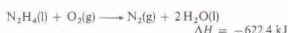
مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



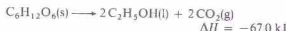
۲۱- از سوختن ۰۰۰g مولا پتازن، $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ در $\text{O}_2(\text{g})$ ۲۱۰۸۲kJ گرما آزاد شده و $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ به دست می‌آید. معادله گرمایشیمی سوختن یک مول $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ را بنویسید.

۲۲-۵ از سوختن ۰۰۰g مولا ایتیل الکل، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ در $\text{O}_2(\text{g})$ ۲۹۰۹۶kJ گرما آزاد شده و $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ به دست می‌آید. معادله ترموشیمیایی سوختن یک مول $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ را بنویسید.

۲۳-۵ هیدرازین، $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ در سوختن موشک مورد استفاده قرار می‌گیرد. معادله ترموشیمیایی سوختن هیدرازین به صورت زیر است:



از سوختن ۰۰۰g مولا $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟
۲۴-۵ در اثر تخمیر عصاره میوه، گلوکز، $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ موجود در آن به ایتیل الکل $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ تبدیل می‌شود و شراب به دست می‌آید.



در اثر تولید یک لیتر شراب که حاوی ۰۰۵g مولا $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ است چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

۲۵-۵ معادله گرمایشیمیایی زیر مورد نظر است:



(الف) مقدار ΔH برای تهیه ۰۰۰kg مولا N_2 چقدر است؟ (ب) یا ۱۲۵kJ گرما چند گرم $\text{NaN}_3(\text{s})$ تجزیه می‌شود؟

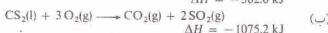
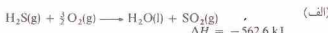
۲۶-۵ معادله گرمایشیمیایی زیر مورد نظر است:



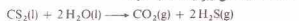
(الف) ازواکنش ۰۰۰g مولا N_2O با مقدارزیادی NH_3 چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟ (ب) طی واکنشی که ۰۰۵g مولا N_2 تولید می‌شود چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

قانون هس

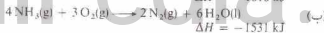
۲۷-۵ معادلات زیر داده شده است:



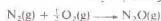
مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



۲۸-۵ معادلات زیر داده شده است:

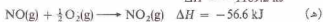
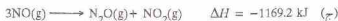
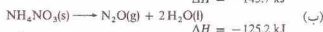


مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



۲۹-۵ معادلات زیر داده شده است:

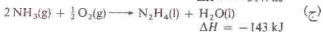
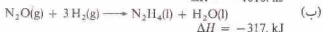
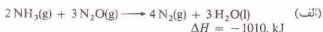
۳۵-۵ معادلات زیر داده شده است:



مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



۳۶-۵ معادلات زیر داده شده است:



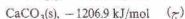
مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



آنتالپی تشکیل

۳۷-۵ معادلات گرمایشیمیایی مربوط به آنتالپی‌های تشکیل استاندارد زیر

را بنویسید:



۳۸-۵ معادلات گرمایشیمیایی مربوط به آنتالپی‌های تشکیل استاندارد زیر

را بنویسید:



۳۹-۵ با استفاده از آنتالپی‌های تشکیل استاندارد (جدول ۵-۱) مقدار ΔH° واکنش زیر را محاسبه کنید.



۴۰-۵ با استفاده از آنتالپی‌های تشکیل استاندارد (جدول ۵-۱) مقدار ΔH° واکنش زیر را محاسبه کنید.



۴۱-۵ با استفاده از آنتالپی‌های تشکیل استاندارد (جدول ۵-۱) مقدار ΔH° واکنش زیر را محاسبه کنید.



۴۲-۵ با استفاده از آنتالپی‌های تشکیل استاندارد (جدول ۵-۱) مقدار ΔH° واکنش زیر را محاسبه کنید.



۴۳-۵ (الف) معادله شیمیایی سوختن یک مول متیل الکل، $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ در $\text{O}_2(\text{g})$ را بنویسید. فرآورده‌های این واکنش $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ هستند.

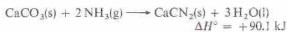
(ب) با استفاده از آنتالپی‌های تشکیل استاندارد (جدول ۵-۱) مقدار ΔH° این واکنش را محاسبه کنید.

۴۴-۵ (الف) معادله شیمیایی سوختن یک مول بیزنه، $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ در $\text{O}_2(\text{g})$ را بنویسید. فرآورده‌های این واکنش $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ هستند. (ب) با استفاده از آنتالپی‌های تشکیل استاندارد (جدول ۵-۱) مقدار ΔH° این واکنش را محاسبه کنید.

۴۵-۵ (الف) معادله گرمایشیمیایی سوختن یک مول هیدرازین، $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ در $\text{O}_2(\text{g})$ را بنویسید. فرآورده‌های این واکنش $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ و $\text{N}_2(\text{g})$ هستند و مقدار ΔH° آن 622.8 kJ است. (ب) با استفاده از پاسخ خود و مقادیر موجود در جدول ۵-۱ آنتالپی استاندارد تشکیل هیدرازین را محاسبه کنید.

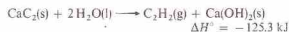
۴۶-۵ (الف) معادله گرمایشیمیایی سوختن یک مول اوره، $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ در $\text{O}_2(\text{g})$ را بنویسید. فرآورده‌های این واکنش $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است. (ب) با استفاده از پاسخ خود و مقادیر موجود در جدول ۵-۱ آنتالپی استاندارد تشکیل هیدرازین را محاسبه کنید.

با استفاده از معادله گرمایشیمیایی زیر:



و مقادیر موجود در جدول ۵-۱ آنتالپی استاندارد تشکیل $\text{CaCN}_2(\text{s})$ را محاسبه کنید.

با استفاده از معادله گرمایشیمیایی زیر:

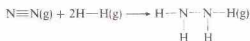


و مقادیر موجود در جدول ۵-۱ آنتالپی استاندارد تشکیل $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ را محاسبه کنید.

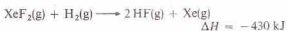
انرژی پیوند

۴۹-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۵-۲) آنتالپی تشکیل $\text{HF}(\text{g})$ را محاسبه کنید. پاسخ خود را با مقدار داده شده در جدول ۵-۱ مقایسه کنید.

۵۰-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۵-۲) آنتالپی تشکیل $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ را محاسبه کنید:



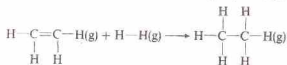
۵۱-۵ با استفاده از معادله گرمایشیمیایی

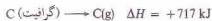


و انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۵-۲)، انرژی متوسط پیوندی را برای پیوند $\text{Xe}-\text{F}$ در $\text{XeF}_2(\text{g})$ محاسبه کنید.

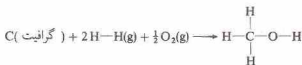
۵۲-۵ آنتالپی استاندارد تشکیل $\text{ClF}_3(\text{g})$ ، 7 mol ، 254.8 kJ است. با استفاده از این مقدار و انرژی‌های متوسط پیوندی موجود در جدول ۵-۲ انرژی متوسط پیوندی را برای پیوند $\text{Cl}-\text{F}$ در $\text{ClF}_3(\text{g})$ محاسبه کنید.

۵۳-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۵-۲) ΔH° واکنش زیر را محاسبه کنید:





باید به کل انرژی مورد نیاز افزوده شود.
 $60 - 5$ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) آنتالپی تشکیل $CH_3OH(g)$ را محاسبه کنید:

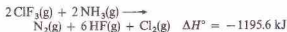


توجه داشته باشید که در مورد مقادیر آنتالپی تشکیل برای پیوندهای C-H و C-O فرض بر این است که C(g) به کار رفته است، در نتیجه:

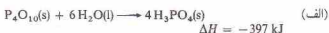


مسائل طبقه بندی نشده

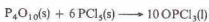
۶-۵ معادله گرمایشیایی زیر داده شده است:



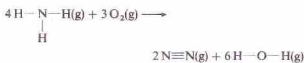
آنتالپی استاندارد تشکیل $ClF_3(g)$ را محاسبه کنید.
 ۶۲-۵ بر اساس معادله گرمایشیایی داده شده در مسئله ۵-۶۱، بگویید چه مقدار گرما از واکنش کامل ۱۵۵g $ClF_3(g)$ یا $NH_3(g)$ آزاد می‌شود؟
 ۶۳-۵ معادلات زیر داده شده‌اند:



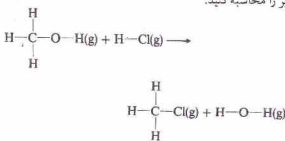
مقدار ΔH واکنش زیر را بیابید:



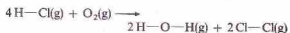
۶۴-۵ یک نمونه ۰۵۰ گرمی از گلو تاریک اسید، $H_2C_2H_2O_4$ در یک بعب گرماسنج در $O_2(g)$ زیاد سوخته شده است. این گرماسنج که ظرفیت گرمایی آن به تنهایی $2.0 \times 10^3 J/^\circ C$ است، حاوی 1.25 kg آب است. دمای این گرماسنج و محتویات آن از $22.0^\circ C$ به $25.2^\circ C$ می‌رسد از سوختن 1.0 g مول گلو تاریک اسید چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟
 ۶۵-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



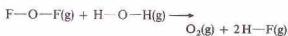
۵-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



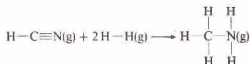
۵-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



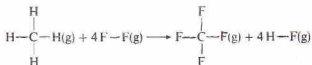
۵-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



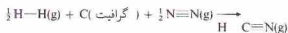
۵-۵ الف) با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



ب) با استفاده از آنتالپی‌های استاندارد تشکیل موجود در جدول ۲-۵ ΔH° واکنش زیر را محاسبه کنید. میزان سازگاری این مقادیر چقدر است؟
 ۵-۵ الف) با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



ب) با استفاده از آنتالپی‌های استاندارد تشکیل موجود در جدول ۲-۵ ΔH° این واکنش را محاسبه کنید. میزان سازگاری این مقادیر چقدر است؟
 ۵-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) آنتالپی تشکیل $HCN(g)$ را محاسبه کنید:



توجه داشته باشید که در مورد مقادیر آنتالپی تشکیل برای پیوندهای C-H و C $\equiv N$ فرض بر این است که C(g) به کار رفته است، در نتیجه:

ساختار الکترونی اتم‌ها

در این فصل، بحث دربارهٔ ساختار اتمی را که در فصل ۲ آغاز شد، ادامه می‌دهیم. در اینجا، عمدتاً، با تعداد، آرایش، و انرژی الکترون‌ها در یک اتم سر و کار داریم. در واقع، ساختار الکترونی هر اتم تعیین‌کنندهٔ خواص شیمیایی آن اتم است. بخش اعظم نظریهٔ ساختار اتمی از آزمایش‌های انجام شده با تابش الکترومغناطیسی به دست آمده است. در نتیجه ابتدا به ماهیت و نوع این انرژی می‌پردازیم.

۱-۶ تابش الکترومغناطیسی

امواج رادیویی، امواج زیر قرمز، نور مرئی، و اشعهٔ X، انواع تابش‌های الکترومغناطیسی‌اند. تابش الکترومغناطیسی، در فضا به صورت موجی حرکت می‌کند (شکل ۱-۶). برای توصیف این امواج از اصطلاحات زیر استفاده می‌شود.

- ۱- طول موج، λ (لاندا)، فاصلهٔ بین دو نقطهٔ مشابه بر روی دو موج پی در پی است (مانند فاصلهٔ بین قلهٔ یا درهٔ تا درهٔ تا درهٔ).
- ۲- دامنهٔ a ، یک موج برابر با بلندی قلهٔ (یا عمق درهٔ) است. شدت I (یا روشنایی) تابش با مربع دامنهٔ آن، یعنی a^2 متناسب است.
- ۳- تمام امواج الکترومغناطیسی، در خلأً صرف‌نظر از طول موج‌شان، با سرعت یکسان، $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ حرکت می‌کنند. این سرعت را سرعت نور نامند و با نماد c مشخص می‌شود.
- ۴- فرکانس یک تابش، ν ، تعداد موج‌هایی است که طی یک ثانیه از یک نقطه می‌گذرند. برای نوع معینی از تابش، حاصل ضرب طول موج در تعداد موج‌ها در ثانیه (فرکانس) برابر فاصلهٔ طی شده در ثانیه (سرعت نور) است:

$$\lambda \nu = c \quad (۱-۶)$$

و به این ترتیب،

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (۲-۶)$$

در این کتاب، واحد بر ثانیه $(1/8)$ یا (8^{-1}) را برای فرکانس به کار می‌بریم. توجه کنید که بیان ν بر حسب متر بر ثانیه و λ بر حسب متر در معادله ۱-۶، مقدار ν را بر حسب بر ثانیه^۲ به دست خواهد داد. واحد SI برای فرکانس، هرتز (Hz) است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$1 \text{ Hz} = 1/\text{s}$$

واحد هرتز، به افتخار هاینریش هرتز^۳ که در ۱۸۸۸ میلادی امواج الکترومغناطیسی با طول موج بلندتر از نور مرئی را ساخت و نشان داد که تابش دارای طول موج بلند، همان پدیده‌هایی را بروز می‌دهد که نور نامگذاری شده است.

طیف امواج الکترومغناطیسی در شکل ۱-۶ نمایش داده شده است. امواج رادیویی دارای طول موج‌های بسیار بلند هستند. امواج زیر قرمز (تابش گرمایی) طول موج متوسطی دارند و اشعهٔ گاما (حاصل از تباهی رادیواکتیو) دارای طول موج‌های بسیار کوتاه‌اند. نور سفید (نور مرئی) شامل تابش باطول موج در گسترهٔ تقریبی $4 \times 10^{-7} \text{ m}$ تا $7 \times 10^{-7} \text{ m}$ (برابر با 400 nm تا 750 nm) است.^۵

1. Infrared waves

2. Intensity

۳. گاهی اوقات این واحد به صورت سیکل بر ثانیه (cycle/s) ثبت می‌شود، زیرا فرکانس برابر با تعداد سیکل‌ها یا موج‌هایی که از یک نقطهٔ معین در یک ثانیه می‌گذرد. در اینجا، لازم است که طول موج بر حسب واحدی مانند متر بر سیکل ثبت شود تا حذف واحدها ممکن شود.

4. Heinrich Hertz

۵. نور گذشته، طول موج را بر حسب واحد آنگستروم (Å)، 10^{-10} m ، اندازه‌گیری می‌کردند. این واحد، جزء دستگاه بین‌المللی نیست. جمع بین‌المللی اوزان و اندازه‌ها توصیه می‌کند که نانومتر (nm)، 10^{-9} m ، به جای آن به کار رود.

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

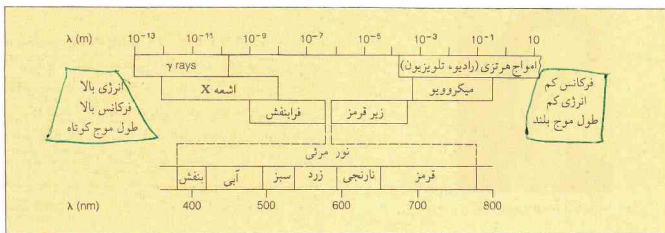
بنابراین

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}, \quad 1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$$

گسترهٔ 400 nm تا 750 nm یا 4000 Å تا 7500 Å مربوط است.



شکل ۱-۶ طول موج، λ ، و دامنهٔ a ، یک موج



شکل ۶-۲ تابش الکترومغناطیسی. (توجه کنید که گستره تقریبی تابشهای الکترومغناطیسی بر مبناس لگاریتمی در بخش بالای نمودار رسم شده است. طیف نور مرئی، به این روال رسم شده است.)

حل

(الف) معادله ۶-۲ بیانگر رابطه فرکانس با طول موج است. چون c برحسب واحد متر بر ثانیه داده شده، باید λ به متر تغییر داده شود. در نتیجه:

$$? \text{ m} = 700 \text{ nm} \cdot \frac{10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 7.00 \times 10^{-7} \text{ m}$$

در نتیجه با استفاده از معادله ۶-۲،

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (2-6)$$

$$= \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{7.00 \times 10^{-7} \text{ m}} = 4.29 \times 10^{14} / \text{s}$$

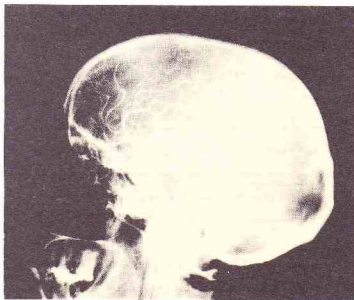
(ب) طول موج این تابش برابر $4.30 \times 10^{-7} \text{ m}$ است. در نتیجه،

$$v = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.00 \times 10^{-7} \text{ m}} = 7.50 \times 10^{14} / \text{s}$$

توجه کنید که نور دارای طول موج بلندتر (نور قرمز)، فرکانس پایین‌تری دارد. به سخن دیگر، طی یک ثانیه تعداد کمتری از امواج دارای طول موج بلندتر از یک نقطه می‌گذرند.



یک اجاق میکروویو (ریز موج). امواج میکروویو، تابش‌های الکترومغناطیسی با طول موج بلندتر از نور مرئی، در گستره 10^{-3} m تا 10^{-1} m هستند.



عکس گرفته‌شده از یک جنین با اشعه X. پس از تزریق یک ماده مات در رگ، هدف از گرفتن این عکس تعیین کردن یک رگ خونی به وسیله یک تومور یا لخته خونی بوده است. اشعه X امواج الکترومغناطیسی با طول موج کوتاه‌تر از نور مرئی در گستره 10^{-12} m تا 10^{-8} m است.

نظریه موج، بسیاری از خواص تابش الکترومغناطیسی را با موفقیت تفسیر می‌کند. اما تفسیر بعضی از خواص این تابش‌ها فقط هنگامی امکان‌پذیر می‌شود که چنین تابش‌هایی را متشکل از ذرات در نظر بگیریم. در ۱۹۰۰ میلادی ماکس پلانک نظریه کوانتومی انرژی تابشی را بیان کرد. پلانک پیشنهاد کرده که انرژی تابشی فقط به صورت کمیت‌های جدا از هم به نام کوانتا، جذب یا منتشر می‌شود. انرژی هر کوانتوم، E ، متناسب با فرکانس تابش، ν است:

مثال ۱-۶

فرکانس (الف) یک نور قرمز با طول موج 700 nm ، و (ب) نور بنفش با طول موج 400 nm چقدر است؟



نیلس بوهر، ۱۸۸۵ تا ۱۹۶۲

$$E = hv$$

(۳-۶)

ثابت تناسب، یعنی h ثابت پلانک، $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ است.

چون بین E و ν تناسب مستقیم وجود دارد، تابش پر انرژی دارای فرکانس بالاتری است. فرکانس بالا به این معنی است که تعداد زیادی از امواج، طی یک ثانیه، از یک نقطه می‌گذرند. در نتیجه، طول موج تابش پر انرژی باید کوتاه باشد. از سوی دیگر تابش کم انرژی دارای فرکانس پایین‌تر و طول موج بلندتر است. آلبرت اینشتین^۱ در ۱۹۰۵ پیشنهاد کرد که کوانتوم‌های پلانک در واقع تکه‌های ناپوسته انرژی‌اند که بعداً فوتون نامیده شدند.

مرئی است، پرتوی از نور سفید به صورت نوار عریضی از رنگ‌ها که به طیف پیوسته موسوم است در می‌آید. این طیف، رنگین کمانی پیوسته است که در آن کناره هر نوار رنگی با کناره نوار مجاور در هم می‌آمیزد، مثلاً بنفش با آبی، آبی با سبز و غیره.

اگر گاز یا بخار یک ماده شیمیایی را در یک قوس الکتریکی یا شعله چراغ بونزن^۲ گرم کنیم، نور از آنها منتشر می‌شود. اگر پرتوی از این نور را به وسیله منشور تجزیه کنیم، یک طیف خطی به دست می‌آید (شکل ۳-۶). این طیف مرکب از تعداد محدودی خطوط رنگی است که هر یک از آنها به طول موج معینی مربوط است. هر عنصر دارای طیف خطی ویژه‌ای است.

فرکانس‌های خطوط طیفی هیدروژن در ناحیه مرئی طیف را می‌توان از معادله زیر به دست آورد:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = (3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (۳-۶)$$

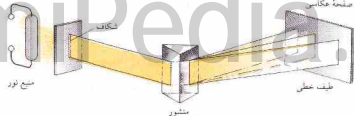
که در آن، n یک عدد صحیح، مساوی ۳، ۴ یا بزرگ‌تر از آن است. این رابطه، در ۱۸۸۵ میلادی توسط بالمر^۳ از مشاهدات تجربی به دست آمد و بر بنظره ساختار اتمی مبتنی نبود. خطوط طیفی ناحیه مرئی که به وسیله معادله بالمر توصیف می‌شوند، به سری بالمر مشهورند.

نظریه بوهر

در ۱۹۱۳ نیلس بوهر نظریه‌ای برای ساختار الکترونی اتم هیدروژن بیان کرد که طیف خطی این عنصر را تبیین می‌کرد. اتم هیدروژن دارای یک الکترون و هسته‌ای مرکب از یک پروتون است. نظریه بوهر حاوی نکته‌های زیر بود.

۱. الکترون اتم هیدروژن فقط می‌تواند در مدارهای کروی معینی (که تراز انرژی یا لایه نیز خوانده می‌شوند) وجود داشته باشد. این لایه‌ها به طور متحدالمرکز دور هسته قرار دارند و با حروف M, L, K, N, O, \dots یا مقادیر $n(1, 2, 3, 4, 5, \dots)$ مشخص می‌شوند.

منشور عکس

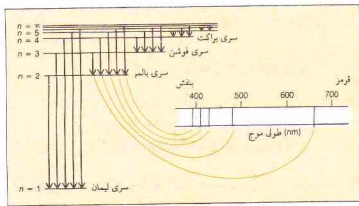


شکل ۳-۶ طیف‌نما

1. Albert Einstein

2. Bunsen flame

3. J. J. Balmer



شکل ۶-۴ رابطه بین انتقالهای الکترونی اتم هیدروژن و خطهای طیفی ناحیه مرئی

$$v = (3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (۸-۶)$$

خطهای به وجود آمده به وسیله انتقالهای الکترونی از ترازهای بالاتر به تراز ۲ $n_1 = 2$ با معادله زیر بیان می شوند:

$$v = (3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (۴-۶)$$

این معادله با معادله بالمر که از داده‌های تجربی به دست آمده بود یکسان است. رابطه بین برخی از انتقالهای الکترونی اتم هیدروژن و خطهای طیفی در شکل ۶-۴ نمایش داده شده است. چون انتقال الکترونی به تراز ۱ $n_1 = 1$ (سری لیمان) انرژی بیشتری نسبت به تراز ۲ $n_1 = 2$ (سری بالمر) آزاد می‌کند، طول موج خطوط سری لیمان کوتاه‌تر از سری بالمر است. از سوی دیگر، خطهای سری پاشن $n_1 = 3$ که نشان‌دهنده انتقال به تراز ۳ $n_1 = 3$ هستند، در طول موج‌های بلندتری نسبت به سری بالمر قرار دارند. خطوط پاشن در ناحیه زیر قرمز ظاهر می‌شوند. نظریهٔ بوهر در تفسیر طیف هیدروژن، بسیار موفق است، اما نمی‌تواند طیف اتم‌های دارای بیشتر از یک الکترون را توضیح دهد. در نتیجه، الگوری اتمی بوهر باید اصلاح شود (بخش ۴-۶ را ببینید).

مثال ۶-۳

فرکانس و طول موج خط مربوط به انتقال الکترون از تراز ۳ $n_1 = 3$ به تراز ۲ $n_2 = 2$ در طیف هیدروژن چقدر است؟

حل

برای پیدا کردن فرکانس این خط طیفی از معادله ۶-۴ استفاده می‌کنیم.

خواص سری نبار

۴-۱ الکترون دارای انرژی معینی است که به مداری که در آن حرکت می‌کند بستگی دارد. تراز $n = 1$ ، نزدیک‌ترین لایه به هسته، کوچک‌ترین شعاع را داراست. الکترونی که در لایه K باشد، پایین‌ترین انرژی ممکن را درازت زیر کمترین فاصله ممکن با بار مثبت هسته دارد. با افزایش فاصله از هسته $(L, M, N, O, P, Q, R, \dots)$ برابر $1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30$ شعاع لایه و انرژی الکترون موجود در آن افزایش می‌یابد. برای دور کردن الکترون از بار مثبت هسته و هدایت آن به لایه‌های دورتر و دورتر باید انرژی صرف کرد. هیچ الکترونی در اتم نمی‌تواند چنان انرژی‌ای داشته باشد که آن را بین دو لایه مجاز قرار دهد.

۴-۲ هنگامی که الکترونی‌های اتم نزدیک‌ترین فاصله ممکن را با هسته دارند (سری هیدروژن یک الکترون در لایه K)، در شرایط پایین‌ترین انرژی ممکن، یعنی حالت پایه $1s$ ، قرار دارند. با گرم کردن اتم‌ها به وسیله قوس الکتریکی یا شعلهٔ چراغ بوزن، الکترون‌ها انرژی جذب می‌کنند و به ترازهای بیرونی که انرژی بالاتری دارند، جهش پیدا می‌کنند. این اتم‌ها در حالت برانگیخته^۲ قرار دارند.

۴-۳ وقتی یک الکترون به تراز پایین‌تر برمی‌گردد، مقدار معینی انرژی آزاد خواهد کرد. تفاوت انرژی بین حالت پر انرژی و حالت کم انرژی، به صورت یک کوانتوم نور منتشر می‌شود. این کوانتوم نوری دارای فرکانس (و طول موج) مشخصی است و خط طیفی ویژه‌ای به وجود می‌آورد. در مطالعات طیفی، بسیاری از اتم‌ها در حالی انرژی جذب می‌کنند که اتم‌های دیگر در حال نشر آن هستند. هر خط طیفی به انتقال الکترونی مشخصی مربوط است.

پور، معادله‌ای برای به دست آوردن انرژی یک الکترون در هر مدار، E_n پیشنهاد کرد. این معادله را به صورت زیر می‌توان خلاصه کرد:

$$E_n = -\frac{(2.179 \times 10^{-18} \text{ J})}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (۵-۶)$$

اگر انرژی الکترون در یک لایه بیرونی (n_2) را با E_2 و انرژی الکترون در یک لایه درونی (n_1) را با E_1 نشان دهیم، هنگام بازگشت الکترون از لایه بیرونی به لایه درونی، انرژی $(E_2 - E_1)$ به صورت یک فوتون نور آزاد می‌شود. بر مبنای معادله پلانک، انرژی یک فوتون برابر با $h\nu$ است. بنابراین،

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{برای } E_2 \rightarrow E_1) \quad (۶-۶)$$

$$h\nu = \frac{(-2.179 \times 10^{-18} \text{ J})}{n_2^2} - \frac{(-2.179 \times 10^{-18} \text{ J})}{n_1^2}$$

$$h\nu = (2.179 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (۷-۶)$$

چون $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$$v = \frac{(2.179 \times 10^{-18} \text{ J})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

1. Ground state
2. Excited state
3. Lyman series
4. Paschen series

تناوبی، مشاهده می‌شود. در جدول مندلیف، عناصر به گونه‌ای تنظیم شده بودند که عناصر شبیه به هم در ستون‌های عمودی، موسوم به گروه (شکل ۶-۵) با بیینی ظاهر می‌شدند.

برای قرار دادن عنصر مشابه در زیر یکدیگر، مندلیف مجبور شد در جدول خود جاهای خالی برای عناصر کشف نشده منظور کند. او براساس سیستم خود توانست خواص سه عنصر کشف نشده را پیش‌بینی کند. کشف اسکاندیم، گالیوم، و ژرمانیم که خواص هر یک از آنها به خواص پیش‌بینی شده توسط مندلیف شباهت فراوانی داشت، اعتبار سیستم تناوبی را نشان داد. وجود گازهای نجیب (Ar، Ne، Xe، Kr، و Rn) توسط مندلیف پیش‌بینی نشد. اما، پس از کشف آنها در سال‌های ۱۸۹۲ تا ۱۸۹۸ این عناصر به خوبی در جدول تناوبی قرار گرفتند.

شرح جدول تناوبی چنان بود که سه عنصر (K، Ni، I) خارج از ترتیب تعیین شده با افزایش وزن اتمی، قرار می‌گرفتند. مثلاً ید بر مبنای وزن اتمی، باید عنصر شماره ۵۲ باشد. اما ید به طور اختیاری به عنوان عنصر شماره ۵۳ معرفی شد تا در گروهی از عناصر (F، Cl، Br) که با آنها شباهت شیمیایی دارد قرار گیرد. مطالعه بعدی طبقه‌بندی تناوبی، بسیاری از شیمیدان‌ها را متوجه این امر ساخت که خاصیت بنیادی دیگری، علاوه بر وزن اتمی، می‌تواند عامل خصلت تناوبی مشاهده شده باشد. پیشنهاد شد که این خاصیت بنیادی، از جهتی به عدد اتمی که در آن زمان فقط یک شماره ساده به دست آمده از سیستم تناوبی بود، بستگی دارد.

$$Z = A - N$$

قانون تناوبی موزلی

کار هنری موزلی^۷ در سال‌های ۱۹۱۳ و ۱۹۱۴ این مسئله را حل کرد. وقتی اشعه کاتدی بر روی یک هدف متمركز شود، اشعه X تولید می‌شود (شکل ۶-۶). این تابش X را می‌توان به اجزای آن با طول موج‌های متفاوت تفکیک کرد و طیف خطی به دست آمده را روی یک صفحه عکاسی به ثبت رساند. وقتی عناصر مختلف به عنوان هدف به کار برده شوند، طیف‌های اشعه X متفاوتی به دست می‌آید؛ هر طیف فقط از چند خط تشکیل شده است.

موزلی، طیف اشعه X را ۳۸ عنصر با اعداد اتمی بین ۱۳ (آلومینیم) و ۷۹ (طل) را مطالعه کرد. او با بررسی خط‌های مشابه در طیف این عناصر، دریافت که بین جلد فرکانس خط طیفی و عدد اتمی عنصر مربوطه رابطه‌ای خطی وجود دارد (شکل ۶-۷). به بیان دیگر، وقتی که عناصر به ترتیب افزایش عدد اتمی‌شان مرتب شوند، جلد فرکانس خط طیفی از یک عنصر به عنصر بعدی همیشه به مقدار ثابتی افزایش می‌یابد. به این ترتیب موزلی توانست به مبنای طیف اشعه X، عدد اتمی صحیح هر عنصر را تعیین کند. او با این روش توانست مسئله طبقه‌بندی عناصری که وزن اتمی آنها با عناصر همسایه‌شان همخوانی نداشت

$$v = (3.289 \times 10^{15}/s) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (۸-۶)$$

$$= (3.289 \times 10^{15}/s) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \\ = (3.289 \times 10^{15}/s) \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \\ = 0.4568 \times 10^{15}/s = 4.568 \times 10^{14}/s$$

طول موج را می‌توان از معادله ۶-۲ به دست آورد.

$$\lambda = \frac{c}{v} \quad (۲-۶)$$

$$= \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.568 \times 10^{14}/s} \\ = 6.563 \times 10^{-7} \text{ m} = 656.3 \text{ nm}$$

توجه کنید که تبدیل متر به نانومتر را با روش زیر می‌توان انجام داد:

$$7 \text{ nm} = 6.563 \times 10^{-7} \text{ m} \left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} \right) = 6.563 \times 10^2 \text{ nm} \\ = 656.3 \text{ nm}$$

۶-۳ عدد اتمی و جدول تناوبی

در اوایل سده نوزدهم میلادی، شباهت شیمیایی و فیزیکی عناصر توجه شیمیدانها را به خود جلب کرد. در سال‌های ۱۸۱۷ و ۱۸۲۹ یوهان دوریانت^۸ مقاله‌هایی منتشر کرد و در آنها خواص مجموعه‌های سه‌تایی از فلزات را مورد بررسی قرار داد (K، Na، Li؛ Br، Sr، Ca)؛ و Cl، Te، Se؛ Si، I، Br، و Zn اتمی عنصر دوم در هر مجموعه تقریباً میانگین اوزان اتمی دو عنصر دیگر است.

در سال‌های بعد بسیاری از شیمیدانها برای طبقه‌بندی عناصر به صورت گروه‌ها، بر مبنای شباهت خواص آنها تلاش کردند. طی سال‌های ۱۸۶۳ تا ۱۸۶۶، جان نیولندز^۹ «قانون اکتاو»های خود را پیشنهاد کرد. نیولندز تأکید کرد که وقتی عناصر را بر حسب افزایش وزن اتمی‌شان فهرست می‌کنند، عنصر هشتم به‌عنوان اول شباهت دارد، عنصر نهم به عنصر دوم، و هفتمین‌طور نیولندز، این رابطه را با اکتاوهای موسیقی مقایسه کرد. متأسفانه، رابطه واقعی پیچیده‌تر از آن است که نیولندز تصور می‌کرد. زمانی که او قانون اکتاوهای خود را پیشنهاد کرد، کار او تا حدودی با ملاحظاتی که سایر شیمیدانها اعتنایی به آن نکردند، اما، سال‌ها بعد به خاطر این کار، نشان دومی^{۱۰} به وسیله انجمن پادشاهی^{۱۱} به نیولندز داده شد.

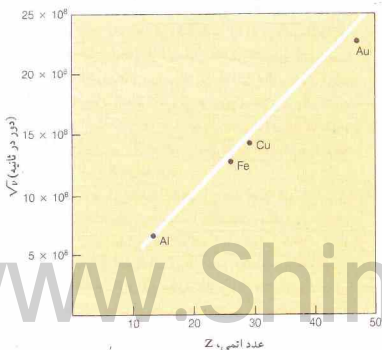
دوران جدید طبقه‌بندی عناصر از کارهای لوئیس لوئیس مایر^{۱۲} (۱۸۶۹) و به ویژه دیتمیر مندلیف^{۱۳} (۱۸۶۹) ریشه گرفت. مندلیف قانون تناوبی را مطرح کرد که می‌گفت: وقتی عناصر را به ترتیب افزایش وزن اتمی‌شان مطالعه می‌کنیم، شباهت‌هایی در خواص آنها به صورت

- Johann W. Döbereiner (1780 - 1849)
- John A. R. Newlands
- Davy Medal
- Julius Lothar Mayer
- Henry G. J. Mosley
- Dimitri Mandeleev

گروه																	
تناوب	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b (0)	
1	H 1.0															He 4.0	
2	Li 6.9		Be 9.0		B 10.8		C 12.0		N 14.0		O 16.0		F 19.0			Ne 20.2	
3	Na 23.0		Mg 24.3		Al 27.0		Si 28.1		P 31.0		S 32.1		Cl 35.5			Ar 39.9	
4	K 39.1		Ca 40.1		Sc 45.0		Ti 47.9		V 50.9		Cr 52.0		Mn 54.9		Fe 55.8	Co 58.9	Ni 58.7
			Cu 63.5		Zn 65.4		Ga 69.7		Ge 72.6		As 74.9		Se 79.0		Br 79.9		Kr 83.8
5	Rb 85.5		Sr 87.6		Y 88.9		Zr 91.2		Nb 92.9		Mo 95.9		Tc		Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4
			Ag 107.9		Cd 112.4		In 114.8		Sn 118.7		Sb 121.8		Te 127.6		I 126.9		Xe 131.3
6	Cs 132.9		Ba 137.3		La* 138.9		Hf 178.5		Ta 180.9		W 183.9		Re 186.2		Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1
			Au 197.0		Hg 200.6		Tl 204.4		Pb 207.2		Bi 209.0		Po		At		Rn
7	Er		Ra		Ac**												

*	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 64.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0
**	Th 232.0	Pa	U 238.0	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

شکل ۵-۶ جدول تناوبی بر اساس جدول ۱۸۷۱ میلادی مندلیف. (عناصری که در ۱۸۷۱ هنوز شناخته نشده بودند، در مربع‌های رنگی مشخص شده‌اند.)



شکل ۶-۷ رابطه بین فرکانس خطوط اختصاصی اشعه X و عدد اتمی



دیمیتری مندلیف، ۱۸۳۴ تا ۱۹۰۷



هنری موزلی، ۱۸۸۷ تا ۱۹۱۵



شکل ۶-۶ لامپ اشعه X

مثال ۶-۴

(الف) در بازی بیس بال، سرعت توپ $1\text{m/s} \times 44$ (۹۸٫۶ میل در ساعت) اندازه گیری شده است. طول موج توپ بیس بال (جرم، 146g) در حال حرکت با سرعت $1\text{m/s} \times 44$ را محاسبه کنید.

(ب) براساس نظریهٔ بوهر، سرعت الکترون در اتم هیدروژن $10^6\text{m/s} \times 2.19$ است. طول موج الکترونی که با این سرعت حرکت می‌کند را پیدا کنید (جرم الکترون، $10^{-31}\text{kg} \times 9.11$ است).

$$\text{چون } 1\text{J} = 1\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2,$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s} = 6.63 \times 10^{-34}\text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$$

حل

$$(12-6) \quad \lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{الف})$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2}{(0.146\text{ kg})(44.1\text{ m/s})}$$

$$= 1.03 \times 10^{-34}\text{ m}$$

$$(12-6) \quad \lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{ب})$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2}{(9.11 \times 10^{-31}\text{ kg})(2.19 \times 10^6\text{ m/s})}$$

$$= 3.32 \times 10^{-10}\text{ m} = 0.332\text{ nm}$$

طول موج مربوط به توپ بیس بال به اندازه‌ای کوتاه است که با ابزارهای شناخته شدهٔ کنونی قابل اندازه‌گیری نیست. اما، طول موج الکترون در ناحیهٔ اشعه X طیف الکترومغناطیسی قرار دارد.

اندکی پس از انتشار نظریهٔ دیبروی، کلیتون دیبرسون^۱ و لستر جرمر^۲، خاصیت موجی الکترون را به‌طور تجربی تأیید کردند. آنان نشان دادند که الکترون‌ها به همان شیوه پراش پیدا می‌کنند که اشعه X (معادله براگ^۳ در بخش ۱۱-۱۳ را ببینید) پیدا کرد. به‌علاوه پراش پرتو الکترون دقیقاً با همان زاویه‌ای صورت می‌گیرد که بر مبنای طول موج دیبروی پیش‌بینی می‌شود.

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ

این ایده بوهو که الکترون در اتم فقط می‌تواند مقادیر معین و مشخصی انرژی داشته باشد، گام مهمی در پیشرفت نظریه اتمی بود. نظریه بوهر، الگوی مناسبی برای تبیین بیس اتم هیدروژن به‌دست داد. اما تلاش برای گسترش این نظریه و کاربرد آن برای تبیین طیف

سهولت کاربرد آن الگو بستگی دارد.

به همان ترتیب که نور هم ماهیت موجی و هم ماهیت ذره (ذره مانند) دارد، ماده نیز دارای طبیعت دوگانه است. اما این دوگانگی به ترتیب عکس آشکار می‌شود. در آزمایش‌های بررسی ماهیت الکترون (مانند تعیین نسبت بار به جرم) الکترون فقط به‌صورت یک‌ذره باردار در نظر گرفته شد. خواص موجی الکترون، بعداً مورد بررسی قرار گرفتند.

رابطه دیبروی

در ۱۹۲۴، لویی دیبروی^۱ پیشنهاد کرد که الکترون و سایر ذره‌ها دارای خواص موجی هستند. انرژی یک فوتون نور، E ، برابر است با فرکانس، ν ، ضرب در ثابت پلانک، h :

$$(3-6) \quad E = h\nu$$

چون $c = \lambda\nu$ و $\nu = c/\lambda$ ، سرعت نور و λ طول موج (بخش ۱-۶) است، می‌توان ν را با c/λ یا hc/λ جایگزین کرد:

$$(9-6) \quad E = h \frac{c}{\lambda}$$

با استفاده از معادلهٔ اینشتین، $E = mc^2$ ، که در آن m جرم مؤثر فوتون است، می‌توان به جای E عبارت mc^2 را قرار داد:

$$(10-6) \quad mc^2 = h \frac{c}{\lambda}$$

با حل کردن این معادله برای λ ، طول موج:

$$(11-6) \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

براساس نظریهٔ دیبروی، معادلهٔ مشابهی را برای طول موج الکترون نیز می‌توان به دست داد:

$$(12-6) \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

که در آن m جرم الکترون و v سرعت آن است. حاصل ضرب mv را اندازهٔ حرکت^۲ گویند. هر شی‌ای در حال حرکت دارای خصلت موجی است. طول موج مربوط به اشیای معمولی، چنان کوتاه است که خاصیت موجی آنها را نمی‌توان آشکار ساخت. اما طول موج مربوط به الکترون و سایر ذره‌های بنیادی، مطلب دیگری است.



لویی دیبروی، ۱۸۹۲ تا ۱۹۸۷

1. Louis de Broglie
2. Momentum
3. Clinton Davison
4. Lester Germer
5. Bragg

حل

اتم‌های دارای بیش از یک الکترون، بی‌نتیجه ماند. دلیل این امر به‌زودی کشف شد.

در روش بوهر، الکترون به‌صورت یک ذره باردار درحال حرکت درنظر گرفته می‌شد. برای پیش‌بینی مسیر یک جسم در حال حرکت، باید موقعیت و سرعت آن را به‌طور همزمان بدانیم. اصل عدم قطعیت^۱ ورتنر هایزنبرگ^۲ (۱۹۲۶) نشان می‌دهد که تعیین همزمان مکان دقیق و اندازه حرکت دقیق یک جسم به کوچکی الکترون، غیرممکن است. اگر برای تعیین هرچه دقیق‌تر یکی از این مقادیر کوشش کنیم، به همان اندازه در تعیین دیگری عدم قطعیت خواهیم داشت.

اشیاء را با برخورد به‌کار رفته برای روشن کردن آنها می‌بینیم. برای تعیین مکان جسمی به کوچکی الکترون، باید نوری با طول موج بسیار کوتاه، به آن تابانیده شود. هرچه طول موج یک تابش کوتاه‌تر باشد، انرژی آن بیشتر است (بخش ۶-۱). بنابراین هنگام برخورد با الکترون سبب تغییر تندی و جهت حرکت آن می‌شود. تلاش برای تعیین مکان الکترون سبب تشدید اندازه حرکت آن می‌شود.

فوتون‌های دارای طول موج‌های بلندتر، انرژی کمتر و اثر کوچک‌تری بر اندازه حرکت الکترون دارند. اما این فوتون‌ها، به دلیل طول موج بلندترشان، قادر به تعیین مکان دقیق الکترون نیستند. در نتیجه عدم قطعیت در تعیین مکان الکترون و در اندازه حرکت آن با هم ارتباط دارند. هایزنبرگ نشان داد که عدم قطعیت در مکان یک شیء، Δx ، ضریب عدم قطعیت در اندازه حرکت آن، $\Delta m v$ ، برابر با، یا بزرگ‌تر از ثابت پلانک، h ، تقسیم بر 4π است:

$$\Delta x \Delta m v \geq h/4\pi \quad (۱۳-۶)$$

عدم قطعیت در اندازه‌گیری برای اشیایی به کوچکی الکترون، اهمیت بسیار دارد، اما برای اشیایی با اندازه معمولی اثری ندارد.

$$\Delta x \Delta m v \geq \frac{h}{4\pi} \quad (۱۳-۶)$$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \Delta x} \quad (۱۴-۶)$$

$$\begin{aligned} &\geq \frac{5.28 \times 10^{-35} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{m \Delta x} \\ \text{(الف)} \quad \Delta v &\geq \frac{5.28 \times 10^{-35} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{(0.146 \text{ kg})(1.00 \times 10^{-14} \text{ m})} \\ &\geq 3.62 \times 10^{-23} \text{ m/s} \end{aligned}$$

عدم قطعیت در سرعت توپ بیس‌بال، مسایر یا بزرگ‌تر از سرعتی است که جابه‌جایی 4 nm را در یک میلیون سال به‌وجود آورد.

$$\begin{aligned} \text{(ب)} \quad \Delta v &\geq \frac{5.28 \times 10^{-35} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.00 \times 10^{-14} \text{ m})} \\ &\geq 5.80 \times 10^6 \text{ m/s} \end{aligned}$$

عدم قطعیت در سرعت الکترون، حدود ۲۰٪ سرعت نور و بیش از دو برابر سرعت خودالکترون بر مبنای محاسبات بوهر ($1.09 \times 10^8 \text{ m/s}$) است.

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ نشان می‌دهد که هر نوع کوششی برای گسترش الگوی بوهر، بی‌نتیجه است. پیش‌بینی دقیق مسیر یک الکترون در یک اتم غیرممکن است. اووین شرودینگر^۳، با به‌کار بردن رابطه دوپروی، معادله‌ای برای توصیف الکترون بر مبنای خصلت موجی آن بیان کرد.

معادله شرودینگر

معادله شرودینگر، اساس مکانیک موجی است. این معادله به‌صورت یک تابع موجی، ψ (پسی)، برای یک الکترون نوشته می‌شود. با حل این معادله برای الکترون اتم هیدروژن، تعدادی تابع موجی به‌دست می‌آید. هر یک از این توابع موجی، به تراز انرژی مشخصی برای الکترون مربوط است و بیانگر ناحیه‌ای است که الکترون را در آن می‌توان یافت. تابع موجی یک الکترون بیانگر چیزی به نام اوربیتال است (برای متمایز شدن از اوربیت یا مدار بوهر، چنین نامیده شده است).

شدت یک موج با مربع دامنه آن متناسب است. تابع موجی، ψ ، یک تابع دامنه است. در هر موقعیتی در فضا مقدار ψ^2 برای یک حجم بسیار کوچک، متناسب با چگالی بار الکترون است. بار الکترون به علت حرکت سریع آن به‌صورت ابری از بار توزیع می‌شود. چگالی این ابر در

مثال ۶-۵

عدم قطعیت در سرعت (الف) یک توپ بیس‌بال (جرم، 146 kg) و (ب) یک الکترون (جرم، $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$) را حساب کنید، در صورتی که موقعیت هر شیء با دقت $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}$ (10 pm)، که حدود ۱۰٪ شعاع یک اتم معمولی است) تعیین شده باشد.



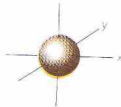
اووین شرودینگر، ۱۸۸۷ تا ۱۹۶۱

1. Uncertainty principle
3. Erwin Schrödinger

2. Werner Heisenberg

اصل عدم قطعیت کوانتومی: $\Delta x \Delta m v \geq \frac{h}{4\pi}$

انرژی آتوم هیدروژن که الکترون دارد به سه ناحیه تقسیم می‌شود

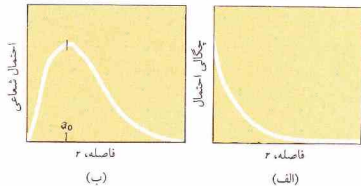


$$E_n = h\nu$$



شکل ۶-۱۱ نمایش سطح مرزی یک الکترون در حالت $n = 1$ در اتم هیدروژن. (حجم کره شامل ۹۰٪ چگالی الکترونی است. هسته در مبدأ مختصات قرار دارد).

شکل ۶-۹ سطح مقطع ابر بارمربوط به یک الکترون در حالت $n = 1$ اتم هیدروژن



شکل ۶-۱۰ منحنی‌های احتمال برای یک الکترون در حالت $n = 1$ در اتم هیدروژن.

(الف) احتمال یافتن الکترون در واحد حجم برحسب فاصله از هسته.

(ب) احتمال یافتن الکترون در یک فاصله معین برحسب فاصله از هسته.

۶-۵ اعداد کوانتومی

در مکانیک موجی (یا مکانیک کوانتومی) توزیع الکترون در اتمی که دارای چند الکترون باشد، به صورت لایه‌هایی تقسیم شده است. این لایه‌ها نیز شامل یک یا دو لایه فرعی‌اند و هر لایه فرعی شامل یک یا چند اوربیتال است که به وسیله الکترون‌ها اشغال شده است. هر یک از الکترون‌های یک اتم با مجموعه‌ای از چهار عدد کوانتومی مشخص می‌شود که به صورت تقریبی بیانگر لایه، لایه فرعی، اوربیتال و اسپین الکترون هستند.

عدد کوانتومی اصلی، n ، تقریباً به n بیان شده توسط بوهر مربوط است. این عدد مشخص کننده لایه یا تراز است که الکترون به آن تعلق دارد. این لایه‌ها ناحیه‌هایی هستند که در آنها احتمال یافتن الکترون زیاد است. مقدار n یک عدد صحیح مثبت است:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

هر چه مقدار n بزرگ‌تر باشد لایه از هسته دورتر است و انرژی الکترون در آن لایه بالاتر است.

هر لایه، شامل یک یا چند لایه فرعی یا تراز فرعی است. شمار لایه‌های فرعی در یک لایه اصلی برابر با مقدار n است. در لایه $n = 1$ فقط یک لایه فرعی هست، در لایه $n = 2$ دو لایه فرعی، در لایه $n = 3$ سه لایه فرعی و همین‌طور. هر لایه فرعی با یک عدد کوانتومی فرعی l ، مشخص می‌شود. مقادیر l برای لایه‌های فرعی با مقدار n لایه اصلی تعیین می‌شود. برای هر یک از عبارات، یک مقدار برای l

بعضی نواحی بیشتر است. احتمال پیدا کردن الکترون در یک ناحیه معین یا چگالی ابر بار در آن نقطه متناسب است. در نقطه‌ای که ابر الکترونی چگالت بیشتر باشد، احتمال بیشتر است. در این نظریه برای توصیف مسیر الکترون کوششی نمی‌شود؛ فقط به پیش‌بینی مکان احتمالی الکترون می‌پردازد.

برای الکترون در حالت $n = 1$ اتم هیدروژن، چگالی ابر الکترونی در نزدیکی هسته بیشتر است زیرا با افزایش فاصله از هسته، چگالی کمتر می‌شود (شکل ۶-۹). منحنی‌های شکل ۶-۱۰ اطلاعات بیشتری درباره این توزیع احتمال به دست می‌دهند. در منحنی (الف) $|\psi|^2$ برحسب فاصله از هسته رسم شده است. احتمال پیدا کردن الکترون در یک حجم کوچک در نزدیکی هسته بسیار زیاد است و با افزایش فاصله از هسته، به‌سوی صفر میل می‌کند.

منحنی (ب)، منحنی توزیع شعاعی است. احتمال کل برای یافتن الکترون در یک فاصله معین از هسته برحسب فاصله رسم شده است. پوسته‌های کروی بسیار نازک را در نظر بگیرید که به صورت متحدالمركز در اطراف هسته قراردارند. احتمال پیدا کردن الکترون در هر پوسته چقدر است؟ احتمال یافتن الکترون در یک حجم کوچک در نزدیکی هسته، بیشتر است، اما حجم پوسته نزدیک به هسته، کمتر از پوسته‌های بیرونی‌تر است. احتمال توزیع شعاعی هر دو عامل را به حساب می‌آورد.

این منحنی در فاصله a_0 یک ماکزیمم نشان می‌دهد. احتمال کلی برای پیدا کردن الکترون در تمام نقطه‌های با فاصله a_0 از هسته بزرگ‌تر در $a = 0$ به بیشترین مقدار می‌رسد. این مقدار با حجم به‌دست آمده بر

وجود دارد:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) \quad (15-6)$$

اگر $n = 1$ باشد، تنها مقدار l صفر است و فقط یک لایه فرعی داریم. برای $n = 2$ ، دو لایه فرعی، به ترتیب، با l صفر و ۱ وجود دارند. برای $n = 3$ ، سه لایه فرعی با مقادیر l برابر با ۰، ۱، ۲ وجود دارند. برای نمایش لایه‌های فرعی از نام‌های دیگری نیز استفاده می‌شود. برای هر یک از مقادیر l از یک حرف استفاده می‌شود:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

$$\text{نشانه} = s, p, d, f, g, h \dots$$

چهار نشانه نخست، حروف اول صفت‌های sharp (تیز)، principal (اصلی)، diffuse (پراکنده) و fundamental (بنیادی) هستند که قبلاً برای مشخص کردن خط‌های طیفی به کار می‌رفتند. برای مقادیر l بزرگ‌تر از ۳، این حروف به ترتیب الفبایی ادامه می‌یابند. g, h, i و غیره. با ترکیب عددکوانتومی اصلی با یکی از این حروف راه‌ساده‌ای برای مشخص کردن لایه‌های فرعی پیدا می‌شود. لایه فرعی $l = 0$ و $n = 2$ را لایه فرعی $2s$ ، و لایه فرعی $l = 1$ و $n = 2$ را لایه فرعی $2p$ می‌نامند. جدول ۱-۶ شامل چکبدهای از نماد لایه‌های فرعی چهار لایه اول است. انرژی الکترون‌های هر لایه با افزایش مقدار l افزایش می‌یابد. برای مثال انرژی الکترونهای لایه $n = 3$ به ترتیب $3s > 3p > 3d$ افزایش می‌یابد.

هر لایه فرعی شامل یک یا چند اوربیتال است. تعداد اوربیتال‌ها در یک لایه فرعی از معادله زیر به دست می‌آید.

$$2l + 1 = \text{تعداد اوربیتال‌ها} \quad (16-6)$$

برای مثال در هر لایه فرعی $l = 0$ ، $1 = 2(0) + 1$ اوربیتال وجود خواهد داشت. در هر لایه فرعی $l = 1$ تعداد $1 + 2(1) = 3$ اوربیتال و در هر لایه فرعی $l = 2$ تعداد $1 + 2(2) = 5$ اوربیتال خواهند بود. به این‌ها دیگر،

جدول ۱-۶ نشانه لایه‌های فرعی

نشانه لایه فرعی	l	n
$1s$	۰	۱
$2s$	۰	۲
$2p$	۱	۲
$3s$	۰	۳
$3p$	۱	۳
$3d$	۲	۳
$4s$	۰	۴
$4p$	۱	۴
$4d$	۲	۴
$4f$	۳	۴

جدول ۱-۶ اوربیتال‌های چهار لایه اول

نشانه تعداد اوربیتال‌ها لایه فرعی در لایه فرعی	اوربیتال m_l	لایه فرعی l	لایه فرعی n
۱	s	۰	۱
۱	$2s$	۰	۲
۳	$2p$	$-1, 0, +1$	۲
۱	$3s$	۰	۳
۳	$3p$	$-1, 0, +1$	۳
۵	$3d$	$-2, -1, 0, +1, +2$	۳
۱	$4s$	۰	۴
۳	$4p$	$-1, 0, +1$	۴
۵	$4d$	$-2, -1, 0, +1, +2$	۴
۷	$4f$	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	۴

$$s, p, d, f, g \dots \text{ نشانه}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$\text{تعداد اوربیتال‌ها} = 1, 3, 5, 7, 9 \dots$$

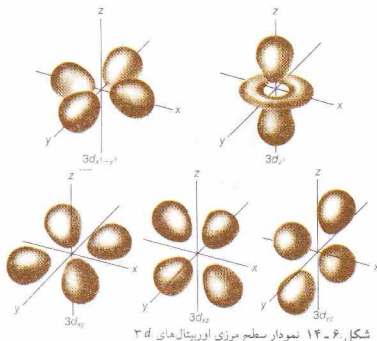
چون لایه فرعی s شامل یک اوربیتال است لایه فرعی p شامل سه اوربیتال و لایه فرعی d شامل پنج اوربیتال است، و الی آخر.

هر یک از اوربیتال‌های یک لایه فرعی، با عددکوانتومی مغناطیسی اوربیتال، مشخص می‌شود. برای هر یک از لایه‌های فرعی، مقادیر m_l را با عبارات‌های سری زیر می‌توان به دست آورد:

$$m_l = +l, (l-1), \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$$

در نتیجه، برای $l = 0$ ، تنها مقدار مجاز m_l صفر است (یک اوربیتال s). برای $l = 1$ ، m_l می‌تواند $+1, 0, -1$ باشد (سه اوربیتال p). برای $l = 2$ ، m_l می‌تواند $+2, +1, 0, -1, -2$ باشد (پنج اوربیتال d). توجه داشته باشید که مقادیر m_l از l به دست می‌آیند و مقادیر l نیز از n . به این ترتیب، هر یک از اوربیتال‌های یک اتم با مجموعه‌ای از مقادیر l, m_l, n مشخص می‌شود. اوربیتالی که با اعداد کوانتومی $l = 1, m_l = 0$ و $n = 2$ توصیف شود، اوربیتالی در لایه فرعی p از لایه دوم، یعنی $2p$ است. اعداد کوانتومی اوربیتال‌های چهار لایه اول در جدول ۱-۶ آمده است.

در بخش ۱-۶ ابر الکترونی اوربیتال ۱۶ مورد بحث قرار دادیم (شکل‌های ۱-۶، ۱-۹، ۱-۱۰، ۱-۱۱ را ببینید). هر یک از بخش‌های سه‌گانه، شکل ۱-۶ نمایشگر ابر الکترونی اوربیتال ۲۰ است. شکل ۱-۶ (الف)، منحنی احتمال شعاعی اوربیتال ۲۰ است. این منحنی نشان‌دهنده دو ناحیه است که در آنها احتمال پیدا کردن الکترون بالاست: یکی در نزدیکی هسته و دیگری در فاصله دورتر. به این ترتیب در ابر

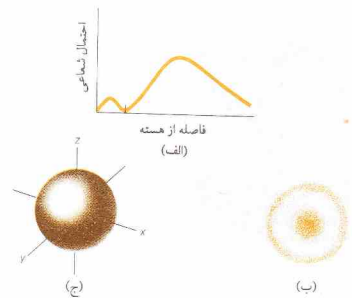


داشت. اوربیتال‌های p انرژی یکسان دارند. در غیاب میدان مغناطیسی هیچ فرقی بین الکترون‌های موجود در اوربیتال‌های p مختلف وجود ندارد، اما، در صورتی که مطالعات طیفی در یک میدان مغناطیسی انجام شود، برخی از خطوط طیف به چندین خط شکافته می‌شوند. این اثر که به اثر زیمنان^۱ مشهور است، با حذف میدان مغناطیسی از میان می‌رود. مقدار m_l یک اوربیتال به جهت‌گیری آن اوربیتال با جهت ثابت میدان مغناطیسی بستگی دارد.

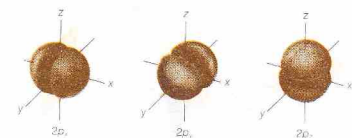
نمودار سطح مرزی پنج اوربیتال ۳d در شکل ۶-۱۴ نمایش داده شده است. شکل اوربیتال d_{z^2} با سایر اوربیتال‌ها تفاوت دارد، اما تمام آنها از نظر انرژی یکسانند. سه عدد کوانتومی اول (یعنی l, m, m_l)، از حلال معادله موجی شرودینگر به دست می‌آیند. عدد کوانتومی چهارم، یعنی عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین، m_s برای توصیف کامل یک الکترون لازم است. یک الکترون مانند سایر ذرات باردار چرخشده در حول یک محور دارای خواص مغناطیسی است. یک بار چرخنده، میدان مغناطیسی ایجاد خواهد کرد و الکترون نیز دارای یک میدان مغناطیسی است که می‌توان آنرا بر مبنای یک اسپین ظاهری توصیف کرد. عدد کوانتومی مغناطیسی اسپینی یک الکترون می‌تواند یکی از دو مقدار زیر را دارا باشد:

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ یا } -\frac{1}{2}$$

دو الکترون با مقادیر متفاوت m_s (یکی $+\frac{1}{2}$ و دیگری $-\frac{1}{2}$)، دارای اسپین‌های مخالف‌اند. کشف اسپین مغناطیسی اسپین این دو الکترون، یکدیگر را حذف می‌کنند. هر اوربیتال با دو الکترون دارای اسپین‌های مخالف پر می‌شود. آنتوان اشتون^۲ و آلبرت گورلاخ^۳ در (۱۹۳ میلادی، وجود اسپین الکترون



شکل ۶-۱۲ نمودارهای اوربیتال ۲s. (الف) توزیع احتمال شعاعی (ب) نمودار سطح مرزی اوربیتال ۲s. (ج) نمودار سطح مرزی اوربیتال ۲p.



الکترونی اوربیتال ۲s دو ناحیه^۴ مشخص با چگالی الکترونی بالا وجود دارد. این نواحی در شکل ۶-۱۲ (ب) نیز که نمایشگر سطح مقطع چگالی الکترونی اوربیتال است، آشکاراند. اما، نمودار سطح مرزی اوربیتال ۲s، به همان صورت اوربیتال ۱s است، مگر از نظر اندازه. شکل ۶-۱۲ (ج) را با شکل ۶-۱۱ مقایسه کنید. تمام اوربیتال‌های s کروی هستند.

نمودارهای سطح مرزی برای سه اوربیتال ۲p در شکل ۶-۱۳ نشان داده شده است. در این نمودارها هسته در مرکز مختصات قرار دارد. چگالی الکترونی اوربیتال ۲p کروی نیست. بلکه هر اوربیتال ۲p شامل دو بخش موسوم به لُب است که در دو طرف صفحه‌ای که از هسته می‌گذرد قرار دارند. شکل هر سه اوربیتال یکسان است. اما، از نظر جهت‌گیری لُب‌ها تفاوت دارند. چون لُب‌ها را می‌توان در جهت محور x, y, z یا z, x, y قرار داد، نمادهای $2p_x, 2p_y, 2p_z$ به آنها داده شده است.

میدان مغناطیسی، اثری بر انرژی الکترون ندارد، زیرا اوربیتال ۱s کروی است. صرف‌نظر از اینکه یک کره از چگونه می‌چرخانیم، نسبت به یک چارچوب مرجع ثابت یکسان خواهد ماند. یک اوربیتال کروی (یک اوربیتال ۱s) نیز در یک میدان مغناطیسی در برابر خطوط نیرو فقط یک سیما خواهد داشت.

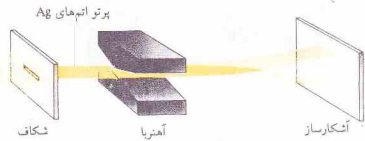
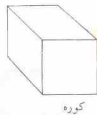
اوربیتال‌های p کروی نیستند. هر لایه فرعی p شامل سه اوربیتال است که از لحاظ جهت‌گیری با یکدیگر تفاوت دارند. هر اوربیتال p ، سیمای متفاوتی در برابر خطوط نیروی میدان مغناطیسی خواهد

1. Zeeman effect
3. Wather Gerlach

2. Otto Stern



ولفگانگ پاولی، ۱۹۰۰ تا ۱۹۵۸



شکل ۶-۱۵ آزمایش اشترون - گولاخ

۳- m_l بیانگر جهت‌گیری اوربیتال است.
۴- m_s به اسپین الکترون اشاره دارد.

اصل طرد پاولی

اصل طرد ولفگانگ پاولی^۱ می‌گوید مجموعه چهار عدد کوانتومی برای دو الکترون در یک اتم نمی‌تواند یکسان باشد. حتی در صورتی که دو الکترون دارای مقادیر یکسان برای m ، l ، و m باشند، از لحاظ مقادیر m_s تفاوت خواهند داشت. این وضعیت بیانگر مزوج بودن دو الکترون در یک اوربیتال است. مثلاً الکترون جفت شده در اوربیتال $1s$ دارای مجموعه کوانتومی (n, l, m_l, m_s) برابر با $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ و $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$ هستند. بنابراین براساس اصل طرد یک اوربیتال نمی‌تواند بیش از دو الکترون داشته باشد.

اعداد کوانتومی اوربیتال‌های چهار لایه اول در جدول ۶-۲ آمده است. مجموعه اعداد کوانتومی الکترون در این اوربیتال‌ها را با مقدار m_l ($+\frac{1}{2}$ یا $-\frac{1}{2}$) و مجموعه‌ای از مقادیر n, l, m_l, m_s که نمایشگر اوربیتال‌اند، می‌توان مشخص کرد.

حداکثر الکترون موجود در یک لایه n است. هر اوربیتال می‌تواند ۲ الکترون داشته باشد. بنابراین، بیشترین تعداد الکترون در یک لایه، دو برابر تعداد اوربیتال‌های آن لایه است. بیشترین تعداد الکترون در یک لایه فرعی را با ضرب تعداد اوربیتال‌های لایه فرعی در ۲ می‌توان به دست آورد. ظرفیت لایه‌ها و لایه‌های فرعی از $n=1$ تا $n=4$ در جدول ۶-۳ آمده است.

۶-۳ پرشدن اوربیتال‌ها و قاعده هوند

توجه آرایش الکترون‌ها در یک اتم را بیکریندی الکترونی آن اتم گویند. بیکریندی الکترونی حالت پایه برای ۱۸ الکترون اول را می‌توان با این فرض به دست آورد که الکترون‌ها به ترتیب افزایش مقدار n در لایه و به ترتیب افزایش مقدار l در لایه‌های فرعی قرار می‌گیرند. فرموده اتم‌هایی با عدد اتمی بزرگ‌تر از ۱۸، وضعیت اندکی پیچیده‌تر است.

با آزمایشی نشان دادند (شکل ۶-۱۵ را ببینید). نقره در کوره‌ای تبخیر شد و پرتوی از اتم‌های نقره به وجود آمد. این پرتو با عبور از یک میدان مغناطیسی ناممکن (ناپاکتوخت) به دو قسمت تجزیه شد. اتم‌های نقره شامل ۴۷ الکترون هستند؛ ۲۴ الکترون دارای یک نوع اسپین و ۲۳ الکترون دارای اسپین مخالف‌اند. تعداد ۲۳ زوج الکترون از ۴۶ الکترون تشکیل می‌شود که فاقد اسپین و میدان مغناطیسی هستند. اسپین الکترون جفت نشده (الکترون چهل و هفتم) تعیین‌کننده جهت انحراف مسیر اتم نقره در میدان مغناطیسی است. این انحراف مسیر در اثر برهمکنش بین میدان مغناطیسی مربوط به اسپین الکترون و میدان مغناطیسی بیرونی به وجود می‌آید. در مجموعه‌ای از اتم‌های نقره نیمی دارای الکترون جفت نشده با $m_l = +\frac{1}{2}$ و نیمی دیگر دارای الکترون جفت‌نشده با $m_l = -\frac{1}{2}$ هستند. در نتیجه پرتو اتم‌های نقره به دو بخش تجزیه می‌شود.

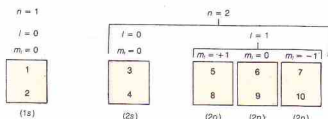
به این ترتیب هر اتم را با چهار عدد کوانتومی می‌توان توصیف کرد.

۱- بیانگر لایه و فاصله نسبی الکترون از هسته است.

۲- l بیانگر لایه فرعی و شکل اوربیتال الکترون است. در غیاب میدان مغناطیسی، اوربیتال‌های یک لایه فرعی معین از لحاظ انرژی هم‌ارزند.

جدول ۶-۳ حداکثر تعداد الکترون‌ها برای زیر لایه‌های چهار لایه اول

نمایش نامرئی	تعداد اوربیتال‌های لایه فرعی $(2l+1)$	تعداد الکترون‌های لایه فرعی $(2(2l+1))$	تعداد الکترون‌های لایه $(2n^2)$
۱s	۱	۲	۲
۲s	۱	۲	۸
۲p	۳	۶	
۳s	۱	۲	۱۸
۳p	۳	۶	
۳d	۵	۱۰	
۴s	۱	۲	۳۲
۴p	۳	۶	
۴d	۵	۱۰	
۴f	۷	۱۴	



شکل ۶-۱۶ ترتیب پرشدن اوربیتال‌های لایه $n = 1$ و $n = 2$.

پیکربندی الکترونی عنصر ششم، یعنی کربن، را می‌توان با در نظر گرفتن یک الکترون اضافی از پیکربندی بور به‌دست آورد. البته پرش‌هایی در مورد جای‌دادن این الکترون ششم کربن مطرح می‌شود. آیا الکترون ششم به اوربیتال $2p$ که دارای یک الکترون است تعلق دارد، یا به سایر اوربیتال‌ها؟ جهت‌گیری اسپین الکترون ششم چگونه است؟ قاعدهٔ حداکثر چندگانگی هوند^۱، پاسخ این پرسش‌ها را به‌دست می‌دهد. بنابراین قاعدهٔ هوند، الکترون‌ها به نحوی بین اوربیتال‌های یک لایهٔ فرعی توزیع می‌شوند که شمار الکترون‌های جفت‌نشده با اسپینی موازی به حداکثر برسد. اصطلاح اسپین موازی یعنی اسپین تمام الکترون‌های جفت‌نشده در یک جهت باشند. تمام مقادیر m_l این الکترون‌ها دارای علامت یکسان باشند.

بنابراین، در اتم کربن هر یک از الکترون‌های $2p$ یک اوربیتال جداگانه را اشغال می‌کند، و جهت‌گیری اسپین این دو الکترون یکسان است. در نمودار اوربیتالی کربن در جدول ۶-۴ این دو الکترون جفت‌نشده به خوبی نمایش داده شده‌اند. اما تشخیص آن دو در نمایش الکترونی $2p^2$ یا $2s^2 2p^2$ امکان نیست.

توجه کنید که تمام بالا نوشت‌ها نمایش الکترونی، اعداد زوج هستند، چنین وضعیتی ضرورتاً به این معنی نیست که تمام الکترون‌ها در اوربیتال‌ها جفت شده‌اند. معمولاً نمایش الکترونی بیانگر پیکربندی الکترونی لایه‌های فرعی است (نه اوربیتال‌ها). اما، الکترون‌های جفت‌نشده را با استفاده از نشانه‌گذاری دیگری برای اوربیتال‌ها می‌توان مشخص کرد. نمایش کربن به صورت $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ در می‌آید. البته، اگر به یاد داشته باشیم که سه اوربیتال $2p$ داریم و بنابراین اصل هوند دو الکترون باید در اوربیتال‌های جداگانه باشند، نیازی به این نشانه‌گذاری نخواهد بود.

قاعدهٔ هوند در شکل ۶-۱۶ نمایش داده شده است. هر اوربیتال، با یک مربع نشان داده شده است. ترتیب پرشدن اوربیتال‌ها، با اعداد داخل مربع‌ها مشخص شده است، چون الکترون‌ها دارای بار منفی هستند و یکدیگر را دفع می‌کنند و پیش از آنکه جفت شوند، هر کدام در یک اوربیتال $2p$ قرار می‌گیرند. پیکربندی الکترونی C, B, N, O, F, Ne که در جدول ۶-۴ نشان داده شده بیانگر قاعدهٔ هوند است. پنج اوربیتال لایهٔ فرعی d و هفت اوربیتال لایهٔ فرعی f شبه‌یکسانی بر می‌شوند - ابتدا هر الکترون در یک اوربیتال لایهٔ فرعی قرار می‌گیرد و فقط بعد از

(بخش ۶-۷ را ببینید).

در جدول ۶-۴، دو روش برای نمایش پیکربندی الکترونی یک اتم نشان داده شده است. در نمودارهای اوربیتالی هر اوربیتال با یک خط تیره و الکترون‌ها نیز به وسیله پیکان‌هایی با جهت‌گیری بالا، \uparrow و پایین، \downarrow ، برای نمایش مخالف بودن جهت اسپین‌ها (m_l) می‌تواند $\uparrow\downarrow$ یا $\downarrow\uparrow$ باشد) مشخص شده‌اند. در نمایش الکترونی، پیکربندی الکترونی یک اتم به شیوه متفاوتی نشان داده شده است. نمادهای $1s^4$ ، $2s^2 2p^2$ ، و غیره برای نمایش لایه‌های فرعی و بالاتر نشان داده شده برای نشان دادن تعداد الکترون‌ها در هر لایهٔ فرعی به کار رفته است.

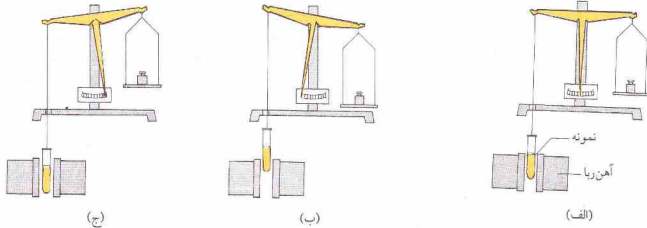
تنها الکترون اتم هیدروژن در اوربیتال $1s$ قرار دارد ($l = 0$ ، $n = 1$) یک $m_l = 0$ ، در نمودار اوربیتالی جدول ۶-۴، برای اوربیتال $1s$ یک پیکان نشان داده شده است. نمایش الکترونی اتم هیدروژن $1s^1$ است. اتم هلیم دارای دو الکترون با اسپین‌های مخالف در اوربیتال $1s$ است و دو پیکان با جهت‌گیری مخالف، برای اوربیتال $1s$ در نمودار اوربیتالی رسم شده است. نمایش الکترونی اتم هلیم، $1s^2$ است. توجه کنید که لایهٔ $n = 1$ اتم هلیم پر شده است.

اتم لیتیم یک جفت الکترون در اوربیتال $1s$ به اضافه یک الکترون در اوربیتال $2s$ دارد ($l = 0$ و $m_l = 0$ و $n = 2$). نمایش الکترونی اتم $1s^2 2s^1$ است. اتم بعدی، یعنی بریلیم، دارای زوج الکترون‌هایی در هر دو اوربیتال $1s$ و $2s$ است. نمایش الکترونی اتم Be ، $1s^2 2s^2$ است. اتم بور، ۵ الکترون دارد. دو الکترون با اسپین جفت شده، اوربیتال $1s$ را اشغال کرده‌اند. جفت الکترون دیگری در اوربیتال $2s$ قرار دارند، و الکترون پنجم در اوربیتال $2p$ جای دارد. لایهٔ فرعی $2p$ ($l = 1$ و $n = 2$) شامل سه اوربیتال (با مقادیر $m_l = 1$ ، 0 ، -1) است. چون سه اوربیتال $2p$ انرژی یکسان دارند الکترون پنجم بوری می‌تواند در هر یک از آنها قرار گیرد. در نمودار اوربیتالی بوره که در جدول ۶-۴ آمده است، یک پیکان در اوربیتال‌های $2p$ قرار دارد، اما این اوربیتال‌ها با مقادیر m_l مشخص نشده‌اند. نمایش الکترونی اتم B ، $1s^2 2s^2 2p^1$ است.

جدول ۶-۴ پیکربندی الکترونی عنصر اتم اول

نمایش الکترونی	نمودار اوربیتالی		
	$1s$	$2s$	$2p$
$1s^1$	\uparrow		
$1s^2$	$\uparrow\downarrow$		
$1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	
$1s^2 2s^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
$1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$
$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow$
$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$
$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

1. Hund's rule of maximum multiplicity



شکل ۶-۱۷ تعیین خواص مغناطیسی. (الف) توزین نمونه در غیاب میدان مغناطیسی (میدان مغناطیسی خاموش). (ب) نمونه دیامغناطیس به وسیله میدان مغناطیسی دفع می‌شود. (ج) نمونه پارامغناطیس به درون میدان مغناطیسی کشیده می‌شود.

گروه IA، در اوربیتال s لایه بیرونی خود، یک الکترون دارند. شباهت پیکربندی الکترونی عناصر یک گروه بیانگر شباهت خواص آنهاست. بیرونی‌ترین لایه این اتم‌ها را لایه ظرفیتی، و الکترون‌های موجود در آن را الکترون‌های ظرفیتی گویند. تمام الکترون‌های لایه ظرفیتی، صرف‌نظر از لایه فرعی، الکترون ظرفیتی به شمار می‌آیند. برای عناصری که به عناصر نمونه مشهورند (عناصر گروه A در جدول مورد استفاده ما) تعداد الکترون‌های ظرفیتی برابر با شماره گروه است. گازهای نجیب (گروه صفر)، هشت الکترون در لایه ظرفیتی خود دارند، بجز هلیوم که دارای دو الکترون است.

۶-۷ ساختار الکترونی عناصر

داده‌های موجود در جدول‌های ۶-۴ و ۶-۵ نشان‌دهنده شیوه بدست آوردن پیکربندی الکترونی اتم‌ها هستند. از اتم هیدروژن آغاز می‌کنیم که یک الکترون در اوربیتال $1s$ دارد. با افزودن یک الکترون به پیکربندی اتم بعدی، یعنی هلیوم می‌رسیم (که $1s^2$ است). به این ترتیب از عنصری به عنصر دیگر می‌رویم تا به پیکربندی اتم موردنظرمان برسیم. این روش که نخستین بار توسط ولفگانگ پاولی پیشنهاد شد به روش آفبای^۱ مشهور است.

در برخی موارد، پیکربندی الکترونی بدست آمده با روش آفبای، خطا دارد. اما این خطاها کوچک هستند و اغلب به مکان یک الکترون مربوط می‌شوند. پیکربندی صحیح عناصر در جدول ۶-۶ آمده است.

الکترونی که در روش آفبای از هر عنصری به عنصر بعدی اضافه می‌شود به الکترون متمایزکننده^۲ معروف است. این الکترون پیکربندی یک اتم را از اتم بعدی متمایز می‌کند. در هر مرحله الکترون متمایزکننده

آنکه تمام اوربیتال‌ها به وسیله یک الکترون اشغال شدند، جفت‌شدن الکترون‌ها صورت خواهد گرفت. قاعده هوند با اندازه‌گیری‌های مغناطیسی تأیید شده است.

تعداد الکترون‌های جفت‌نشده در یک اتم، یون، یا مولکول را می‌توان با اندازه‌گیری‌های مغناطیسی تعیین کرد. اجسام پارامغناطیس، به داخل میدان مغناطیسی کشیده می‌شوند (شکل ۶-۱۷). اجسام دارای الکترون‌های جفت‌نشده، پارامغناطیس‌اند. گشتاور مغناطیسی به تعداد الکترون‌های جفت‌نشده بستگی دارد. خصلت پارامغناطیسی یک اتم، به دو اثر بستگی دارد: اسپین الکترون‌های جفت‌نشده و حرکت اوربیتال مربوط به آنها. اثر اسپین الکترون بزرگ‌تر از اثر حرکت اوربیتال است و در بسیاری از موارد اثر اخیر ناچیز است.

اجسام دیامغناطیس، به آرامی به وسیله میدان مغناطیسی دفع می‌شوند (شکل ۶-۱۷)، تمام الکترون‌های یک جسم دیامغناطیسی جفت‌شده‌اند. خاصیت دیامغناطیسی در تمام مواد وجود دارد اما در صورت وجود الکترون‌های جفت‌نشده به وسیله اثر پارامغناطیسی پوشانده می‌شود.^۱

در جدول ۶-۵ نشانه‌گذاری الکترونی لایه‌های فرعی بیرونی اتم‌های عناصر سه تناوب اول نمایش داده شده است. در اتم‌هایی که دارای الکترون در لایه‌های فرعی درونی هستند، این لایه‌ها پر شده‌اند. به شباهت بین پیکربندی عناصر یک گروه توجه کنید. مثلاً تمام عناصر

جدول ۶-۵ پیکربندی الکترونی لایه‌های بیرونی عناصر سه تناوب اول

I A	D					
	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
$1s^2$						
$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$
$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$
$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$
$3p^6$	$3p^6$	$3p^6$	$3p^6$	$3p^6$	$3p^6$	$3p^6$
$3d^0$	$3d^0$	$3d^0$	$3d^0$	$3d^0$	$3d^0$	$3d^0$
$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$
$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$
$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$
$3d^4$	$3d^4$	$3d^4$	$3d^4$	$3d^4$	$3d^4$	$3d^4$
$3d^5$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^5$
$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$
$3d^7$	$3d^7$	$3d^7$	$3d^7$	$3d^7$	$3d^7$	$3d^7$
$3d^8$	$3d^8$	$3d^8$	$3d^8$	$3d^8$	$3d^8$	$3d^8$
$3d^9$	$3d^9$	$3d^9$	$3d^9$	$3d^9$	$3d^9$	$3d^9$
$3d^{10}$	$3d^{10}$	$3d^{10}$	$3d^{10}$	$3d^{10}$	$3d^{10}$	$3d^{10}$

۱. اجسام فرامغناطیسی، مانده آهنی به نسبت به وسیله میدان مغناطیسی جذب می‌شوند. خاصیت فرامغناطیسی، نوعی خاصیت پارامغناطیسی است که در برخی از مواد جامد وجود دارد.

۲. آفبای (aufbau)، واژه آلمانی به معنی بنا کردن است.

جدول ۶-۶ آرایش الکترونی عناصر

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

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

شكل ۶- ۱۸، با پر كردن پى در پى اوربیتال‌ها، از پایین به بالا، می‌توان به دست آورد. توجه داشته باشید که در هر لایه فرعى p ، سه اوربیتال، در هر لایه فرعى d ، پنج اوربیتال، و در همه لایه فرعى f ، هفت اوربیتال وجود دارد. پس از پر شدن هر لایه فرعى الكترون‌ها به لایه فرعى بعدی می‌روند.

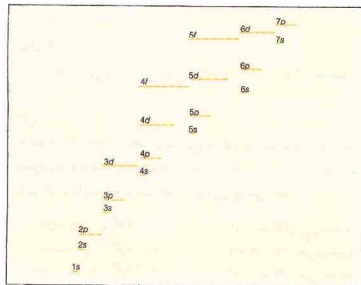
برای به دست آوردن پیکربندی‌های الكترونی می‌توان از جدول تناوبی استفاده کرد. در شكل ۶- ۱۹، نوع الكترون متمایزکننده به موقعیت عنصر در جدول تناوبی، روطه داده شده است. توجه کنید که جدول تناوبی را می‌توان به بلوک‌های « s »، « d »، « p »، « f » تقسیم کرد. عدد کوانتومی اصلی الكترون متمایزکننده، برابر با شمارهٔ تناوب عنصر مربوط به «بلوک s » و «بلوک p » شماره تناوب منهای ۱ برای عناصر «بلوک d » و شمارهٔ تناوب منهای ۲ برای عناصر «بلوک f » است. برای ادامهٔ بحث تناوب الكترونی عناصر، از یک جدول تناوبی (مانند جدول داخل جلد کتاب) استفاده کنید.

تناوب اول فقط شامل ۲ عنصر هیدروژن و هلیوم است که در هر دو از «بلوک s » هستند. پیکربندی هیدروژن، $1s$ و پیکربندی هلیوم $1s^2$ است. تناوب دوم، با لیتیم ($1s^2 2s^1$) و بریلیم ($1s^2 2s^2$) آغاز می‌شود که در آنها، الكترون در اوربیتال $2s$ قرار می‌گیرد. برای شش عنصری که این تناوب را کامل می‌کنند، یعنی بوری ($1s^2 2s^2 2p^1$) تا گاز نجیب نئون ($1s^2 2s^2 2p^6$)، الكترون‌ها به تدریج در سه اوربیتال $2p$ قرار می‌گیرند. الگوی تناوب دوم در تناوب سوم تکرار می‌شود. دو عنصر «بلوک s » عبارتند از: سدیم ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) و منیزیم ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$). شش عنصر «بلوک p » از آلومینیم ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) تا گاز نجیب آرگون ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) ادامه می‌یابد.

در بحث مربوط به پیکربندی بقیه الكترون‌ها، فقط به اوربیتال‌های بیرونی اشاره می‌شود. نخستین همپوشانی انرژی اوربیتال‌ی در پتاسیم ($Z = 19$) مشاهده می‌شود که اولین عنصر تناوب چهارم است. پیکربندی الكترونی پتاسیم، علی‌رغم خالی‌بودن اوربیتال‌های $3d$ ، به صورت $3s^2 3p^6 4s^1$ است. همین‌طور کلسیم ($Z = 20$) دارای پیکربندی $3s^2 3p^6 4s^2$ است. توجه کنید که پتاسیم و کلسیم، از «بلوک s » هستند.

در عنصر بعدی یعنی اسکاندیم ($Z = 21$)، لایه فرعی $3d$ وارد میدان می‌شود ($3d^1 3s^2 3p^6 4s^1$). در عناصر بعد از اسکاندیم تا روی، لایه فرعی $3d$ به تدریج پر می‌شود. پیکربندی الكترونی روی ($Z = 29$) به صورت $3s^2 3p^6 3d^10 4s^1$ است. عناصر متعلق به «بلوک f » و عناصر واسطه نیز می‌نامند. گفته می‌شود که این عناصر «درون‌سازی» از خود نشان می‌دهند، زیرا آخرین الكترون در لایه $(n = 3)$ قبل از بیرونی‌ترین لایه ($n = 4$) قرار می‌گیرد. عناصر شماره ۲۱ تا ۳۰ که به خانواده‌های B در جدول تناوبی مورد استفادهٔ ما تعلق دارند، اولین دستهٔ عناصر واسطه را تشکیل می‌دهند. پر شدن لایه فرعی، از عنصر ۳۱، یعنی گالیوم ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$) شروع می‌شود. تناوب چهارم، به کریپتون ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) ختم می‌شود.

تناوب پنجم، از روییدیم ($5s^1 4p^6 4d^9$) تا استرانسیم ($Z = 37$) و استرانسیم



شكل ۶- ۱۸ ترتیب پر کردن اوربیتال‌های اتمی به روش آفبا

به کم انرژی‌ترین اوربیتال در دسترس افزوده می‌شود. تمام اوربیتال‌های یک لایه فرعی هم‌انرژی هستند. مثلاً انرژی هریک از اوربیتال‌های $3p$ با انرژی دو اوربیتال دیگر $3p$ اسکاندیم است. اوربیتال‌های پنجگانه d نیز دارای انرژی یکسان هستند. اما اوربیتال‌های متعلق به لایه‌های فرعی متفاوت در یک لایه انرژی متفاوت دارند. برای یک n مشخص ترتیب افزایش انرژی اوربیتال‌ها به صورت $d < f < p < s$ است. در لایه n اوربیتال $3s$ دارای کم‌ترین انرژی، اوربیتال $3d$ دارای بیشترین انرژی، و انرژی اوربیتال $3p$ در بین این دو مقدار قرار دارد. ترتیب استاندارد برای انرژی وجود ندارد که در مورد تمام عناصر صادق باشد. در فرایند فرضی آفبا، با افزودن پروتون و نوترون به هستهٔ اتم و قراردادن الكترون‌های بیشتر در پیرامون آن، خصیلت اتم تغییر می‌کند. خوشبختانه ترتیب انرژی اوربیتال‌ها در عنصری به عنصر دیگر، به آهستگی و به طور منظم تغییر می‌کند. در نتیجه ترتیب آفبا نشان داده‌شده در شكل ۶- ۱۸ را می‌توان به دست آورد.

این ترتیب، فقط به موقعیت اوربیتال‌ی مربوط است که در فرایند آفبا، الكترون متمایزکننده را در خود جای می‌دهد. پیکربندی الكترونی را از

1s	→	1s
2s	→	2s
3s	→	3s
4s	→	3d
5s	→	4d
6s	→	5d
7s	→	6d

4f	→	عناصر واسطه
5f	→	عناصر واسطه داخلی
عناصر واسطه	→	عناصر واسطه داخلی
عناصر نمونه	→	عناصر واسطه داخلی

شكل ۶- ۱۹ نوع الكترون متمایز کننده در ارتباط با موقعیت عنصر در جدول تناوبی

$(Z = 38, \dots, 4s^1 4p^6 5s^2)$ یا فرارگرفتن الکترون در فرعی $5s$ ، علی‌رغم خالی بودن اوربیتال‌های $4d$ و $4f$ ، آغاز می‌شود. توجه کنید که این به عنصر دو «بلوک d » تعلق دارند. سری واسطه دیگری با اضافه شدن الکترون‌ها به لایه فرعی $4d$ آغاز می‌شود. ایتزیم $(Z = 39, \dots, 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2)$ سردسته این عناصر و کادمیم $(Z = 48, \dots, 4s^2 4p^6 4d^10 5s^2)$ آخرین عضو آنهاست. تاواب پنجم با سری مشکل از ایندیم تاگزون که در آنها لایه فرعی $5p$ پر می‌شود، به پایان می‌رسد. گزتون $(Z = 54)$ ، دارای پیکربندی $4s^2 4p^1 5s^2 5p^6$ است. در پایان این تاواب، لایه فرعی $4f$ هنوز خالی است.

تاواب ششم از نظر ترتیب اوربیتال‌ها، پیچیده‌تر است. دو عنصر اول، یعنی سزیم $(Z = 55, \dots, 4d^1 5s^2 5p^6 6s^1)$ و باریم $(Z = 56, \dots, 4d^1 5s^2 5p^6 6s^2)$ ، لایه فرعی $6s$ خود را پر می‌کنند. زیرا اینجا با اولین پیچیدگی روش آقا برخورد می‌کنیم. لایه‌های فرعی $4f$ و $5d$ از نظر انرژی چنان به یکدیگر نزدیک‌اند که الکترون بعدی (برای لانانم، $Z = 57$) در لایه فرعی $5d$ قرار می‌گیرد (در نتیجه لانانم یک عنصر واسطه به‌شمار می‌رود)، اما الکترون بعدی (برای سریم، $Z = 58$) در لایه فرعی $4f$ جای می‌گیرد. و الکترون اضافه شده برای لانانم نیز به لایه فرعی $4f$ برمی‌گردد. پیکربندی الکترونی $La, Ce, \dots, 4d^1 4f^1 5s^2 5p^6 6s^2$ و پسیکربندی $Ce, \dots, 4d^1 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$ است. در عناصر 58 تا 70 (سریم تا ایتزیم)، الکترون‌ها در لایه فرعی $4f$ قرار می‌گیرند.

این عناصر، به عناصر واسطه داخلی مشهورند. در این عناصر، الکترون به سومین لایه فرعی ($4f$) نسبت به بیرونی‌ترین لایه ($6s$) افزوده می‌شود. پس از پر شدن لایه فرعی $4f$ ، الکترون بعدی در لایه فرعی $5d$ قرار می‌گیرد. در نتیجه، پیکربندی لوتسیم ($Z = 71$)، $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2 5p^6 4f^14 5d^1 6s^2$ است. با تکمیل لایه فرعی $5d$ در عنصر 80 یعنی جیوه $(4s^2 4p^6 4d^10 5s^2 5p^6 5d^10 6s^2)$ ، سومین سری عناصر واسطه به پایان می‌رسد. تاواب ششم، با پر شدن تراز فرعی $6p$ در عناصر 81 تا 86 خاتمه می‌یابد.

تاواب هفتم کامل نیست و بسیاری از عناصر ساخته شده به‌وسیله واکنش‌های هسته‌ای که در طبیعت موجود نیستند، را دربر می‌گیرد. به طور کلی در این تاواب از شیوه تاواب ششم پیروی می‌گردد. در عناصر 87 و 88 ، الکترون‌ها در لایه فرعی $7s$ قرار می‌گیرند، و الکترون افزوده شده برای عنصر 89 به لایه فرعی $6d$ می‌رود. عناصر 90 تا 103 شامل دسته دوم عناصر واسطه داخلی هستند و در آنها تراز فرعی $5f$ پر می‌شود و بالاخره در عناصر واسطه 104 ، 105 ، 106 و 107 ، الکترون‌ها به لایه فرعی $6f$ افزوده می‌شوند. پیکربندی الکترونی برخی از اتم‌های تاواب هفتم با پیکربندی پیش‌بینی شده براساس روش آقا، تفاوت دارد (جدول ۶-۶). برای تعیین پیکربندی الکترونی هر عنصر، از هیدروژن آغاز می‌کنیم، و براساس جدول تاوابی الکترون‌های اضافه شده را در اوربیتال‌ها قرار می‌دهیم تا به عنصر موردنظر برسیم. این روش با مثال‌های زیر نمایش داده شده است.

مثال ۶-۶

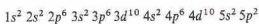
نمایش الکترونی پیکربندی الکترونی قلع ($Z = 80$) را بنویسید.

حل

راه خود را با استفاده از جدول تاوابی، با افزودن عبارت‌های مربوط به الکترون افزوده شده به هر اتم تا رسیدن به $Z = 80$ (قلع) ادامه می‌دهیم. روش کار را با استفاده از یک جدول تاوابی بررسی کنید:

تاواب اول:	$1s^2$	(ما را به He می‌رساند)
تاواب دوم:	$2s^2 2p^6$	(ما را به Ne می‌رساند)
تاواب سوم:	$3s^2 3p^6$	(ما را به Ar می‌رساند)
تاواب چهارم:	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	(ما را به Kr می‌رساند)
تاواب پنجم:	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	(ما را به Sn می‌رساند)

با تغییر دادن آرایش عبارت به دست آمده، نمایش الکترونی با ترتیب اصلی به دست می‌آید:



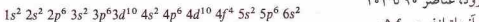
مثال ۶-۷

نمایش الکترونی پیکربندی الکترونی عنصر ثودییم ($Z = 60$) را بنویسید.

حل

تاواب اول:	$1s^2$
تاواب دوم:	$2s^2 2p^6$
تاواب سوم:	$3s^2 3p^6$
تاواب چهارم:	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
تاواب پنجم:	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
تاواب ششم:	$6s^2 4f^7$

با تغییر آرایش این عبارت‌ها، به نمایش الکترونی عنصر ثودییم می‌رسیم:



نمایش الکترونی لانانم ($Z = 57$) و لانانیدها ($Z = 58$ تا 71)، مشکلی دارد؛ نمایش $5d^1 6s^2$ یا $5d^1 6s^1 5p^6 4f^14$... ختم می‌شود. ممکن است چنین تصور شود که نمایش الکترونی عنصر بعدی، یعنی Ce ، به $5d^1 6s^2 5p^6 4f^14$... ختم خواهد شد. اما الکترون متمایزکننده d اضافه شده به La ، به لایه فرعی $4f$ می‌رود، در نتیجه نمایش الکترونی Ce ، $5d^1 6s^2 5p^6 4f^14$... خاتمه می‌یابد. نمایش‌های الکترونی بعدی (برای $Pr, \dots, 4f^7 5d^1 6s^2$... برای Nd) نیز به همین روش ادامه می‌یابد. و غیره ختم می‌شوند.

۶-۸ یاهای پر و نیمه پر

در جدول ۶-۶ پیکربندی الکترونی صحیح عناصر نشان داده شده است. برای بیشتر عناصر آرایش پیش‌بینی شده با روش آتیا، با بررسی‌های طیفی و مغناطیسی تأیید شده است. اما آرایش الکترونی برخی از عناصر با الگوی استاندارد تفاوت دارد. در موارد معینی می‌توان این تفاوت‌ها را بر مبنای پایداری یک لایه فرعی پر یا نیمه پر تبیین کرد.

آرایش پیش‌بینی شده برای لایه‌های فرعی $3d$ و $4s$ در اتم کروم ($Z = 24$) به صورت $3d^5 4s^1$ است، در حالی که پیکربندی به دست آمده با روش تجربی $3d^4 4s^2$ می‌باشد. احتمالاً پایداری حاصل از قرارگرفتن یک الکترون جفت نشده در هر یک از پنج اوربیتال $3d$ (یک لایه فرعی نیمه پر) دلیلی برای آرایش مشاهده شده $3d^5 4s^1$ می‌تواند باشد. وجود یک لایه فرعی نیمه پر می‌تواند تبیین‌کننده این واقعیت تجربی باشد که آرایش لایه‌های فرعی $4d$ و $5s$ مولیبدن ($Z = 42$) با کروم در یک گروه قرار دارد، به جای آنکه $4d^5 5s^2$ (یعنی آرایش پیش‌بینی شده) باشد، به صورت $4d^5 5s^1$ است.

پایداری یک لایه فرعی نیمه پر $4f$ در پیکربندی الکترونی گادولیم ($Z = 64$) نیز مشاهده می‌شود. پیکربندی پیش‌بینی شده با روش آتیا برای عناصر واسطه داخلی به صورت $4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$... ختم می‌شود. ولی ساختار پذیرفته شده گادولیم به صورت $4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$... است که شامل یک لایه فرعی نیمه پر $4f$ و یک الکترون در $5d$ است.

آرایش الکترونی پیش‌بینی شده در دو لایه فرعی آخر مس ($Z = 29$)، $3d^9 4s^2$ است، حال آنکه ساختار تجربی $3d^{10} 4s^1$ می‌باشد. تبیین این تفاوت با توجه به پایداری پیکربندی $3d^{10} 4s^1$ در اثر پر شدن لایه فرعی $3d$ امکان پذیر است. نقره ($Z = 47$) و طلا

($Z = 79$) که با مس در یک گروه قرار دارند، به جای آرایش پیش‌بینی شده $(n-1)d^9 ns^2$ دارای پیکربندی الکترونی با لایه فرعی پر شده d هستند. در مورد پالادیم ($Z = 46$) دو الکترون در انحراف درگیرند - تنها موردی که در آن بیش از یک الکترون منحرف شده است. آرایش پیش‌بینی شده برای دو لایه فرعی آخر پالادیم به صورت $4d^9 5s^2$ است، حال آنکه آرایش مشاهده شده به صورت $4d^{10} 5s^1$ می‌باشد.

لایه‌های فرعی پر شده و نیمه پر در مواردی که از ترتیب آتیا نیز پیروی می‌شود، به پایداری اتم‌ها کمک می‌کنند. در بخش‌های ۲-۷ و ۳-۷، مثال‌های بیشتری آمده است. اما، پایداری گازهایی نجیب مهم‌ترین مثال است. پایداری این عناصر و پایین بودن فعالیت شیمیایی آنها بازتاب پایداری فوق‌العاده آرایش الکترونی آنهاست.

انواع دیگر انحراف به ویژه در میان عناصری با عدد اتمی بالا نیز مشاهده شده است. این موارد استثنایی برای هدف‌هایی که ما در این کتاب دنبال می‌کنیم مهم نیستند. به‌طور کلی شیمی عناصری را به آرایش الکترونی پیش‌بینی شده یا روش آتیا به‌طور رضایت‌بخشی قابل تبیین نیست.

۶-۹ انواع عناصر

عناصر را می‌توان بر پایه آرایش الکترونی آنها طبقه‌بندی کرد:

مثال ۶-۸

نمایش الکترونی پیکربندی الکترونی تنگستن ($W, Z = 74$) را بنویسید.

حل

تناوب اول:	$1s^2$
تناوب دوم:	$2s^2 2p^6$
تناوب سوم:	$3s^2 3p^6$
تناوب چهارم:	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
تناوب پنجم:	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
تناوب ششم:	$6s^2 4f^{14} 5d^4$

با تغییر آرایش عبارات‌های بالا، به نمایش الکترونی تنگستن می‌رسیم:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$$

ترتیب آتیا را نمی‌توان برای تغییر فرآیندهایی که متضمن از دست دادن الکترون (یونش) هستند به کار گرفت. پیکربندی اتم آهن، به صورت $4s^2 3d^6 4p^6 3s^2 2s^2 2p^6 1s^2$ و پیکربندی یون Fe^{2+} به صورت $3d^6 4p^6 3s^2 2s^2 2p^6 1s^2$ است. به این ترتیب، گرچه الکترون‌های $3d$ آخرین الکترون‌های اضافه شده با روش آتیا هستند، یونش منجر به از دست دادن الکترون‌های $4s$ می‌شود. اتم آهن دارای ۲۶ پروتون و ۲۶ الکترون است. یون Fe^{2+} دارای ۲۶ پروتون در هسته و فقط ۲۴ الکترون است. ترتیب انرژی اوربیتال‌ها در اتم و در یون متفاوت است. به‌طور کلی اوربیتال‌های از دست‌رفته در یونش، الکترون‌های دارای بالاترین مقادیر n و l هستند. به این ترتیب نمایش الکترونی را باید بر مبنای افزایش مقدار n و به ترتیب فرعی پر شدن اوربیتال‌ها نوشت.

گاهی اوقات نمایش الکترونی را به صورت خلاصه شده‌ای می‌نویسند که در آن نماد یک گاز نجیب در داخل کروشه، برای نمایش پیکربندی الکترونی مغزه درونی به کار می‌رود. به این ترتیب برای نمونه، پیکربندی آهن به صورت $4s^2 5p^6 3d^6 [Kr]$ نمایش داده می‌شود. در اینجا، نماد $[Kr]$ بیانگر پیکربندی الکترونی Kr است که 36

الکترون را به حساب می‌آورد:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6$$

به همین ترتیب:

$$1s^2 2s^2$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$$

۱- گازهای نجیب، در جدول تناوبی، گازهای نجیب در پایان هر تناوب در گروه ۰ (صفر) قرار دارند. این عناصر گازهای یک اتمی بی‌رنگی هستند که از لحاظ شیمیایی و مغناطیسی خنثی به شمار می‌روند. به استثنای هلیوم (که آرایش $1s^2$ دارد)، تمام گازهای نجیب دارای آرایش بسیار پایدار $ns^2 np^6$ هستند.

۲- عناصر نمونه، این عناصر در خانواده‌های A در جدول تناوبی مورد استفاده قرار دارند و شامل فلزها و نافلزها هستند. خواص فیزیکی و شیمیایی این عناصر بسیار متنوع است. برخی از این عناصر، پارامغناطیس و برخی دیامغناطیس‌اند. ولی ترکیبات حاصل از این عناصر به طور کلی دیامغناطیس و بی‌رنگ هستند. تمام لایه‌های الکترونی آنها، کاملاً با پایدار $ns^2 np^6$ است به استثنای لایه بیرونی که می‌توان الکترون‌های آن را به عنوان الکترون‌های اضافه‌شده در نظر گرفت. این لایه بیرونی به لایه ظرفیتی مشهور است: الکترون‌های موجود در آن الکترون‌های ظرفیتی‌اند. تعداد الکترون‌های ظرفیتی هر اتم برابر با شماره گروه آن اتم است. شیمی این عناصر به تعداد الکترون‌های ظرفیتی بستگی دارد.

چکیده مطالب

تمام تابش‌های الکترومغناطیسی، دارای ویژگی موجی‌اند که بر مبنای طول موج (λ) و فرکانس (ν) قابل توصیف‌اند و در فضا با سرعت یکسان (سرعت نور، c) سیر می‌کنند. بین این دو کمیت رابطه $c = \lambda \nu$ برقرار است. تابش الکترومغناطیسی دارای خصلت دوگانه ذره و موج است. می‌توان جذب و نشر آن را به صورت کوانتوم‌های (موسوم به فوتون) در نظر گرفت که بر حسب انرژی توصیف می‌شوند. انرژی یک کوانتوم، E با فرکانس تابش متناسب است؛ $E = h\nu$ ، که در آن h ثابت پلانک است.

نور به وسیله گازها یا بخار مواد شیمیایی گرم شده در یک فوس الکترونی منتشر می‌شود. هنگامی که پرتوی از این نور از یک منشور بگذرد یک طیف خطی به وجود می‌آید. چنین طیفی شامل تعداد معدودی خط‌های رنگین است که هر کدام به طول متفاوتی از نور مربوط‌اند. هر عنصری دارای خط‌های طیفی ویژه خود است.

نظریه بوهر در مورد ساختار الکترونی اتم هیدروژن از مطالعه طیف خطی آن عنصر ریشه گرفت. براساس نظریه بوهر، انرژی الکترون اتم هیدروژن کوانتیده است و الکترون فقط می‌تواند در مدارها (اوربیتال‌ها) یا لایه‌های انرژی معینی در پیرامون هسته قرار گیرد. بازگشت الکترون یک اتم از مدار یا بالاتر به مداری با انرژی پایین‌تر، با تابش انرژی همراه است. انرژی فوتون منتشرشده (که عامل یک خط از طیف خطی است) برابر با تفاوت انرژی بین دو مدار می‌باشد. همان طریقه که نور دارای خصلت دوگانه ذره و موج است الکترون نیز طبیعت دوگانه‌ای دارد. طول موج آن (λ) از رابطه دوربری به دست می‌آید: $h\nu = hc/\lambda$ ، که در آن h ثابت پلانک و hc/λ انرژی حرکت الکترون (جرم ضرب در سرعت) است.

اصول علم تطبیق هایزنبرگ می‌گوید که تعیین همزمان مکان دقیق و اندازه حرکت دقیق جسمی به کوچکی الکترون غیر ممکن است، در نتیجه این اصل هر کوششی برای گرسنیدن روشن بوهر بی‌فایده است. به جای آن، معادله شرودینگر برای توصیف پیکربندی الکترونی بر مبنای خصلت موجی الکترون به کار می‌رود. این امر پایه این الگور، الکترون‌های صورت امواج به بعدی توصیف می‌شوند. این امواج به حالت‌های مشخص انرژی (اوربیتال‌ها) مربوط‌اند که نواسی دارای احتمال بالا برای پیدا کردن الکترون‌ها هستند. هر الکترون با چهار عدد

۳- عناصر واسطه، این عناصر در خانواده‌های B جدول تناوبی مشاهده می‌شوند. از ویژگی‌های این عناصر، درون‌سازی آنهاست، یعنی الکترون متمایزکننده بر پایه اصل آفبا، یک الکترون d دهنی است. الکترون‌های موجود در دو لایه بیرونی در واکنش‌های شیمیایی شرکت می‌کنند. تمام این عناصر فلز هستند و اغلب آنها پارامغناطیس‌اند و ترکیبات پارامغناطیس شدیداً رنگین تولید می‌کنند.

۴- عناصر واسطه داخلی، این عناصر در پایین جدول تناوبی قرار دارند، ولی در واقع باید در دنباله گروه IIIB در تناوب‌های ششم و هفتم قرار گیرند. عناصر چهارده گانه یک سری از عناصر تناوب ششم که بعد از لانانم قرار دارند، به سری لانانیدها مشهورند و نظیر این سری در تناوب هفتم به سری آکتینیدها معروفند. الکترون متمایزکننده (آخرین الکترون اضافه شده به هر یک از این عناصر)، یک الکترون f است که به لایه‌های افزودنی خود می‌گردد. سومین لایه از آخر به‌شمار می‌رود. در نتیجه به لایه آخر این عناصر مشمول است در واکنش‌های شیمیایی آنها شرکت‌کنند. تمام عناصر واسطه داخلی فلزند. این عناصر به‌طور کلی پارامغناطیس‌اند و ترکیبات آنها نیز پارامغناطیس و به شدت رنگین هستند.

کوانتومی مشخص می‌شود.

۱- عدد کوانتومی اصلی، n ، لایه یا ترازوی مشخص می‌کند که احتمال پیدا شدن الکترون در آن می‌رود. مقدار n عدد صحیح و مثبت است: $1, 2, 3, \dots$

۲- عدد کوانتومی فرعی، l ، مشخص‌کننده لایه‌های فرعی و شکل اوربیتال مربوط به الکترون است. در یک لایه n مین (که به l مشخص می‌شود)، $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ می‌تواند تمام مقادیر صحیح صفر تا $(n-1)$ را درآورد باشد. نمادهای s, p, d, f, \dots برای ترتیب برای نمایش $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ به کار می‌برند.

۳- عدد کوانتومی مغناطیسی اوربیتال، m_l ، جهت گیری اوربیتال در لایه فرعی را مشخص می‌کند. برای مقدار مشخصی از l ، m_l می‌تواند تمام مقادیر صحیح از $-l$ تا $+l$ (از جمله صفر) را درآورد باشد. تعداد مقادیر m_l برای هر مقدار m_l برابر با تعداد اوربیتال‌های مربوط به آن لایه فرعی است.

۴- عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین، m_s ، به اسپین نسبی الکترون ($\frac{1}{2}$) یا $(-\frac{1}{2})$ اشاره دارد. هر اوربیتال با دو الکترون دارای اسپین‌های مخالف (جفت‌شده) پر می‌شود.

اصل پاولی می‌گوید که برای دو الکترون موجود در یک اتم نباید هر چهار عدد کوانتومی یکسان باشند.

آرایش الکترونی یک اتم را می‌توان با روش آفبا به دست آورد که در آن الکترون‌ها بر پایه انرژی آنها اضافه می‌شوند تا آرایش مورد نظر به دست آید. توزیع الکترون‌ها در میان اوربیتال‌های یک لایه فرعی از قاعده بوهری می‌کند که می‌گوید الکترون‌ها به گونه‌ای توزیع می‌شوند که بیشترین تعداد الکترون‌های جفت‌شده با اسپین‌های موازی به وجود آید. سوازی که دارای الکترون‌های جفت‌شده باشند، پارامغناطیس نامیده می‌شوند (به درون میدان مغناطیسی کشیده می‌شوند). موادی که تمام الکترون‌های آنها جفت شده باشند

دیامغناطیس‌اند (از میدان مغناطیسی دفع می‌شوند).

موزلی، با مطالعه طیف‌های اتم X عناصر توانست اهمیت عدد اتمی را نشان دهد. طبقه‌بندی جدید تناوبی بر پایه کارهای موزلی استوار است. جدول تناوبی را می‌توان برای دست آوردن آرایش الکترونی عناصر به کار گرفت، زیرا آرایش جدول تناوبی بر خواص شیمیایی عناصر استوار است که آن هم به ساختار الکترونی آنها بستگی دارد.

مفاهیم کلیدی

Aufbau method روش آفبا (بخش ۶-۷). روشی برای به دست آوردن آرایش الکترونی اتمها که در آن الکترونها به صورت پی در پی اضافه می شوند (بر مبنای انرژی اوربیتال) تا آرایش مورد نظر به دست آید.
Diamagnetic substance جسم دیامغناطیس (بخش ۶-۶). جسمی که به وسیله میدان مغناطیسی دفع شود. در این اجسام تمام الکترونها جفت شده اند.

Electromagnetic radiation تابش الکترومغناطیسی (بخش ۶-۱). انرژی تابشی که با سرعت مشخصی (سرعت سیر نور، c) حرکت می کند و بر پایه موج یا کوانتوم قابل تفسیر است.
Electronic configuration آرایش الکترونی (بخش ۶-۶). نحوه آرایش یافتن الکترونها در یک اتم؛ با نمودار اوربیتالی یا نمایش الکترونی قابل توصیف است. (جدول ۳-۶ را ببینید).
Energy level (Energy shell, shell) لایه انرژی، تراز انرژی (بخش های ۶-۲ و ۶-۵). گروهی از اوربیتالهای اتمی که دارای عددکوانتومی اصلی (n) یکسان باشند.

Excited state حالت برانگیخته (بخش ۶-۲). حالتی از یک عنصر که در آن پیکربندی الکترونی اتم انرژی بیشتری نسبت به حالت پایه به آن می بخشد.
Exclusion principle of Pauli اصل طرد پاولی (بخش ۶-۵). دو الکترون موجود در یک اتم نمی توانند چهار عدد کوانتومی یکسان داشته باشند.

Frequency, ν فرکانس (بخش ۶-۱). تعداد موجهای تابش الکترومغناطیسی که طی یک ثانیه از یک نقطه می گذرد.
Ground state حالت پایه (بخش ۶-۲). حالت پایین ترین انرژی ممکن برای یک اتم که در آن تمام الکترونها اتم کمترین فاصله ممکن با هسته را دارند.

Hund's rule قاعده هوند (بخش ۶-۶). در حالت پایه یک اتم، الکترونها به گونه ای در میان اوربیتالهای یک لایه فرعی توزیع شده اند که بیشترین تعداد اوربیتالهای جفت نشده با اسپینهای موازی به دست آید.

Inner-transition element عنصر واسطه داخلی (بخش های ۶-۷ و ۶-۹). عناصر لانتانیدی و آکتینیدی موجود در قسمت پایین جدول تناوبی در اتمهای این عناصر الکترون متمایزکننده (آخرین الکترون اضافه شده به اتم) بر مبنای روش آفبا یک الکترون f است که به لایه سوم از آخرین لایه اضافه می شود.

Magnetic orbital quantum number, m_l عدد کوانتومی مغناطیسی اوربیتال (بخش ۶-۵). یک عدد کوانتومی که بیانگر جهت گیری اوربیتال مربوط به الکترونی است که عدد به آن مربوط می شود. برای مقدار مشخصی از m_l می تواند مقادیر صحیح از $+l$ تا $-l$ (از جمله صفر) را دارا باشد. تعداد مقادیر m_l برای هر مقدار از l برابر با تعداد اوربیتالهای آن لایه فرعی است.

Magnetic spin quantum number, m_s عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین (بخش ۶-۵). یک عدد کوانتومی که بیانگر اسپین نسبی مربوط به الکترونی است که عدد به آن مربوط می شود. هر اوربیتال می تواند دو الکترون دارای اسپین مخالف ($+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$) در خود جای دهد.

Orbit مدار (بخش ۶-۲). در نظریه بوهر حالت مجزا از الکترونی یا مقدار مشخصی به نام n بیان می شود.
Orbital اوربیتال (بخش ۶-۴). حالت انرژی یک الکترون که با سه عدد

کوانتومی m_l, l, n مشخص می شود. یک اوربیتال می تواند دو الکترون با اسپین مخالف در خود جای دهد.

Paramagnetic substance جسم پارامغناطیس (بخش ۶-۶). جسمی که به درون میدان مغناطیسی کشیده شود. چنین اجسامی دارای الکترونهاي جفت نشده هستند.

Photon فوتون (بخش ۶-۱). یک کوانتوم از انرژی تابشی.
Principal quantum number (n) عدد کوانتومی اصلی (n) عدد کوانتومی مشخص کننده لایه انرژی الکترونی که عدد به آن مربوط است. مقادیر n اعداد صحیح مثبت، ۱، ۲، ۳، ... هستند.

Quantum number آرایش الکترونی (بخش ۶-۶). مقدار مشخص و کوچک از انرژی تابشی. بر مبنای نظریه پلانک، انرژی تابشی به صورت این ذره های کوانتومی جذب یا نشر می شود. انرژی یک کوانتوم، $h\nu$ ، با فرکانس تابش، ν ، تناسب مستقیم دارد و ثابت تناسب، h ، همان ثابت پلانک است (6.626×10^{-34}).

Representative element عنصر نمونه (بخش ۶-۹). عنصری که به یکی از گروههای A در جدول تناوبی مورد استفاده ما در این کتاب درشته نشان باشد. در این عناصر آخرین الکترون اضافه شده به اتم بر اساس روش آفبا یک الکترون می باشد و اتم است که بر مبنای این لایه قرار می گیرد.
Spectrum طیف (بخش ۶-۲) الکترونی از نور که با پراکنده ساختن پرتوی از نور به طول موجهای مختلف آن به دست آید. نور سفید به دلیل داشتن تمام طول موجها، یک طیف پیوسته به دست می دهد. اما، نور منتشر شده به وسیله یک جسم که در حالت برانگیخته باشد طیف خطی به دست خواهد داد که فقط شامل طول موجهای معینی است.

Speed of light, c سرعت نور (بخش ۶-۱). سرعت سیر تمام امواج تابشی الکترومغناطیسی در خلأ، 2.9979×10^8 m/s.

Subshell لایه فرعی (بخش ۶-۵). بخشی از یک لایه الکترونی که با مقدار معینی از l مشخص می شود. یک لایه الکترونی ممکن است دارای یک یا چند لایه فرعی باشد و یک لایه فرعی می تواند یک یا چند اوربیتال داشته باشد. نمادهای s, p, d, f, g, \dots به ترتیب برای نمایش لایه های فرعی s برابر با ۰، ۱، ۱، ۳، ۲، ... به کار می روند.

Subsidiary quantum number, l عدد کوانتومی فرعی (بخش ۶-۵). یک عدد کوانتومی که بیانگر نوع لایه های فرعی و شکل اوربیتال مربوط به الکترونی است که عدد به آن تعلق دارد. در یک لایه معین (مشخص شده با n)، l می تواند مقادیر صحیحی از سری، ۰، ۱، ۲، ... تا $(n-1)$ را دارا باشد.

Transition element عنصر واسطه (بخش های ۶-۷ و ۶-۹). عنصری که در یکی از گروههای B جدول تناوبی مورد استفاده ما قرار داشته باشد. در این عناصر الکترون متمایزکننده بر اساس اصل آفبا، یک الکترون d است و به لایه n قبل آخر اضافه می شود.

Uncertainty principle اصل عدم قطعیت (بخش ۶-۴). تعیین مکان دقیق و اندازه حرکت دقیق (جرم ضرب در سرعت، mv) یک الکترون غیرممکن است.

Valence electrons الکترونهای ظرفیتی (بخش ۶-۶) الکترونهایی که در لایه خارجی در حالت پایه یک اتم از عناصر نمونه قرار دارند.
Wave function, ψ تابع موجی (بخش ۶-۴) جواب معادله موجی شرودینگر برای تابع موجی، یعنی ψ^2 ، در هر نقطه متناسب با احتمال بار الکترونی یا احتمال پیدا کردن الکترون در آن نقطه است.

Wavelength, λ طول موج (بخش ۶-۱). فاصله بین دو نقطه مشابه بر روی دو موج پی در پی از تابش الکترومغناطیسی.

مسائل *

تابش الکترومغناطیسی

۱-۶ انرژی کداسیک تابش زیر بیشتر است؟ (الف) پرتو ماورای بنفش یا میکرووی؛ (ب) نور زرد یا نور آبی؛ (ج) موج رادیویی یا میکرووی؟
 ۲-۶ مقایسه زیراباهم‌مقیاسه کنید: (الف) طول موج فرکانس؛ (ب) طول موج، دامنه (ج) کوآتوم نور، فوتون نور؛ (د) سرعت نور، فرکانس نور.
 ۳-۶ فرکانس و انرژی هر کوآتوم (پرتوهای زیر چقدر است؟ (الف) پرتو گاما یا طول موج ۰.۰۶۰ nm؛ (ب) یک پرتو میکرووی یا طول موج ۰.۴۰ m.

۴-۶ فرکانس و انرژی هر کوآتوم (بر حسب ژول) از پرتوهای زیر چقدر است؟ (الف) نور زرد یا طول موج ۵۸۵ nm؛ (ب) پرتوهای ماورای بنفش یا طول موج ۳۲۵ nm.

۵-۶ طول موج و انرژی هر کوآتوم از پرتوهای زیر چقدر است؟ (بر حسب ژول) (الف) پرتو ماورای بنفش یا فرکانس 1.0×10^{17} Hz؛ (ب) نور سبز یا فرکانس 5.7×10^{14} Hz. طول موج‌ها را در دستگاه SI بیان کنید که کوچک‌ترین رقم آن بزرگی از ۱ باشد.

۶-۶ طول موج و انرژی هر کوآتوم از پرتوهای زیر (بر حسب ژول) چقدر است؟ (الف) پرتو X یا فرکانس 1.9×10^{19} Hz؛ (ب) موج رادیویی یا فرکانس 1.0×10^6 Hz. طول موج‌ها را در دستگاه SI بیان کنید که کوچک‌ترین رقم آن بزرگی از ۱ باشد.

۷-۶ اثر فوتوالکتریک شامل نشر الکترون‌ها از سطح یک فلز در اثر تابش دهی آن فلز یا نور است. برای خارج کردن یک الکترون از باریونتی با انرژی مینیمم 1.0×10^{-19} J لازم است. (الف) فرکانس و طول موج (بر حسب نانومتر) مربوط به این مقدار چقدر است؟ (ب) آیا نور آبی یا طول موج ۴۵۰ nm این کار را انجام می‌دهد؟

۸-۶ اثر فوتوالکتریک شامل نشر الکترون‌ها از سطح یک فلز در اثر تابش دهی آن فلز یا نور است. برای خارج کردن یک الکترون از مینیمم فوتونی با انرژی مینیمم 1.0×10^{-19} J لازم است. (الف) فرکانس و طول موج (بر حسب نانومتر) مربوط به این مقدار چقدر است؟ (ب) آیا نور بنفش یا طول موج ۴۰۰ nm این کار را انجام می‌دهد؟

۹-۶ اثر فوتوالکتریک شامل نشر الکترون‌ها از سطح یک فلز در اثر تابش دهی آن فلز یا نور است. در اثر تابش دهی طلاً با فوتون‌هایی به طول موج ۵۵۸ nm، یک الکترون از سطح آن خارج می‌شود. (الف) کمترین مقدار انرژی لازم (بر حسب ژول) برای خارج کردن الکترون از طلاً چقدر است؟ (ب) اگر انرژی فوتون به کار رفته بیشتر از حد مورد نیاز باشد، انرژی اضافی به صورت انرژی جنبشی (انرژی حرکتی) به الکترون منتقل می‌شود. اگر فوتونی با طول موج ۲۰۰ nm به کار رود، انرژی جنبشی (بر حسب ژول) الکترون خارج شده چقدر است؟

۱۰-۶ اثر فوتوالکتریک شامل نشر الکترون‌ها از سطح یک فلز در اثر تابش دهی آن فلز یا نور است. در اثر تابش دهی جیوه با فوتون‌هایی به طول موج ۲۷۳ nm، یک الکترون از سطح آن خارج می‌شود. (الف) کمترین مقدار انرژی لازم (بر حسب ژول) برای خارج کردن الکترون از جیوه چقدر است؟ (ب) اگر انرژی فوتون به کار رفته بیشتر از مقدار مورد نیاز باشد، انرژی اضافی به صورت انرژی جنبشی (انرژی حرکتی) به الکترون منتقل می‌شود. اگر فوتونی با طول موج ۱۶۰ nm به کار رود، انرژی جنبشی (بر حسب ژول) الکترون خارج شده چقدر است؟

۱۱-۶ سفینهٔ ویجر ۱ تصاویری از سیارهٔ کیوان با فاصلهٔ 1.6×10^8 مایلی گرفته است. چند ثانیه طول می‌کشد تا این پیام به زمین برسد؟ یک مایل برابر با ۱.۶۰۹ km است.

۱۲-۶ ستارهٔ آرکتوروس ۳۶ سال نوری از زمین فاصله دارد. یک سال نوری مسافتی است که نور در یک سال طی می‌کند. آرکتوروس چند کیلومتر از زمین فاصله دارد؟

۱۳-۶ در یک سیگنال نور قرمز با انرژی 1.6×10^{-16} J و 1.0×10^6 طول موج ۷۵۰ nm چند فوتون وجود دارد؟

۱۴-۶ در یک سیگنال نور بنفش با انرژی 1.6×10^{-16} J و 1.0×10^6 طول موج ۴۰۰ nm چند فوتون وجود دارد؟

طبقات‌های اتمی

۱۵-۶ براساس نظریهٔ بوهر منشأ نور منتشر شده از یک ماده در طبقه‌بندی چیست؟

۱۶-۶ هم‌پایه زیر را با هم مقایسه کنید: (الف) طبقهٔ غشی، طبقهٔ پیوسته؛ (ب) حالت پایه، حالت برانگیخته؛ (ج) سری‌های بالمر خطوط طیفی، سری‌های لیمان خطوط طیفی؛ (د) انرژی الکترون در لایهٔ K، انرژی الکترون در لایهٔ O.

۱۷-۶ طول موج (بر حسب نانومتر) خط طیفی مربوط به انتقال الکترون از لایهٔ ۶ به لایهٔ ۱ n در اتم هیدروژن چقدر است.

۱۸-۶ طول موج (بر حسب نانومتر) خط طیفی مربوط به انتقال الکترون از لایهٔ ۵ به لایهٔ ۳ n در اتم هیدروژن چقدر است؟

۱۹-۶ خطوط طیفی هیدروژن در ناحیهٔ مرئی به انتقال الکترون‌ها از سطوح بالاتر به لایهٔ ۲ n مربوط می‌شود. نوع انتقال الکترونی مربوط به خط طیفی ۴۳۴ nm چیست؟

۲۰-۶ خطوط طیفی هیدروژن در ناحیهٔ مرئی به انتقال الکترون‌ها از سطوح بالاتر به لایهٔ ۲ n مربوط می‌شود. نوع انتقال الکترونی مربوط به خط طیفی ۳۷۹۰ nm چیست؟

۲۱-۶ سری‌های یخوند خطوط طیفی هیدروژن در طول موج‌های 4.10×10^{-7} m تا 7.69×10^{-8} m مشاهده می‌شود. انتقال الکترونی مربوط به این سری‌ها کدام است؟

۲۲-۶ سری‌های براکت خطوط طیفی هیدروژن در طول موج‌های 4.10×10^{-7} m تا 6.51×10^{-8} m مشاهده می‌شود. انتقال الکترونی مربوط به این سری‌ها کدام است؟

۲۳-۶ مندیلیف و موزلی هر یک در زمان خود معتقد بودند که چند عنصر وجود دارد که هنوز کشف نشده است. هر یک از این دو پیش‌بینی خود را بر چه اساسی اعلام کردند؟

۲۴-۶ موزلی چه تغییری در قانون تناوبی مندیلیف به وجود آورد؟

۲۵-۶ موزلی نشان داد که فرکانس، ν ، یک خط مشخص از طیف پرتو X یک عنصر از طریق فرمول $\nu = a(Z - b)^2$ که در آن ν تقریباً $1.0 \times 10^8 \times 10^8$ و b تقریباً برابر با ۱ است، به عدد اتمی، Z ، عنصر مربوط می‌شود. عدد اتمی عنصری که خط مربوط به طیف پرتو X آن در آلفا طول موج ۰.۸۳ nm ظاهر می‌شود چقدر است؟ این عنصر چیست؟

۲۶-۶ موزلی نشان داد که فرکانس، ν ، یک خط مشخص از طیف پرتو X یک عنصر از طریق فرمول $\nu = a(Z - b)^2$ که در آن ν تقریباً $1.0 \times 10^8 \times 10^8$ و b تقریباً برابر با ۱ است، به عدد اتمی، Z ، عنصر مربوط می‌شود. عدد اتمی عنصری که خط مربوط به طیف پرتو X آن در آلفا طول موج ۰.۸۵ nm ظاهر

مسائل مشکل‌تر با ستاره مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

رنگ این نور چیست؟

۶- ۵۹ ترکیب مورد استفاده در کرم‌های ضد آفتاب، پارا-آمینو بنزوئیک اسید (به نام PABA) پروتئو ماورای بنفش را جذب کرده و ماکزیمم جذب آن در ۲۶۵ نانومتر صورت می‌گیرد. فرکانس مربوط به این جذب و انرژی هر کوانتوم (بر حسب ژول) چقدر است؟

۶- ۶۰ سرعت گلوله‌های 220 m/s تعیین شده است. (الف) اگر یک مرد 200 پوندی بتواند با سرعت این گلوله حرکت کند طول موج (بر حسب متر) مربوط به او چقدر می‌شود؟ (ب) اگر او می‌توانست سریع‌تر از این گلوله حرکت کند آیا طول موج مربوط به او از مقدار محاسبه شده در قسمت اول این پرسش بلندتر یا کوتاه‌تر می‌شد؟ یک پوند برابر 453.6 g است.

۶- ۶۱ قطر هسته‌های اکسیژن تقریباً 10^{-15} m $\times 6.6$ است. جرم پروتون موجود در این هسته‌ها $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ است. اگر عدم قطعیت مکان این پروتون برابر قطر خود هسته‌ها باشد، عدم قطعیت سرعت این پروتون چقدر است؟

۶- ۶۲ موزلی دریافت که فرکانس، ν ، یک خط مشخص از طیف پروتو X یک عنصر از طریق فرمول $a(Z-b) = \sqrt{\nu}$ $= a$ به عدد اتمی، Z ، مربوط می‌شود که در آن a تقریباً برابر با $10^8 \sqrt{b}$ $\times 50$ و b تقریباً برابر 1 است. عدد اتمی

عنصری که خط مربوط به طیف پروتو X آن در طول 18 nm ظاهر می‌شود چقدر است؟ این عنصر چیست؟

۶- ۶۳ آرایش‌های الکترونی که در جدول ۶-۵ آمده است را بررسی کنید. فهرستی از عناصر شش تناوب اول را به دست آورید که آرایش آنها با آرایش پیش‌بینی‌شده بر مبنای قاعده آفیا تفاوت دارد. در کدامیک از این موارد می‌توان انحراف از قاعده آفیا را به وجود لایه فرعی نیمه‌پر نسبت داد؟ در کدام موارد به وجود لایه فرعی پر؟

۶- ۶۴ عناصر موجود در یک تناوب و یک گروه را در موارد زیر با هم مقایسه کنید: (الف) آرایش الکترونی؛ (ب) خواص شیمیایی.

۶- ۶۵ برای آرایش الکترونی حالت پایه عناصر زیرلایه‌ها را بنویسید:

(الف) ${}_{18}\text{Ar}$ ؛ (ب) ${}_{35}\text{Br}$ ؛ (ج) ${}_{48}\text{Cd}$ ؛ (د) ${}_{20}\text{Dy}$ ؛ (ه) ${}_{85}\text{At}$ ؛ (و) ${}_{87}\text{Rb}$

۶- ۶۶ مقدار انرژی لازم برای جدا کردن نسبت‌ترین الکترون از یک اتم مجزا در حالت پایه، اولین انرژی یونش عنصر در آن شرایط نامیده می‌شود.

(الف) فرکانس خط طیفی هیدروژن مربوط به انتقال الکترون از $n = \infty$ به $n = 1$ را محاسبه کنید. (ب) انرژی این انتقال را (بر حسب ژول) محاسبه کنید.

(ج) اولین انرژی یونش هیدروژن بر حسب کیلوژول بر مول چقدر است؟



خواص اتم و پیوند یونی

پیوندهای شیمیایی که از متصل شدن اتم‌ها به یکدیگر تشکیل می‌شوند، نتیجه تغییر در توزیع الکترون هستند. سه نوع پیوند شیمیایی اصلی وجود دارد:

۱ - پیوند یونی (فصل ۷) از انتقال الکترون از یک اتم به نوع دیگر تشکیل می‌شود. اتم مربوط به یکی از عناصر واکنش‌دهنده، با از دست دادن الکترون به صورت یون مثبت در می‌آید. اتم مربوط به عنصر دیگر، با گرفتن الکترون به یون منفی تبدیل می‌شود. جاذبه الکترواستاتیکی (مثبت - منفی) بین یون‌های دارای بار مخالف، آنها را در یک ساختار بلوری نگه می‌دارد.

۲ - در پیوند کووالانسی (فصل‌های ۸ و ۹) الکترون‌ها مستقل نمی‌شوند، بلکه به اشتراک گذاشته می‌شوند. یک پیوند کووالانسی ساده مرکب از یک جفت الکترون مشترک در بین دو اتم است. مولکول از اتم‌هایی تشکیل شده که با یکدیگر پیوند کووالانسی دارند.

۳ - پیوند فلزی (فصل ۲۵) در فلزات و آلیاژها وجود دارد. در این مورد اتم‌های فلز در یک ساختار سه بعدی قرار می‌گیرند. الکترون‌های لایه بیرونی این اتم‌ها، آزادانه در تمام ساختار حرکت می‌کنند و عامل بستگی اتم‌ها هستند.

موضوع این فصل پیوند یونی است. بخش اول به بررسی چند خاصیت اتمی که برای مطالعه پیوندهای شیمیایی اهمیت دارند، اختصاص یافته است.

۲-۱ اندازه‌گیری اتم‌ها

چگونگی واکنش یک اتم به عوامل گوناگونی بستگی دارد. پارامترهای و آرایش الکترونی از مهم‌ترین عوامل به شمار می‌روند. اندازه موثر اتم نیز اهمیت دارد. اما تعیین اندازه اتم کار آسانی نیست. نظریه موجی پیش‌بینی می‌کند که بعد از ناحیه‌ای با چگالی بالا، ابر الکترونی یک اتم به تدریج رقیق می‌شود و در بی‌نهایت به پایان می‌رسد. ما نمی‌توانیم یک اتم را واحد را جدا کرده و اندازه‌گیری کنیم.

اما اندازه‌گیری فاصله بین هسته‌های دو اتم متصل به هم، به چند روش امکان‌پذیر است. شعاع اتمی را از طول پیوند می‌توان به دست آورد^۱. مثلاً طول پیوند Cl-Cl در مولکول Cl_۲ برابر با ۱۹۸ pm است^۲. نصف این مقدار، ۹۹ pm، برابر با شعاع اتمی کلر فرض می‌شود. از سوی دیگر با کم کردن شعاع اتمی کلر (۹۹ pm) از طول پیوند Cl-Cl (۱۷۶ pm) می‌توان شعاع اتمی C، یعنی ۷۷ pm به دست آورد. اندازه موثر یک اتم ممکن است از پیوندی به پیوند دیگر، هنگام متصل شدن

آن اتم به اتم‌های مختلف اندکی تغییر کند. اما این تغییرات معمولاً کمتر از چند پیکومتر هستند. در نتیجه اطلاعات به دست آمده با این روش را برای مقایسه می‌توان به کار گرفت.

در شکل ۷-۱ شعاع اتمی بر حسب عدد اتمی رسم شده است. مقادیر مربوط به گازهای نجیب در دست نیست. در این نمودار دو روند قابل ذکر هستند:

۱ - شعاع اتمی عناصری که در یک گروه از جدول تناوبی قرار دارند، از بالا به پایین افزایش می‌یابد. مقادیر مربوط به عناصر گروه IA (یعنی Li، Na، K، Rb، Cs) و عناصر گروه VIIA (یعنی F، Cl، Br، I) در شکل ۷-۱ مشخص شده‌اند. افزایش شعاع اتمی در هر گروه آشکار است. وقتی از یک اتم به اتم پایین‌تر گروه می‌رویم، لایه الکترونی دیگری به اتم اضافه می‌شود که افزایش اندازه اتم را در پی دارد.

البته تعداد پروتون‌های هسته اتم نیز افزایش می‌یابد. افزایش بار هسته باعث کاهش اندازه اتم می‌شود. اما بار هسته به وسیله الکترون‌های بین هسته و الکترون‌های لایه بیرونی پوشیده شده است. تعداد الکترون‌های پوشاننده هسته از یک اتم به اتم دیگر گروه، همراه با افزایش بار هسته، تغییر می‌کند. در نتیجه بار مؤثر هسته‌ای که یک الکترون لایه بیرونی تجربه می‌کند، بار کل هسته نیست. به این ترتیب اندازه اتم، عمدتاً با مقدار عدد کوانتومی اصلی، n ، الکترون‌های بیرونی تعیین می‌شود.

۲ - شعاع اتمی عناصر نمونه از یک تناوب، از چپ به راست کم می‌شود. در شکل ۷-۱ به بخشی از نمودار توجه کنید که به عناصر تناوب دوم (از Li تا F) مربوط است. هنگامی که از یک اتم به اتم بعدی می‌رویم، یک الکترون به همان لایه‌ای که قبلاً الکترون گرفته بود (یعنی $n = 2$) افزوده می‌شود و یک پروتون نیز به هسته اضافه می‌شود. افزایش بار هسته با افزایش شعاع اتمی پوشش الکترونی همراه نیست. الکترون برای الکترون‌های موجود در لایه پایین‌تر، چندان مؤثر نیست. در نتیجه بار مؤثر هسته‌ای تجربه شده به وسیله الکترونی در لایه $n = 2$ ، در طول تناوب افزایش پیدا می‌کند زیرا این الکترون‌ها به وسیله هسته جذب می‌شوند و اندازه اتم کاهش می‌یابد.

۱. طول پیوند کووالانسی ساده به کار گرفته می‌شود. بخش ۸-۱ ببینید.
۲. اگر گذشته ابعاد اتمی بر حسب الکترومتر بیان می‌شد ($10^{-10} m$) در دستگاه بین‌المللی (SI) این ابعاد را بر حسب نانومتر ($10^{-9} m$) یا پیکومتر ($10^{-12} m$) بیان می‌کنند. به این ترتیب فاصله پیوند Cl-Cl به صورت زیر است:

$$1.98 \text{ \AA} = 1.98 \text{ nm} = 198 \text{ pm} = 1.98 \times 10^{-10} \text{ m}$$



۱ - اگر سیستمی انرژی جذب کند، علامت مقدار ΔH آن مثبت خواهد بود. چنین فرایندی را گرماگیر نامند.

۲ - اگر سیستمی انرژی آزاد کند، علامت مقدار ΔH آن منفی خواهد بود. چنین فرایندی را گرمازا نامند.

تعیین مقدار انرژی یونش، مستلزم به کارگیری انرژی برای خنثی کردن انرژی جاذبه هسته و جدا کردن الکترون است. چون فرایند یونش متضمن جذب انرژی است، پس علامت انرژی یونش همواره مثبت است. مثلاً انرژی یونش اول سدیم را می توان به صورت زیر نمایش داد:



انرژی یونش برای هر یک از الکترون ها بر حسب الکترون ولت (eV/atom) یا بر حسب کیلوژول بر مول (kJ/mol) برای یک مول الکترون بیان می شود.^۱ انرژی یونش بیان شده بر حسب kJ/mol به انرژی لازم برای کندن ۱ مول الکترون (6.02×10^{23} اتم) است. در شکل ۳-۷، نمودار انرژی یونش بر حسب عدد اتمی نمایش داده شده است. در نتیجه تعمیم های زیر را می توان بیان کرد:

۱ - به طور کلی انرژی یونش در یک تناوب از چپ به راست افزایش می یابد. به بخش هایی از منحنی که به عناصر تناوب دوم (از Li تا Ne)، عناصر تناوب سوم (از Na تا Ar)، و غیره مربوط اند، توجه کنید. با کوچک تر شدن اتم ها و افزایش بار مؤثر هسته، انرژی یونش افزایش می یابد و جدا کردن الکترون پیش از حد دشوار می شود.

۲ - به طور کلی انرژی یونش در یک گروه از عناصر نمونه از بالا به پایین کاهش می یابد. عناصر گروه IA (Li, Na, K, Rb, Cs) و عناصر گروه صفر (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) در شکل ۳-۷ مشخص شده اند. وقتی در یک گروه از بالا به پایین از اتمی به اتم دیگر می رویم بار هسته ای افزایش می یابد، اما این اثر با افزایش تعداد الکترون های پوششی در لایه های دورنی عمدتاً خنثی می شود. در نتیجه اتم بزرگ تر می شود و الکترون از لایه های بالاتر و بالاتری جدا می گردد. جدا شدن الکترون آسان تر می شود و انرژی یونش کاهش می یابد.

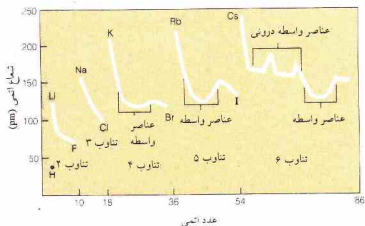
افزایش انرژی یونش عناصر واسطه در یک تناوب، به اندازه عناصر نمونه نیست. انرژی یونش عناصر واسطه داخلی تقریباً ثابت است. در این سری ها آخرین الکترون اضافه شده به اتم به لایه های دورنی می رود. افزایش تعداد الکترون های پوششی بیانگر اثر مشاهده شده است.

اتم فلزات، میل به از دست دادن الکترون در واکنش های شیمیایی و تشکیل یون مثبت دارند. اتم نافلزات چنین رفتار نمی کنند. در نتیجه فلزات عناصری با انرژی یونش نسبتاً پایین هستند و نافلزات نیز عناصری با انرژی یونش بالا به شمار می روند. انرژی یونش اغلب

1. First ionization energy

۲. یک الکترون ولت برابر با انرژی جنبشی کسب شده به وسیله یک الکترون در اثر عبور از اختلاف پتانسیل یک ولت در خلا است:

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} = 96.485 \text{ kJ/mol}$$



عناصر واسطه و عناصر واسطه داخلی، تفاوت هایی با این الگوی کلی نشان می دهند. در عناصر واسطه الکترون های متمایزکننده اوربیتال های داخلی d را پر می کنند. اثر بار هسته بر الکترون های بیرونی که تعیین کننده اندازه اتم هستند، به علت پوشش الکترون های داخلی کم می شود. به این ترتیب در یک سری واسطه، انبساط تدریجی الکترون ها در اوربیتال های داخلی d ، ابتدا سبب کند شدن کاهش شعاع اتمی می شود، اما در اواخر سری، هنگامی که لایه های فرعی d تقریباً پر شده اند، باعث افزایش شعاع اتمی می گردد.

روند کلی تغییر شعاع اتمی در شکل ۳-۷ خلاصه شده است. اتم های فلزات بزرگ تر از اتم های نافلزات اند. شعاع اتمی اغلب فلزات بزرگ تر از pm ۱۲۰ است. شعاع اتمی اغلب نافلزات کوچک تر از pm ۱۲۰ می باشد.

۳-۷ انرژی یونش

انرژی لازم برای جدا کردن مستقیم الکترون متصل به یک اتم منفرد در حالت پایه آن را انرژی یونش اول^۱ نامند.

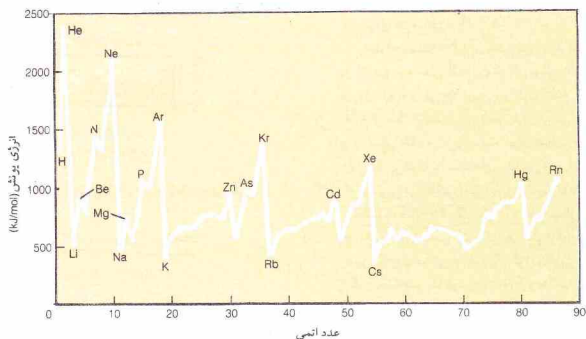


نماد $\text{A}(g)$ ، بیانگر اتم گازی هر عنصر است.

در اینجا باید قراردادهای مربوط به علامت گذاری مقادیر انرژی (بخش ۵-۴) را مورد توجه قرار دهیم:



شکل ۳-۷ روند عمومی تغییر شعاع اتمی در ارتباط با طبقه بندی اتمی



شکل ۷-۳ اولین انرژی یونش عناصر بر حسب عدد اتمی

جدول ۷-۱ انرژی یونش فلزات تناوب سوم

فلز	گروه	اول	دوم	سوم	انرژی یونش (kJ/mol)
Na	IA	+۴۹۶	+۴۰۵۳	+۶۰۹۱۳	+۵۰۵۴۱
Mg	IIA	+۷۳۸	+۱۴۰۵	+۷۰۷۳۱	+۱۰۰۰۴۵
Al	IIIA	+۵۷۷	+۱۸۱۶	+۲۰۷۴۴	+۱۱۰۷۵

انرژی‌های یونش بالاتر از سومین انرژی برای تمام عناصر بسیار بالاست، یون‌های دارای بار بزرگ‌تر از $+۳$ ، به ندرت در شرایط معمولی به وجود می‌آیند.

انرژی یونش سه عنصر اول در تناوب سوم جدول تناوبی، بر حسب کیلوژول در جدول ۷-۱ نمایش داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، انرژی یونش هر عنصر از اولین به چهارمین یونش، افزایش می‌یابد. اما در هر مورد پس از حذف تمام الکترون‌های ظرفیتی، جهشی در انرژی لازم صورت می‌گیرد. این نقاط در جدول نشان داده شده‌اند؛ تعداد الکترون‌های ظرفیتی برابر با شماره گروه است. پس از جدا شدن الکترون‌های ظرفیتی، برای جدا کردن الکترون بعدی باید به سراغ آرایش بسیار پایدار گاز نجیب، یعنی $2s^2 2p^6$ برویم که در زیر لایه ظرفیتی قرار دارد.

روندهای مربوط به اولین انرژی یونش در شکل ۷-۴ آمده است. توجه کنید که واکنش پدیده‌ترین فلزها در گوشه پایین سمت چپ جدول تناوبی قرار دارند. واکنش‌پذیری بر مبنای جدا کردن الکترون، با حرکت از این گوشه جدول به سمت بالا یا به سمت راست، کاهش می‌یابد.

۷-۲ الکترون‌خواهی

تغییر انرژی مربوط به فرایند افزایش یک الکترون به یک اتم گازی در

فلزات کمتر از 1000 kJ/mol و انرژی یونش نافلزات بالاتر از 1000 kJ/mol است.

برخی از ویژگی‌های منحنی شکل ۷-۳ به آرایش الکترونی اتم‌ها مربوط می‌شود. به نقاط مربوط به عناصر زیر توجه کنید:

۱- گازهای نجیب (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) و همه دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^6$ در لایه خارجی‌اند (بجز هلیوم که آرایش $1s^2$ دارد).
۲- عناصر Be, Mg, Zn, Cd, Hg هر یک دارای یک لایه فرعی پرشده در بیرونی‌ترین لایه‌اند (ns^2).

۳- عناصر N, P, As و هر یک دارای یک لایه فرعی p نیمه‌پر در بیرونی‌ترین لایه‌اند ($ns^2 np^3$).

انرژی یونش هر یک از این عناصر (به ویژه گازهای نجیب) بالاتر از انرژی یونش عنصر بعد از آنها در جدول تناوبی است. در نتیجه این سه آرایش الکترونی را می‌توان نسبتاً پایدار به حساب آورد، زیرا جدا کردن الکترون از آنها دشوار است. در هر مورد، کندن الکترون از اتم مربوط به عنصر بعدی آسان‌تر است.

تا اینجا فقط به اولین انرژی یونش اشاره کرده‌ایم. دومین انرژی یونش یک عنصر به جدا شدن یک الکترون از یون $+۱$ آن عنصر مربوط است:



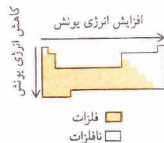
مثلاً دومین انرژی یونش سدیم را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



سومین انرژی یونش، به حذف یک الکترون از یون $+۲$ اشاره دارد.

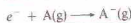
جدا کردن الکترون که دارای بار منفی است، از یک یون دارای بار مثبت، با افزایش بار یون بیش از حد مشکل می‌شود. در نتیجه ترتیب افزایش انرژی یونش به صورت: اولین > دومین > سومین و غیره است. چون

باید انرژی صرف شود.



شکل ۷-۴ روند تغییر انرژی یونش در ارتباط با طبقه‌بندی تناوبی

حالت پایه آن را اولین الکترون خواهی^۱ می‌نامند:



توجه کنید که الکترون خواهی به فرایندی اشاره دارد که در آن یک یون منفی از یک اتم خنثی (در اثر گرفتن الکترون) به وجود می‌آید. از سوی دیگر انرژی یونش مربوط به فرایندی است که در آن یک یون مثبت از یک اتم خنثی (در اثر حذف الکترون) تولید می‌شود.

در جدول ۷-۲، الکترون خواهی برخی از عناصر نمایش داده شده است. این فرایند اغلب (ولی نه همیشه) با آزاد شدن انرژی همراه است. در نتیجه بیشتر ارقام مربوط به اولین الکترون خواهی دارای علامت منفی هستند.^۱ مثلاً اولین الکترون خواهی فلزور 328 kJ/mol - است:



برخی از مقادیر فهرست شده در جدول ۷-۲، مثبت‌اند. برای مثال،



علامت مثبت الکترون خواهی نشان می‌دهد که پذیرش الکترون اضافی به وسیله اتم مورد نظر، با انجام کار (جذب انرژی) همراه است. نزدیک شدن الکترون به یک اتم خنثی یا جذب آن الکترون به وسیله هسته و دفع آن به وسیله الکترون‌های آن اتم همراه است. اگر جاذبه بیشتر از دافعه باشد تشکیل یون منفی با آزاد شدن انرژی همراه خواهد بود. در صورتی که دافعه بزرگ‌تر از جاذبه باشد، برای تشکیل یون منفی

جدول ۷-۲ الکترون خواهی^۱ (kJ/mol)

فصل: افزایش یک الکترون											
H (+73)	Li (+52)		Be (+240)		B (-27)		C (-122)	N (0)	O (-141)	F (-328)	Ne (+21)
Na (+53)	Mg (+230)		Al (-43)		Si (-134)	P (-72)	S (-200)	Cl (-349)	Ar (+35)		
K (-48)	Ca (+196)		Ga (-29)		Ge (-116)	As (-77)	Se (-195)	Br (-325)	Kr (+59)		
Rb (-47)	Sr (+162)		In (-29)		Sb (-101)	Sn (-71)	Sb (-190)	I (-265)	Xe (+241)		
Cs (-46)	Ba (+52)		Tl (-29)		Pb (-35)	Bi (-21)	Pb (-193)	At (-270)	Rn (+41)		

به: افزایش دو الکترون



مقادیر داخل پرانتز با محاسبات نظری به دست آمده است. سایر مقادیر، اندازه‌گیری‌های تجربی‌اند.

به موارد استثنا در این تعمیم نیز باید اشاره شود. برای مثال در تناوب دوم مقدار الکترون خواهی پرلیم (لایه فرعی ۲s پر شده)، نیتروژن (لایه فرعی ۲p نیمه‌پر) و تنون (تمام لایه‌های فرعی پر شده)، خارج از خط هستند. این عناصر دارای آرایش الکترونی نسبتاً پایدارند و به آسانی الکترون نمی‌پذیرند. برای عناصر مربوطه در تناوب‌های دیگر نیز می‌توان به استثناهای مشابه رسید. در هر تناوب، اتمی که بیشترین میل الکترونیگیتی (بزرگ‌ترین مقدار منفی) را داشته باشد، به گروه VIIA (F, Cl, Br, I, At) تعلق دارد. آرایش الکترونی هر یک از این عناصر، یک الکترون کم‌تر از آرایش گاز نجیب دارد. روند تغییر الکترون خواهی عناصر یک گروه تناوبی به چه صورت است؟ الگوی مشخصی که در مورد تمام گروه‌ها صادق باشد، وجود ندارد. در مورد عناصر گروه VIIA الکترون خواهی فلزور خارج از خط است (جدول ۷-۲ ببینید). فلزور - کوچک‌ترین اتم گروه - بر مبنای اندازه اتمی باید هنگام افزایش یک الکترون، بیشترین مقدار انرژی را آزاد کند. اما در مورد یک اتم کوچک، الکترون افزوده شده نه فقط به وسیله هسته جذب می‌شود، بلکه به وسیله الکترون‌های موجود در اتم نیز به شدت دفع می‌گردد. بار الکترون‌های ظرفیتی در یک لایه کوچک، متمركزتر از موقعی است که همان تعداد الکترون در لایه بزرگ‌تری قرار گرفته باشند. در مورد فلزور، به نظر می‌رسد که جاذبه نیرومند ناشی از کوچک بودن اندازه اتم، بر این دافعه قوی غالب شده است.

دومین الکترون خواهی نیز در برخی موارد تعیین شده است. این مقادیر به فرایندهایی اشاره دارند که در آنها یک الکترون به یک یون منفی اضافه می‌شود. برای مثال،



چون یک یون منفی و یک الکترون همدیگر را دفع می‌کنند، این فرایند به انرژی تیز دارد (انرژی آزاد نمی‌کند). تمام مقادیر دومین الکترون خواهی، دارای علامت مثبت‌اند.

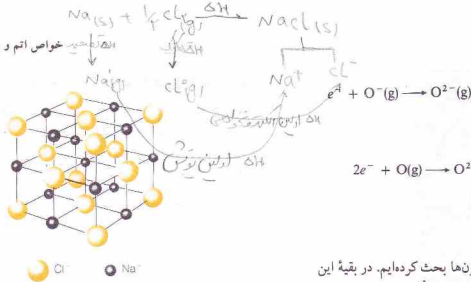
در محاسبات مربوط به تولید یک یون دارای چند بار منفی باید تمام الکترون خواهی‌های مربوطه را در نظر گرفت. اثر کلی مربوط به این یونها، همیشه گرماگیر است. مثلاً در تشکیل یون O^{2-} از اتم O، انرژی آزاد شده در اولین الکترون خواهی،



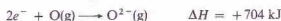
کمتر از انرژی مورد نیاز دو دومین الکترون خواهی است،

1. First electron affinity

۱. در برخی صنایع الکترون خواهی به صورت انرژی آزاد شده به وسیله این فرایند تعریف شده است. در این منابع به مقادیر الکترون خواهی مربوط به فرایندهایی که در آنها انرژی آزاد می‌شود، علامت مثبت داده شده است. این روای علامت‌گذاری عکس روش این کتاب است. علامت منفی برای نمایش آزاد شدن انرژی و علامت مثبت برای نشان دادن جذب انرژی به کار رفته است.



در نتیجه فرایند کلی، گرماگیر است:



۴-۷ پیوند یونی

در بخش‌های ۲-۶ و ۱-۳ راجع به یونها بحث کرده‌ایم. در بقیه این فصل به گسترش آن بحث می‌پردازیم. در اینجا یادآوری مطالب زیر که قبلاً بیان شده‌اند ضروری است:

۱- یون، ذره‌ای متشکل از یک اتم یا گروهی از اتم‌هاست که بار الکتریکی دارد.

الف- کاتیون، دارای بار مثبت است (زیرا یک یا چند الکترون از دست داده است).

ب- آنیون، بار منفی دارد (زیرا یک یا چند الکترون گرفته است).

۲- یون یک اتمی از یک اتم تشکیل شده است.

الف- اتم فلز کاتیون تولید می‌کند.

ب- اتم نافلز آنیون تولید می‌کند.

۳- یون چند اتمی، یک ذره بزرگتر شامل بیش از یک اتم است. یون‌های چند اتمی ممکن است کاتیون (برای مثال NH_4^+ و H_3O^+) یا آنیون (مثلاً OH^- ، SO_4^{2-} و PO_4^{3-}) باشند.

۴- ترکیبات یونی مرکب از تعداد زیادی کاتیون و آنیون با آرایش هندسی منظم به صورت بلور است. عامل نگهدارنده این ساختار بلوری جاذبه بین یون‌های مثبت و منفی است. فرمول یک ترکیب یونی بیانگر نسبت ساده یون‌های مثبت و منفی لازم برای تشکیل یک بلور خنثی است (مثال ۱-۳ را ببینید).

ترکیبات حاصل از عناصر نمونه اغلب با استفاده از نماد عناصر مربوطه به اضافه نقطه‌هایی برای نمایش الکترون‌های ظرفیتی مشخص می‌شوند (شکل ۵-۷ را ببینید). الکترون‌های لایه خارجی تنها الکترون‌های درگیر در واکنش‌های شیمیایی عناصر نمونه‌اند و برای هر عنصر نمونه تعداد این الکترون‌ها ظرفیتی برابر با شماره گروه است. واکنش بین اتم سدیم و یک اتم کلر در نظر بگیرید. سدیم در گروه

گروه	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VI A	VII A	0
اتم	Na ••	Mg •••	Al ••••	C •••••	N ••••••	O •••••••	F ••••••••	Ne ••••••••••
یون	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺					

شکل ۵-۷ نماد عناصر و یون‌های عناصر تناوب سوم که نمایش دهنده الکترون‌های ظرفیتی است.

شکل ۶-۷ ساختار بلوری سدیم کلرید

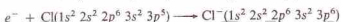
IA قرار دارد و اتم‌های آن دارای یک الکترون ظرفیتی هستند. کلر در گروه VIIA قرار دارد و اتم‌های آن دارای هفت الکترون ظرفیتی‌اند. اتم سدیم یک الکترون از دست می‌دهد اتم کلر یک الکترون می‌گیرد:



یون سدیم حاصل دارای بار +۱ است زیرا هستهٔ سدیم ۱۱ پروتون (بار +۱۱)، در حالی که یون سدیم فقط ۱۰ الکترون دارد (یک الکترون از دست داده است). یون کلر حاصل نیز دارای بار -۱ است، زیرا هستهٔ کلر شامل ۱۷ پروتون (بار +۱۷)، اما یون کلر دارای ۱۸ الکترون (یک الکترون گرفته است) می‌باشد.

در این واکنش، تعداد الکترون‌های حذف‌شده از اتم سدیم باید برابر با تعداد الکترون‌های گرفته‌شده به وسیله اتم کلر باشد. در نتیجه تعداد یون‌های سدیم تشکیل شده برابر با تعداد یون‌های کلر است و فرمول NaCl ساده‌ترین نسبت بین یون‌های موجود در این ترکیب (۱ به ۱) را به دست می‌دهد. این یون‌ها همدگر را جذب کرده و بلور تشکیل می‌دهند (شکل ۶-۷). در بلور سدیم کلرید، هیچ کدام از یون‌ها منحصر به یون دیگری تعلق ندارند، بلکه هر یون سدیم به وسیلهٔ شش یون کلر و هر یون کلر به وسیلهٔ شش یون سدیم احاطه شده است. آرایش یون‌ها در بلور آنچنان است که جاذبه بین یون‌های دارای بار مخالف بر دافعهٔ بین یون‌های دارای بار مشابه غلبه می‌کند. جاذبهٔ نهایی، عامل ثبات شبکهٔ بلوری است و پیوند یونی نام دارد.

آرایش الکترونی کامل اتم‌ها یون‌ها در این واکنش به صورت زیر است،



آرایش الکترونی یون سدیم با نئون یکسان است و یون کلرید نیز همان آرایش الکترونی آرگون را دارد. این یون‌ها به ترتیب با نئون و آرگون هم الکترون (ذرات آرایش الکترونی یکسان) هستند.

اغلب عناصر نمونه طی واکنش‌های شیمیایی الکترون از دست



بلورهای یونی سدیم کلرید (NaCl) که ۱۷ برابر بزرگ شده است.

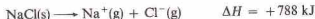
یک اتم Al (فلزی از گروه IIIA) با از دست دادن سه الکترون آرایش گاز نجیب پیدا می‌کند. اکسید مربوط به آلومینیم شامل یونهای Al^{3+} و OT^{-} است. برای موازنه کردن بار باید دو یون Al^{3+} (بار کل، +۶) و سه یون OT^{-} (بار کل، -۶) را در فرمول ترکیب (Al_2O_3) منظور کرد.

۷-۵ انرژی شبکه

تغییر آنتالپی مربوط به تراکم یونهای گازی مثبت و منفی به صورت بلور را انرژی شبکه^۱ نامند. مثلاً انرژی شبکه بلوری سدیم کلرید، -788 kJ/mol است:



به علت انرژی زا بودن این فرایندها انرژی شبکه همواره علامت منفی دارد. انرژی شبکه (با تغییر علامت) را می‌توان به عنوان انرژی لازم برای جدا ساختن یونهای آن بلور نیز در نظر گرفت:



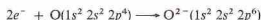
اهمیت انرژی شبکه را می‌توان با استفاده از روش تحلیلی که توسط ماکس بورن^۲ و فریتس هابر^۳، به طور مستقل از یکدیگر، در سال ۱۹۱۶ بیان شده بود، درک کرد. چرخه بورن - هابر^۴ برای تهیه سدیم کلرید را به عنوان مثال می‌آوریم (شکل ۷-۵).

تحلیل بورن - هابر بر قانون هیش (بخش ۵-۵) استوار است که می‌گوید: تغییر آنتالپی هر واکنش شیمیایی صرف نظر از اینکه واکنش در یک مرحله صورت می‌گیرد یا در چند مرحله، مقدار ثابتی است. تغییر آنتالپی مربوط به تهیه یک مول $NaCl(s)$ در یک مرحله از $Na(s)$ و $Cl_2(g)$ را آنتالپی تشکیل این ترکیب نامند (بخش ۵-۶):



می‌دهند یا الکترون می‌گیرند تا یونهای هم الکترون با یک گاز نجیب به وجود آورند. اغلب این یونهای هم الکترون با گازهای نجیب در لایه خارجی خود ۸ الکترون دارند (آرایش $ns^2 np^6$). اما معدودی از آنها آرایش ns^2 هلیوم دارند (مانند Li^+ ، Be^{2+} ، H^+) که به آرایش^۵ مشهور است. یونهای نشان داده شده در شکل ۷-۵، یونهای sp^3 هستند. کاتیونها $(Na^+$ ، Mg^{2+} ، $Al^{3+})$ با ثنون (گاز نجیب تناوب قبلی) هم الکترون اند و آنیونها $(Cl^-$ ، S^{2-} ، $P^{3-})$ با آزرگون (گاز نجیب همان تناوب) هم الکترون می‌باشند. توجه داشته باشید که تمام یونها دارای آرایش الکترونی گاز نجیب اند.

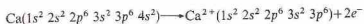
یک اتم اکسیژن (فلزی از گروه VIA) دارای ۶ الکترون ظرفیتی است و با گرفتن دو الکترون، آرایش الکترون ثنون (sp^3) پیدا می‌کند.



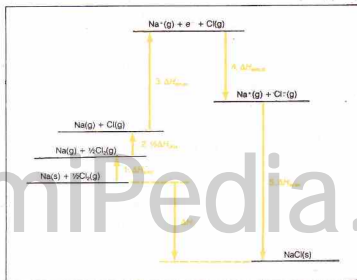
در واکنش بین سدیم و اکسیژن، به‌ازای هر اتم اکسیژن، دو اتم سدیم لازم است؛ زیرا تعداد الکترونهای از دست رفته باید با تعداد الکترونهای گرفته شده برابر باشد:



ساده ترین نسبت بین یونها در محصول واکنش، یعنی سدیم اکسید، با فرمول ترکیب، یعنی Na_2O مشخص می‌شود. فرمول یک ترکیب یونی را می‌توان از فرمول یونهای آن به دست آورد. بار مثبت کل کاتیونها باید برابر با بار منفی کل آنیونها باشد. یون sp^3 حاصل از کلسیم (فلزی از گروه IIA) دارای بار +۳ است:



فرمول ترکیب حاصل از یونهای Ca^{2+} و Cl^- ، یعنی کلسیم کلرید، به‌صورت $CaCl_2$ است که در آن برای هر یون کلسیم، دو یون کلرید لازم است. کلسیم اکسید که مرکب از یونهای Ca^{2+} و O^{2-} است دارای فرمول CaO می‌باشد. این فرمولها بیانگر ساده‌ترین نسبت بین یونها هستند.



شکل ۷-۵ - چرخه بورن - هابر برای $NaCl(s)$

1. Lattice energy
3. Fritz Haber

2. Max Born
4. Born - Haber cycle

بیشتر انرژی آزاد شده به وسیله واکنش کلی به این مرحله مربوط است کل فرایند به وسیله این مرحله از نظر انرژی متناسب می‌شود.

با جمع معادله‌های گرماشیمیایی نشان داده‌شده در مراحل ۱ تا ۵ [معادله‌های (۲-۷) تا (۶-۷)]، معادله آنتالپی تشکیل NaCl(s) به دست می‌آید:



چرخه بالا را به صورت زیر می‌توان واریسی کرد:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{ion en}} + \Delta H_{\text{elec af}} + \Delta H_{\text{lat en}} \\ &= +108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - 788 \text{ kJ} \\ &= -411 \text{ kJ} \end{aligned}$$

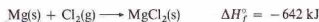
از چرخه‌های بورن - هابر برای تحلیل فرایندها و مطالعه اثر تغییرات بر یکی از مراحل استفاده می‌شود. این چرخه‌ها را برای محاسبه تغییر آنتالپی یکی از مراحل یا کل فرایند نیز می‌توان به کار برد.

مثال ۱-۷

انرژی شبکه $\text{MgCl}_2(\text{s})$ را محاسبه کنید. آنتالپی تصعید، اولین انرژی یونش و دومین انرژی یونش برای منیزیم، به ترتیب $+150 \text{ kJ/mol}$ ، $+738 \text{ kJ/mol}$ و $+1450 \text{ kJ/mol}$ است. انرژی تشکیل و اولین الکترون‌خواهی Cl(g) نیز، به ترتیب $+243 \text{ kJ/mol}$ و -349 kJ/mol است. آنتالپی تشکیل $\text{MgCl}_2(\text{s})$ نیز -642 kJ/mol است.

حل

معادلات گرماشیمیایی برای مراحل چرخه را باید جمع کرد تا معادله گرماشیمیایی آنتالپی تشکیل یک مول $\text{MgCl}_2(\text{s})$ به دست آید:



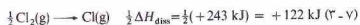
توجه داشته باشید که در این مورد یون مثبت دارای بار $+2$ است و در نتیجه اولین و دومین انرژی یونش فلز را باید به کار گرفت. همچنین چون یک مول از MgCl_2 از دو مول از اتم‌های Cl تشکیل شده است، باید انرژی تشکیل یک مول از مولکول‌های Cl_2 و دو برابر الکترون‌خواهی یک مول از اتم‌های Cl را در نظر گرفت. مراحل فرایند به قرار زیر است:

می‌توان تصور کرد که یک مول NaCl(s) ، طی مراحل، از Na(s) و $\text{Cl}_2(\text{g})$ وجود آمده باشد. مجموع مقادیر ΔH برای این مراحل باید براساس قانون هس، برابر با آنتالپی تشکیل NaCl(s) باشد که مقدار ΔH سنتز یک موله‌ای است. فهرست این واکنش‌ها به قرار زیر است:

۱- فلز سدیم بلوری به صورت اتم‌های سدیم گازی در می‌آید: برای هر مول Na مقدار 108 kJ جذب خواهد شد (آنتالپی تصعید):



۲- نصف مول از مولکول‌های گاز کلر به یک مول اتم‌های کلر گازی تبدیل می‌شود؛ در این فرایند 122 kJ انرژی جذب می‌شود. آنتالپی تفکیک $\text{Cl}_2(\text{g})$ انرژی پیوند $\text{Cl}-\text{Cl}$ نیز نامیده می‌شود (بخش ۷-۵)، برابر با $+243 \text{ kJ}$ بر مول Cl_2 است. چون تفکیک یک مول Cl_2 ، دو مول از اتم‌های Cl به دست می‌دهد که فقط یک مول از اتم‌های Cl برای تولید یک مول NaCl لازم است، فقط نصف انرژی تفکیک لازم خواهد بود:



۳- اتم‌های سدیم گازی به یون‌های سدیم گازی یونیده می‌شوند. مقدار انرژی لازم برابر با اولین انرژی یونش سدیم است (بخش ۷-۲):

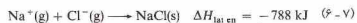


۴- اتم‌های کلر گازی، با گرفتن الکترون به یون‌های کلر گازی تبدیل می‌شوند. تغییر آنتالپی برای یک مول Cl(g) یوئیریا اولین الکترون‌خواهی کلر است (بخش ۷-۳). طی این فرایند، انرژی آزاد می‌شود:



این مرحله، اولین مرحله‌ای است که طی آن انرژی آزاد می‌شود. اما انرژی آزاد شده در این مرحله برای تأمین انرژی جذب شده در مراحل قبلی کافی نیست.

۵- در مرحله آخر یون‌های گازی به صورت یک مول سدیم کلرید بلوری متراکم می‌شوند. تغییر آنتالپی مربوط به این فرایند، یا انرژی شبکه NaCl(s) ، برابر با -788 kJ/mol می‌باشد که بیانگر انرژی آزاد شده است.



ΔH	معادله شیمیایی	مرحله
$+150 \text{ kJ}$	$\text{Mg(s)} \longrightarrow \text{Mg(g)}$	تصعید Mg
$+738 \text{ kJ}$	$\text{Mg(g)} \longrightarrow \text{Mg}^+(\text{g}) + e^-$	اولین انرژی یونش Mg
$+1450 \text{ kJ}$	$\text{Mg}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + e^-$	دومین انرژی یونش Mg
$+243 \text{ kJ}$	$\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl(g)}$	تفکیک Cl_2
$2(-349 \text{ kJ}) = -698 \text{ kJ}$	$2\text{Cl(g)} + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{g})$	اولین الکترون‌خواهی ۲ مول از اتم‌های Cl
$\Delta H_{\text{lat en}}$	$\text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$	انرژی شبکه
$+1882 + \Delta H_{\text{lat en}}$	$\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$	جمع کل

۱ - راستی، چرا Na دو الکترون از دست نمی‌دهد و به صورت Na^{+} در نمی‌آید؟ انرژی لازم برای این فرایند، مجموع اولین و دومین انرژی یونش سدیم (جدول ۷-۱) است:

$$+496 \text{ kJ/mol} + 4563 \text{ kJ/mol} = +5059 \text{ kJ/mol}$$

انرژی شبکه برای « $NaCl$ » فرضی، بسیار کوچک‌تر از آن خواهد بود تا انرژی لازم برای این یونش را فراهم کند. انرژی شبکه « $NaCl$ » احتمالاً نزدیک به انرژی شبکه $MgCl_2$ (یعنی -2525 kJ/mol) است (جدول ۷-۳). برای جدا کردن یک الکترون از آرایش گاز نجیب انرژی بسیار زیادی لازم است.

۲ - اگر Na نمی‌تواند برای تشکیل یون دو الکترون از دست بدهد، چگونه Mg با از دست دادن دو الکترون به Mg^{2+} تبدیل می‌شود؟ اتم Mg با از دست دادن دو الکترون، آرایش گاز نجیب پیدا می‌کند. مجموع اولین و دومین انرژی یونش Mg (جدول ۷-۱) بسیار کمتر از این مجموع برای Na است:

$$+738 \text{ kJ/mol} + 1450 \text{ kJ/mol} = +2188 \text{ kJ/mol}$$

انرژی شبکه $MgCl_2$ ، -2525 kJ/mol (جدول ۷-۳)، بیش از انرژی لازم برای این یونش است.

۳ - با وجودی که انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون کمتر از انرژی لازم برای جدا کردن دو الکترون است، چرا Mg^{2+} « Mg^{+} » تشکیل نمی‌دهد. در این مورد، انرژی لازم برای تشکیل « Mg^{+} » فقط $+738 \text{ kJ/mol}$ (اولین انرژی یونش Mg ، جدول ۷-۱) است. از سوی دیگر، انرژی شبکه « $MgCl_2$ » فرضی فقط در حدود انرژی شبکه $NaCl$ (یعنی -788 kJ/mol) خواهد بود. بزرگی انرژی شبکه $MgCl_2$ (-2525 kJ/mol)، نتیجه بار مثبت بیشتر بر روی « Mg^{2+} » تشکیل $MgCl_2$ را ارجح می‌کند.

به این ترتیب می‌توان علت تشکیل کاتیون با آرایش $3s^2 p^6$ (گاز نجیب) به وسیله فلزها را توضیح داد. دو تشکیل یون هیجگاه بیشتر از سه الکترون رد و بدل نمی‌شوند. مقادیر انرژی لازم برای جدا شدن یا گرفتن بیش از سه الکترون در دست نیست. ترکیباتی با فرمول « $TlCl_3$ »، « $SbBr_5$ »، « PCl_5 » و « SiO_2 » یونی نیستند.

تشکیل یون‌های منفی با آرایش الکترون گاز نجیب نیز از لحاظ انرژی ارجح است. تمام یون‌های منفی یک اتمی، یون‌های گاز نجیب‌اند. اتم نافلزات الکترون می‌گیرد تا به آرایش گاز نجیب برسد و رسیدن به این آرایش، به دلایل زیر مطلوب است:

۱ - بر اساس داده‌های مربوط به الکترون‌خواهی در جدول ۷-۳، تشکیل O^{2-} با آزاد شدن انرژی (-1461 kJ/mol) همراه است و تشکیل

مقدار کل ΔH باید برابر با آنتالپی تشکیل $MgCl_2(s)$ باشد؛ در نتیجه،

$$+1883 \text{ kJ} + \Delta H_{\text{lat en}} = -642 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{lat en}} = -2525 \text{ kJ}$$

انرژی شبکه $MgCl_2(s)$ برابر با -2525 kJ/mol است.

تفاوت بین انرژی شبکه $MgCl_2$ (-2525 kJ/mol) و انرژی شبکه $NaCl$ (-788 kJ/mol)، عمدتاً از تفاوت در بار کاتیون‌های این دو ترکیب ناشی می‌شود. جاذبه بین یک یون Mg^{2+} (با بار $+2$) و یک یون Cl^{-} قوی‌تر از جاذبه بین یک یون Na^{+} (با بار $+1$) و یک یون Cl^{-} است. به طور کلی، بزرگی انرژی شبکه به دو عامل بستگی دارد:

۱ - بار یون‌ها: تشکیل بلورهای حاوی یون‌هایی با بار بزرگ‌تر $+4$ و -1 ، انرژی بیشتری آزاد می‌کند تا تشکیل بلور حاوی یون‌های $+1$ و -1 . یون‌های دارای بار بیشتر، با نیروی بیشتری یون‌های مخالف را جذب می‌کنند تا یون‌هایی که فقط بار $+1$ و -1 دارند. مقادیر نشان داده‌شده در جدول ۷-۳ بیانگر این نکته است.

۲ - اندازه یون‌ها: هر چه دو بار مخالف بیشتر به یکدیگر نزدیک شوند، نیروی جاذبه قوی‌تری به وجود خواهد آمد. در نتیجه از تشکیل بلور به وسیله یون‌های کوچک انرژی بیشتری آزاد می‌شود تا از یون‌های بزرگ، در صورتی که بار یونی ترکیبات مشابه باشد. چون یون Na^{+} (شعاع، 95 pm) کوچک‌تر از یون Ca^{2+} (شعاع، 104 pm) است، تفاوت بین انرژی شبکه $NaCl$ (-788 kJ/mol) و انرژی شبکه $CaCl_2$ (-669 kJ/mol) - $CaCl_2$ تعجب‌آور نیست. انرژی شبکه Na_2O و CaO را که در جدول ۷-۳ آمده است، مقایسه کنید.

۷-۶ انواع یون‌ها

نیروی محرکه یک واکنش یونی، جاذبه الکترواستاتیکی بین یون‌هاست. این جاذبه، نتیجه آزاد شدن انرژی شبکه است.

انرژی شبکه، عامل مهمی در تعیین مقدار بار اختیار شده به وسیله اتم‌ها در تشکیل یک بلور یونی است.^۱

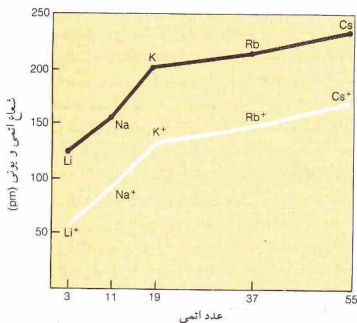
جدول ۷-۳ برخی مقادیر انرژی شبکه

انرژی شبکه	مجموع شعاع یونی	یون‌های تشکیل دهنده	ترکیب	نوع ترکیب
(kJ/mol)	(pm) ^{⊕⊖}			
-۷۸۸	$95 + 181 = 276$	Na^{+}, Cl^{-}	$NaCl$	$1+, 1-$
-۶۶۹	$104 + 181 = 285$	Ca^{2+}, Cl^{-}	$CaCl_2$	
-۲۵۷	$95 + 146 = 241$	$2Na^{+}, O^{2-}$	Na_2O	$1+, 2-$
-۲۰۹۰	$104 + 146 = 250$	Ca^{2+}, O^{2-}	CaO	
-۲۵۲۵	$95 + 181 = 276$	$Mg^{2+}, 2Cl^{-}$	$MgCl_2$	$2+, 1-$
-۳۸۹۰	$65 + 146 = 211$	Mg^{2+}, O^{2-}	MgO	$2+, 2-$

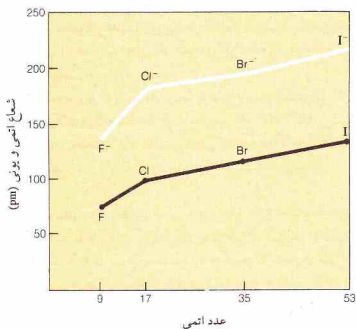
* باره به ترتیب، مربوط به کاتیون و آنیون است.

** بر حسب شعاع کاتیون و سپس شعاع آنیون داده شده است.

۱. تابع ترمودینامیکی صحیح برای داری خود به خود بودن واکنش، تغییر انرژی آزاد گیبس، یعنی ΔG است نه تغییر آنتالپی، ΔH (بخش ۱۹-۴ را ببینید). روش به کار رفته در اینجا برای تشکیل یک بلور یونی معتبر است.



شکل ۷-۱۰ شعاع اتمی و شعاع یونی عناصر گروه IA



شکل ۷-۱۱ شعاع اتمی و شعاع یونی عناصر گروه VIIA

(شکل ۷-۱۱). شعاع اتم Cl برابر با ۹۹ pm و شعاع یونی Cl⁻ برابر با ۱۸۱ pm است. افزایش یک الکترون به Cl و تشکیل یون Cl⁻ منجر به دافعه الکترونی ظرفیتی و گسترش لایه مربوط به آنها می‌شود.

۴-۱-۱۱ انرژی لایه‌های یونی

نامگذاری ترکیبات یونی بر چند قاعده استوار است. ابتدا نام کاتیون (یون مثبت) ترکیب و سپس نام آنیون (یون منفی) آن می‌آید.

۱- کاتیونها. اغلب کاتیونها، یون‌های یک‌اتمی تشکیل شده از اتم‌های فلزند. اگر فلز فقط یک نوع کاتیون تشکیل دهد نام یون و نام فلز یکسان خواهد بود.

۷-۲ شعاع یونی

فاصله بین مراکز دو یون مجاور در یک بلور را می‌توان با پراش اشعه X (بخش ۱۱-۱۳) تعیین کرد. برای اغلب بلورها این فاصله برابر با مجموع شعاع کاتیون و شعاع آنیون است. اما تقسیم این فاصله به منظور به دست آوردن هر یک از دو شعاع، کار آسانی نیست.

یکی از راه‌های حل این مسئله مطالعه بلور مشکل از کاتیون‌های بسیار کوچک و آنیون‌های بزرگ، مانند لیتیم پدید (شکل ۷-۹ الف) است. در بلور LiI، فرض می‌شود که یون‌های I⁻ به یکدیگر چسبیده‌اند. نصف فاصله بین دو یون I⁻ (در شکل ۷-۹ الف)، برابر با شعاع یون I⁻ است:

$$r_{I^-} = \frac{d}{2} = 216 \text{ pm} \quad d = 432 \text{ pm}$$

اما در اغلب بلورها، یون‌ها به یکدیگر تجسید شده‌اند. در نتیجه فاصله d در شکل ۷-۹ ب را نمی‌توان برای به دست آوردن شعاع یونی به کار گرفت. با به دست آوردن شعاع I⁻، سایر شعاع‌های یونی را نیز می‌توان محاسبه کرد. اگر فاصله بین مراکز یک یون K⁺ و یک یون I⁻ تعیین شود (d' در شکل ۷-۹ ب)، شعاع یون K⁺ را با کم کردن شعاع I⁻ از فاصله K⁺ تا I⁻ می‌توان به دست آورد:

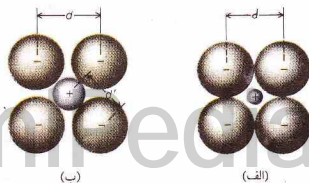
$$d' = r_{K^+} + r_{I^-}$$

$$r_{K^+} = d' - r_{I^-} = 329 \text{ pm} - 216 \text{ pm} = 113 \text{ pm}$$

یک یون مثبت، همیشه کوچک‌تر از اتم به وجود آورنده آن است، (شکل ۷-۱۰). شعاع K برابر با ۲۰۳ pm، و شعاع K⁺ ۱۳۳ pm است. جدا شدن یک الکترون و تشکیل یون K⁺ نمایشگر حذف تمام لایه n = ۴ از اتم K است. به علاوه در یون مثبت، تعداد پروتون‌ها بیشتر از الکترون‌هاست. در نتیجه الکترون‌های این یون به هسته نزدیک‌تر می‌شوند. به همین دلیل یک یون ۳+ بزرگ‌تر از یون ۳+ است. مثلاً

$$r_{Fe^{3+}} = 60 \text{ pm} \quad r_{Fe^{2+}} = 75 \text{ pm} \quad r_{Fe} = 117 \text{ pm}$$

یک یون منفی همیشه بزرگ‌تر از اتم به وجود آورنده آن است



شکل ۷-۹ تعیین شعاع یونی. (برای توضیح بیشتر به متن کتاب رجوع کنید).

جدول ۷-۵. برخی یون‌های مهم

آنیون	کاتیون	آمیون
$C_2H_3O_2^-$	استات	NH_4^+
Br^-	برمید	مس (I) یا کوپرو
ClO_3^-	کلرات	لیتیم
Cl^-	کلرید	پتاسیم
ClO_2^-	کلریت	نقره
CN^-	سیانید	سدیم
F^-	فلورید	باریم
OH^-	هیدروکسید	کادمیم
ClO^-	هیپوکلریت	کلسیم
I^-	یدید	کروم (II) یا کرومو
NO_3^-	نیترات	کبالت (II) یا کبالتو
NO_2^-	نیتريت	مس (II) یا کوپریک
ClO_4^-	پروکلرات	آهن (II) یا فرو
MnO_4^-	پرمنگنات	سرب (II) یا پلمبو
CO_3^{2-}	کربنات	منیزیم
CrO_4^{2-}	کرومات	منگنز (II) یا منگانو
$Cr_2O_7^{2-}$	دی کرومات	جیوه (I) یا مرکورو*
O_2^{2-}	اکسید	جیوه (II) یا مرکوریک
O_2^-	پراکسید	نیکل (II) یا نیکلو
SO_4^{2-}	سولفات	قلع (II) یا استانو
S^{2-}	سولفید	روی
SO_3^{2-}	سولفیت	
AsO_4^{3-}	آرسنات	آلومینیم
N_3^-	نیتريد	کروم (III) یا کرومیک
PO_4^{3-}	فسفات	آهن (III) یا فریک

* این یون دو اتمی، مرکوری (I) نامیده شده است چون آن را می‌توان شامل دو یون Hg_2^{2+} دانست.

آنیون‌های چند اتمی فراوانی شناخته شده‌اند که مشهورترین آنها در فهرست آنیون‌ها در جدول ۷-۵ آمده است. به خاطر سپردن نام و ساختار آنیون‌های این جدول اهمیت فراوانی دارد. روش نامگذاری این آنیون‌ها در بخش ۱۳-۶ مورد بحث قرار گرفته است.

نام ترکیبات یونی شامل نام کاتیون و سپس نام آنیون (به صورت واژه‌ای جداگانه) است:

Fe_2O_3 ، آهن (III) اکسید یا فریک اکسید
 $PbCO_3$ ، سرب (II) کربنات یا پلمبوکربنات
 Ag_3PO_4 ، نقره فسفات
 $S_8(NH_4)_2$ ، آمونیوم سولفید
 $Cu(CN)_2$ ، مس (II) سیانید یا کوپریک سیانید
 $Mg(NO_3)_2$ ، منیزیم نیترات

Na^+ ، یون سدیم
 Mg^{2+} ، یون منیزیم
 Al^{3+} ، یون آلومینیم

برخی فلزات، بیش از یک نوع کاتیون تشکیل می‌دهند. در این موارد تشخیص بین کاتیون‌ها ممکن است با اشاره به بار آنها صورت گیرد. بار کاتیون به وسیله یک عدد رومی که در پرتزتی بعد از نام فارسی فلز می‌آید، مشخص می‌شود:

Cu^+ ، یون مس (I) و Cu^{2+} ، یون مس (II)
 Fe^{2+} ، یون آهن (II) و Fe^{3+} ، یون آهن (III)

دریک‌روش قدیمی برای تشخیص یون‌های حاصل از یک فلز، انتهای نام آن فلز تغییر می‌کرد. در مواردی که نماد عنصر از لاتینی گرفته شده باشد از نام‌های لاتینی استفاده می‌شود. پسوند $-ous$ (یا $-ous$) نام‌هایی از یون‌دارای بار کمتر، و پسوند $-ic$ (یا $-ic$) در نام یون‌دارای بار بیشتر به کار می‌رفت:

Cu^+ ، یون کوپرو و Cu^{2+} ، یون کوپریک
 Fe^{2+} ، یون فرو و Fe^{3+} ، یون فریک

توجه کنید که در این روش، بار به صورت مشخص داده نشده و این روش را برای فلزاتی که بیش از دو نوع کاتیون مختلف تشکیل می‌دهند، نمی‌توان به کار گرفت.

یون چند اتمی از چندین اتم به هم پیوسته با پیوندهای کووالانسی (فصل ۸ را ببینید) به وجود آمده است. شمار یون‌های چند اتمی، زیاد نیست؛ دو یون چند اتمی مهم عبارتند از:

یون آمونیوم NH_4^+
 یون مرکورو یا مرکوری (I) Hg_2^{2+}

یون Hg_2^{2+} ، مرکوری (I) نامیده می‌شود، زیرا می‌تواند به صورت دو یون Hg^+ ، در نظر گرفته شود. فهرستی از کاتیون‌های مشهور در جدول ۷-۵ آمده است.

۲ - آنیون‌ها. آنیون‌های یک اتمی، از اتم‌های نافلزات به وجود می‌آیند. نام این آنیون‌ها را با جانشین کردن پسوند معمولی نام نافلز با «یده» ($-ide$) می‌توان به دست آورد:

Cl^- ، یون کلرید
 O^{2-} ، یون اکسید
 N^{3-} ، یون نیتريد

البته تمام یون‌هایی که نام آنها به ید ($-ide$) ختم می‌شود نافلز نیستند. برخی از آنیون‌های چند اتمی نیز به چنین پسوندی ختم می‌شوند؛ برای مثال،

یون سیانید CN^-
 یون هیدروکسید OH^-
 یون پراکسید O_2^{2-}

چکیده مطالب

شعاع یک اتم، انرژی یونش آن و الکترون‌خواهی، خواص تابایی و به ساختار آن اتم بستگی دارند. درک این خواص می‌تواند ما را در یادگیری علت و چگونگی واکنش اتم‌ها و تشکیل یون‌ها یاری دهد.

در یک واکنش یونی، اتم‌های فلزات الکترون از دست می‌دهند (و یون‌های مثبت به وجود می‌آیند) حال آنکه نافلزات الکترون می‌گیرند (و یون‌های منفی تولید می‌کنند). اتم فلزات، به طور کلی، بزرگ‌ترند و آسان‌تر از اتم نافلزات، الکترون از دست می‌دهند. اما اتم نافلزات به طور کلی کوچک‌ترند و آسان‌تر از اتم فلزات الکترون می‌گیرند.

نیروی محرکه واکنش یونی جاذبه الکترواستاتیکی یون‌های مثبت و منفی نسبت به یکدیگر است که منجر به تشکیل یک بلور یونی و آزاد شدن انرژی شبکه می‌شود. انرژی شبکه را می‌توان با استفاده از چرخه بورن - هابر که متضمن انجام عملیات ریاضی بر روی تغییرات آنتالپی مربوط به تشکیل بلورهای یونی است، محاسبه کرد. این چرخه همچنین وسیله‌ای برای مطالعه اهمیت ملاحظات گابوگان انرژی مربوط به تشکیل بلورهای یونی است.

مفاهیم کلیدی

Anion آنیون (بخش ۷ - ۴). یک یون دارای بار منفی؛ اتم یا گروهی از اتم‌ها که یک یا چند الکترون گرفته باشند.

Atomic radius شعاع اتمی (بخش ۷ - ۱). شعاع تقریبی یک اتم بر مبنای تقسیم فاصله‌های یونیدی.

Bond distances فاصله‌های یونیدی (بخش ۷ - ۱). فاصله بین هسته‌های دو اتم که به یکدیگر متصل شده‌اند.

Born - Haber cycle چرخه بورن - هابر (بخش ۷ - ۵). روشی برای مطالعه تغییرات آنتالپی یک فرایند. مقدار ΔH برای کل فرایند را برابر مجموع مقادیر ΔH مراحل به وجود آورنده همان تغییر قرار می‌دهیم.

Cation کاتیون (بخش ۷ - ۴). یک یون دارای بار مثبت؛ اتم یا گروهی از اتم‌ها که یک یا چند الکترون از دست داده باشند.

ion d^{10} یون d^{10} (بخش ۷ - ۶). کاتیونی با آرایش الکترونی $ns^2 np^6 nd^{10}$ در لایه آخر که در آن n عدد کوآنتومی اصلی این لایه است.

ion d^0 یون d^0 (بخش ۷ - ۶). کاتیونی که آرایش الکترونی $ns^2 np^6 (n-1)d^0$ داشته باشد که همان آرایش الکترونی d^0 به اضافه یک لایه اضافی شامل دو الکترون در یک اوربیتال s است.

Effective nuclear charge بار مؤثر هسته (بخش ۷ - ۱). بار مثبت مؤثر بر یک الکترون لایه خارجی در یک اتم پس از آنکه بار هسته به طور مؤثری به وسیله اثر پوششی الکترون‌های درونی کاهش یابد.

Electron affinity الکترون‌خواهی (بخش ۷ - ۳). اولین الکترون‌خواهی عبارتیست از تغییر انرژی مربوط به فرایندی که در آن یک الکترون به اتم گازی در حالت پایه افزوده شده باشد. دومین الکترون‌خواهی و الکترون‌خواهی‌های بالاتر، فرایندهایی هستند که در آنها الکترون به یون‌های منفی افزوده می‌شود.

Enthalpy of sublimation آنتالپی آنتالپی تصمید (بخش ۷ - ۵). تغییر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن یک جسم جامد مستقیماً به گاز تبدیل می‌شود.

ion یون (بخش‌های ۷ - ۴ و ۷ - ۶). ذره مشکلی از یک اتم یا یک گروه از اتم‌ها که دارای بار مثبت یا بار منفی باشد. یون یک اتمی، از یک اتم، و یون چند اتمی از دو یا چند اتم تشکیل شده است.

چون اغلب مراحل چرخه بورن - هابر گرماگیرند، انرژی شبکه (یک محله به شدت گرمازا) نقش اصلی در تعیین روال واکنش بین اتم‌ها و تشکیل یک ترکیب یونی دارد. نوع یون‌های تشکیل شده در واکنش (که ممکن است بر اساس آرایش الکترونی طبقه‌بندی شوند) به همبستگی بین پتانسیل یونش، الکترون‌خواهی، و انرژی شبکه بستگی دارد.

در بلورهای یونی، آنیون‌ها معمولاً بزرگ‌تر از کاتیون‌ها هستند. آنیون‌ها بزرگ‌تر و کاتیون‌ها کوچک‌تر از اتمی هستند که از آن به وجود آمده‌اند.

در نامگذاری یک ترکیب یونی، ابتدا نام کاتیون و سپس نام آنیون را می‌آورند. نام کاتیون با نام فلزی که کاتیون از آن به وجود آمده یکسان است. در مواردی که بیش از یک کاتیون از فلز به وجود می‌آیند، بار یون حاصل را می‌توان به وسیله اعداد رومی در داخل پرانتز بعد از نام فارسی فلز مشخص کرد. نام یک آنیون یک اتمی را با جایگزین کردن پیوند معمولی نام نافلز با پسوند (ide) - به دست آورد. نام آنیون‌های چند اتمی را می‌توان از جدول ۷ - ۵ گرفت.

Ionic bonding پیوند یونی (بخش ۷ - ۴). جاذبه بین یون‌های مثبت و منفی که آنها را در ساختار بلوری در کنار همدیگر نگه می‌دارد. این پیوند، نتیجه انتقال الکترواستاتیک است.

Ionic compound ترکیب یونی (بخش ۷ - ۴). ترکیبی مرکب از کاتیون‌ها و آنیون‌ها که به وسیله جاذبه الکترواستاتیکی، ساختار بلوری یافته‌اند. ساختار بلوری، تکرار الگوی هندسی مشخصی از یون‌هاست.

ionic radius شعاع یونی (بخش ۷ - ۷). شعاع تقریبی یک یون بر مبنای تقسیم فاصله بین هسته اتم‌های مربوط به یون‌های مجاور در یک بلور یونی.

Ionic reaction واکنش یونی (بخش ۷ - ۴). واکنشی که در آن الکترون‌ها منتقل می‌شوند و کاتیون و آنیون به وجود می‌آید.

Ionization energy انرژی یونش (شکل ۷ - ۲). مقدار انرژی لازم برای جدا کردن سست‌ترین الکترون از یک اتم در حالت پایه آن که اولین انرژی یونش است. دومین انرژی یونش و انرژی‌های بالاتر، مربوط به فرایندهایی هستند که در آنها الکترون از یک یون مثبت جدا می‌شود.

isoelectronic هم‌الکترون (بخش ۷ - ۴). دارای آرایش الکترونی یکسان. **Lattice energy** انرژی شبکه (بخش ۷ - ۵). تغییر آنتالپی مربوط به تراکم یون‌های گازی در یک بلور یونی.

Noble gas ion یون گاز نجیب (بخش‌های ۷ - ۴ و ۷ - ۶). کاتیون یا آنیونی که با یک گاز نجیب هم الکترون باشد؛ یک یون Ar یا Ne .

ion d^8 یون d^8 (بخش‌های ۷ - ۴ و ۷ - ۶). کاتیون یا آنیونی با آرایش الکترونی گاز نجیب که دو الکترون در آخرین لایه الکترونی آن یعنی d باشد؛ این یون‌ها با هلیوم هم‌الکترون‌اند.

ion d^9 یون d^9 (بخش‌های ۷ - ۴ و ۷ - ۶). کاتیون یا آنیونی با آرایش الکترونی گاز نجیب که دو الکترون در اوربیتال s و شش الکترون در سه اوربیتال d مربوط به لایه خارجی آن باشد.

Shielding پوشش (بخش ۷ - ۱). اثر الکترون‌های داخلی بر کاهش بار هسته‌ای تجربه شده به وسیله الکترون‌های خارجی.

۲۷-۷ در هر یک از یون‌هایی که در مسئله ۷-۲۵ آمده‌است، (الف) شمار الکترون‌های زوج شده را تعیین کنید. (ب) انتظار دارید کدامیک از این یونها دایمانگنطیس و کدامیک پارامگنطیس باشند؟

۲۸-۷ (الف) در هر یک از یون‌هایی که در مسئله ۷-۲۶ آمده است، (الف) شمار الکترون‌های زوج نشده را تعیین کنید. (ب) انتظار دارید کدامیک از این یونها دایمانگنطیس و کدامیک پارامگنطیس باشند؟

۲۹-۷ در هر یک از قسمت‌های زیر فرمول دو یون (کاتیون یا آنیون) هم الکترون با اتم یا یون مورد نظر را به دست دهید: (الف) Hg (ب) Bf^{-} (ج) Hg (د) Au^{+} (ه) K^{+} .

۳۰-۷ در هر یک از قسمت‌های زیر فرمول دو یون (کاتیون یا آنیون) هم الکترون با اتم یا یون مورد نظر را به دست آورید: (الف) Ar (ب) F^{-} (ج) Ba^{+} (د) Cd^{+} (ه) Cd.

۳۱-۷ در سری یون‌های زیر یون‌های دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^6$ ، $ns^2 np^6 d^1$ ، $ns^2 np^6 d^2$ را مشخص کنید: Ag^{+} ، Al^{+} ، As^{3+} ، Au^{+} ، Ba^{+} ، Be^{+} ، Bi^{3+} .

۳۲-۷ در سری یون‌های زیر یون‌های دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^6$ ، $ns^2 np^6 d^1$ ، $ns^2 np^6 d^2$ را مشخص کنید: Ca^{+} ، Cd^{+} ، Ce^{+} ، Cl^{-} ، Cu^{+} ، Ga^{3+} ، Ge^{2+} ، Ga^{3+} .

۳۳-۷ فرمول کلرید، اکسید و نیتريدسدیم، منیزیم و آلومینیم را به دست آورید.

۳۴-۷ فرمول ترکیباتی که شامل یون‌های پتاسیم، کلسیم، آهن (III) همراه با یون‌های نیترات (NO_3^{-})، سولفات (SO_4^{2-}) و فسفات (PO_4^{3-}) باشند را به دست آورید.

شعاع یونی

۳۵-۷ چرا یک کاتیون از اتم مشتق شده از آن کوچک‌تر است؟ اندازه یک اتم چگونه با شمار الکترون‌های حذف شده در طی تشکیل کاتیون آن تغییر می‌کند؟

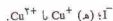
۳۶-۷ چرا یک آنیون از اتم مشتق شده از آن بزرگ‌تر است؟ اندازه یک اتم چگونه با شمار الکترون‌های افزوده شده در طی تشکیل آنیون آن تغییر می‌کند؟

۳۷-۷ پیش‌بینی می‌کنید که در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بزرگ‌تر باشد؟ Cu یا Cu^{2+} (ب) Se^{-} یا Te^{-} (ج) TI^{+} یا Sn^{4+} (د) TI^{+} یا TI^{3+} (ه) N^{3-} یا O^{2-} .

۳۸-۷ پیش‌بینی می‌کنید که در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بزرگ‌تر باشد؟ Ag^{+} یا Pb^{2+} (ب) Ag^{+} یا Cd^{2+} (ج) Ba^{2+} یا Te^{2-} (د) Cr^{3+} یا Cr^{2+} (ه) Cr^{3+} یا Cr^{2+} .

۳۹-۷ پیش‌بینی می‌کنید که در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بزرگ‌تر باشد؟ Mg^{+} یا Sn^{2+} (ب) Al^{3+} یا Zn^{2+} (ج) O^{2-} یا F^{-} (د) Se^{3+} یا Mg (ه) Sr^{2+} یا Mg (و) Mg^{+} یا Mg .

۴۰-۷ پیش‌بینی می‌کنید که در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بزرگ‌تر باشد؟ (الف) K^{+} یا Ca^{+} (ب) N^{3-} یا N^{2-} (ج) Pb^{2+} یا Bi^{3+} (د) Cl^{-} یا



نامگذاری ترکیبات یونی

۴۱-۷ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) آمونیوم استات؛ (ب) آلومینیم سولفات؛ (ج) کربات (III) سولفید؛ (د) باریم کربنات؛ (ه) پتاسیم آرسنات.

۴۲-۷ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) سدیم پراکسید؛ (ب) نیکل (II) فسفات؛ (ج) من (I) کلرید؛ (د) سرب (II) نیترات؛ (ه) جیوه (I) سولفات.

۴۳-۷ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) آهن (III) کربنات؛ (ب) منگنز (II) نیترات؛ (ج) کلسیم فسفات؛ (د) نیتیم اکسید؛ (ه) نقره نیتريت.

۴۴-۷ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) روی کلرید؛ (ب) کلسیم کربات؛ (ج) سرب (II) سولفات؛ (د) پتاسیم نیتريد؛ (ه) آلومینیم اکسید.

۴۵-۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) $CaSO_4$ (ب) $AgClO_4$ (ج) $Sn(NO_3)_2$ (د) CdI_2 (ه) $Cr_2(O_7)_6$.

۴۶-۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) Al_2O_3 (ب) HgO (ج) K_2CrO_4 (د) $KMnO_4$ (ه) NH_4NO_3 .

۴۷-۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) $Mg(OH)_2$ (ب) $PbCrO_4$ (ج) $Fe_2(SO_4)_3$ (د) $K_2Cr_2O_7$ (ه) Li_2SO_4 .

۴۸-۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) $Ni(CN)_2$ (ب) $ZnCO_3$ (ج) SnF_6 (د) Na_2O_2 (ه) $NaClO_4$.

مسائل دسته‌بندی شده

۴۹-۷ چرا از میان تمام مراحل چرخه سورن - هنابر در کسب نسیجه مطلوب برای تهیه یک ترکیب یونی انرژی شبکه بسیار مهم است؟

۵۰-۷ غیر فلزات و فلزات را در موارد زیر با هم مقایسه کنید: (الف) شعاع اتمی؛ (ب) پتانسیل یونش.

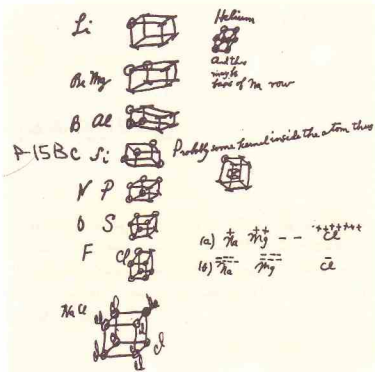
۵۱-۷ طول پیوندهای زیر داده شده‌اند: $P-P$ ، $P-Cl$ ، 220 pm ، 200 pm ، 243 pm ، $C-I$ ، $C-Cl$ ، 216 pm . براساس این داده‌ها، طول پیوند $C-P$ چقدر است؟

۵۲-۷ از میان تمام عناصر موجود در تناوب سوم (Na تا Ar): (الف) کدامیک بیشترین شعاع اتمی را دارد؟ (ب) کدامیک اولین انرژی یونش بزرگ‌تری دارد؟ (ج) کدامیک در اثر افزایش الکترون و تشکیل آنیون ۱- انرژی بیشتری در هر مول آزاد می‌کند؟ (د) کدامیک واکنش‌پذیرترین فلز است.

(ه) کدامیک واکنش‌پذیرترین غیرفلز است؟ (و) کدام عنصر کمترین واکنش‌پذیری را دارد؟ (ز) چه تعدادی از این عناصر فلز هستند؟

۵۳-۷ ضمن بحث در مورد تغییرات انرژی در حین تشکیل ترکیبات یونی، توضیح دهید چرا Cu هر دو یون Cu^{+} و Cu^{2+} را تشکیل می‌دهد، اما Na فقط یون Na^{+} تشکیل می‌دهد، نه Na^{2+} .

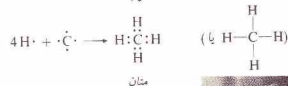
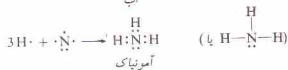
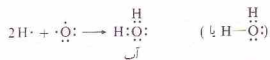
۵۴-۷ با استفاده از داده‌های زیر آنتالپی تشکیل سدیم سولفید را محاسبه کنید. آنتالپی تصعید Na مول/۱۸۱ کال + و اولین انرژی یونش آن 496 kJ/mol است. آنتالپی تغییر مربوط به تبدیل $S(s) \rightarrow S(g)$ 105 kJ/mol + است. اولین مقدار الکترون‌خواهی S برای انهم‌ها 200 kJ/mol - و دومین مقدار الکترون‌خواهی آن برای یون‌های گروگرد 522 kJ/mol + است. انرژی شبکه Na_2S مول/۲۱۹۲ کال - است.



شکل ۸-۱ نمایش توزیع الکترون در یک مولکول هیدروژن

پیوند کووالانسی به شمار می‌روند. توجه کنید در محاسبه هشتایی مربوط به هر اتم، الکترون‌های پیوند را دوبار به حساب می‌آوریم - یک بار برای هر اتم.

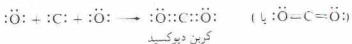
شمار پیوندهای دو الکترونی تشکیل شده به وسیله یک اتم در هر مولکول را می‌توان از تعداد الکترون‌های لازم برای پر کردن تراز ظرفیتی آن اتم پیش‌بینی کرد. چون در نافلزات، تعداد الکترون‌های ظرفیتی برابر با شماره گروه است، می‌توان پیش‌بینی کرد که عناصر گروه VIIA، مانند Cl (با هفت الکترون ظرفیتی)، برای رسیدن به هشتایی پایدار، یک پیوند کووالانسی تشکیل دهند؛ عناصر VIA، مانند O و S (با شش الکترون ظرفیتی)، دو پیوند کووالانسی؛ عناصر VA، مانند N و P (با پنج الکترون ظرفیتی)، سه پیوند کووالانسی؛ و عناصر IVA، مانند C (با چهار الکترون ظرفیتی)، چهار پیوند کووالانسی. این پیش‌بینی‌ها در مورد بسیاری از ترکیبات درست است. هیدریدهای زیر را در نظر بگیرید:



گیلبرت لوویس، ۱۸۷۵ تا ۱۹۴۶



این زوج الکترون‌ها به وسیله هر دو اتم که گفته می‌شود با یک پیوندهای سه‌گانه به یکدیگر متصل شده‌اند، به اشتراک گذاشته شده‌اند. توجه کنید که در نتیجه این فرمول‌بندی، هر اتم نیتروژن دارای هشتایی الکترونی شده است. مثال‌های دیگری که دارای پیوندهای دوگانه و سه‌گانه هستند عبارتند از:



یادداشت‌های اولیه لوویس در مورد ساختار الکترونی آنها. برای نمایش هلیوم (اشتیاقاً، منظورش نئون بود)، از یک مربع (که دارای هشت گوشه است) با گوشه‌های پُر (یک هشتایی) استفاده کرد. لوویس نوشت: «... و این می‌تواند اساس ردیف Na باشد». بر مبنای این مقدمات، قاعده هشتایی را برای پیوندهای کووالانسی بیان کرد.

توجه کنید که در این مولکول‌ها، هر اتم هیدروژن را می‌توان دارای لایه «کامل» و سایر اتم‌ها را دارای هشتایی گاز نجیب دانست.

دو اتم، ممکن است بیش از یک زوج الکترون به اشتراک بگذارند. در این موارد، گفته می‌شود که اتم‌ها به وسیله پیوندهای چندگانه به یکدیگر متصل شده‌اند. پیوند دوگانه، شامل چهار الکترون مشترک و پیوند سه‌گانه شامل شش الکترون مشترک است. برای مثال، مولکول N_۲ را در نظر بگیرید. نیتروژن در گروه VA قرار دارد و یک اتم نیتروژن دارای پنج الکترون ظرفیتی است. تشکیل مولکول N_۲ را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



شکل ۸-۲ حالت‌های گذار بین پیوند یونی و کووالانسی

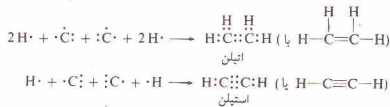
پیوندهای با خصلت کووالانسی بالاتر دارد. اتم‌های ترکیبات برلییم (Be^{2+})، کوچک‌ترین کاتیون گروه IIA است، خصلت کووالانسی قابل توجهی دارند. بور (کوچک‌ترین عضو گروه IIIA)، فقط ترکیبات کووالانسی تشکیل می‌دهد. یون فرضی B^{3+} باید دارای بار بالا و اندازه بسیار کوچک باشد که موجب واپیچش شدید آنیون و تشکیل پیوند کووالانسی خواهد شد.

کل‌دهای حاصل از چهار فلز اول تناوب چهارم، «کاتیون‌های» هم‌الکترون با Ar دارند. در این سری که شامل KCl ، CaCl_2 ، SrCl_2 ، و BaCl_2 است، با افزایش بار و کاهش اندازه «کاتیون»، خصلت کووالانسی افزایش می‌یابد. KCl ، شدیداً یونی است، و BaCl_2 مایعی با خصلت کووالانسی است. ترکیبات یونی محض که کاتیون‌هایی با بار $3+$ یا بالاتر داشته باشند، نادر هستند. ترکیباتی مانند SnCl_4 ، PbCl_4 ، SbCl_5 ، و BiF_5 کووالانسی‌اند.

روش دیگر برای مطالعه پیوندهای دارای خصلت بینابینی، در نظر گرفتن قطبش پیوندهای کووالانسی^۲ است. یک پیوند کووالانسی محض، فقط زمانی به وجود می‌آید که دو اتم یکسان به یکدیگر متصل شوند.

در صورتی که دو اتم متفاوت به وسیله یک پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل شوند، چگالی الکترون پیوند به طور متقارن در پیرامون دو هسته توزیع نخواهد شد. صرف‌نظر از میزان شباهت این عناصر به یکدیگر، توانایی آنها برای جذب الکترون‌ها متفاوت خواهد بود.

کل توانایی بیشتری برای جذب الکترون‌ها دارد تا برم. در مولکول BrCl ، الکترون‌های پیوند کووالانسی بیشتر به وسیله اتم کلر جذب می‌شوند. در نتیجه ابر الکترونی در پیرامون اتم کلر، چگال‌تر است و سر کلر در پیوند، بار منفی جزئی دارد. چون مولکول BrCl به طور کلی خنثی



در بخش ۸-۵ روشی برای ترسیم ساختارهای لوویس بیان شده است. پیش از معرفی آن باید به مفاهیم دیگری که این روش بر آنها استوار است بپردازیم.

۸-۲ حالت‌های گذار بین پیوندهای کووالانسی و یونی

پیوند شیمیایی در بیشتر ترکیبات، از نظر خصلت، حد واسط بین پیوند کووالانسی خالص و پیوند یونی خالص است.

بهترین مثال پیوند یونی در ترکیباتی مشاهده می‌شود که از یک فلز با انرژی یونش بسیار پایین (مثلاً Cs) و یک نافلز با میل شدید برای گرفتن الکترون (مثلاً F) تشکیل شده باشند. در ترکیبی مانند CsF ، یون‌ها به صورت واحدهای جداگانه‌ای در بلور قرار دارند.

پیوند کووالانسی خالص را در مولکول‌های تشکیل شده از دو اتم یکسان، مانند Cl_2 می‌توان مشاهده کرد. توانایی جذب الکترون به وسیله اتم یک کلر کاملاً برابر با اتم کلر دیگر است. ابر الکترونی پیوند به صورت متقارن پیرامون دو هسته توزیع شده است. به سخن دیگر، دو اتم یکسان، به طور مساوی در الکترون‌های پیوندی سهیم‌اند.

حالت پیوند در اغلب ترکیبات شیمیایی، بین دو حالت حد قرار دارد. یکی از روش‌های مطالعه این پیوندهای دارای خصلت بینابینی، بر واپیچش یون^۱ استوار است. خصلت پیوند در ترکیبی مرکب از یک فلز و یک نافلز را می‌توان براساس برهم‌کنش بین یون‌ها تفسیر کرد. این باور وجود دارد که یون دارای بار مثبت، ابر الکترونی آنیون را به طرف خود جذب می‌کند و باعث واپیچش آن می‌شود. بار الکترونی یون منفی به سوی کاتیون کشیده می‌شود. در موارد حد، واپیچش آنیون ممکن است به ترکیباتی منجر شود که بیشتر خصلت کووالانسی دارند تا یونی (ترتیب رسم شده در شکل ۸-۲ را ببینید). میزان خصلت کووالانسی یک ترکیب، به میزان واپیچیدگی آنیون مربوط به آن بستگی دارد.

۱- آنیون‌ها، سهولت واپیچش یک آنیون به اندازه و بار آن بستگی دارد. یک آنیون بزرگ، که الکترون‌های خارجی آن از هسته دور هستند، به آسانی واپیچیده می‌شود. یون فلدید (1 e^- شعاع یونی 176 pm) آسان‌تر از یون فلز لوئید (F^- شعاع یونی 136 pm) واپیچیده می‌شود. هر چه بار منفی آنیون بیشتر باشد، واپیچش آن آسان‌تر است. در آنیونی که دارای بار منفی زیاد باشد، شمار الکترون‌ها از پروتون‌ها بیشتر است. در نتیجه ابر الکترونی چنین آنیونی به آسانی واپیچیده می‌شود. مثلاً واپیچش یون Br^- آسان‌تر از یون Cl^- است.

۲- کاتیون‌ها. توانایی یک کاتیون برای واپیچش ابر الکترونی یک آنیون مجاور نیز به اندازه و بار بستگی دارد. کاتیون کوچک با بار مثبت زیاد، اثر بیشتری برای واپیچش آنیون دارد. چگالی بار مثبت در چنین کاتیونی بالاست.

در هر گرومی از فلزات جدول تناوبی، فلزی که کوچک‌ترین کاتیون را به وجود می‌آورد (مثلاً Li در گروه IA)، میل بیشتری برای تشکیل

1. Ion distortion

2. Polarization of covalent bonds

$$E = \frac{e \cdot m}{4\pi \epsilon_0 r^2} = D$$

$$\mu = \frac{e}{m} \times \frac{h}{c} \quad (\text{گشتاور چرخش})$$

$$\begin{aligned} \mu &= (\text{فاصله}) \times (\text{بار}) = \text{گشتاور دو قطبی} \\ &= (1.60 \times 10^{-19} \text{C}) (1.27 \times 10^{-10} \text{m}) \\ &= 2.03 \times 10^{-29} \text{Cm} = 6.08 \text{ D} \end{aligned}$$

واحد دیبی D ، برابر با $3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ است.

گشتاور دو قطبی تجربی HCl برابر 1.03 D است. اگر گشتاور تجربی را با گشتاور محاسبه شده برای H^+Cl^- مقایسه کنیم، داریم:

$$1.03 \text{ D} / 6.08 \text{ D} = 0.169$$

یعنی، پیوند HCl، حدود ۱۶٫۹٪ خصلت یونی دارد.

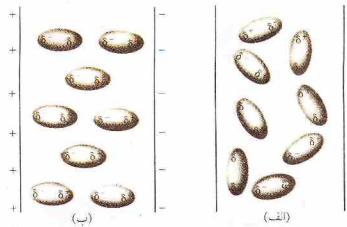
۳-۸ الکترونگاتیوی

الکترونگاتیوی میزان توانایی نسبی یک اتم برای جذب الکترون در یک مولکول است. قطبیت پیوند HCl می‌تواند ناشی از تفاوت بین الکترونگاتیوی Cl و اتم H باشد. چون اتم Cl، الکترونگاتیوتر از اتم H است، آن سر مولکول که به Cl منتهی می‌شود، سر منفی دو قطبی است، و بار منفی جزئی، δ^- دارد (سر منتهی به H، دارای بار مثبت جزئی، δ^+ می‌باشد).

مفهوم الکترونگاتیوی گرچه دقیق نیست اما مفید است. مقادیر الکترونگاتیوی بر مبنای یک مقیاس اختیاری بیان می‌شوند و مقادیر نسبی‌اند و فقط برای مقایسه کیفی بین عناصر مفیدند. روش ساده و مستقیم برای اندازه‌گیری الکترونگاتیوی در دست نیست، اما چندین روش برای محاسبه آن پیشنهاد شده است.

مقیاس الکترونگاتیوی نسبی لیتوس پاولینگ، بر انرژی پیوندهای شیمیایی استوار است. پیوند تشکیل شده در بین دو اتم با الکترونگاتیوی متفاوت، پیوندی قطبی است. یک پیوند کووالانسی قطبی، همیشه قوی‌تر از پیوندی است که بر مبنای سهم مساوی اتم‌ها از الکترون‌های مشترک تصور شود. این تفاوت بیانگر مقدار انرژی لازم برای غلبه بر بارهای جزئی، δ^+ و δ^- ، پیوند قطبی است که نتیجه اشتراک نامساوی الکترونهاست. به این ترتیب اندازه این تفاوت انرژی پیوند به تفاوت الکترونگاتیوی اتم‌های تشکیل‌دهنده پیوند مربوط می‌شود. این مقیاس با گسارندن مقدار اختیاری χ به اتم فلوئور (یعنی الکترونگاتیویترین اتم) برپا شد.

برخی مقادیر الکترونگاتیوی نسبی عناصر در جدول ۸-۱ آمده است. به طور کلی الکترونگاتیوی در یک تناوب، از چپ به راست (با افزایش شمار الکترون‌های ظرفیتی) و در یک گروه از پایین به بالا (با کاهش اندازه اتم) افزایش می‌یابد. الکترونگاتیویترین عناصر در گوشه بالا سمت راست جدول تناوبی (با صرف‌نظر از گازهای نجیب) می‌توان پیدا کرد. عناصر دارای کوچک‌ترین مقادیر الکترونگاتیوی نیز در گوشه پایین سمت چپ قرار دارند.



شکل ۸-۳ اثر میدان الکترواستاتیکی بر جهت‌گیری مولکول‌های قطبی. (الف) در مجاورت صفحه‌های بدون بار، (ب) در مجاورت صفحه‌های باردار.

است، اتم برم باید دارای بار مثبت مساوی با بار منفی اتم کلر باشد. چنین پیوندی، با قطب‌های مثبت و منفی، پیوند کووالانسی قطبی نامیده می‌شود. بار جزئی پیوند با نمادهای δ^+ و δ^- برای تمایز ساختن آنها از بار یونی کامل، مشخص می‌شود.

هر قدر اختلاف توانایی جذب الکترون به وسیله اتم‌هایی که با پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند، بیشتر باشد، پیوند قطبی‌تر و قدر مطلق بارهای جزئی بیشتر خواهد بود. اگر توزیع نسايری الکترون‌ها به حدّ نهایی برسد، یکی از اتم‌ها تمام الکترون‌های پیوندی را خواهد داشت، که نتیجه آن تشکیل یون‌های جداگانه است (شکل ۸-۸) و از پایین به بالا ببینید).

جهت‌گیری یک مولکول کووالانسی قطبی در یک میدان الکتریکی بین صفحه‌های یک خازن به گونه‌ای است که سر منفی آن به سوی صفحه مثبت و سر مثبت آن به سوی صفحه منفی قرار می‌گیرد (شکل ۸-۳). مولکول‌های قطبی که به این ترتیب قرار می‌گیرند، در مقدار بار الکتریکی که دو صفحه باردار می‌توانند نگه‌دارند، اثر می‌گذرانند. در نتیجه، اندازه‌گیری‌هایی می‌توان انجام داد که محاسبه کمیّتی به نام گشتاور دو قطبی را امکان‌پذیر می‌سازد. اگر دو بار مساوی با علامت مخالف در فاصله معینی از یکدیگر قرار داشته باشند، گشتاور دو قطبی به صورت زیر محاسبه خواهد شد:

$$(1-8) \quad (\text{فاصله}) \times (\text{بار}) = \text{گشتاور دو قطبی}$$

گشتاور دو قطبی مولکول‌های غیر قطبی، مانند H_2 ، Cl_2 ، و Br_2 ، صفر است. گشتاور دو قطبی مولکول‌های دو اتمی قطبی، با افزایش قطبیت مولکول، افزایش می‌یابد.

لیتوس پاولینگ^۱ گشتاور دو قطبی را برای محاسبه خصلت یونی جزئی μ یک پیوند کووالانسی به کار برد. اگر HCl به طور کامل یونی می‌بود، یون H^+ و یون Cl^- باید دارای بار واحد ($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) باشند. طول پیوند HCl 1.27 pm یا برابر با $1.27 \times 10^{-10} \text{ m}$ است. گشتاور دو قطبی H^+Cl^- فرضی، چنین خواهد بود:

1. Linus Pauling
3. Debye

2. Partial ionic character
4. Electronegativity

مجموعی = $\sum_{i=1}^n \text{تفاوت یونی شریخ}$

جدول ۸-۲ برخی خواص هیدرژون هالیدها

هیدروژن هالید	گشتاور دو قطبی (D)	انرژی پیوند (kJ/mol)	تفاوت الکترونگاتیوی هالوزن	تفاوت الکترونگاتیوی بین هیدروژن و هالوزن
HF	۱٫۹۱	۵۶۵	F = ۴٫۰	۱٫۸
HCl	۱٫۰۳	۴۳۱	Cl = ۳٫۲	۱٫۰
HBr	۰٫۷۸	۳۶۴	Br = ۳٫۰	۰٫۸
HI	۰٫۳۸	۲۹۷	I = ۲٫۷	۰٫۵

باشد پیوند بین آن دو اتم قطبی تر خواهد بود. در شکل ۸-۵، درصد خصلت یونی یک پیوند بر حسب تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم تشکیل دهنده آن پیوند رسم شده است. اگر تفاوت الکترونگاتیوی ۱٫۷ باشد، خصلت یونی جزئی پیوند به حدود ۵٪ خواهد رسید.

بر اساس منحنی شکل ۸-۵ تفاوت الکترونگاتیوی ۳٫۲ برای CsF بیانگر خصلت یونی جزئی ۹۲٪، تفاوت ۲٫۳ برای NaCl نشاندهنده خصلت یونی جزئی ۷۳٪؛ و تفاوت ۱٫۲ برای MgO بیانگر خصلت یونی جزئی ۶۷٪ است. هر سه ترکیب یاد شده عمدتاً یونی هستند.

تفاوت الکترونگاتیوی بین دو نافلز، اغلب چندان زیاد نیست. در این موارد پیوندها عمدتاً کووالانسی اند و تفاوت الکترونگاتیوی عناصر

میزان کووالانسی بودن پیوند بین آنها را به دست می دهد. اگر تفاوت الکترونگاتیوی صفر یا بسیار کوچک باشد (مثلاً در پیوند بین S و C)، پیوند را غیرقطبی می توان در نظر گرفت. هرچه تفاوت الکترونگاتیوی بیشتر باشد پیوند کووالانسی قطبی تر خواهد بود. اتم دارای بار جزئی منفی دو یک پیوند قطبی اتم الکترونگاتیو تر است. با استفاده از الکترونگاتیوی می توان نتیجه گرفت که HF قطبی ترین هیدرژون هالید

یا بالاترین انرژی پیوند است (جدول ۸-۲ را ببینید). خصلت یونی جزئی پیوند H-F حدود ۷۴٪ است، گرچه بر اساس تفاوت الکترونگاتیوی H و F (یعنی ۱٫۸) می توان مقدار بیشتری پیش بینی کرد.

مفهوم الکترونگاتیوی نادقیق است، زیرا این خاصیت نه فقط به ساختار اتم مورد نظر بلکه به تعداد و ماهیت اتم های متصل به آن نیز بستگی دارد. در نتیجه الکترونگاتیوی یک اتم مقدار ثابتی نیست. برای مثال الکترونگاتیوی فسفر در PCl_3 با الکترونگاتیوی آن در PF_3 تفاوت دارد. به این ترتیب مقادیر الکترونگاتیوی، تقریبی اند و تفاوت الکترونگاتیوی را نمی توان کاملاً دقیق به حساب آورد.

مثال ۸-۱

کدام پیوند قطبی تر است: (الف) N-O یا C-O، (ب) S-F یا C-O-F؟

حل

(الف) تفاوت الکترونگاتیوی به قرار زیر است:

۴-۳ = ۱ = تفاوت الکترونگاتیوی N-O الکترونگاتیوی O: برای پیوند N-O

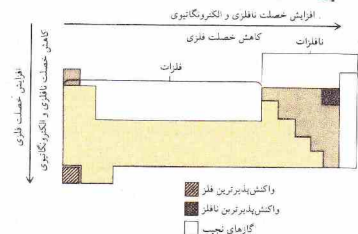
۸-۲ = ۶ = تفاوت الکترونگاتیوی C-O الکترونگاتیوی O: برای پیوند C-O

جدول ۸-۱ الکترونگاتیوی نسبی

H											He	
Li 1.0	Be 1.6											-
Na 0.9	Mg 1.3	B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0	Cl 3.0	Br 2.8	I 2.5	At -	-	
K 0.8	Ca 1.0	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Se 2.4	Cr 1.6	Mn 1.5	Zn 1.6	Cd 1.7	-	
Rb 0.8	Sr 0.9	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Te 2.1	Sb 2.0	Sn 1.9	Pb 2.0	Bi 2.0	Po 2.0	-	
Cs 0.8	Ba 0.9	In 1.8	Sn 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	J 1.7	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 2.0	-	-	
		Tl 1.8	Pb 2.0	Bi 2.0	Po 2.0	A' 2.2	-	-	-	-	-	

فلزات عناصری با کمترین جاذبه برای الکترون های ظرفیتی اند (الکترونگاتیوی پایین). نافلزات بجز گازهای نجیب بیشترین جاذبه را دارند (الکترونگاتیوی بالا). در نتیجه الکترونگاتیوی را می توان برای سنجش واکنش پذیری فلزات و نافلزات به کار گرفت. موقعیت اتم ها در جدول تناوبی کمک شایانی به پیش بینی واکنش پذیری شیمیایی می کند (شکل ۸-۴ را ببینید).

الکترونگاتیوی را می توان برای پیش بینی ماهیت پیوند شیمیایی در ترکیبات نیز به کار برد. هر چه تفاوت بین الکترونگاتیوی دو اتم بیشتر



شکل ۸-۴ رابطه بین موقعیت در طبقه بندی تناوبی و واکنش پذیری فلزی یا نافلزی عناصر

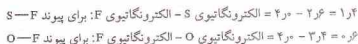


شکل ۸-۵ نمودار درصد یونی خصلت یک پیوند برحسب تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم تشکیل دهنده آن

پیوند $C-O$ ؛ قطبی تر است. در هر دو مورد اتم اکسیژن دارای بار δ^- است.

از جدول تناوبی نیز می توان همین نتیجه را به دست آورد. در یک تناوب الکترونگاتیوی از چپ به راست افزایش می یابد. ترتیب مقادیر الکترونگاتیوی عناصر به صورت $O > N > C$ است. در پیوند $C-O$ اتم دارای کمترین الکترونگاتیوی (C) به اتم دارای بیشترین الکترونگاتیوی (O) به همدیگر متصل شده اند، در نتیجه پیوند قطبی تر است.

(ب) تفاوت الکترونگاتیوی عناصر به قرار زیر است:

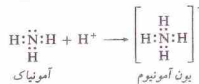


پیوند $S-F$ قطبی تر است. در هر دو پیوند اتم F دارای بار δ^- است.

اتم F الکترونگاتیوی ترین اتم در هر دو پیوند است، زیرا نزدیک ترین اتم با گوشه بالای سمت چپ جدول تناوبی می باشد. چون S در گروه VIA در زیر O قرار دارد. S الکترونگاتیوی کمتری نسبت به O داراست. در نتیجه پیوند $S-F$ قطبی تر است، زیرا اتم دارای کمترین الکترونگاتیوی (S) را به اتم دارای بیشترین الکترونگاتیوی (F) متصل می کند.

۸-۴ بار قراردادی

در برخی از پیوندهای کووالانسی هر دو الکترون به اشتراک گذاشته شده به یکی از اتمها تعلق دارند. برای مثال در واکنش آمونیاک با یک پروتون (اتم هیدروژن فاقد الکترون)، زوج الکترون ناپیوندی اتم نیتروژن در NH_4^+ برای تشکیل پیوند کووالانسی جدید به کار می رود:



پیوندی که به این طریق تشکیل می شود با نام پیوند کوئوردینانسی - کووالانسی می تواند به معنی متفاوت بودن آن با سایر پیوندهای کووالانسی باشد، توجهی برای این نامگذاری وجود ندارد. تمام الکترونهای صرفنظر از منبع آنها یکسانند. تمام پیوندهای NH_4^+ نیز یکسانند. تشخیص آنها از یکدیگر امکان پذیر نیست.

اما توجه کنید که تعداد پیوندهای دو الکترونی اتم N در NH_4^+ با تعداد پیش بینی شده سازگار نیست، چون یک اتم نیتروژن دارای پنج الکترون ظرفیتی است (N در گروه VA قرار دارد)، با اشتراک گذاشتن سه الکترون می توانست به هشتابی الکترونی برسد. این پیش بینی در مورد NH_4^+ صادق است اما در مورد NH_4^+ چنین نیست.

این مشکلات را می توان با محاسبه بار قراردادی اتمها در NH_4^+ تبیین کرد. بار قراردادی را با تقسیم الکترونهای پیوندی در بین اتمهای تشکیل دهنده پیوند (یک الکترون به هر اتم به ازای هر پیوند کووالانسی) و سپس مقایسه تعداد الکترونهای داده شده به هر اتم با

الکترونهای ظرفیتی آن اتم در حالتی که از لحاظ الکترونی خنثی بوده است، می توان به دست آورد.

اتم N در NH_4^+ دارای چهار الکترون ظرفیتی است - یک الکترون از تقسیم هر یک از چهار پیوند کووالانسی. چون تعداد الکترونهای یک اتم N خنثی پنج است، اتم N در NH_4^+ دارای بار قراردادی $+1$ می باشد. تعداد الکترونهای هر یک از اتمهای H در NH_4^+ برابر با تعداد الکترونها در یک اتم خنثی است و به این ترتیب بار قراردادی ندارند.

برای محاسبه بار قراردادی می توان فرمول زیر را ارائه داد. اگر تمام الکترونهای ظرفیتی از اتم جدا شوند (برای عناصر خانواده A، تعداد این الکترونها برابر با شماره گروه است)، یون حاصل دارای بار مثبت برابر با:

$$(\text{تعداد } e^- \text{ های ظرفیتی}) +$$

خواهد بود. اگر الکترون ظرفیتی نداشت، این رقم برابر با بار اتمی می شد. اما در یک مولکول هر اتم دارای الکترونهای ظرفیتی مربوط به خود است که به صورت پیوند کووالانسی به اشتراک گذاشته شده اند و یا به صورت آزاد باقی مانده اند. اگر الکترونهای پیوند کووالانسی به طور مساوی بین دو اتم تقسیم شده باشند اتم مورد نظر فقط یک الکترون از زوج الکترون هر پیوند را خواهد داشت (بار -1 به ازای هر زوج الکترون مشترک). همچنین اتم مورد بحث ما به ازای هر الکترون ناپیوندی که در مولکول دارد بار -1 خواهد داشت. کل بار منفی مربوط به این موارد برابر است با:

$$(\text{تعداد } e^- \text{ های ناپیوندی}) + (\text{تعداد } e^- \text{ های مشترک}) \left[\frac{1}{2} \right]$$

بنابراین، بار قراردادی اتم شرکت کننده در پیوند از فرمول زیر به دست خواهد آمد:

$$(8 - 4)$$

$$(\text{تعداد } e^- \text{ های مشترک}) - \left[\frac{1}{2} (\text{تعداد } e^- \text{ های ظرفیتی}) + \right] = \text{ بار قراردادی}$$

$$(\text{تعداد } e^- \text{ های ناپیوندی}) -$$

چون اتم N (از گروه VA) در NH_4^+ چهار زوج الکترون سهمی است و الکترون ناپیوندی هم ندارد بار قراردادی آن به شرح زیر خواهد بود:

$$+1 = 0 - 4 + 5 = \text{ بار قراردادی}$$

بار قراردادی هر اتم H در NH_4^+ صفر است:

$$0 = 0 - 1 + 1 = \text{ بار قراردادی}$$

بار قراردادی اتم N در NH_4^+ به صورت زیر مشخص می شود:



بار قراردادی هر اتم Cl:

$$+7 - 1 - 6 = 0 = \text{بار قراردادی}$$

در نتیجه، ساختار مولکول به صورت زیر است:



توجه کنید که مجموع بارهای قراردادی در ساختار POCl_3 برابر صفر است. جمع جبری بارهای قراردادی تمام مولکول‌ها صفر است. جمع جبری بار قراردادی اتم‌های یک یون برابر با بار آن یون است.

در یک ساختار لوویس، اتم‌هایی که تعداد پیوندهای آنها برابر با شماره گروه آنها باشد، بار قراردادی ندارند. در صورت امکان نباید ساختار لوویس را چنان نوشت که تعداد پیوندهای هر اتم برابر با شماره گروه آن باشد. اما در بیشتر موارد چنین کاری عملی نیست.

علامت بار قراردادی دو اتم که در ساختاری به یکدیگر متصل شده‌اند نباید یکسان باشد، زیرا دافعه بین بارها سبب شکستن پیوند خواهد شد. یک ساختار لوویس که در آن قاعدهٔ بار مجاور^۱ نقض شده باشد، معمولاً نمایش صحیحی از آن مولکول یا یون نخواهد بود (مثال ۸-۴ در بخش ۸-۵ را ببینید).

۸-۵ ساختارهای لوویس

مثال‌های زیر نمایشگر چگونگی ترسیم ساختارهای لوویس اند. مراحل این روش، در مثال ۸-۱ آمده است.

مثال ۸-۲

ساختار لوویس یون کرات، ClO_3^- ، را رسم کنید. در این یون اتم Cl، اتم مرکزی است که سه اتم اکسیژن به آن متصل شده‌اند.

حل

۱- تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی تمام اتم‌های موجود در ساختار را پیدا کنید. تعداد این الکترون‌ها برای عناصر خانوادهٔ A برابر با شماره گروه آن عنصر است. برای یک بار منفی یون بار را به این عدد اضافه کنید. برای یک یون مثبت بار یون را از این عدد کم کنید. تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی در ClO_3^- برابر است با:

$$\begin{array}{l} 7 \quad (\text{از اتم کل}) \\ 18 \quad (\text{از سه اتم اکسیژن}) \\ 1 \quad (\text{از بار یونی}) \\ \hline 26 \end{array}$$

اکنون می‌توانیم تفاوت بین تعداد پیش‌بینی شده و تعداد واقعی پیوندهای اتم N در NH_4^+ تبیین کنیم. یک N^+ فرضی می‌تواند چهار الکترون ظرفیتی داشته باشد و چهار پیوند کووالانسی تشکیل دهد. از سوی دیگر یک اتم N بدون بار دارای پنج الکترون ظرفیتی است و فقط می‌تواند سه پیوند کووالانسی به وجود آورد.

بار قراردادی همان طور که از نام آن برمی‌آید فقط یک مفهوم قراردادی است. در تعیین بار قراردادی فرض بر این است که زوج الکترون هر پیوند کووالانسی به طور مساوی در بین اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ پیوند تقسیم شده‌اند. چنین فرضی در اغلب موارد درست نیست، در نتیجه بار قراردادی را باید با احتیاط تفسیر کرد. چگالی الکترونی اتم N در NH_4^+ کمتر از اتم N در NH_3 است، اما بار واقعی یک بار مثبت نیست، زیرا الکترون‌های پیوندی به طور مساوی در بین اتم‌ها تقسیم نشده‌اند. برای مثالی دیگر از محاسبهٔ بار قراردادی، به سراغ مولکول POCl_3 می‌رویم:



بار قراردادی اتم اکسیژن (O) برابر است با:

$$\begin{aligned} (\text{تعداد } e^- \text{های مشترک}) - \frac{1}{2} (\text{تعداد } e^- \text{های ظرفیتی}) &= + \\ (\text{تعداد } e^- \text{های ناپیوندی}) &= \\ 1 - 1 - 6 + 6 &= 0 \end{aligned}$$

بار قراردادی اتم P:

$$1 + 0 - 5 + 6 = 2 = \text{بار قراردادی}$$

بار قراردادی

۱- بار قراردادی یک اتم در یک ساختار لوویس را می‌توان با استفاده از فرمول زیر محاسبه کرد:

$$(\text{تعداد } e^- \text{های مشترک}) - \frac{1}{2} (\text{تعداد } e^- \text{های ظرفیتی}) + (\text{بار قراردادی}) = (\text{تعداد } e^- \text{های ناپیوندی})$$

۲- در یک مولکول مجموع بارهای قراردادی صفر است. بار قراردادی یک یون برابر با بار آن یون است.

۳- اتمی که تعداد پیوندهای آن در یک ساختار لوویس برابر با تعداد پیش‌بینی شده بر مبنای شمارهٔ گروه آن باشد، بار قراردادی ندارد. در صورت امکان باید ساختار لوویس را چنان نوشت که تعداد پیوندهای هر اتم برابر با شمارهٔ گروه آن باشد.

۴- علامت بار قراردادی اتم‌هایی که در یک ساختار به یکدیگر متصل شده‌اند، نباید یکسان باشد. آن‌دسته از ساختارهای لوویس که در آنها قاعدهٔ بار مجاور رعایت نشده باشد، نمایش صحیحی از آن مولکول یا یون به دست نمی‌دهند.

بار قراردادی هر اتم O برابر است با:

$$-6 = 1 - 6 + 6 = \text{بار قراردادی}$$

ساختار نهایی به صورت زیر است:



توجه داشته باشید که جمع جبری بارهای قراردادی برابر بار یون، یعنی -۱ است.

مثال ۸-۳

ساختار لوویس مولکول SO_4^{2-} را رسم کنید. این مولکول خمیده است و دو اتم O به اتم مرکزی S متصلند.

حل

۱- تعداد کل الکترونهای ظرفیتی در این مولکول:

$$\begin{aligned} & 6 \text{ (از S)} \\ & \frac{\text{از دو اتم O}}{18} \end{aligned}$$

۲- (تعداد سایر اتمها) + ۸ (تعداد اتمهای H) = تعداد e^- برای هر اتم
 $= 2(6) + 8(2) = 24$

۳- (تعداد کل e^-) - (تعداد e^- برای هر اتم) = تعداد e^- پیوندی
 $= 24 - 18 = 6$

۴- (تعداد e^- های پیوندی) / تعداد زوج الکترونها
 $= 6/2 = 3$

۵-



۶- (تعداد e^- پیوندی) - (تعداد کل e^-) = تعداد e^- های ناپیوندی
 $= 12 - 6 = 6$



۷- (تعداد e^- های ظرفیتی) = بار قراردادی

(تعداد e^- های ناپیوندی) - (تعداد e^- های مشترک) = بار قراردادی برای اتم S،
 $1 + \frac{1}{2} = 2 - 2 + 6 = 6 = \text{بار قراردادی}$

$1 + \frac{1}{2} = 2 - 2 + 6 = 6 = \text{بار قراردادی}$

برای اتم O سمت چپ،

$6 - 2 - 6 = -2 = \text{بار قراردادی}$

۲- تعداد الکترونهای لازم برای آنکه به هر اتم H دو الکترون و به هر یک از اتمهای دیگر هشت الکترون برسد را پیدا کنید. چون یون مورد بحث ما، یعنی ClO_2^+ اتم H ندارد،

(تعداد اتمهای دیگر) + ۸ (تعداد H) = تعداد e^- ها برای هر یک از اتمها
 $= 2(8) + 8(2) = 32$

۳- تعداد به دست آمده در مرحله ۲ منهای تعداد به دست آمده در مرحله ۱ برابر با تعداد الکترونهایی است که باید در ساختار نهایی به اشتراک گذاشته شوند:

(تعداد کل e^-) - (تعداد e^- برای هر اتم) = e^- پیوندی
 $= 32 - 26 = 6$

۴- نصف الکترونهای پیوندی (از مرحله ۳) برابر با تعداد زوج الکترونهای به کار گرفته شده در تشکیل پیوندهای موجود در ساختار نهایی است:

$\frac{\text{تعداد الکترونهای پیوندی}}{2} = \text{تعداد پیوندهای دو الکترونی}$
 $= 6/2 = 3$

۵- نماد اتمهای موجود در ساختار را بنویسید و آنها را به گونه‌ای که در ساختار مولکولی قرار دارند، سازمان دهید. زوج الکترون هر یک از پیوندهای کووالانسی را با یک خط تیره که در بین نمادها قرار می‌دهید، مشخص کنید. بین هر دو نماد، یک زوج الکترون قرار دهید و سپس تعداد باقیمانده از مقدار محاسبه شده در مرحله ۴ را برای تشکیل پیوندهای دوگانه به کار ببرید (توجه کنید که در صورت وجود اتمهای H در ساختار هر اتم H محدود به یک پیوند است):



۶- تعداد کل الکترونها (مرحله ۱) منهای تعداد الکترونهای پیوندی (مرحله ۳) برابر با تعداد الکترونهای ناپیوندی است. هشتایی الکترونی هر یک از اتمها (بجز اتمهای H) را با افزودن نقطه‌هایی که نمایشگر الکترونهای ناپیوندی هستند کامل کنید:

(تعداد e^- پیوندی) - (تعداد کل e^-) = تعداد e^- های ناپیوندی
 $= 20 - 26 = 6$



۷- بار قراردادی اتمها را نشان دهید. بار قراردادی اتم کل برابر است با:

(تعداد e^- های مشترک) - $\frac{1}{2}$ (تعداد e^- های ظرفیتی) = بار قراردادی
 (تعداد e^- های ناپیوندی) -

$2 + 2 - 3 - 7 = -6 = \text{بار قراردادی}$

شیوه نوشتن ساختارهای لوویس

۵ - نماد عناصر موجود در ساختار به همان صورت که داده شده است بنویسید.

۶ - پیوندهای دو الکترونی را با خط تیره‌ای که در بین نمادها قرار می‌دهید مشخص کنید. ابتدا در بین هر زوج اتم یک پیوند قرار دهید و سپس الکترون‌های باقیمانده را که در مرحله ۴ تعداد آنها به دست آمد، برای تشکیل پیوندهای دوگانه به کار بگیرید. توجه کنید که هر اتم H دارای یک پیوند است.

۷ - تعداد کل الکترون‌ها (مرحله ۱) منهای تعداد الکترون‌های پیوندی (مرحله ۳) برابر با تعداد الکترون‌های ناپیوندی است:

$$\text{(تعداد } e^- \text{ های پیوندی)} - \text{(تعداد کل } e^- \text{ ها)} = \text{تعداد } e^- \text{ های ناپیوندی}$$

هشتای الکترونی هر اتم (یعنی اتم‌های H) را با اضافه کردن نقطه برای نمایش الکترون‌های ناپیوندی کامل کنید.

۸ - بار قراردادی اتم‌ها را برای ارزیابی ساختار نهایی بر روی آنها مشخص کنید.

۱ - تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی تمام اتم‌ها را در ساختار پیدا کنید. تعداد الکترون‌های هر عنصر خانواده ۸ برابر یا شماره گروه آن عنصر است:

الف - برای یک یون منفی بار یون را به این عدد اضافه کنید.

ب - برای یک یون مثبت بار یون را از این عدد کم کنید.

۲ - تعداد الکترون‌های لازم برای آنکه به هر اتم H دو الکترون و به سایر اتم‌ها هر یک هشت الکترون برسد را پیدا کنید:

$$\text{(تعداد سایر اتم‌ها)} + ۸ \text{ (تعداد اتم‌های H)} = ۲ \text{ (تعداد } e^- \text{ های هر اتم)}$$

۳ - عدد به دست آمده در مرحله ۲ منهای عدد به دست آمده در مرحله ۱ برابر است با تعداد الکترون‌هایی که باید در ساختار نهایی به اشتراک گذاشته شوند:

$$\text{(تعداد کل الکترون‌ها)} - \text{(تعداد } e^- \text{ های هر یک از اتم‌ها)} = \text{تعداد } e^- \text{ های پیوندی}$$

۴ - نصف الکترون‌های پیوندی (مرحله ۳) برابر با تعداد پیوندهای کووالانسی در ساختار نهایی است:

$$۲ \text{ (تعداد الکترون‌های پیوندی)} = \text{تعداد پیوندهای دو الکترونی}$$

برای اتم O سمت راست،

$$-۱ - 6 - 6 = +۶ \text{ بار قراردادی}$$

ساختار نهایی به صورت زیر است:



توجه کنید که ساختار دیگری، هم‌اکنون با این ساختار، نیز می‌توان رسم کرد که در آن اتم اکسیژن سمت راست با پیوند دوگانه به اتم S متصل شده باشد.

مثال ۸ - ۴

ساختار لوویس نیتریک اسید، HNO_3 ، را رسم کنید. اتم N در مرکز قرار دارد و سه اتم O به آن متصل اند. اتم H به یکی از اتم‌های O وصل شده است.

حل

۱ - تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی دو این مولکول:

$$\begin{array}{l} ۱ \text{ (از اتم H)} \\ ۵ \text{ (از اتم N)} \\ ۱۸ \text{ (از سه اتم O)} \\ \hline ۲۴ \end{array}$$

۲ - (تعداد سایر اتم‌ها) + ۸ (تعداد H ها) = ۲ (تعداد الکترون‌های هر اتم)

$$= ۲(۱) + ۸(۴) = ۳۴$$

۳ - (تعداد کل الکترون‌ها) - (تعداد e^- های هر اتم) = تعداد e^- های پیوندی

$$= ۳۴ - ۲۴ = ۱۰$$

۴ - $۲ \text{ (تعداد } e^- \text{ های پیوندی)} = \text{تعداد زوج الکترون‌ها}$

$$= ۱۰ / ۲ = ۵$$

۵ - این مولکول دارای ۵ پیوند است. اگر در بین هر دو اتم یک پیوند

قرار دهیم، چهار پیوند از پنج پیوند مصرف خواهد شد و یک پیوند باقیمانده را باید برای تشکیل پیوند دوگانه به کار ببریم. سه امکان وجود دارد که آنها را با نشانه‌های (الف)، (ب)، و (ج) مشخص می‌کنیم.



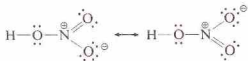
چون اتم H فقط یک پیوند می‌تواند داشته باشد، ساختاری با پیوند دوگانه در بین H و O امکان‌پذیر نیست.

۶ - (تعداد e^- های پیوندی) - (تعداد کل e^- ها) = تعداد e^- های ناپیوندی

$$= ۱۴ - ۲۴ = ۱۰$$

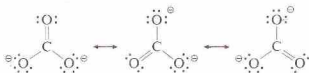


دو ساختار لوویس هم‌راز برای مولکول نیتریک‌اسید که در مثال ۴-۸ به دست آمدند، فرم‌های رزونانسی این مولکول‌اند:



ساختار واقعی مولکول حد واسط بین این دو فرم است. دو پیوند N به O سمت راست طول یکسان (۱۲۱ pm) دارند و هر یک از این پیوندها در یک ساختار به صورت ساده و در ساختار دیگر به صورت دوگانه نمایش داده شده است. پیوند N به O سمت چپ (که به صورت پیوند ساده در هر دو فرم نمایش داده شده است) بلندتر از دو پیوند دیگر است (۱۴۱ pm).

نا مستقر شدن بار در یک یون را با رزونانس یون کربنات، CO_3^{2-} ، می‌توان نمایش داد. این یون مسطح است و تمام پیوندهای آن هم‌ارزند (بین پیوندهای ساده و دوگانه)، و تمام اتم‌های اکسیژن به مقدار مساوی منفی هستند. بار قراردادی اتم‌ها با یکدیگر جمع شده است:



همان‌طور که با رزونانس نشان داده شده است، بار نامستقر شده: یعنی مشخص کردن مکان دقیق دو الکترون «اضافی» که بار منفی به یون بخشیده‌اند غیرممکن است.

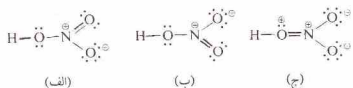
برای هر یک از اجزای مولکولی یاد شده، یعنی HONO و SO_4^{2-} ، تمام فرم‌های رزونانسی هم‌ارزند. در این گونه موارد سهم تمام فرم‌ها در هیبرید رزونانسی برابر است. به این دلیل هر پیوند C به O در یون CO_3^{2-} ، با دو پیوند دیگر هم‌ارز است و آن را می‌توان $\frac{1}{3}$ پیوند به حساب آورد. اما در برخی از هیبریدهای رزونانسی، تمام فرم‌ها هم‌ارز نیستند. برخی از فرم‌ها ممکن است اثری کمتری نسبت به فرم‌های دیگر داشته باشند و سهم اصلی در هیبرید رزونانسی را به خود اختصاص دهند. اثری فرم‌های دیگر ممکن است چنان بالا باشد که سهم اندکی در هیبرید رزونانسی پیدا کنند. در نتیجه برای مشخص کردن مهم‌ترین فرم رزونانسی باید همه آنها را ارزیابی کنیم. ملاحظات زیر به فرم‌های رزونانسی مربوط است:

۱- آرایش هسته‌ها در تمام فرم‌های رزونانسی یک مولکول یا یون باید یکسان باشد. تفاوت فرم‌های رزونانسی یک جزء، فقط به آرایش الکترون‌ها مربوط است نه به آرایش هسته‌ها.

مثلاً، آرایش صحیح اتم‌ها در یون سیانات به صورت OCN^- است. ساختاری که در آن آرایش اتم‌ها به صورت NOC^- یا CNO^- باشد فرم رزونانسی یون سیانات نیست.

۲- دو اتم متصل به یکدیگر نباید بار قراردادی همتام داشته باشند.

۷- با افزودن بارهای قراردادی به سه ساختار، داریم،



ساختار (ج) به دلیل دارا بودن بارهای همتام بر روی اتم‌های مجاور باید کنار گذاشته شود. دو ساختار (الف) و (ب) که هم‌ارزند، دارای ساختار لوویس معتبرند. در بخش بعدی می‌بینیم که ماهیت پیوندهای نیتریک‌اسید چگونه بر هر دو ساختار اخیر استوار است.

۸-۶ رزونانس

در برخی موارد خواص یک مولکول یا یون را نمی‌توان با یک ساختار لوویس نمایش داد. برای مثال ساختار SO_4^{2-} که در مثال ۳-۸ به دست آمد را در نظر بگیرید:



این ساختار از دو نظر قابل قبول نیست. براساس این ساختار اتم S با یکی از اکسیژن‌ها دارای پیوند ساده و با اکسیژن دیگر دارای پیوند دوگانه است. پیوندهای دوگانه کوتاه‌تر از پیوندهای ساده هستند، حال آنکه شواهد تجربی نشان می‌دهد که پیوندهای یون گورگردد و هر دو اکسیژن یکسانند. این ساختار همچنین یکی از اتم‌های اکسیژن را منفی‌تر از اتم دیگر نشان می‌دهد. در صورتی که هر دو اتم اکسیژن از این لحاظ یکسانند. در این گونه موارد برای نمایش مولکول می‌توان از دو یا چند ساختار پیوند ظرفیتی استفاده کرد. این مولکول را هیبرید رزونانسی^۱ این ساختارها که فرم‌های رزونانسی^۲ نام دارند، می‌توان به حساب آورد. برای SO_4^{2-}



ساختار واقعی این مولکول به هیچ کدام از این فرم‌های رزونانسی به تنهایی مربوط نیست. بلکه ساختار واقعی بینابین این دو فرم است. هر یک از پیوندهای S به O، نه ساده است و نه دوگانه. بلکه حد واسط آن دو است. در نتیجه هر دو پیوند یکسانند. هر اتم O دارای بار قراردادی $-\frac{1}{2}$ است، زیرا در یک فرم دارای بار قراردادی -1 و دو فرم دیگر دارای بار قراردادی صفر است. در نتیجه اتم‌های اکسیژن به یک‌اندازه منفی هستند. فقط یک نوع مولکول SO_4^{2-} فقط یک ساختار برای آن وجود دارد. الکترون‌های مولکول چنان رفت و برگشت ندارند که مولکول لحظه‌ای به یک فرم و لحظه بعد به فرم دیگر باشد. ساختار مولکول همیشه یکسان است. مشکل ما محدودیت نظریه لوویس است نه غیر عادی بودن مولکول SO_4^{2-} .

احتمالاً هر دو فرم در هیبرید رزونانسی سهیم‌اند. اما اهمیت فرم رزونانسی (ب) از فرم (الف) کمتر است؛ زیرا در فرم (ب) اتم الکترونگاتیوتر یعنی فلوئور، بار مثبت پیدا کرده است؛ به علاوه فرم (الف) از فرم (ب) بهتر است زیرا فرم (الف) تعداد کمتری بار قراردادی دارد (قاعده ۳).

توجه داشته باشید که فرم (ج) برای FNO_2 که در زیر قاعده ۲ بیان شد، بی‌اهمیت است نه فقط به دلیل قواعد ۲ و ۳، بلکه به این دلیل که اتم الکترونگاتیو F در فرم (ج) بار قراردادی مثبت پیدا کرده است.

همچنین توجه کنید که فرم (ج) برای یون CNO^- که در زیر قاعده ۳ آمده است، یک فرم رزونانسی با اهمیت به شمار نمی‌رود. علت این امر نه فقط نقض قاعده ۳ بلکه، اختصاص بار قراردادی مثبت به اتم اکسیژن، یعنی الکترونگاتیوترین اتم ساختار است.

مثال ۸ - ۵

نمودار فرم‌های رزونانسی مولکول N_2O را رسم کنید. دی نیتروژن اکسید مولکولی خطی با آرایش NNO است.

حل

قواعد بیان‌شده در مثال ۸ - ۲ را برای نوشتن ساختارهای لوویس به کار می‌بندیم:

۱ - تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی در مولکول

$$(از دو اتم N) 10$$

$$(از یک اتم O) 6$$

$$16$$

- ۲

(تعداد سایر عناصر) + ۸ (تعداد اتم‌های H) = تعداد الکترون‌های هر عنصر

$$= 2(8) + 8(3) = 24$$

- ۳

(تعداد کل الکترون‌ها) - (تعداد الکترون‌های همه اتم‌ها) = تعداد الکترون‌های پیوندی

$$= 24 - 16 = 8$$

- ۴

2 (تعداد الکترون‌های پیوندی) = تعداد پیوندهای دو الکترونی

$$= 8 / 2 = 4$$

۵ - سه راه برای آرایش چهار پیوند دو الکترونی در مولکول

بناظر می‌رسد:

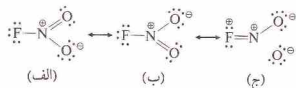


- ۶

(تعداد الکترون‌های پیوندی) - (تعداد کل الکترون‌ها) = (تعداد الکترون‌های ناپیوندی)

$$= 16 - 8 = 8$$

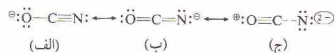
فرم‌های رزونانسی که در آنها قاعده بار مجاور نقض شده باشد، معمولاً سهم قابل توجهی در هیبرید رزونانسی ندارند.
برای ترکیب FNO_2 :



فرم رزونانسی (ج) را کنار می‌گذاریم زیرا قاعده بار مجاور را نقض کرده است. اتم‌های F و N دارای بار قراردادی مثبت هستند.

۳ - مهم‌ترین فرم‌های رزونانسی یک هیبرید رزونانسی دارای کوچک‌ترین تعداد بارهای قراردادی و پایین‌ترین مقادیر برای این بارها هستند. بهترین فرم‌ها فاقد بار قراردادی‌اند.

یکی از فرم‌ها رزونانسی ممکن برای یون سیانات:



فرم رزونانسی (ج) سهم چندانی در هیبرید رزونانسی ندارد، زیرا بار قراردادی این فرم بالاتر از سایر فرم‌هاست.

توجه کنید که فرم رزونانسی (ج) برای مولکول FNO_2 که در بالا آمده، ضعیف‌تر از (الف) و (ب) است، زیرا نه فقط قاعده بار مجاور را نقض کرده است، بلکه تعداد بارهای قراردادی بیشتری نیز دارد.

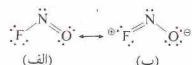
۴ - تعداد الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده در اغلب فرم‌های رزونانسی یک هیبرید رزونانسی برابر است، و بیشترین تعداد ممکن می‌باشد.
فرم رزونانسی،



برای یون سیانات سهم مهمی در هیبرید رزونانسی نخواهد داشت، زیرا فقط سه زوج الکترون در این ساختار به اشتراک گذاشته شده‌اند، حال آنکه در فرم نشان داده در زیر قاعده ۳، چهار زوج الکترون به اشتراک گذاشته شده‌اند. همچنین، توجه کنید که اتم C در این ساختار فاقد هشتایی الکترونی است و تعداد بارهای قراردادی نیز نسبتاً زیاد می‌باشد.

۵ - در مهم‌ترین فرم‌های رزونانسی یک هیبرید رزونانسی توزیع بارهای قراردادی مثبت و منفی باید با الکترونگاتیوی اتم‌ها سازگار باشد. مثلاً، الکترونگاتیوترین اتم ساختار نباید بار قراردادی مثبت داشته باشد.

در مورد مولکول FNO:



جدول ۸-۳ پیوندهای یونانی مورد استفاده در نامگذاری ترکیبات کووالانسی دوتایی

پیشوند	ارزش
مونو -	۱
دی -	۲
تری -	۳
تترا -	۴
پنتا -	۵
هگزا -	۶
هپتا -	۷
اکتا -	۸
نونا -	۹
دکا -	۱۰

N_2O دی نیتروژن اکسید

NO نیتروژن اکسید

N_2O_3 دی نیتروژن تری اکسید

NO_2 نیتروژن دی اکسید

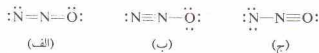
N_2O_4 دی نیتروژن تتروکسید

N_2O_5 دی نیتروژن پنتوکسید

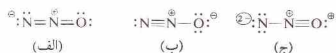
ترکیبات دوتایی معنی غیر سیستماتیک دارند که منحصراً با آن نام ساخته می‌شوند. این ترکیبات شامل آب (H_2O)، آمونیاک (NH_3)، هیدرازین (N_2H_4)، و فسفین (PH_3) هستند. توجه کنید که فرمول سه ترکیب اخیر را معمولاً به صورت واژه می‌نویسند. براساس قواعد نامگذاری از این فرمول‌ها ابتدا باید نماد H ذکر شود، زیرا در تمام این موارد اتم هیدروژن کمترین الکترونگاتیوی را داراست.

خصلت کووالانسی قابل توجه به دست دهد. میزان وابستگی آنیون با کوچک‌تر شدن کاتیون افزایش می‌یابد. آنیون بزرگ‌تر می‌شود. و بار پوزیوا افزایش می‌یابد.

روش دوم برای مطالعه پیوندهای دارای خصلت بینابینی، بر قطبش پیوندهای کووالانسی استوار است. پیوند کووالانسی تشکیل شده بین دو اتم متفاوت، قطبی است، یعنی یک سر آن منفی‌تر از سر دیگر می‌باشد. اتمی که جاذبه بیشتری برای الکترون‌ها دارد، منفی‌تر از اتم دیگر است. اگر تفاوت توانایی دو اتم برای جذب الکترون‌ها زیاد باشد، پیوندی عمدتاً یونی به وجود خواهد آمد. با اندازه‌گیری گشتاور دو قطبی و طول پیوند در یک مولکول دو اتمی می‌توان خصلت یونی جزئی پیوند را در آن مولکول محاسبه کرد. الکترونگاتیوی، میزان توانایی اتمی یک اتم در یک مولکول برای جذب الکترون به خود است. این مقادیر را می‌توان برای مقایسه واکنش‌پذیری فزاد و نوافزاد و پیش‌بینی ماهیت پیوند در ترکیبات شیمیایی به کار گرفت.



۷- با افزودن بارهای قراردادی، به ساختارهای زیر می‌رسیم:



ساختار (ج) را باید کنار گذاشت، زیرا قاعده بار مجاور را نقض می‌کند (اتم N مرکزی و اتم O، هر دو بار قراردادی مثبت دارند). فرمول‌های رزونانسی مولکول N_2O به قرار زیر هستند:



۸-۷ نامگذاری ترکیبات کووالانسی دوتایی

ترکیب تشکیل شده از دو عنصر را ترکیب دوتایی گویند. در بخش ۷-۸ با نامگذاری ترکیبات یونی دوتایی آشنا شدیم. ترکیبات کووالانسی دوتایی، از دو نافلز به وجود می‌آیند. اغلب ترکیبات کووالانسی دوتایی کربن را به عنوان ترکیبات آلی طبقه‌بندی می‌کنیم و نامگذاری آنها را در فصل ۲۸ خواهیم دید.

نام یک ترکیب معدنی کووالانسی دوتایی را از نام عناصر تشکیل‌دهنده مولکول، با قرار دادن نام عنصر دارای الکترونگاتیوی کمتر در ابتدا، به دست می‌آوریم. نام عنصر الکترونگاتیو تر را در آخر می‌آوریم و پسوند *اید* (ide) را به جای پسوند معمولی نام عنصر قرار می‌دهیم. از پیشوندهای یونانی (جدول ۸-۳ را ببینید)، برای مشخص کردن تعداد اتم‌های هر یک از عناصر تشکیل‌دهنده مولکول استفاده می‌کنیم. پیشوند مونو- را معمولاً ذکر نمی‌کنند. برای مثال به نامگذاری اکسیدهای نیتروژن اشاره می‌کنیم:

چکیده مطالب

از هر هم‌کنش اتم‌های نافلزات، مولکول‌هایی تشکیل می‌شوند که به وسیله پیوندهای کووالانسی نگهداشته شده‌اند. در یک پیوند کووالانسی ساده، یک زوج الکترون در بین دو اتم به اشتراک گذاشته شده است. در یک پیوند کووالانسی دوگانه، دو زوج الکترون به اشتراک گذاشته شده‌اند، و یک پیوند کووالانسی سه‌گانه، شامل سه زوج الکترون مشترک است. اتم‌های اغلب نافلزات با تشکیل پیوندهای کووالانسی، طی تشکیل مولکول‌ها و یونها، آرایش الکترونی گاز نجیب (دو الکترون در لایه ظرفی برای هیدروژن، هشت الکترون برای سایر نافلزات) پیدا می‌کنند. ضمن شمارش الکترون‌های اتم‌ها در یک ساختار کووالانسی، الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده را دو بار به حساب می‌آورند - یک بار برای هر یک از دو اتم تشکیل‌دهنده پیوند. پیوندهای شیمیایی در اغلب ترکیبات، حد واسط یونی خالص و کووالانسی خالص‌اند. یکی از راه‌های مطالعه پیوندهای دارای خصلت بینابینی، بر وابستگی یون استوار است. عقیده بر این است که کاتیون مثبت، ایر الکترونی منفی آنیون را جذب می‌کند و شکل آن را تغییر می‌دهد. این وابستگی منجر به تقویت خصلت کووالانسی می‌شود و در حالت‌های حد می‌تواند ترکیبانی با

خوبی با یک ساختار لوویس نمایش داد. در این گونه موارد دو یا چند ساختار پیوند - ظرفیتی که فرم‌های زروانسی نامیده می‌شوند، برای نمایش مولکول که هیبرید زروانسی خوانده می‌شود به کار برده می‌شوند. قواعد ترسیم فرم‌های زروانسی در متن کتاب آمده است؛ این قواعد عمدتاً به توزیع مطلوب و نامطلوب بارهای قراردادی در فرم‌های زروانسی اشاره دارند. روشی برای نامگذاری ترکیبات کووالانسی دوتایی بیان شد که در آن از پسوند *ید* (*ide*) و پیشوندهایی برای نشان‌دادن تعداد اتم‌های هر عنصر در یک مولکول از ترکیب استفاده می‌شود.

روشی برای ترسیم ساختارهای لوویس اجزای مولکولی کووالانسی بیان شده است. در این ساختارها برای نمایش الکترون‌های ظرفیتی از نقطه استفاده می‌شود و هر اتم مربوط به ساختار را می‌توان دارای مشتایی الکترونی دانست (بجز اتم هیدروژن که فقط دو الکترون دارد). پیوند کووالانسی با یک جفت نقطه یا یک خط تیره نمایش داده می‌شود. ارزیابی نتیجه این روش به توزیع بار قراردادی بستگی دارد که به صورت اختیاری با فرض تقسیم الکترون‌های پیوندی به طور مساوی در بین اتم‌های متصل به یکدیگر، به اتم‌ها نسبت داده می‌شود. در برخی موارد خواص یک مولکول یا یون کووالانسی را نمی‌توان به

مفاهیم کلیدی

Adjacent charge rule **تاعده بار مجاور** (بخش ۸ - ۵). در یک ساختار لوویس اتم‌های متصل به یکدیگر، نباید بار قراردادی هم‌نام داشته باشند.

Binary compound **ترکیب دو تایی** (بخش ۸ - ۷). ترکیبی از دو عنصر تشکیل شده باشد.

Covalent bond **پیوند کووالانسی** (بخش ۸ - ۱). پیوندی که با اشتراک گذاشتن الکترون در بین دو اتم تشکیل شود. پیوندهای کووالانسی دوگانه و سه‌گانه را پیوندهای چندگانه نامند. در یک پیوند دوگانه دو زوج الکترون به اشتراک گذاشته شده‌اند، و در یک پیوند سه‌گانه، سه زوج الکترون مشترک وجود دارند.

Dipole moment **گشتاور دو قطبی** (بخش ۸ - ۲). حاصل ضرب فاصله بین دو بار مساوی ولی دارای علامت مخالف در قدر مطلق بار.

Electronegativity **الکترونیگاتیوی** (بخش ۸ - ۳). میزان توانایی نسبی یک اتم در یک مولکول برای جذب الکترون‌ها به خود.

Formal charge **بار قراردادی** (بخش ۸ - ۴). بار اختیاری نسبت داده شده به یک اتم در یک ساختار کووالانسی که از تقسیم الکترون‌های پیوندی به طور مساوی در بین اتم‌های تشکیل دهنده پیوند به دست آید. این بارها در تفسیر خواص

مسائل *

حالت‌های گذار بین پیوندهای کووالانسی و یونی

۱ - ۸ تمام عناصر فرزیلی را که به صورت مولکول‌های دو اتمی وجود دارند را نام ببرید.

۲ - ۸ فرمول P_2Br_4 صحیح، اما فرمول Bi_2Br_4 صحیح نیست. چرا؟

۳ - ۸ تفاوت ساختارهای NaCl و HCl در چیست؟

۴ - ۸ پیوندهای کووالانسی چندگانه چگونه پیوندهایی هستند؟ مثال‌هایی از این نوع پیوند بیاورید.

۵ - ۸ براساس واپسش آبیون، پیش‌بینی کنید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء خصلت کووالانسی بیشتری دارد؟
 (الف) HgF_2 یا $HgCl_2$ ؛
 (ب) Fe_2O_3 یا Fe_2O_4 ؛
 (ج) CdS یا $CdSe$ ؛
 (د) CuI یا $CuCl$ ؛
 (ه) $SbBr_3$ یا $BiBr_3$ ؛
 (ز) BeO یا MgO ؛
 (ح) MgS یا MgO ؛
 (ط) $PbCl_2$ یا $PbCl_4$ ؛
 ۶ - ۸ براساس واپسش آبیون، پیش‌بینی کنید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء خصلت کووالانسی بیشتری دارد؟
 (الف) Ti_2O_3 یا Ti_2O_4 ؛
 (ب) BeO یا BeS ؛
 (ج) $SnCl_4$ یا $SbCl_3$ ؛
 (د) $NaCl$ یا Na_2Se ؛
 (ه) CaS یا Bas ؛
 (و) MgO یا Al_2O_3 ؛
 (ز) SnI_2 یا TlI ؛
 (ح) SbI_3 یا $PbCl_2$ ؛
 (ط) NaF یا NaI ؛
 ۷ - ۸ طول پیوند در مولکول HBr ۱۶۳ pm و گشتاور دو قطبی آن ۱٫۷۸ D است. درصد خصلت یونی جزئی پیوند $Br-H$ را محاسبه کنید. واحد باره، e ، $1.6 \times 10^{-19} C$ و $1.0 \times 10^{-10} m$ برابر $3.336 \times 10^{-30} C \cdot m$ است.

۸ - ۸ طول پیوند در مولکول HI ۱۶۲ pm، و گشتاور دو قطبی آن $0.38 D$

و ساختار اجزای کووالانسی مقیدند ولی این مفهوم قراردادی محسوس است.

Lewis structure **ساختار لوویس** **Lewis structure** (بخش ۸ - ۱ و ۸ - ۵). نمایش یک مولکول یا یون کووالانسی که در آن فقط ترازهای ظرفیتی اتم‌ها نمایش داده می‌شوند، پیوند به وسیله یک خط تیره (یک زوج الکترون)، و الکترون‌های ناپیوندی با نقطه نشان داده می‌شوند.

Partial ionic character **خصلت یونی جزئی** (بخش‌های ۸ - ۲ و ۸ - ۳). کمیتی (به صورت درصد) که تقویت یک پیوند کووالانسی را به تقویت حالتی که در آن اتم‌ها، به وسیله پیوند یونی به یکدیگر متصل شده باشند، مربوط می‌کند.

Polar covalent bond **پیوند کووالانسی قطبی** (بخش ۸ - ۲). پیوندی کووالانسی که در اثر تقسیم نامساوی الکترون‌های پیوندی دارای بار جزئی (δ^+ و δ^-) شده باشد.

Resonance **زروانسی** (بخش ۸ - ۶). مفهومی که در آن دو یا چند ساختار لوویس برای توصیف ساختار یک مولکول یا یون کووالانسی به کار می‌رود. ساختار واقعی اجزای کووالانسی را هیبریدی از ساختارهای لوویس (فرم‌های زروانسی) می‌دانند.

الکترونیگاتیوی

۱۱ - ۸ توضیح دهید که چگونه الکترونیگاتیوی با موقعیت یک عنصر در جدول تناوبی تغییر می‌کند و چگونه می‌توان از این موقعیت برای پی بردن به سرعت واکنش‌پذیری آن استفاده کرد؟

۱۲ - ۸ تفاوت بین معنای الکترون‌خواهی و الکترونیگاتیوی را بررسی کنید.

۱۳ - ۸ با استفاده از فوارت الکترونیگاتیوی پیش‌بینی کنید آیا پیوندهای تشکیل شده بین زوج عناصر زیر یونی (تقریباً، تفاوت ۱٫۷) یا بیشش (یا کووالانسی) است. در صورت کووالانسی بودن (تقریباً تفاوت کمتر از ۱٫۷)،

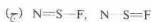
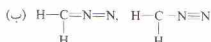
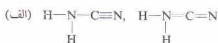
مسائل مشکلترا با علامت * مشخص شده است. پاسخ مسائل با شماره فرد در پوسته آخر کتاب آمده است.

(الف) ساختارهای لوئیس هر یک از این اجزاء را همراه با بارهای قراردادی رسم کنید. (ب) هر یک از این چهار جزء با اسمهای فلزی یا کاتیونهای فلزی ترکیب شده کمپلکس‌هایی تشکیل می‌دهند. در تهیه این کمپلکس‌ها می‌توان چنین فرض کرد که یک زوج الکترون از این چهار جزء با اشغال یک اوربیتال خالی اسم فلز یا کاتیون فلزی، یک پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد. برای هر یک از اجزای نامبر هسته، بگویید کدام اسم به فلز متصل شده است.

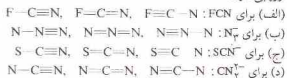
۵۱ - ۸ مفهوم رزونانسی چه موقع کاربرد دارد؟ چه تفاوتی بین واژه‌های هیبرید رزونانسی و فرم رزونانسی وجود دارد؟ چرا $H-C \equiv N$ و $H-N \equiv C$ فرم‌های رزونانسی یک مولکول نیستند؟ معیارهای مورد استفاده در ارزیابی اهمیت یک فرم رزونانسی معین در مشارکت در یک هیبرید رزونانسی را به طور خلاصه بیان کنید.

۵۲ - ۸ ساختارهای لوئیس را برای اجزای زیر رسم کنید. اگر این اجزاء هیبرید رزونانسی‌اند، تمام فرم‌های رزونانسی مهم آن را رسم کنید. (الف) ONF ؛ (ب) O_3 ؛ (ج) NSF_3 ؛ (د) NF_3 ؛ (ه) ONF_2 ؛ (و) ONF_3 .

۵۳ - ۸ با افزودن نقطه‌هایی برای نمایش الکترون‌های غیر پیوندی ظرفیتی و مشخص کردن بارهای قراردادی ساختارهای لوئیس زیر را کامل کنید. اهمیت هر یک از این ساختارها را به عنوان یک ساختار سهیم در هیبرید رزونانسی ارزیابی کنید.



۵۴ - ۸ با افزودن نقطه‌هایی برای نمایش الکترون‌های غیر پیوندی ظرفیتی و مشخص کردن بارهای قراردادی ساختارهای لوئیس زیر را کامل کنید. اهمیت هر یک از این ساختارها را به عنوان یک ساختار سهیم در هیبرید رزونانسی ارزیابی کنید.



۸ - ۳۳ طول پیوند N به O را در یون NO_2^+ با یون NO_3^+ مقایسه کنید.
 ۸ - ۳۴ طول پیوند C به O را در مولکول H_2CO با یون HCO_2^- مقایسه کنید. هر دو ترکیب H_2CO و H_2CO_2 پیوند C-اتم هم مرکزی است که تمام اتم‌های دیگر به آن متصل شده‌اند.

- ۸ - ۳۵ فرم‌های رزونانسی مولکول $HNSO$ را رسم کنید.
 ۸ - ۳۶ فرم‌های رزونانسی مولکول HNP را رسم کنید.
 ۸ - ۳۷ فرم‌های رزونانسی مولکول $FNNN$ را رسم کنید.
 ۸ - ۳۸ فرم‌های رزونانسی مولکول OPN را رسم کنید.
 ۸ - ۳۹ فرم‌های رزونانسی مولکول استامید، $HCO(NH)_2$ را رسم کنید (که در آن یک اتم H، یک اتم O و یک گروه NH_2 به اتم کربن متصل‌اند).
 ۸ - ۴۰ فرم‌های رزونانسی مولکول نیترا مید، H_2NNO_2 را رسم کنید.
 ۸ - ۴۱ فرم‌های رزونانسی مولکول F_2NNO را رسم کنید.
 ۸ - ۴۲ چهار اتم موجود در مولکول S_2N_2 سه صورت یک در میان در یک حلقه قرار گرفته‌اند. فرم‌های رزونانسی مولکول S_2N_2 را رسم کنید.
 ۸ - ۴۳ فرم‌های رزونانسی یون اگزالات، CCO_2^{2-} را رسم کنید.
 ۸ - ۴۴ فرم‌های رزونانسی مولکول $ONNO$ را رسم کنید.

نامگذاری دو تایی کووالانسی

- ۸ - ۴۵ فرمول ترکیبات زیر را به دست آورید: (الف) دی ید پتوکسید؛ (ب) دی کلر هگزوکسید؛ (ج) دی سولفور دی نیتريد؛ (د) تتراسفرو اکتو کسید؛ (ه) سولفور تتراکلريد؛ (و) گزنون تری‌اکسید.
 ۸ - ۴۶ فرمول ترکیبات زیر را به دست آورید: (الف) تتراسولفور تترانیتريد؛ (ب) تتراسفرو پنتاسولفید؛ (ج) ید هپتوکسید؛ (د) دی‌سلنیم دی‌ریمید؛ (ه) اکسیدن دی فلونورید؛ (و) آرسنیک پنتا فلونورید.
 ۸ - ۴۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) S_2F_4 ؛ (ب) P_2S_5 ؛ (ج) IF_5 ؛ (د) $SeBr_4$ ؛ (ه) NF_3 ؛ (و) XeF_6 .
 ۸ - ۴۸ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) P_2Cl_4 ؛ (ب) N_2F_4 ؛ (ج) P_2S_5 ؛ (د) S_2F_6 ؛ (ه) ClF_3 ؛ (و) XeF_6 .

مسائل طبقه‌بندی نشده

- ۸ - ۴۹ تفاوت الکترونگاتیوی بین I و Cl برابر ۰٫۷ است که به خصالت یونی جزئی حدود ۶٪ در پیوند I-Cl مربوط می‌شود. طول پیوند I-Cl برابر ۲۲۲ pm است. پیش‌بینی می‌کنید که گشتاور دوقطبی مولکول ICl چند برابر باشد؟ واحد پارسه، e، برابر 1.6×10^{-19} و 1.6×10^{-19} برابر 10^{-30} Cm است.
 ۸ - ۵۰ اجزای زیر هم الکترون هستند: CO ، NO^+ ، CN^- و N_2 .

شکل هندسی مولکول، اوربیتال مولکولی

در نتیجه، تعداد پیوندهای کووالانسی مربوط به اتم‌های این عناصر، حداکثر به چهار پیوند می‌رسد. اما عناصر تناوب سوم و تناوب‌های بعدی اوربیتال‌های بیشتری در لایهٔ الکترونی خارجی خود دارند. این عناصر در بعضی ترکیبات چهار، پنج، شش، یا (البته به ندرت) تعداد بیشتری پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. بنابراین در ساختارهای پیوند - ظرفیتی نوشته شده برای ترکیبات مرکب از عناصر تناوب سوم و تناوب‌های بعدی، قاعده هشتایی اغلب نقض می‌شود. ظاهراً معیار تشکیل پیوند کووالانسی باید بر زوج الکترون استوار باشد نه بر دستیابی به هشتایی الکترونی.

۹-۲ دافعهٔ زوج الکترونی و شکل هندسی مولکول

آرایش هندسی اتم‌ها در یک مولکول یا یون را می‌توان براساس نظریهٔ دافعهٔ زوج الکترون لایهٔ ظرفیتی (VSEPR) پیش‌بینی کرد:

۱- در بحث بعد به سراغ مولکول‌ها و یون‌هایی می‌رویم که اتم مرکزی آنها به دو یا چند اتم متصل است.

۲- به علت دافعهٔ بین زوج الکترون‌ها زوج الکترون‌های لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی، دورترین مکان‌های ممکن را نسبت به همدیگر اشغال می‌کنند. شکل مولکول یا یون نتیجهٔ دافعه‌های این زوج الکترون‌هاست.

۳- تمام زوج الکترون‌های لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی، اسم از زوج الکترون‌هایی که پیوند کووالانسی تشکیل داده‌اند (زوج‌های پیوندی) و زوج الکترون‌های دست نخورده (زوج‌های ناپیوندی یا زوج‌های آزاد)، به حساب می‌آیند.

۴- زوج الکترون‌های ناپیوندی، به تعیین موقعیت اتم‌ها در مولکول یا یون کمک می‌کنند. اما شکل مولکول یا یون بر مبنای مکان هسته‌ها، نه براساس مکان زوج الکترون‌ها توصیف می‌شود.

با آوردن مثال‌هایی می‌توان این نکته‌ها را روشن کرد. در نمودارهای بعدی فقط زوج الکترون‌های موجود در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی نمایش داده شده‌اند. زوج الکترون‌های پیوندی به وسیلهٔ خط تیره و زوج الکترون‌های ناپیوندی به وسیلهٔ نقطه مشخص شده‌اند. در بسیاری از این مثال‌ها اتم مرکزی از قاعده هشتایی پیروی نمی‌کند.

۱- دو زوج الکترون، لایهٔ ظرفیتی اتم جیوه شامل دو الکترون ($6s^2$) است. هر یک از این الکترون‌ها برای تشکیل یک پیوند

نظریهٔ سادهٔ پیوند کووالانسی که در فصل پیش بیان شد، کاستی‌هایی دارد. برای برخی مولکول‌ها یا برخی یون‌های چند اتمی دارای پیوندهای کووالانسی، نمی‌توان ساختارهای لوویس را بر مبنای قاعدهٔ هشتایی نوشت. این نظریه، همچنین در بیان جنبهٔ مهم دیگری از این موضوع، یعنی شکل (یا وضعیت مولکولی) اجزای کووالانسی، ناکام می‌ماند. در این فصل بحث پیوند کووالانسی را گسترش می‌دهیم و با نظریهٔ اوربیتال‌های مولکولی (اوربیتال‌های پیوندی که تمامی مولکول را فرامی‌گیرند) نیز آشنا خواهیم شد.

۹-۱ استثنای قاعدهٔ هشتایی

قبلاً دیدیم که یون‌های معینی نمی‌توانند آرایش الکترونی گاز نجیب پیدا کنند، ولی برخی از این یون‌ها نسبتاً پایدارند. آرایش الکترونی برخی اتم‌ها نیز با آنچه که از اصل هشتایی برمی‌آید، متفاوت است.

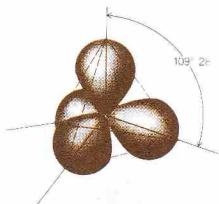
شمار الکترون‌های ظرفیتی برخی مولکول‌ها (مانند NO و NO_2) فرد است. مولکول NO ۱۱ الکترون ظرفیتی (۵ تا از اتم N و ۶ تا از اتم O) و مولکول NO_2 ، ۱۷ الکترون ظرفیتی (۵ تا از اتم N و ۱۲ تا از دو اتم O) دارد. تقسیم این تعداد الکترون به گونه‌ای که هر یک از اتم‌های مولکول آرایش هشت الکترونی پیدا کنند، غیرممکن است. تعداد مولکول‌هایی که شمار الکترون‌های آنها فرد باشد، زیاد نیست. اجزای مولکولی با الکترون‌های فرد معمولاً بسیار واکنش‌پذیر و در نتیجه کوتاه عمرند.

مولکول‌هایی که تعداد الکترون‌های ظرفیتی آنها زوج باشد مستداول‌ترند، اما شامل اتم‌هایی با لایه‌های ظرفیتی کمتر، یا بیشتر از هشت الکترون‌اند. در مولکول BF_3 ، اتم B دارای شش الکترون ظرفیتی است:



در مولکول PCl_5 ، اتم P به پنج اتم Cl متصل است، و به این ترتیب، لایه ظرفیتی اتم P شامل ۱۰ الکترون است. اتم S در SF_6 ، ۱۲ الکترون ظرفیتی در پیرامون خود دارد، حال آنکه اتم S با هر یک از اتم‌های ششگانه F ، پیوند کووالانسی ساده تشکیل می‌دهد.

عناصر تناوب دوم فقط چهار اوربیتال پیوندی ($2s$ و $2p$) دارند.



شکل ۹-۲. آرایش چهار وجهی چهار زوج الکترون

(حدود 95°) است. زوج الکترون ناپیوندی که فقط تحت تأثیر یک مرکز مثبت قرار دارد، حجم بیشتری نسبت به یک زوج الکترون ناپیوندی که تحت تأثیر دو هسته است، اشغال می‌کند. در نتیجه دو پیوند مولکول SnCl_4 بیش از میزان پیش‌بینی شده بسو مبنای آرایش سه گوشه‌ای مسطح، به همدیگر نزدیک شده‌اند. دافعه بین زوج‌های ناپیوندی و پیوندی بیش از دافعه بین زوج‌های پیوندی است.

۳- چهار زوج الکترون. در لایه ظرفیتی اتم کربن دو مولکول متان، CH_4 ، چهار زوج الکترون پیوندی وجود دارد. ساختار لوویس این مولکول چنین است:



موقعی که پیوندها به سوی گوشه‌های یک چهاروجهی منتظم جهت‌گیری کرده باشند، دافعه بین زوج الکترون‌های پیوندی به حداقل می‌رسد (شکل‌های ۹-۲ و ۹-۳ را ببینید). در این آرایش فاصله تمام پیوندها از یکدیگر برابرند و تمام زاویه‌های پیوندی $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ برابر با $109^\circ 28'$ است. آرایش چهار وجهی، یکی از یکپارچه‌ترین و مهم و مستداول است. بسیاری از مولکول‌ها و یون‌ها (برای مثال ClO_4^- ، SO_4^{2-} ، و PO_4^{3-}) چهار وجهی‌اند. ساختار آمونیاک، NH_3 ،



نیز چهار وجهی است (شکل ۹-۳). لایه ظرفیتی اتم N دارای سه زوج الکترون پیوندی و یک زوج ناپیوندی است. این چهار زوج آرایش چهاروجهی می‌یابند که منجر به تشکیل یکپارچه‌ترین هرم مثلث‌القاعده برای اتم‌ها می‌شود. اتم N در رأس این هرم قرار دارد. زوج الکترون ناپیوندی مولکول، باعث فشردگی زوج‌های پیوندی و کاهش زاویه‌های پیوندی $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ از $109^\circ 28'$ ، در آرایش چهاروجهی کامل، به

کووالانسی با یک اتم کلر در مولکول HgCl_2 به کار می‌رود. این مولکول، خطی است:



مولکول HgCl_2 ، شکلی اختیاری می‌کند که در آن دو پیوند زوج الکترونی، حداکثر فاصله را داشته باشند. مولکول‌هایی که اتم مرکزی آنها دارای دو زوج الکترون پیوندی (و فاقد زوج الکترون ناپیوندی) در لایه ظرفیتی داشته باشد، همیشه خطی‌اند. بریلیم، روی، کادمیم، و جیوه، چنین مولکول‌هایی تشکیل می‌دهند.

۲- سه زوج الکترون. اتم بور (B عضو گروه IIIA است) دارای سه الکترون در لایه ظرفیتی است. در مولکول BF_3 ، هر اتم فلور (گروه VIIA) یک الکترون برای تشکیل پیوند ساده با اتم B به کار می‌گیرد. مولکول بور تری فلورید، سه گوشه‌ای (مثلثی) و مسطح است:

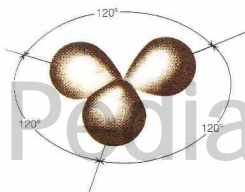


زاویه بین پیوندها در این مولکول (زاویه پیوندی $\text{F}-\text{B}-\text{F}$) برابر با 120° است. این آرایش بیشترین فاصله ممکن را بین سه زوج الکترون به وجود می‌آورد (شکل ۹-۱ را ببینید).

بخار قلع (II) کلرید، SnCl_2 ، مرکب از مولکول‌های خمیده است:



لایه ظرفیتی اتم قلع، دارای چهار الکترون است (Sn به گروه IV A تعلق دارد) و هر اتم کلرید یک الکترون برای تشکیل پیوند به کار می‌گیرد. این شش الکترون شامل سه زوج الکترون است (دو زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی). این زوج الکترون‌ها به علت دافعه زوج الکترونی آرایش سه گوشه‌ای مسطح اختیاری می‌کنند، اما شکل مولکول براساس مکان اتم‌ها توصیف می‌شود، نه مکان الکترون‌های آن. در نتیجه مولکول‌های قلع (II) کلرید، سه گوشه‌ای هستند. اما زاویه پیوندی $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ در SnCl_2 کوچک‌تر از 120°



شکل ۹-۱. آرایش سه گوشه‌ای مسطح برای سه زوج الکترون

مکان‌هایی که به صورت «استوایی» قرار دارند (شماره‌های ۲، ۴، و ۵ در شکل) به موقعیت‌های استوایی^۲ مشهورند. مکان‌هایی که در «قطب شمال» و «قطب جنوب» واقع شده‌اند (شماره‌های ۱ و ۳ در شکل)، موقعیت‌های محوری^۳ نام دارند. اتم‌های استوایی در یک صفحه قرار دارند. زاویه‌های پیوندی تشکیل شده از دو اتم استوایی و اتم مرکزی 120° است. اتم‌های محوری بر روی خطی قرار دارند که بر صفحه اتم‌های استوایی عمود است. زوایای پیوندی متشکل از یک اتم محوری، اتم مرکزی، و یک اتم استوایی برابر 90° است. به علاوه طول پیوند $\text{P}-\text{Cl}$ محوری (219 pm)، اندکی بیشتر از طول پیوند استوایی (204 pm) است.

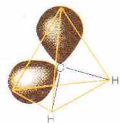
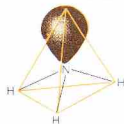
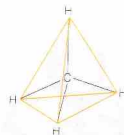
در صورت وجود یک یا چند زوج الکترون پیوندی در مولکول، زوج‌های ناپیوندی در مکان‌های استوایی قرار می‌گیرند. مکان استوایی جای فراخ‌تری به زوج الکترون‌ها می‌دهد تا مکان محوری. برای مثال، مولکول سولفورترزا فلئورید را در نظر بگیرید. در SF_6 چهار الکترون از شش الکترون ظرفیتی گوگرد (S) به گروه VI A تعلق دارد) برای تشکیل زوج‌های پیوندی به کار رفته‌اند و دو الکترون باقیمانده نیز به صورت یک زوج ناپیوندی باقی مانده‌اند:



پنج زوج الکترون پیرامون اتم گوگرد، آرایش تقریبی دو هرمی مثلث‌القاعده پیدا کرده‌اند و زوج الکترون ناپیوندی یک مکان استوایی را اشغال کرده است (شکل ۹ - ۴ ب). به این ترتیب، اتم‌های SF_6 چیزی به نام چهار وجهی نامنتظم^۴ تشکیل می‌دهند.

زوج الکترون ناپیوندی، بر اندازه زاویه‌های پیوندی در مولکول SF_6 نیز اثر می‌گذارد. چنین به نظر می‌رسد که زوج الکترون‌های ناپیوندی از زوج الکترون ناپیوندی فاصله گرفته‌اند و اندازه زوایای پیوندی بین آنها، کوچک‌تر از زوایای مشاهده شده در مولکول PCl_5 است. زاویه بین دو پیوند محوری 173° (به جای 180°)، و زاویه بین پیوندهای استوایی نیز 102° (به جای 120°) است.

در مولکول کلر تری‌فلورید، ClF_3 ، سه الکترون از هفت الکترون ظرفیتی کلر (عنصری از گروه VII A)، برای تشکیل زوج الکترون‌های پیوندی به کار رفته‌اند، و چهار الکترون باقیمانده نیز دو زوج ناپیوندی تشکیل داده‌اند:



شکل ۹ - ۳ شکل هندسی مولکول‌های متان (CH_4)، آمونیاک (NH_3)، و آب (H_2O). (زوج‌های پیوندی به صورت خط نمایش داده شده‌اند).

^۱ 107° می‌شود.

در لایه ظرفیتی اتم O در مولکول آب، دو زوج پیوندی و دو زوج ناپیوندی وجود دارد:



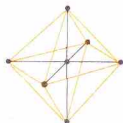
آرایش این چهار زوج الکترون تقریباً چهاروجهی است (شکل ۹ - ۳) و اتم‌ها دارای یکریبندی زاویه‌دار (V شکل) اند. به علت وجود دو زوج ناپیوندی در مولکول، زوج‌های پیوندی بیش از آنچه که در NH_3 دیدیم به یکدیگر نزدیک شده‌اند. در نتیجه زاویه پیوندی $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ در H_2O (105°) کمتر از زاویه پیوندی $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ در آمونیاک (107°) است. ۴ پنج زوج الکترون. در مولکول PCl_5 ، پنج الکترون ظرفیتی اتم فسفر (عضو گروه VII A است)، پنج زوج پیوندی با اتم‌های پنجگانه کلر تشکیل می‌دهند:



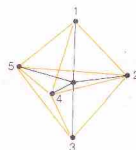
شکلی که دانعه زوج الکترون‌ها را کاهش دهد، دو هرمی مثلث‌القاعده^۱ است (شکل ۹ - ۴ الف). اما هر پنج پیوند این ساختار، هم‌ارز نیستند.

1. Trigonal bipyramide
2. Equatorial positions
3. Axial positions
4. Irregular tetrahedron

2. Equatorial positions
4. Irregular tetrahedron



(الف) هشت وجهی



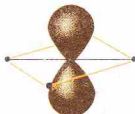
(الف) در هرمی مثلث القاعده



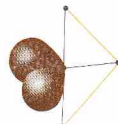
(ب) هرم مربع القاعده



(ب) چهار وجهی نامنتظم



(ج) مربع مسطح



(ج) T- شکل

شکل ۹ - ۵ شکل هندسی مولکولها و یونهاهایی که اتم مرکزی آنها دارای شش زوج الکترون است. (زوجهای پیوندی به صورت خط نمایش داده شده‌اند)

شکل ۴ - ۹ شکل هندسی مولکول‌هایی که اتم مرکزی آنها دارای پنج زوج الکترون است. (زوجهای پیوندی با خط نمایش داده شده‌اند)

در مولکول سولفور هگزافلوراید، SF_6 ، دارای شش زوج الکترون پیوندی است:



ساختاری که دافعه زوج الکترون‌ها را به کمترین مقدار می‌رساند، هشت‌وجهی منتظم است (شکل ۹ - ۵ الف). تمام مکان‌های این ساختار، هم‌ارزند، طول تمام پیوندها یکسان است، و زوایای پیوندی بین پیوندهای مجاور نیز 90° هستند.

لایه ظرفیتی اتم برم در مولکول برم پنتافلوراید، BrF_5 ، دارای پنج زوج الکترون پیوندی و یک زوج ناپیوندی است:



با قراردادن دو زوج ناپیوندی در مکان‌های استوایی، یک مولکول T شکل به وجود می‌آید (شکل ۹ - ۴ ج). واپسینجیدگی ناشی از زوج الکترون‌های ناپیوندی، منجر به کاهش زاویه پیوندی $F-Cl-F$ تشکیل شده در بین یک پیوند محوری و یک پیوند استوایی، $109^\circ 47'$ (به جای 90°) می‌شود.

اتم گزنون در مولکول گزنون دی‌فلوراید، XeF_2 ، دارای سه زوج الکترون ناپیوندی و دو زوج الکترون پیوندی در لایه ظرفیتی است، زیرا شش الکترون از هشت الکترون ظرفیتی Xe (گروه O)، پس از تشکیل دو پیوند، به صورت ناپیوندی باقی می‌مانند:



هر سه زوج الکترون ناپیوندی، موقعیت‌های استوایی را اشغال می‌کنند، در نتیجه، گزنون دی‌فلوراید، یک مولکول خطی است (شکل‌های ۹ - ۴ و ۱۱ را مقایسه کنید).

۵ - شش زوج الکترون. لایه ظرفیتی اتم گوگرد (گروه VI A)

جدول ۹ - ۱ رابطه تعداد زوج الکترون‌های لایه ظرفیتی اتم مرکزی با شکل مولکول‌ها و یون‌ها

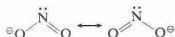
مثال	شکل مولکول یا یون	تعداد زوج الکترونها	
		نیابندنی	پیوندی
$HgCl_4, CuCl_4^-$	خطی	۰	۲
$BF_3, HgCl_3^-$	سه‌گوشه‌ای مسطح	۰	۳
$SnCl_4, NO_3^-$	زاویه‌دار	۱	۳
CH_4, BF_4^-	چهار وجهی	۰	۴
NH_3, PF_5	هرمی مثلث‌القاعده	۱	۳
H_2O, ICl_2^+	زاویه‌دار	۲	۲
$PCl_5, SnCl_5^-$	دو هرمی مثلث‌القاعده	۰	۵
$TeCl_4, IF_4^+$	چهار وجهی نامنتظم	۱	۴
ClF_3, BrF_3	T-شکل	۲	۵
XeF_4, ICl_4^-	خطی	۲	۶
SiF_6^{2-}, PF_6^-	هشت وجهی	۰	۶
IF_5, SbF_5^-	هرمی مربع‌القاعده	۱	۵
BrF_3, XeF_4	مربع مسطح	۲	۶

۱۲۰°، به ۱۱۱° رسیده است.

این نظریه را برای ساختارهای رزونانسی نیز می‌توان به کار برد. دی‌نیتروژن اکسید، N_2O ، مولکولی خطی است (مشابه $HgCl_4$):

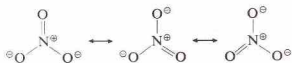


ساختار یون نیتريت، NO_2^- ، زاویه‌ای و مشابه با ساختار $SnCl_4$ است:



زاویه پیوندی این مولکول، به علت اثر زوج الکترون ناپیوندی، به جای ۱۲۰° به ۱۱۵° کاهش یافته است.

یون نیترات، NO_3^- ، مثلثی مسطح (مشابه BF_3) است:



در این یون، تمام ژوآبای پیوندی $O-N-O$ برابر ۱۲۰° هستند، زیرا هیچ‌گونه واپیچیدگی ناشی از زوج الکترون‌های ناپیوندی و پیوند دوگانه وجود ندارد. فرم‌های رزونانسی این یون، بی‌انگیز یکسان بودن تمام پیوندهای $N-O$ هستند.

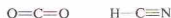
اتم برم دارای هفت الکترون ظرفیتی است (گروه VII A). از این تعداد، پنج الکترون در تشکیل پنج پیوند با پنج اتم فلوربور درگیرند، و دو الکترون دیگر نیز یک زوج ناپیوندی به وجود آورده‌اند. زوج الکترون‌ها، به‌سوی گوشه‌های یک هشت وجهی جهت‌گیری کرده‌اند. به این ترتیب، اتم‌های BrF_5 ، یک هرم مربع‌القاعده^۱ تشکیل داده‌اند (شکل ۹ - ۵ ب). زوج الکترون ناپیوندی، واپیچیدگی‌هایی در مولکول BrF_5 به وجود می‌آورد. چهار پیوند که اتم‌های واقع در قاعده^۲ هرم را به اتم مرکزی متصل می‌کنند، از زوج الکترون ناپیوندی دور شده‌اند و به سمت عقب رفته‌اند. در نتیجه زاویه بین اتم F واقع در رأس هرم، اتم برم، و یکی از اتم‌های F واقع در قاعده^۳ هرم (شکل ۹ - ۵ ا به بیینید)، به جای ۹۰° به ۸۵° رسیده است.

لایه ظرفیتی اتم ید در یون IF_4^+ دارای چهار زوج الکترون پیوندی و دو زوج ناپیوندی است:



برای توضیح بار این یون، می‌توان تصور کرد که اتم مرکزی I با گرفتن یک الکترون به صورت یون I^- با هشت الکترون ظرفیتی در آمده است. این تعداد، چهار الکترون در تشکیل چهار زوج پیوندی به کار رفته‌اند و چهار الکترون باقیمانده نیز دو زوج ناپیوندی را به‌وجود آورده‌اند. این یون، با داشتن شش زوج الکترون، ساختار هشت‌وجهی دارد. زوج الکترون‌های ناپیوندی، موقعیت‌های متقابل یکدیگر را اشغال می‌کنند تا دافعه زوج الکترون‌ها به حداقل برسد (شکل ۹ - ۵ ج). در نتیجه، یون IF_4^+ ساختار مربع مسطح^۲ دارد. رابطه^۲ بین شکل مولکولی و تعداد زوج الکترون‌های پیوندی، در جدول ۹ - ۱ نمایش داده شده است.

مفهوم دافعه^۲ زوج الکترون را می‌توان به مولکول‌ها و یون‌های دارای پیوندهای چندگانه نیز تعمیم داد. در اینجا، یک پیوند چندگانه را به‌صورت یک واحد به‌حساب می‌آوریم. برای مثال، کربن دی‌اکسید (CO_2) و هیدروژن سیانید (HCN), مانند آن دسته از اجزای مولکولی که اتم مرکزی آنها دارای دو زوج الکترون پیوندی باشد، خطی‌اند:



مولکول کربونیل کلرید، $COCl_2$ ، ساختار سه‌گوشه‌ای مسطح^۳، مشابه ساختار BF_3 ، دارد:



البته، یک پیوند دوگانه، بیشتر از یک پیوند ساده، فضا را اشغال می‌کند. در مولکول $COCl_2$ ، پیوند دوگانه باعث نزدیک شدن پیوندهای $C-Cl$ به یکدیگر می‌شود. زاویه^۲ در نتیجه، زاویه $Cl-C-Cl$ ، به جای

1. Square pyramid
2. Square planar
3. Triangular planar

2. Square planar

3. Triangular planar

۹-۳ اوربیتال‌های هیبریدی

پیش‌بینی‌های مبتنی بر نظریه VSEPR، بجز چند استثنا، درست از آب درآمده‌اند، برای مثال، براساس این نظریه، مولکول متان (CH_4) چهاروجهی است زیرا لایه ظرفیتی اتم مرکزی C چهار زوج الکترون پیوندی دارد (شکل‌های ۹-۲ و ۹-۳ را ببینید). شواهد تجربی بسیاری، این پیش‌بینی را تأیید کرده است. چهار پیوند CH_4 ، از نظر طول و قدرت، هم‌رزدند و تمام زوایای پیوندی نیز زاویه چهار وجهی، $109^\circ 28'$ هستند.

براساس نظریه پیوند ظرفیتی، یک پیوند کووالانسی شامل یک زوج الکترون (با اسپین‌های جفت‌شده) مشترک بین دو اتم است. تشکیل یک پیوند کووالانسی (شکل ۹-۴) را می‌توان نتیجه همپوشانی بین اوربیتال یک اتم (شامل یک الکترون جفت‌نشده) با اوربیتال اتم دیگر (شامل یک الکترون جفت‌نشده) دانست. در چارچوب این نظریه، چگونه می‌توان چهار وجهی بودن CH_4 را تبیین کرد؟

آرایش الکترونی حالت پایه کربن ($1s^2 2s^2 2p^2$)، بیانگر دو الکترون جفت‌نشده است. این تصور نادرست ممکن است پیش آید که اتم کربن فقط دو پیوند کووالانسی با اتم‌های H تشکیل دهد. اما در صورت برانگیخته‌شدن یکی از الکترون‌های $2s$ به اوربیتال خالی $2p$ ، حالت برانگیخته کربن ($1s^2 2s^1 2p^3$) چهار الکترون لازم برای تشکیل پیوند دارد^۱. راستی، چگونه می‌توان الکترون‌های پیوندی CH_4 را براساس این حالت برانگیخته کربن تبیین کرد؟

فرض می‌کنیم که هر یک از اوربیتال‌های پیوندی مولکول، نتیجه همپوشانی یکی از اوربیتال‌های اتمی کربن با اوربیتال $1s$ یک اتم هیدروژن باشد. به علت هم ارز بودن چهار اوربیتال پیوندی چهاروجهی، اوربیتال‌های اتمی چهارگانه کربن باید دقیقاً یکسان باشند و محور آنها با زاویه $109^\circ 28'$ از یکدیگر قرار گیرند. اما، یک اوربیتال $2s$ و یک اوربیتال $2p$ کربن هم‌ارز نیستند و به شیوه گفته شده نسبت جهت‌گیری نکرده‌اند (شکل‌های ۹-۶ و ۹-۱۳ را ببینید). در نتیجه، نمی‌توان چنین تصویری از تشکیل پیوندها به دست داد.

این مسئله را معمولاً با استفاده از آرایش دیگری برای اتم کربن برانگیخته توضیح داده‌اند. فرض کنید که توزیع الکترونی کل لایه ظرفیتی اتم C برانگیخته - شامل یک الکترون جفت‌نشده در اوربیتال



شکل ۹-۶ همپوشانی اوربیتال‌های $1s$ دو اتم هیدروژن

۱. جدا کردن یکی از الکترون‌های $2s$ و برانگیخته‌شدن آن انرژی می‌خواهد. اما، انرژی لازم برای این فرایند فرضی از تشکیل چهار پیوند کووالانسی مولکول CH_4 ناچنین می‌شود. نخستین یک پیوند کووالانسی نیاز به انرژی دارد (بخش ۵-۷). فرایند معکوس، یعنی تشکیل یک پیوند کووالانسی، انرژی آزاد می‌کند. گرچه تشکیل CH_4 نیاز به انرژی مربوط به برانگیختن الکترون ندارد، انرژی حاصل از تشکیل دو پیوند کووالانسی، کمتر از انرژی آزاد شده دو اتم تشکیل چهار پیوند است. به این ترتیب، تشکیل CH_4 ارجح خواهد بود.

مثال ۹-۱

با استفاده از نظریه VSEPR، شکل یون‌های زیر را پیش‌بینی کنید. تمام پیوندهای موجود در این ساختارها، پیوندهای ساده‌اند. هر اتم هالوژن، فقط یک الکترون با لایه ظرفیتی اتم مرکزی به اشتراک می‌گذارد: (الف) $TlCl_3$ ، (ب) AsF_3 ، (ج) IBr_3 ، (د) $SnCl_4$ ، (ه) ClF_3 .

حل

مجموع تعداد الکترون‌های ظرفیتی اتم مرکزی (A)، به اضافه یک الکترون از هر اتم هالوژن (X) متصل به آن، و موازنه بار یون (chg)، تعداد کل الکترون‌های لایه ظرفیتی اتم مرکزی را به دست خواهد داد. نصف این تعداد، برابر با کل زوج الکترون‌هاست. چون هر اتم هالوژن با یک زوج الکترون به اتم مرکزی متصل شده است، تعداد اتم‌های هالوژن برابر با تعداد زوج‌های پیوندی است. تعداد زوج الکترون‌های ناپیوندی نیز با کم کردن تعداد زوج الکترون‌های پیوندی از کل الکترون‌ها به دست می‌آید:

شکل	تعداد زوج الکترون‌ها		الکترون‌ها	
	ناپیوندی	پیوندی کل	کل	$A + X + chg$
خطی	۰	۲	۲	$3 + 2 - 1 = 4$
زاویه‌دار	۱	۲	۳	$5 + 2 - 1 = 6$
خطی	۳	۲	۵	$7 + 2 + 1 = 10$
هرمی	۱	۳	۴	$4 + 3 + 1 = 8$
مثلث‌القاعده				
مربع مسطح	۲	۴	۶	$7 + 2 + 1 = 12$

مثال ۹-۲

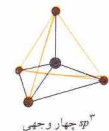
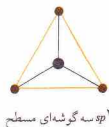
ساختارهای لوویس و شکل مولکولی (الف) ONF، (ب) SO_3^{2-} ، (ج) SO_4^{2-} را بنویسید.

حل



جدول ۹-۲ اوربیتال‌های هیبریدی

اوربیتال اتمی ساده	نوع هیبرید	شکل هندسی	مثال
s, p_x	sp	خطی	$HgCl_2$
s, p_x, p_y	sp^2	سه گوشه‌ای مسطح	BF_3
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	چهاروجهی	CH_4
$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	dsp^2	مربع مسطح	PCl_4^-
$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	dsp^3 یا sp^3d	دوهرمی مثلث‌القاعده	PF_5
$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	d^2sp^3 یا sp^3d^2	هشت وجهی	SF_6



شکل ۹-۷ جهت‌گیری اوربیتال‌های هیبریدی

۲s به اضافه سه الکترون جفت‌نشده در سه اوربیتال 2p – به صورت چهار بخش مساوی و هم‌شکل با آرایش چهاروجهی درآمده باشد. چون کل توزیع الکترونی مساوی چهار الکترون است، چگالی الکترون هر یک از چهار بخش مساوی به یک الکترون مربوط خواهد بود. می‌توان گفت که هر بخش نمایشگر یک الکترون در نوع جدیدی از اوربیتال اتمی – یعنی یک اوربیتال هیبریدی sp^3 – است.

توابع موجی بیانگر اوربیتال‌های 2s و 2p را می‌توان به شکل ریاضی جمع زد و توابع موجی چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 را به دست آورد. نماد sp^3 نشان‌دهندهٔ تعداد و نوع اوربیتال‌های به‌کار رفته در این ترکیب ریاضی است. بالانویشت‌های این نماد بیانگر تعداد الکترون‌ها نیست.

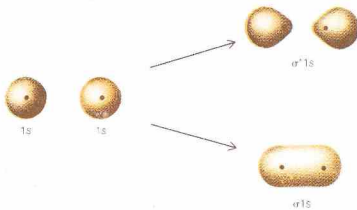
هر اوربیتال هیبریدی sp^3 دارای یک چهارم خصلت s و سه چهارم خصلت p است.

توصیف لایهٔ ظرفیتی اتم C برانگیخته براساس چهار الکترون که به‌طور جداگانه در یک اوربیتال 2s و سه اوربیتال 2p قرار گرفته باشند، یا بر مبنای چهار الکترون که در چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 هم‌ارز مستقر شده باشند، نیز معتبر است. توزیع الکترونی کل بر مبنای هر دو توصیف یکسان است. هر یک از روش‌ها، راه‌حل قابل قبولی برای معادلهٔ شرودینگر به‌دست می‌دهد. به این ترتیب، تشکیل پیوند در CH_4 را می‌توان براساس همپوشانی اوربیتال‌های 1s مربوط به چهار اتم H یا اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 اتم C توضیح داد.

برای توصیف نحوهٔ تشکیل پیوند در مولکول‌های دیگر از اوربیتال‌های هیبریدی دیگر استفاده می‌شود. در این مجموعه‌ها، نیازی به درگیر شدن تمام اوربیتال‌های اتمی لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی وجود ندارد. برای مثال، توابع موجی سه اوربیتال هیبریدی هم‌ارز sp^3 را می‌توان از جمع ریاضی توابع موجی یک اوربیتال s و دو اوربیتال p به‌دست آورد. یکی از سه اوربیتال p در این نمودار وارد نشده است. محورهاها سه اوربیتال هیبریدی sp^3 در یک صفحه قرار دارند و با زاویهٔ 109.5° از یکدیگر فاصله گرفته‌اند. این مجموعه را برای توصیف پیوندهای یک مولکول سه‌گوشه‌ای مسطح که در آن اتم مرکزی دارای سه زوج الکترون پیوندی باشد (مانند BF_3) می‌توان به‌کار برد.

مجموعه‌ای از اوربیتال‌های هیبریدی sp (حاصل از یک اوربیتال s و یک اوربیتال p اتم مرکزی) را برای توصیف چگونگی تشکیل پیوند در مولکول‌های خطی که در آنها، اتم مرکزی دارای دو زوج الکترون پیوندی باشد (مانند $HgCl_2$ یا $BeCl_2$) می‌توان به‌کار گرفت. توجه کنید که تعداد اوربیتال‌های هیبریدی در هر یک از مجموعه‌های یاد شده برابر با تعداد اوربیتال‌های اتمی ساده به‌کار رفته برای به‌دست آوردن آنهاست (مثلاً در sp^3 سه اوربیتال درگیرند).

در جدول ۹-۲، اوربیتال‌های هیبریدی معمولی آورده شده‌اند و جهت‌گیری آنها نیز در شکل ۹-۷ نمایش داده شده است. در دو مجموعه از اوربیتال‌های d یعنی استفاده‌شده‌است (جدول ۹-۲ و شکل ۹-۶ و ۹-۱۴ ببینید). اوربیتال‌های d به‌کار رفته در هر مجموعه، ممکن است از لایهٔ بیرونی اتم مرکزی یا از لایهٔ مقابل آخر باشند. مثلاً، اوربیتال‌های



شکل ۹-۹ تشکیل اوربیتال‌های مولکولی σ و σ^* از اوربیتال‌های اتمی $1s$

۱۶ و اتم هیدروژن دانست (شکل ۹-۶). این همپوشانی، منجر به تقویت (جمع) موج خواهد شد و چگالی الکترون در ناحیه بین هسته‌ها بالا خواهد رفت. جاذبهٔ هسته‌ها نسبت به این بارالکترونی اضافی، باعث باقی ماندن اتم‌ها در کنار یکدیگر می‌شود. این اوربیتال مولکولی را اوربیتال پیوندی سیگما نامند و باندام σ نمایش می‌دهند (شکل ۹-۹).

در فرایند بالا، دو اوربیتال اتمی به‌کار گرفته شدند، در نتیجه، دو اوربیتال مولکولی باید تشکیل شوند. اوربیتال مولکولی دیگر، نتیجهٔ ترکیب امواج ناهمفاز (تفریق) است. چگالی الکترون در ناحیهٔ بین هسته‌ها، پایین است. در این مورد، هسته‌ها همدیگر را دفع می‌کنند، زیرا چگالی الکترونی ناچیز بین هسته‌ها کمک چندانی به کاهش این دافعه نمی‌کند. این اوربیتال را اوربیتال ضد پیوندی سیگما* (با نماد σ^*) نامند، زیرا اثر کلی آن، گسست پیوند است (شکل ۹-۹). اوربیتال‌های σ و σ^* ، حول محور بین دو هسته، تقارن استوانه‌ای دارند. چرخش مولکول در حول این محور، تغییر قابل مشاهده‌ای در شکل اوربیتال‌ها وجود نمی‌آورد.

نمودار ترازهای انرژی برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی $1s$ و σ^* از اوربیتال‌های اتمی $1s$ دو اتم در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است. انرژی اوربیتال پیوندی سیگما پایین‌تر از هر دو اوربیتال اتمی به‌وجود آورندهٔ آن است، حال آنکه انرژی اوربیتال‌های ضدپیوندی سیگما بالاتر است. اوربیتال مولکولی پیوندی حاصل از ترکیب دو اوربیتال اتمی، نشان‌دهندهٔ کاهش انرژی و اوربیتال مولکولی ضد پیوندی، بیانگر افزایش انرژی است.

در هر اوربیتال (اتمی یا مولکولی)، دو الکترون با اسپین‌های مخالف قرار می‌گیرند. در مولکول هیدروژن، دو الکترون (با اسپین‌های جفت‌شده)، اوربیتال $1s$ ، یعنی اوربیتال مولکولی دارای کمترین انرژی را اشغال می‌کنند. اوربیتال $1s^*$ ، خالی می‌ماند. نصف تفاوت تعداد الکترون‌های پیوندی و الکترون‌های ضدپیوندی، برابر با تعداد

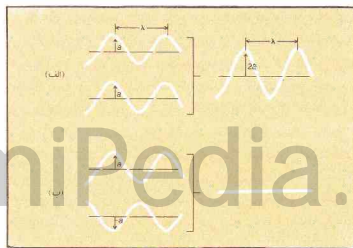
هیبریدی هشت وجهی را می‌توان sp^3d^2 یا sp^3d^2 نامید. توجه کنید که اوربیتال‌های هیبریدی مجموعهٔ dsp^2 (یا sp^3d) هم‌اکنون نیستند (بحث مربوط به مولکول‌های دو هرمی مثلث‌القاعده در بخش ۹-۲ را ببینید). مفهوم اوربیتال‌های هیبریدی را می‌توان برای به‌دست آوردن توصیفی تقریبی از مولکول‌های دارای یک یا چند زوج الکترون ناپیوندی در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی نیز به‌کار برد. مثلاً، در NH_3 ، می‌توان فرض کرد که اتم مرکزی N از اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 استفاده می‌کند و یکی از این اوربیتال‌ها شامل یک زوج الکترون ناپیوندی است، حال آنکه سایر اوربیتال‌ها برای تشکیل پیوند با اتم‌های H به‌کار رفته‌اند. زاویهٔ پیوندی $H-N-H$ در NH_3 (107°)، به زاویهٔ چهاروجهی اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 ($109^\circ 28'$) نزدیک است - انحراف جزئی را به اثر زوج الکترون ناپیوندی می‌توان نسبت داد.

۹-۴ اوربیتال‌های مولکولی

نظریه‌های ساختار مولکولی که تا اینجا با آنها آشنا شده‌ایم، تشکیل پیوند در مولکول‌ها را براساس اوربیتال‌های اتمی توضیح می‌دهند. روش اوربیتال‌های مولکولی^۱، رهیافت متفاوتی است که در آن، اوربیتال‌ها به‌طور کلی، به مولکول مربوط هستند. ساختار الکترونی یک مولکول را با قراردادن الکترون در این اوربیتال‌ها براساس ترتیب آنها می‌توان به‌دست آورد. اوربیتال‌های مولکولی را به حروف یونانی σ (سیگما)، π (پی)، و غیره مشخص می‌کنند (مانند نمایش اوربیتال‌های اتمی با حروف s ، p و غیره)

اگر دو موج با طول موج (λ) و دامنه (a) یکسان و به‌صورت هم‌فاز ترکیب شوند، همدیگر را تقویت خواهند کرد (شکل ۹-۸ الف). طول موج مربوط به موج حاصل تغییر نخواهد کرد، اما دامنهٔ موج برابر $a + a = 2a$ خواهد شد. اما دو موج کاملاً ناهم‌فاز، همدیگر را حذف خواهند کرد (شکل ۹-۸ ب)؛ «دامنهٔ موج برابر با $a + (-a) = 0$ خواهد بود. ترکیب امواج ممکن به صورت جمع یا تفریق آنها صورت می‌گیرد.

اوربیتال‌های مولکولی H_2 را می‌توان نتیجهٔ همپوشانی اوربیتال‌های

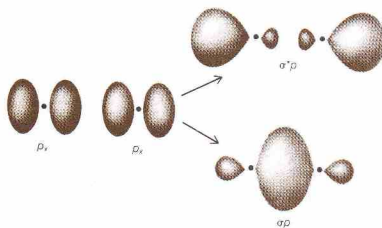


شکل ۹-۸ تقویت امواج هم‌فاز، (الف) حذف امواج ناهم‌فاز

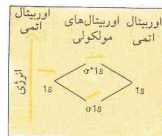
1. Method of molecular orbitals

2. Sigma bonding orbital

3. Sigma antibonding orbital



شکل ۹-۱۰ نمودار ترازهای انرژی مربوط به تشکیل اوربیتال‌های مولکولی از اوربیتال‌های ۱s دو اتم



پیوندها در مولکول است (درجه پیوند^۱):

$$[\text{تعداد } e^- \text{های ضدپیوندی}] - [\text{تعداد } e^- \text{های پیوندی}] = \text{درجه پیوند}$$

برای مولکول H_2

$$= 1 = \frac{1}{2}(2 - 0) = \text{درجه پیوند}$$

اگر بخواهیم دو اتم هلیوم را به صورت مولکول He_2 در آوریم، باید چهار الکترون را در دو اوربیتال مولکولی قرار دهیم. چون اوربیتال ۱s با دو الکترون پر می‌شود، دو الکترون دیگر را باید در اوربیتال $1s^*$ جای دهیم. در این صورت درجه پیوند در He_2 برابر است با:

$$= 0 = \frac{1}{2}(2 - 2) = \text{درجه پیوند}$$

مولکول He_2 نمی‌تواند وجود داشته باشد، اثر شکننده الکترون‌های ضدپیوندی، اثر پیوندی الکترون‌های ظرفیتی را خنثی خواهد کرد.

شواهدی درباره موجودیت یون مولکول هیدروژن، He_2^+ ، و یون مولکول هلیوم، He_2^+ ، در شرایط مناسب در دست است. یون مولکول هیدروژن شامل دو پروتون (هسته‌های H) و یک الکترون در اوربیتال ۱s است. در نتیجه، درجه پیوند در He_2^+ برابر با $\frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2}$ می‌باشد. یون مولکول هلیوم شامل دو هسته هلیوم و سه الکترون است که دو تای آنها در اوربیتال ۱s و الکترون دیگر در اوربیتال $1s^*$ قرار دارد. به این ترتیب، درجه پیوند در He_2^+ برابر با $\frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$ خواهد بود.

از ترکیب دو اوربیتال ۲s، دو اوربیتال‌های مولکولی σ و σ^* مانند آنچه که از اوربیتال‌های ۱s تشکیل شده، به وجود خواهد آمد. اما اوربیتال‌های مولکولی حاصل از اوربیتال‌های اتمی ۲p، اندکی پیچیده‌ترند. سه اوربیتال ۲p یک اتم در جهت مشخصات x ، y ، و z قرار گرفته‌اند. اگر فرض کنیم که تشکیل یک مولکول دو اتمی، مستلزم نزدیک شدن اوربیتال‌های اتمی دو طول محور x باشد، در آن صورت، نتیجه همپوشانی آنها تشکیل اوربیتال‌های مولکولی ضدپیوندی σ^* و ضدپیوندی σ ۲p (شکل ۹-۱۱) خواهد بود. تمام اوربیتال‌های سیگما، حول محور بین هسته‌ای، کاملاً متقارن هستند.

در تشکیل یک مولکول دو اتمی (شکل ۹-۱۱)، اوربیتال‌های اتمی p_z از پهلوی یکدیگر نزدیک می‌شوند و یک اوربیتال مولکولی پیوندی

شکل ۹-۱۱ تشکیل اوربیتال‌های مولکولی از اوربیتال‌های اتمی p

پی (نماد π) و یک اوربیتال مولکولی ضدپیوندی پی (نماد π^*) به وجود می‌آورند. اوربیتال‌های پی، حول محور بین هسته‌ای، تقارن استوانه‌ای ندارند. بلکه همپوشانی پهلوی به پهلوی اوربیتال‌های p منجر به تشکیل یک اوربیتال π شامل دو ناحیه چگالی پاره می‌شود که در بالا و پایین محور بین هسته‌ای قرار دارند (شکل ۹-۱۱ را ببینید). اما اثر کلی اوربیتال π ، نگاهداشتن اجزای مولکول است. اوربیتال π^* ، چگالی الکترونی کمتری در ناحیه بین هسته‌ها دارد (شکل ۹-۱۱ را ببینید)، در نتیجه، اثر کلی اوربیتال π^* ، گسیختن پیوند است.

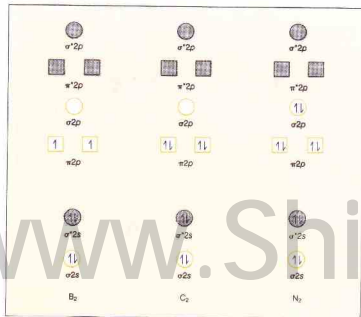
اوربیتال‌های p_y که در شکل ۹-۱۱ نمایش داده نشده‌اند نیز از پهلوی یکدیگر نزدیک می‌شوند. این اوربیتال‌ها، مجموعه دیگری از اوربیتال‌های π و π^* به وجود می‌آورند که بر دسته اول عمودند. دو اوربیتال π ۲p، هم انرژی‌اند و همچنین دو اوربیتال π^* ۲p نیز انرژی یکسان دارند. به این ترتیب، شش اوربیتال مولکولی از دو مجموعه اوربیتال‌های ۲p تشکیل می‌شود - یک σ ۲p، یک σ^* ۲p، دو π ۲p و دو π^* ۲p. این شش اوربیتال همراه با دو اوربیتال حاصل از اوربیتال‌های اتمی ۲s، جمعاً هشت اوربیتال مولکولی مربوط به اوربیتال‌های اتمی $n=2$ دو اتم را به دست می‌دهند. برای نمایش تقارن آنبند مورد این اوربیتال‌های مولکولی، مولکول‌های دو اتمی جور هسته عناصر تناوب دوم (مولکول‌های

است که اوربیتال‌های مولکولی σ و σ^* حاصل از اوربیتال‌های $2s$ پایدار می‌شوند (انرژی پایین‌تر)، و اوربیتال‌های مولکولی σ و σ^* حاصل از اوربیتال‌های $2p$ ناپایدارتر می‌گردند (انرژی بالاتر). این اثر موجب پیدایش ترتیب آفتاب‌ی نشان‌داده شده در شکل ۹-۱۲ الف می‌شود. تفاوت مهم بین شکل‌های $2p$ -۹ الف و $2p$ -۹ ب در آن است که در (الف)، اوربیتال $2p$ از تراز پایین‌تر از دو اوربیتال هم‌انرژی $2p$ به بالای این دو اوربیتال جایجا شده است. ترتیب نشان داده شده در (الف) در مورد مولکول‌هایی از Li تا N_2 صادق است.

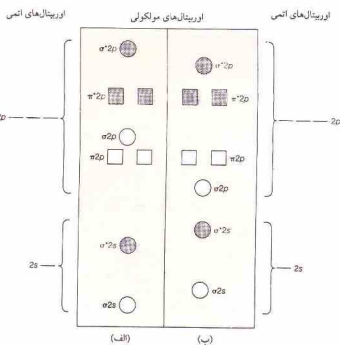
لیتیم به گروه IA تعلق دارد و هر اتم Li دارای یک الکترون ظرفیتی است. در نتیجه، مولکول Li_2 دارای دو الکترون با اسپین‌های مخالف در پایین‌ترین اوربیتال، یعنی اوربیتال $2s$ است. درجه پیوند در Li_2 برابر $1 = (2 - 0) \times \frac{1}{2}$ است.

اگر بخواهیم مولکول Be_2 تشکیل دهیم، چهار الکترون را باید در نظر بگیریم، زیرا هر اتم Be دارای دو الکترون $2s$ است. اوربیتال‌ها $2s$ یا دو الکترون پر می‌شود. دو الکترون دیگر در اوربیتال $2s$ قرار می‌گیرند. اثر کلی دو الکترون پیوندی و دو الکترون ضد پیوندی، عدم تشکیل پیوند است. درجه پیوند برابر با $0 = (2 - 2) \times \frac{1}{2}$ می‌باشد و مولکول Be_2 وجود ندارد.

نمودارهای تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای مولکول‌های B_2 ، C_2 ، N_2 در شکل ۹-۱۳ نمایش داده شده است. اوربیتال‌ها، از پایین به بالا و براساس ترتیب آفتاب‌ی (الف) رزم شده‌اند. هر نمودار با قراردادن تعداد صحیح الکترون، یکی پس از دیگری، در پایین‌ترین اوربیتال مولکولی در دسترس، به دست آمده است. ضمن پرکردن اوربیتال‌ها، قاعده هوند رعایت شده است. دو اوربیتال $2p$ ، دارای انرژی یکسانند، و پیش از زوج کردن الکترون‌ها، یک الکترون در هر اوربیتال قرار داده می‌شود.



شکل ۹-۱۳ نمودارهای تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای B_2 ، C_2 ، و N_2



شکل ۹-۱۴ ترتیب آفتاب‌ی برای مولکول‌های دو اتمی جور هسته عناصر تناوب دوم. (الف) Li_2 تا N_2 ، (ب) O_2 و F_2

مشکل از دو اتم یکسان از عناصر تناوب دوم) را در نظر می‌گیریم. دو ترتیب آفتاب‌ی برای این مولکول‌ها وجود دارد (شکل ۹-۱۲). ترتیب اول (الف) به مولکول‌های Li_2 تا N_2 مربوط است؛ ترتیب دوم (ب) به O_2 و F_2 .

درک ترتیب دوم (ب) آسان‌تر است. در این روش، ترتیب آفتاب‌ی انرژی اوربیتال‌ها استوار است. انرژی یک اوربیتال مولکولی به انرژی اوربیتال‌های اتمی به کار رفته در تشکیل آنها و به میزان و نوع همپوشانی بین این اوربیتال‌های اتمی بستگی دارد. چون انرژی اوربیتال‌های $2s$ کمتر از اوربیتال‌های $2p$ است، انرژی اوربیتال‌های مولکولی حاصل از اوربیتال‌های $2s$ نیز کمتر از اوربیتال‌های مولکولی حاصل از اوربیتال‌های $2p$ خواهد بود. چون میزان همپوشانی اوربیتال‌های $2p$ در تشکیل هنده اوربیتال $2p$ بیشتر از همپوشانی اوربیتال‌های $2p$ در تشکیل اوربیتال $2p$ است، انرژی اوربیتال $2p$ پایین‌تر از اوربیتال‌های مولکولی هم‌انرژی $2p$ است. اوربیتال‌های ضد پیوندی هر نوع، بیانگر افزایش انرژی به میزان برابر با کاهش انرژی مربوط به اوربیتال‌های پیوندی همان نوع است. این ترتیب آفتاب‌ی، در مورد O_2 و F_2 نیز صادق است.

در تکوین ترتیب نشان داده شده در (ب)، فرض بر این است که اوربیتال‌های $2s$ فقط با یکدیگر همپوشانی می‌کنند و اوربیتال‌های $2p$ به کار رفته برای تشکیل اوربیتال‌های σ و σ^* نیز فقط مجبور به همپوشانی با یکدیگرند. این تقریب در صورتی معتبر است که انرژی اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ بسیار متفاوت باشند (همان‌طور که در O و F هستند). اگر انرژی اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ به همدیگر نزدیک باشند، برهمکنش $s-p$ نیز رخ خواهد داد. نتیجه این برهمکنش اضافی آن

جدول ۹-۳ خواص مولکول‌های دو اتمی متشکل از عناصر تناوب دوم

مولکول	σ_{2s}	σ_{2s}^*	σ_{2p}	π_{2p}	π_{2p}^*	σ_{2p}^*	طول پیوند (pm)	انرژی پیوند اتمی (kJ/mol)	جذبشده
Li_2	۱	۱	۰	۰	۰	۰	۲۶۷	۱۰۶	۰
Be_2	۲	۲	۰	۰	۰	۰	-	-	۰
B_2	۲	۲	۲	۰	۰	۰	۱۵۹	۲۸۹	۲
C_2	۲	۲	۴	۰	۰	۰	۱۶۱	۶۲۷	۰
N_2	۲	۲	۴	۲	۰	۰	۱۱۰	۹۲۱	۰
O_2	۲	۲	۴	۲	۲	۰	۱۲۱	۴۹۴	۲
F_2	۲	۲	۴	۲	۲	۲	۱۲۲	۱۵۵	۰
Ne_2	۲	۲	۴	۲	۲	۲	-	-	۰

الف) فقط در حالت بخار و در دمای بالا وجود دارد.
ب) وجود ندارد.

تناوب دوم در جدول ۹-۳ آمده است. با افزایش تعداد پیوندها، طول پیوندها کوتاه‌تر و قدرت آنها بیشتر می‌شود. قوی‌ترین پیوندها به N_2 تعلق دارند که اتم‌های N با یک پیوند سه‌گانه به یکدیگر وصل شده‌اند. مولکول‌هایی که درجه پیوند آنها براساس این روش، برابر با صفر پیش‌بینی شود (Be_2 و Ne_2)، وجود ندارند.

برای یون‌های دو اتمی نیز می‌توان نمودارهای اوربیتال مولکولی رسم کرد. نمودارهای مربوط به کاتیون‌های N_2^+ و O_2^+ را با حذف یک الکترون، به ترتیب، از نمودارهای N_2 و O_2 می‌توان به‌دست آورد. نمودار آنتی‌های O_2^- (سوپراکسید) و O_2^{2-} (پرواکسید) را، به ترتیب با افزودن یک و دو الکترون به نمودار O_2 می‌توان رسم کرد. نمودار یون استیلید، C_2^{2-} ، نتیجه افزایش دو الکترون به نمودار C_2 است.

برای مولکول‌هایی مانند CO، NO نیز همین‌گونه اوربیتال‌های مولکولی، گرچه اندکی واپیچیده، می‌توان تشکیل داد. در اغلب موارد، هر دو روش آنبا را، با نتایج کیفی یکسان می‌توان به‌کار گرفت. اما، ترتیب واقعی نامشخص است.

چون CO با N_2 هم‌الکترون است (هر مولکول دارای ده الکترون ظرفیتی) نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی CO مشابه با نمودار N_2 است (شکل ۹-۱۳). در نتیجه، درجه پیوند در مولکول کربن مونوکسید برابر ۳ است. انرژی تفکیک مولکول CO تقریباً برابر با انرژی تفکیک N_2 است.

گفته‌بودیم که ترسیم نمودار ساختار لوویس برای مولکولی که تعداد الکترون‌های ظرفیتی آن فرد باشد، امکان‌پذیر نیست. نیتروژن اکسید، NO، چنین مولکولی است. چون تعداد الکترون‌های ظرفیتی N و O، به ترتیب پنج و شش می‌باشد، کل الکترون‌های ظرفیتی NO برابر یازده است. نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی NO در شکل ۹-۱۵ داده شده است. چون تعداد الکترون‌های پیوندی برابر با هشت و تعداد الکترون‌های ضدپیوندی برابر با سه می‌باشد، درجه پیوند برابر با $(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$ است. در نتیجه، نیتروژن اکسید، پارامغناطیسی است.

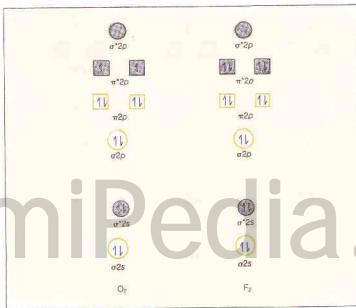
در مورد B_2 ، مولکول دارای شش الکترون است (سه الکترون از هر اتم B، زیرا B در گروه III A قرار دارد). دو الکترون اول در اوربیتال σ_{2s} قرار داده می‌شوند، و دو الکترون بعدی در اوربیتال π_{2p} قرار می‌گیرند. آخرین زوج الکترون در اوربیتال‌های جداگانه π_{2p} جفت می‌شود. در نتیجه، دو الکترون π_{2p} دارای دو الکترون جفت نشده و پارامغناطیسی است. پارامغناطیسی بودن مولکول B_2 ، ترتیب آنبای (الف) را تأیید می‌کند. در صورت تبعیت از شیوه آنبای (ب)، دو الکترون آخر، با اسپین‌های زوج شده باید در اوربیتال σ_{2p} قرار می‌گرفتند و مولکول دیامغناطیسی می‌شد. درجه پیوند در مولکول B_2 برابر با $(4 - 2) = 1\frac{1}{2}$ است.

نمودارهای C_2 و N_2 را، به ترتیب با افزودن هشت و ده الکترون می‌توان به‌دست آورد. توجه کنید که درجه پیوند برای C_2 برابر با ۲ و برای N_2 برابر با ۳ است. هیچ‌کدام از این مولکول‌ها الکترون جفت‌نشده ندارند. نمودارهای اوربیتال مولکولی برای O_2 و F_2 در شکل ۹-۱۴ داده شده‌اند؛ ترتیب آنبای (ب) به‌کار گرفته شده است. نمودار O_2 را با قراردادن دوازده الکترون (شش الکترون از هر اتم O) در اوربیتال‌های مولکولی به‌دست آورده‌ایم. دو الکترون آخری به‌طور جداگانه، در اوربیتال‌های π_{2p}^* قرار می‌گیرند. به این ترتیب، مولکول O_2 دارای دو الکترون جفت نشده و پارامغناطیسی است. درجه پیوند O_2 برابر با $(8 - 4) = 2$ است. ساختار لوویس برای O_2 ،



قابل قبول نیست. گرچه این ساختار پیوند دوگانه مولکول O_2 را نشان می‌دهد، اما دو الکترون جفت نشده را مشخص نمی‌کند. در نمودار F_2 ، چهارده الکترون به‌کار گرفته شده است (از هر اتم F تعداد هفت الکترون). درجه پیوند در مولکول F_2 برابر با ۱ است.

خلاصه‌ای از مولکول‌های دو اتمی جور هسته متشکل از عناصر



شکل ۹-۱۴ نمودارهای تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای O_2 و F_2



شکل ۹- ۱۷. آرایش هندسی اتیلن (شکل اوربیتال های p که از همپوشانی آنها، یک پیوند π تشکیل می شود، ساده شده است؛ پیوندهای σ به صورت خط نمایش داده شده اند.)

بین هسته‌ای، متقارن هستند، چرخش حول پیوند امکان پذیر است. چرخش حول پیوند $C-C$ باعث تغییر آرایش اتم‌ها می شود (شکل ۹- ۱۶).

الگوی تشکیل پیوند در مولکولی که دارای دو یا چند پیوند مضاعف باشد نیز از اسکلت پیوندهای سیگمای مولکول (چارچوبی از اتم‌ها که با پیوندهای ساده به یکدیگر متصل شده‌اند) به دست می آید. اسکلت پیوندهای σ در مولکول اتیلن به صورت زیر است:



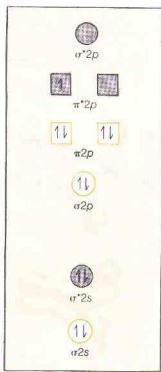
مولکول اتیلن، مسطح است و پیوندهای سیگمای پیرامون اتم C به صورت سه گوشه‌ای مسطح (الگوری پیش‌بینی شده به وسیله نظریه VSEPR) قرار گرفته‌اند. زوایای پیوندی $H-C-H$ برابر با 118° و زوایای پیوندی $C-C-H$ برابر با 121° هستند. این مقادیر، به زوایای ساختار سه گوشه‌ای مسطح، یعنی 120° ، نزدیک‌اند (شکل ۹- ۱۷).

شکل هندسی این مولکول را با فرض به کارگیری اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 اتم C برای تشکیل اسکلت پیوندی σ می توان تبیین کرد. یکی از سه اوربیتال $2p$ مربوط به اتم کربن، در تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 شریک نشده است. این اوربیتال‌های $2p$ ، بر صفحه مولکول عمودند و از همپوشانی آنها، اوربیتال پیوندی π تشکیل می شود (شکل ۹- ۱۷). چگالی الکترونی پیوند π در بالا و پایین صفحه مولکول قرار دارد. چرخش آزاد حول اتصال $C-C$ ، بدون تشکیل این پیوند π امکان پذیر نیست.

اسکلت پیوندهای سیگمای استیلن به صورت زیر است:



این مولکول خطی است (نظریه VSEPR نیز خطی بودن آن را پیش‌بینی می کند). هر یک از اتم‌های C با استفاده از اوربیتال‌های هیبریدی sp (خطی)، دو پیوند σ تشکیل می دهند. دو اوربیتال از سه اوربیتال $2p$ اتم C در تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی sp شرکت نمی کنند. از همپوشانی این اوربیتال‌های $2p$ ، دو اوربیتال مولکولی پیوندی π تشکیل می شود

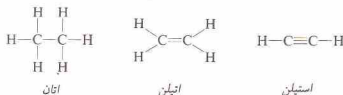


شکل ۹- ۱۵. نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای NO

مولکول NO دارای یک الکترون جفت نشده در یک اوربیتال $2p \pi^*$ است.

۹- ۵. اوربیتال‌های مولکولی در اجزای چند اتمی

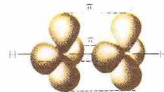
برای مولکول‌هایی که بیش از دو اتم داشته باشند، مانند H_2O و NH_3 نیز می توان اوربیتال‌های مولکولی را به دست آورد. در هر مورد، تعداد اوربیتال‌های مولکولی به دست آمده برابر با تعداد اوربیتال‌های اتمی به کار گرفته شده است و اوربیتال‌های مولکولی، تمام مولکول را شامل می شوند. اما در اغلب موارد، فقط کافی است که اوربیتال‌های مولکولی مستقرین دو اتم مجاور را در نظر بگیریم. مولکول‌های زیر را ملاحظه کنید.



هر یک از اتم‌های C در اتان، با استفاده از اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 ، با اتم کربن دیگر و همچنین با سه اتم H ، تعداد چهار پیوند σ تشکیل می دهد (شکل ۹- ۱۶). در نتیجه، تمام زوایای پیوندی برابر $109^\circ 28'$ ، یعنی زاویه چهار وجهی اند. چون اوربیتال‌های پیوندی σ در حول محور



شکل ۹- ۱۶. چرخش حول پیوند $C-C$ در اتان



شکل ۹-۱۸ تشکیل پیوندهای π استیلن. (شکل اوربیتال‌ها ساده شده است؛ پیوندهای σ به صورت خط نمایش داده شده‌اند.)

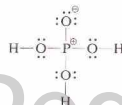
(شکل ۹-۱۸). توجه کنید که پیوند π دارای دو مرکز چگالی بار است که در طرف محور اسکلت پیوندی σ قرار دارند.

پیوندهای دوگانه اتیلن و استیلن، در بین دو هسته کربن مستقرند. در برخی از مولکول‌ها و یون‌ها، پیوندهای چند مرکزی (یا نامستقر) وجود دارند که در آنها برخی از الکترون‌های پیوندی با بیش از دو اتم پیوند دارند. توصیف این اجزاء با روش نظریه پیوند ظرفیتی مستلزم استفاده از ساختارهای رزونانسی است.

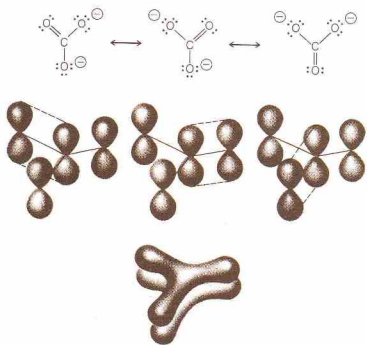
یون کربنات (شکل ۹-۱۹)، نمونه خوبی از پیوندهای نامستقر را به دست می‌دهد. این یون، سه گونه‌ای مسطح است و هر زاویه پیوندی $O-C-O$ برابر با 120° می‌باشد. اتم کربن با استفاده از اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 ، اسکلت پیوندی σ را تشکیل داده است. یکی از اوربیتال‌های $2p$ در مجموعه هیبریدی sp^2 به کار گرفته نشده است. این اوربیتال $2p$ بر صفحه یون عمود است و با اوربیتال‌های $2p$ مشابه مربوط به اتم‌های O همپوشانی می‌کند (شکل ۹-۱۹). با در نظر گرفتن همپوشانی بین اوربیتال $2p$ کربن با یکی از اوربیتال‌های $2p$ هر یک از سه اتم اکسیژن، می‌توان ساختارهای رزونانسی این یون را به دست آورد. البته، اوربیتال $2p$ اتم C به طور همزمان می‌تواند با اوربیتال $2p$ هر سه اتم O همپوشانی یابد. نتیجه این همپوشانی، سیستمی از اوربیتال‌های مولکول است که تمام اتم‌های یون CO_3^{2-} را فرا می‌گیرد. ساختار سولفور تری‌اکسید، SO_3 ، و یون نترات، NO_3^- ، نیز مشابه ساختار CO_3^{2-} است.

۹-۶ پیوند $\pi-d$ و $p\pi$

ساختار لوویس برای فسفریک اسید (H_3PO_4) به صورت زیر است:

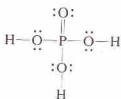


قاعده هشتایی، در مورد تمام اتم‌های این ساختار رعایت شده است. اما، در بسیاری از ترکیبات فسفوردار، اتم P بیش از چهار پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد (برای مثال، PF_6^-). لایه ظرفیتی اتم P دارای اوربیتال‌های $3d$ در دسترس است و محدودیت تشکیل چهار پیوند کووالانسی (قاعده هشتایی) در مورد P صادق نیست.



شکل ۹-۱۹ سهیم پیوند π چند مرکزی در یون کربنات و رابطه آن با ساختارهای رزونانسی

با قرار دادن یک پیوند دوگانه در ساختار



قاعده هشتایی در مورد اتم P نقض خواهد شد (زیرا اتم P دارای پنج پیوند شده است)، و بارهای قراردادی نیز حذف می‌شوند. در مثال‌های قبلی، پیوند π نتیجه همپوشانی دو اوربیتال p بود. در اینجا، پیوند π از همپوشانی یک اوربیتال $3p$ پر شده اتم اکسیژن با یک اوربیتال $3d$ خالی اتم فسفر تشکیل می‌شود. به این ترتیب، نمونه‌ای از پیوند $p\pi-d$ است.

پهنای برای تأیید پیوند دوگانه در این ساختار در دست است. طول پیوند $P-O$ که در ساختار به صورت پیوند دوگانه نشان داده شده، 152 pm می‌باشد که کوتاه‌تر از سایر پیوندهای $P-O$ (پیوندهای ساده به طول 157 pm) است.

اما، طول محاسبه شده برای پیوند ساده $P-O$ بر اساس شعاع اتمی، 176 pm است. در نتیجه، حتی پیوندهایی که در ساختار این مولکول به صورت ساده نوشته شده‌اند، کوتاه‌تر از میزان پیش‌بینی شده‌اند. کوتاه‌تر شدن این پیوندها را می‌توان با توجه به برهمکنش $p\pi-d$ مشهور به تشکیل پیوند برگشتی، تبیین کرد که در تمام پیوندهای $P-O$ (به میزان کمتر از 1 درجه پیوند) رخ می‌دهد. یون

شده است.

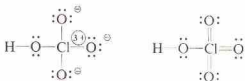
در یون سولفات



تمام پیوندهای S—O هم‌مدارند و طول آنها، ۱۴۹ pm، بیانگر وجود

خصیصه $pxz-dxz$ در آنهاست.

ساختار لوویس و ساختار پیوند دوگانهٔ پرکلریک اسید، HClO_4 ، به قرار زیر است.



طول سه پیوند Cl—O (پیوندهایی که به‌صورت دوگانه نمایش

داده شده‌اند) برابر ۱۴۱ pm است؛ طول پیوند Cl—O ساده ۱۶۴ pm

می‌باشد. طول پیوند Cl—O در یون پرکلرات (ClO_4^-) برابر با ۱۴۶ pm

است. چون طول پیوند Cl—O ساده ۱۶۵ pm است، تمام پیوندهای

Cl—O، در یون و مولکول، دارای برهمکنش $pxz-dxz$ هستند.

برای توصیف ساختار هر یک از این اسیدها می‌توان از ساختار

لوویس یا نمایش پیوند دوگانه استفاده کرد. در مورد ساختار لوویس،

کوتاه بودن پیوندی که در شیوه پیوند دوگانه به صورت پیوند دوگانه

نمایش داده شده است را می‌توان به جاذبه بین بازهای مثبت و منفی

نسبت داد. در هر دو روش، باید بر همکنش $pxz-dxz$ را برای توضیح

کوتاه بودن پیوندها، حتی پیوندهای ساده، به کار گرفت.

نسفات اغلب به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



خطاهای نقطه چین، نشان‌دهندهٔ بر همکنش‌های $pxz-dxz$ هستند. طول

تمام پیوندها در این ساختار، ۱۵۴ pm است.

ترکیباتی که در آنها یک عنصر نافلز تناوب سوم (S، P، Si) یا (Cl یا

N، یا F یا متصل باشد، پیوند $pxz-dxz$ اهمیت پیدا می‌کند. چون در

لایهٔ ظرفیتی نافلزهای تناوب دوم، اوربیتال‌های d وجود ندارد، اگر

عنصری از این تناوب در مرکز قرار گرفته باشد، پیوند $pxz-dxz$ تشکیل

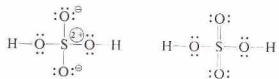
نخواهد شد. چنین ترکیباتی (مثلاً، HONO) می‌توانند پیوندهای

دوگانه داشته باشند، اما این پیوندها با استفاده از اوربیتال‌های s یا p به

وجود می‌آیند.

ساختار لوویس و ساختار پیوند دوگانهٔ سولفوریک اسید، H_2SO_4 ،

به صورت زیر است:



طول پیوندهای S—O در این مولکول ۱۵۴ pm (برای پیوندهایی که

به‌صورت ساده نمایش داده شده‌اند)، ۱۴۲ pm (برای پیوندهایی که

به‌صورت دوگانه نشان داده شده‌اند) است. اما، طول محاسبه شده برای

پیوند سادهٔ S—O (۱۷۰ pm)، بلندتر از هر دو طول پیوند اندازه‌گیری

شده است، و بر همکنش $pxz-dxz$ برای تمام پیوندهای S—O پیشنهاد

چکیدهٔ مطالب

مولکول‌هایی وجود دارند که آرایش الکترونی آنها با آنچه که براساس

اصل هشتایی پیش‌بینی می‌شود تفاوت دارد. تعداد الکترون‌های ظرفیتی در

برخی از مولکول‌ها فرد است؛ در نتیجه، یکی از اتم‌ها باید الکترون نشده

داشته باشد. لایهٔ ظرفیتی مولکول‌های دیگر، بیشتر یا کمتر از هشت الکترون

دارد. در نتیجه، ساختارهای پیوند ظرفیتی این مولکول‌ها از اصل هشتایی

لوویس پیروی نمی‌کنند.

آرایش هندسی اتم‌ها در مولکول‌ها و یونها را با استفاده از نظریهٔ دافعه زوج

الکترون لایهٔ ظرفیتی می‌توان پیش‌بینی کرد. در اجزای کربالاسی را دارای یک

اتم مرکزی هستند، زوج الکترون‌های لایهٔ ظرفیتی این اتم مرکزی برای کاهش

اثر دافعهٔ بین زوج الکترون‌ها، بیشترین فاصله را از یکدیگر اختیار می‌کنند. به

این ترتیب، شکل مولکول یا یون‌ها، نتیجهٔ دافعهٔ این زوج الکترون‌هاست. در

تعیین آرایش هندسی یک مولکول یا یون، زوج الکترون‌های پیوندی و ضد

پیوندی اتم مرکزی را در نظر می‌گیریم. این روش را می‌توان برای مولکول‌های

پیچیده‌تر و برای هیبریدهای وزنی‌اش نیز به کار برد.

شکل مولکول‌ها و یون‌های کربوالاسی را براساس نظریهٔ دافعه زوج

الکترون‌های لایهٔ ظرفیتی می‌توان توضیح داد. توصیف این شکل‌ها براساس

شکل اوربیتال‌های اتمی و نظریهٔ پیوند ظرفیتی، دشوار است. تعیین شکل

هندسی اجزای کربوالاسی براساس هوشناسی اوربیتال‌های اتمی را با روش

اوربیتال‌های هیبریدی نیز امکان‌پذیر است. در این روش توابع موجی

اوربیتال‌های اتمی مربوط به اتم مرکزی به صورت ریاضی جمع (یا هیبریدی)

می‌شوند تا توابع موجی مجموعه‌ای از اوربیتال‌های هیبریدی به دست آیند. با

استفاده از اوربیتال‌های هیبریدی، تشکیل پیوند و شکل هندسی این اجزاء را

براساس همپوشانی اوربیتال می‌توان توضیح داد.

تشکیل پیوند در مولکول‌ها و یونها را با روش اوربیتال‌های مولکولی

نیز می‌توان توصیف کرد. در این روش، تشکیل پیوند در مولکول‌ها بر مبنای

اوربیتال‌های مستقر بر روی اتم‌های ساختار توضیح داده نمی‌شود. اوربیتال‌های

مولکولی، به تمام مولکول‌ها تعلق دارند. ساختار الکترونی مولکول‌ها را با

قرار دادن الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی و با رعایت ترتیب آفیا می‌توان

به دست آورد. اوربیتال‌های مولکولی، متنوع هستند (اوربیتال‌های سیگما و

پی پی توضیح داده شدند) و برای هر نوع اوربیتال مولکولی، اوربیتال‌های

پیوندی و ضد پیوندی وجود دارند. درجهٔ پیوند یک مولکول دو اتمی

برابر با نصف تعداد الکترون‌های پیوندی منهای نصف تعداد الکترون‌های ضد

پیوندی است.

در ترکیبات مربوط به عناصر تناوب سوم و تناوب‌های بالاتر، اتم‌های یک

عناصر ممکن است در پیوند $pxz-dxz$ درگیر شوند. پیوند π ، حاصل همپوشانی یک

اوربیتال d مربوطه با یون اتم‌های کربوالاسی است. برای مثال،

پسروی نمی‌کند. اما، ساختار دارای پیوند $dt - dt$ ، $pt - pt$ ، بار قراردادی ندارد. در نتیجه، و لحاظ آنرزی، مناسبتر از ساختار لوئیس است که در آن بار قراردادی وجود دارد.

در فسفریک اسید، اتم P می‌تواند با استفاده از اوربیتال $3d$ ، با یک اتم O که اوربیتال $2p$ را به کار می‌گیرد، پیوند π تشکیل دهد. در ساختار حاصل، اتم P دارای پنج پیوند و اتم O دارای شش پیوند و به این ترتیب، از قاعدهٔ هشتمی

مفاهیم کلیدی

Antibonding molecular orbital اوربیتال مولکولی ضد پیوندی

(بخش ۲ - ۴). یک اوربیتال مولکولی که در آن، چگالی الکترون در ناحیهٔ بین هسته‌های کم است، یا انرژی و الکترون موجود در یک اوربیتال مولکولی ضد پیوندی، بالاتر از انرژی آنها در اوربیتال‌های اتمی به کار رفته برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضد پیوندی است.

Bonding molecular orbital اوربیتال مولکولی پیوندی (بخش ۹ - ۴).

یک اوربیتال مولکولی که در آن، چگالی الکترون در ناحیهٔ بین هسته‌های زیاد است، یا انرژی و الکترون موجود در یک اوربیتال مولکولی پیوندی، پایین‌تر از انرژی آنها در اوربیتال‌های اتمی به کار رفته برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضد پیوندی است.

Bonding pair of electrons زوج الکترون پیوندی (بخش ۹ - ۲).

یک مولکول دو اتمی، نصف تعداد الکترون‌های به کار رفته برای تشکیل پیوند کووالانسی بین دو اتم است.

Bond order درجهٔ پیوند (بخش ۹ - ۴).

در یک مولکول دو اتمی، نصف تعداد الکترون‌های پیوندی منهای نصف تعداد الکترون‌های ضد پیوندی است.

Hybridization هیبرید شدن (بخش ۹ - ۳).

مفهومی که در نظریهٔ پیوند ظرفیتی به کار می‌رود و در آن، توابع موجی اوربیتال‌های اتمی مربوط به اتم به صورت ریاضی ترکیب می‌شوند تا توابع موجی مربوط به مجموعهٔ جدیدی از اوربیتال‌های هیبریدی هم‌راز به وجود آید. با استفاده از این اوربیتال‌های هیبریدی، تشکیل پیوند در اجزای کووالانسی معینی را براساس همپوشانی

اوربیتال می‌توان توصیف کرد.

Molecular orbital اوربیتال مولکولی (بخش ۹ - ۴).

اوربیتال مربوط به یک مولکول، نه به یک اتم.

Nonbonding pair of electrons, lone pair of electrons زوج الکترون ناپیوندی، زوج الکترون آزاد (بخش ۹ - ۲).

یک زوج الکترون مربوط به یک اتم که در تشکیل پیوندها در یک مولکول یا یون شرکت نمی‌کند. $dt - dt$ پیوند $pt - pt$ (بخش ۹ - ۶). نوعی پیوند π که از همپوشانی یک اوربیتال p و یک اوربیتال d به وجود آید.

π bond پیوند π بی (بخش ۹ - ۴).

پیوندی کووالانسی که در آن، چگالی الکترون در دو ناحیه، در بالا و پایین محور اتصال دو هسته، قرار دارد.

sigma bond پیوند سیگما (بخش ۹ - ۴).

پیوندی کووالانسی که چگالی الکترونی بالاتری در ناحیهٔ بین دو هسته دارد و به صورت متقارن پیرامون محور اتصال دو هسته قرار دارد.

Valence-bond theory نظریهٔ پیوند ظرفیتی (بخش ۹ - ۳).

نظریه‌ای که پیوند کووالانسی را نتیجهٔ همپوشانی دو اوربیتال اتمی، هر کدام با یک الکترون جفت شده، فرض می‌کند.

Valence-shell-electron-pair repulsion دافعهٔ زوج الکترون لایهٔ ظرفیتی (بخش ۹ - ۲).

نظریه‌ای که پیش‌بینی شکل یک مولکول یا یون کووالانسی را بر اساس دافعهٔ بین زوج الکترون‌های پیوندی و ناپیوندی موجود در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی را امکان‌پذیر می‌کند.

مسائل*

نظریهٔ VSEPR؛ اوربیتال‌های هیبریدی

۹ - ۱ پیوند، نه نه و NO در نه در PCl_5 از قاعدهٔ هشتمی پیروی نمی‌کند. این انحراف چگونه به وجود آمده است؟ چرا این امر در مولکول‌هایی که اتم مرکزی آنها N است هرگز دیده نمی‌شود؟

۹ - ۲ چرا فرض هیبرید شدن اوربیتال‌های C برای تبیین تشکیل پیوند در مولکول CH_4 از طریق همپوشانی اوربیتال‌های اتمی ضروری است؟

۹ - ۳ A را اتم مرکزی فرض کنید، AB_2 ، AB_3 ، AB_4 ، AB_5 ، AB_6 ، AB_7 ، AB_8 ، AB_9 ، AB_{10} ، AB_{11} ، AB_{12} ، AB_{13} ، AB_{14} ، AB_{15} ، AB_{16} ، AB_{17} ، AB_{18} ، AB_{19} ، AB_{20} ، AB_{21} ، AB_{22} ، AB_{23} ، AB_{24} ، AB_{25} ، AB_{26} ، AB_{27} ، AB_{28} ، AB_{29} ، AB_{30} ، AB_{31} ، AB_{32} ، AB_{33} ، AB_{34} ، AB_{35} ، AB_{36} ، AB_{37} ، AB_{38} ، AB_{39} ، AB_{40} ، AB_{41} ، AB_{42} ، AB_{43} ، AB_{44} ، AB_{45} ، AB_{46} ، AB_{47} ، AB_{48} ، AB_{49} ، AB_{50} ، AB_{51} ، AB_{52} ، AB_{53} ، AB_{54} ، AB_{55} ، AB_{56} ، AB_{57} ، AB_{58} ، AB_{59} ، AB_{60} ، AB_{61} ، AB_{62} ، AB_{63} ، AB_{64} ، AB_{65} ، AB_{66} ، AB_{67} ، AB_{68} ، AB_{69} ، AB_{70} ، AB_{71} ، AB_{72} ، AB_{73} ، AB_{74} ، AB_{75} ، AB_{76} ، AB_{77} ، AB_{78} ، AB_{79} ، AB_{80} ، AB_{81} ، AB_{82} ، AB_{83} ، AB_{84} ، AB_{85} ، AB_{86} ، AB_{87} ، AB_{88} ، AB_{89} ، AB_{90} ، AB_{91} ، AB_{92} ، AB_{93} ، AB_{94} ، AB_{95} ، AB_{96} ، AB_{97} ، AB_{98} ، AB_{99} ، AB_{100} ، AB_{101} ، AB_{102} ، AB_{103} ، AB_{104} ، AB_{105} ، AB_{106} ، AB_{107} ، AB_{108} ، AB_{109} ، AB_{110} ، AB_{111} ، AB_{112} ، AB_{113} ، AB_{114} ، AB_{115} ، AB_{116} ، AB_{117} ، AB_{118} ، AB_{119} ، AB_{120} ، AB_{121} ، AB_{122} ، AB_{123} ، AB_{124} ، AB_{125} ، AB_{126} ، AB_{127} ، AB_{128} ، AB_{129} ، AB_{130} ، AB_{131} ، AB_{132} ، AB_{133} ، AB_{134} ، AB_{135} ، AB_{136} ، AB_{137} ، AB_{138} ، AB_{139} ، AB_{140} ، AB_{141} ، AB_{142} ، AB_{143} ، AB_{144} ، AB_{145} ، AB_{146} ، AB_{147} ، AB_{148} ، AB_{149} ، AB_{150} ، AB_{151} ، AB_{152} ، AB_{153} ، AB_{154} ، AB_{155} ، AB_{156} ، AB_{157} ، AB_{158} ، AB_{159} ، AB_{160} ، AB_{161} ، AB_{162} ، AB_{163} ، AB_{164} ، AB_{165} ، AB_{166} ، AB_{167} ، AB_{168} ، AB_{169} ، AB_{170} ، AB_{171} ، AB_{172} ، AB_{173} ، AB_{174} ، AB_{175} ، AB_{176} ، AB_{177} ، AB_{178} ، AB_{179} ، AB_{180} ، AB_{181} ، AB_{182} ، AB_{183} ، AB_{184} ، AB_{185} ، AB_{186} ، AB_{187} ، AB_{188} ، AB_{189} ، AB_{190} ، AB_{191} ، AB_{192} ، AB_{193} ، AB_{194} ، AB_{195} ، AB_{196} ، AB_{197} ، AB_{198} ، AB_{199} ، AB_{200} ، AB_{201} ، AB_{202} ، AB_{203} ، AB_{204} ، AB_{205} ، AB_{206} ، AB_{207} ، AB_{208} ، AB_{209} ، AB_{210} ، AB_{211} ، AB_{212} ، AB_{213} ، AB_{214} ، AB_{215} ، AB_{216} ، AB_{217} ، AB_{218} ، AB_{219} ، AB_{220} ، AB_{221} ، AB_{222} ، AB_{223} ، AB_{224} ، AB_{225} ، AB_{226} ، AB_{227} ، AB_{228} ، AB_{229} ، AB_{230} ، AB_{231} ، AB_{232} ، AB_{233} ، AB_{234} ، AB_{235} ، AB_{236} ، AB_{237} ، AB_{238} ، AB_{239} ، AB_{240} ، AB_{241} ، AB_{242} ، AB_{243} ، AB_{244} ، AB_{245} ، AB_{246} ، AB_{247} ، AB_{248} ، AB_{249} ، AB_{250} ، AB_{251} ، AB_{252} ، AB_{253} ، AB_{254} ، AB_{255} ، AB_{256} ، AB_{257} ، AB_{258} ، AB_{259} ، AB_{260} ، AB_{261} ، AB_{262} ، AB_{263} ، AB_{264} ، AB_{265} ، AB_{266} ، AB_{267} ، AB_{268} ، AB_{269} ، AB_{270} ، AB_{271} ، AB_{272} ، AB_{273} ، AB_{274} ، AB_{275} ، AB_{276} ، AB_{277} ، AB_{278} ، AB_{279} ، AB_{280} ، AB_{281} ، AB_{282} ، AB_{283} ، AB_{284} ، AB_{285} ، AB_{286} ، AB_{287} ، AB_{288} ، AB_{289} ، AB_{290} ، AB_{291} ، AB_{292} ، AB_{293} ، AB_{294} ، AB_{295} ، AB_{296} ، AB_{297} ، AB_{298} ، AB_{299} ، AB_{300} ، AB_{301} ، AB_{302} ، AB_{303} ، AB_{304} ، AB_{305} ، AB_{306} ، AB_{307} ، AB_{308} ، AB_{309} ، AB_{310} ، AB_{311} ، AB_{312} ، AB_{313} ، AB_{314} ، AB_{315} ، AB_{316} ، AB_{317} ، AB_{318} ، AB_{319} ، AB_{320} ، AB_{321} ، AB_{322} ، AB_{323} ، AB_{324} ، AB_{325} ، AB_{326} ، AB_{327} ، AB_{328} ، AB_{329} ، AB_{330} ، AB_{331} ، AB_{332} ، AB_{333} ، AB_{334} ، AB_{335} ، AB_{336} ، AB_{337} ، AB_{338} ، AB_{339} ، AB_{340} ، AB_{341} ، AB_{342} ، AB_{343} ، AB_{344} ، AB_{345} ، AB_{346} ، AB_{347} ، AB_{348} ، AB_{349} ، AB_{350} ، AB_{351} ، AB_{352} ، AB_{353} ، AB_{354} ، AB_{355} ، AB_{356} ، AB_{357} ، AB_{358} ، AB_{359} ، AB_{360} ، AB_{361} ، AB_{362} ، AB_{363} ، AB_{364} ، AB_{365} ، AB_{366} ، AB_{367} ، AB_{368} ، AB_{369} ، AB_{370} ، AB_{371} ، AB_{372} ، AB_{373} ، AB_{374} ، AB_{375} ، AB_{376} ، AB_{377} ، AB_{378} ، AB_{379} ، AB_{380} ، AB_{381} ، AB_{382} ، AB_{383} ، AB_{384} ، AB_{385} ، AB_{386} ، AB_{387} ، AB_{388} ، AB_{389} ، AB_{390} ، AB_{391} ، AB_{392} ، AB_{393} ، AB_{394} ، AB_{395} ، AB_{396} ، AB_{397} ، AB_{398} ، AB_{399} ، AB_{400} ، AB_{401} ، AB_{402} ، AB_{403} ، AB_{404} ، AB_{405} ، AB_{406} ، AB_{407} ، AB_{408} ، AB_{409} ، AB_{410} ، AB_{411} ، AB_{412} ، AB_{413} ، AB_{414} ، AB_{415} ، AB_{416} ، AB_{417} ، AB_{418} ، AB_{419} ، AB_{420} ، AB_{421} ، AB_{422} ، AB_{423} ، AB_{424} ، AB_{425} ، AB_{426} ، AB_{427} ، AB_{428} ، AB_{429} ، AB_{430} ، AB_{431} ، AB_{432} ، AB_{433} ، AB_{434} ، AB_{435} ، AB_{436} ، AB_{437} ، AB_{438} ، AB_{439} ، AB_{440} ، AB_{441} ، AB_{442} ، AB_{443} ، AB_{444} ، AB_{445} ، AB_{446} ، AB_{447} ، AB_{448} ، AB_{449} ، AB_{450} ، AB_{451} ، AB_{452} ، AB_{453} ، AB_{454} ، AB_{455} ، AB_{456} ، AB_{457} ، AB_{458} ، AB_{459} ، AB_{460} ، AB_{461} ، AB_{462} ، AB_{463} ، AB_{464} ، AB_{465} ، AB_{466} ، AB_{467} ، AB_{468} ، AB_{469} ، AB_{470} ، AB_{471} ، AB_{472} ، AB_{473} ، AB_{474} ، AB_{475} ، AB_{476} ، AB_{477} ، AB_{478} ، AB_{479} ، AB_{480} ، AB_{481} ، AB_{482} ، AB_{483} ، AB_{484} ، AB_{485} ، AB_{486} ، AB_{487} ، AB_{488} ، AB_{489} ، AB_{490} ، AB_{491} ، AB_{492} ، AB_{493} ، AB_{494} ، AB_{495} ، AB_{496} ، AB_{497} ، AB_{498} ، AB_{499} ، AB_{500} ، AB_{501} ، AB_{502} ، AB_{503} ، AB_{504} ، AB_{505} ، AB_{506} ، AB_{507} ، AB_{508} ، AB_{509} ، AB_{510} ، AB_{511} ، AB_{512} ، AB_{513} ، AB_{514} ، AB_{515} ، AB_{516} ، AB_{517} ، AB_{518} ، AB_{519} ، AB_{520} ، AB_{521} ، AB_{522} ، AB_{523} ، AB_{524} ، AB_{525} ، AB_{526} ، AB_{527} ، AB_{528} ، AB_{529} ، AB_{530} ، AB_{531} ، AB_{532} ، AB_{533} ، AB_{534} ، AB_{535} ، AB_{536} ، AB_{537} ، AB_{538} ، AB_{539} ، AB_{540} ، AB_{541} ، AB_{542} ، AB_{543} ، AB_{544} ، AB_{545} ، AB_{546} ، AB_{547} ، AB_{548} ، AB_{549} ، AB_{550} ، AB_{551} ، AB_{552} ، AB_{553} ، AB_{554} ، AB_{555} ، AB_{556} ، AB_{557} ، AB_{558} ، AB_{559} ، AB_{560} ، AB_{561} ، AB_{562} ، AB_{563} ، AB_{564} ، AB_{565} ، AB_{566} ، AB_{567} ، AB_{568} ، AB_{569} ، AB_{570} ، AB_{571} ، AB_{572} ، AB_{573} ، AB_{574} ، AB_{575} ، AB_{576} ، AB_{577} ، AB_{578} ، AB_{579} ، AB_{580} ، AB_{581} ، AB_{582} ، AB_{583} ، AB_{584} ، AB_{585} ، AB_{586} ، AB_{587} ، AB_{588} ، AB_{589} ، AB_{590} ، AB_{591} ، AB_{592} ، AB_{593} ، AB_{594} ، AB_{595} ، AB_{596} ، AB_{597} ، AB_{598} ، AB_{599} ، AB_{600} ، AB_{601} ، AB_{602} ، AB_{603} ، AB_{604} ، AB_{605} ، AB_{606} ، AB_{607} ، AB_{608} ، AB_{609} ، AB_{610} ، AB_{611} ، AB_{612} ، AB_{613} ، AB_{614} ، AB_{615} ، AB_{616} ، AB_{617} ، AB_{618} ، AB_{619} ، AB_{620} ، AB_{621} ، AB_{622} ، AB_{623} ، AB_{624} ، AB_{625} ، AB_{626} ، AB_{627} ، AB_{628} ، AB_{629} ، AB_{630} ، AB_{631} ، AB_{632} ، AB_{633} ، AB_{634} ، AB_{635} ، AB_{636} ، AB_{637} ، AB_{638} ، AB_{639} ، AB_{640} ، AB_{641} ، AB_{642} ، AB_{643} ، AB_{644} ، AB_{645} ، AB_{646} ، AB_{647} ، AB_{648} ، AB_{649} ، AB_{650} ، AB_{651} ، AB_{652} ، AB_{653} ، AB_{654} ، AB_{655} ، AB_{656} ، AB_{657} ، AB_{658} ، AB_{659} ، AB_{660} ، AB_{661} ، AB_{662} ، AB_{663} ، AB_{664} ، AB_{665} ، AB_{666} ، AB_{667} ، AB_{668} ، AB_{669} ، AB_{670} ، AB_{671} ، AB_{672} ، AB_{673} ، AB_{674} ، AB_{675} ، AB_{676} ، AB_{677} ، AB_{678} ، AB_{679} ، AB_{680} ، AB_{681} ، AB_{682} ، AB_{683} ، AB_{684} ، AB_{685} ، AB_{686} ، AB_{687} ، AB_{688} ، AB_{689} ، AB_{690} ، AB_{691} ، AB_{692} ، AB_{693} ، AB_{694} ، AB_{695} ، AB_{696} ، AB_{697} ، AB_{698} ، AB_{699} ، AB_{700} ، AB_{701} ، AB_{702} ، AB_{703} ، AB_{704} ، AB_{705} ، AB_{706} ، AB_{707} ، AB_{708} ، AB_{709} ، AB_{710} ، AB_{711} ، AB_{712} ، AB_{713} ، AB_{714} ، AB_{715} ، AB_{716} ، AB_{717} ، AB_{718} ، AB_{719} ، AB_{720} ، AB_{721} ، AB_{722} ، AB_{723} ، AB_{724} ، AB_{725} ، AB_{726} ، AB_{727} ، AB_{728} ، AB_{729} ، AB_{730} ، AB_{731} ، AB_{732} ، AB_{733} ، AB_{734} ، AB_{735} ، AB_{736} ، AB_{737} ، AB_{738} ، AB_{739} ، AB_{740} ، AB_{741} ، AB_{742} ، AB_{743} ، AB_{744} ، AB_{745} ، AB_{746} ، AB_{747} ، AB_{748} ، AB_{749} ، AB_{750} ، AB_{751} ، AB_{752} ، AB_{753} ، AB_{754} ، AB_{755} ، AB_{756} ، AB_{757} ، AB_{758} ، AB_{759} ، AB_{760} ، AB_{761} ، AB_{762} ، AB_{763} ، AB_{764} ، AB_{765} ، AB_{766} ، AB_{767} ، AB_{768} ، AB_{769} ، AB_{770} ، AB_{771} ، AB_{772} ، AB_{773} ، AB_{774} ، AB_{775} ، AB_{776} ، AB_{777} ، AB_{778} ، AB_{779} ، AB_{780} ، AB_{781} ، AB_{782} ، AB_{783} ، AB_{784} ، AB_{785} ، AB_{786} ، AB_{787} ، AB_{788} ، AB_{789} ، AB_{790} ، AB_{791} ، AB_{792} ، AB_{793} ، AB_{794} ، AB_{795} ، AB_{796} ، AB_{797} ، AB_{798} ، AB_{799} ، AB_{800} ، AB_{801} ، AB_{802} ، AB_{803} ، AB_{804} ، AB_{805} ، AB_{806} ، AB_{807} ، AB_{808} ، AB_{809} ، AB_{810} ، AB_{811} ، AB_{812} ، AB_{813} ، AB_{814} ، AB_{815} ، AB_{816} ، AB_{817} ، AB_{818} ، AB_{819} ، AB_{820} ، AB_{821} ، AB_{822} ، AB_{823} ، AB_{824} ، AB_{825} ، AB_{826} ، AB_{827} ، AB_{828} ، AB_{829} ، AB_{830} ، AB_{831} ، AB_{832} ، AB_{833} ، AB_{834

یک از اجزای زیر تعیین کنید: (الف) BF_3 ؛ (ب) CF_4 ؛ (ج) SiF_6^{2-} ؛ (د) PF_6^- ؛ (ه) NH_4^+ .

اوربیتال‌های مولکولی، پیوند $\sigma - \pi$

۹-۲۹ روش پیوند ظرفیتی و روش اوربیتال مولکولی را در مولکول N_2 باهم مقایسه کنید.

۹-۳۰ براساس توزیع الکترونی و انرژی چه تفاوتی بین اوربیتال مولکولی پیوندی و ضد پیوندی وجود دارد؟

۹-۳۱ نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی را رسم کرده و درجه پیوند را در هر یک از اجزای زیر تعیین کنید: (الف) H_2 ؛ (ب) H_2^+ ؛ (ج) $HHHe$ ؛ (د) He_2 ؛ (ه) He_2^+ .

۹-۳۲ با استفاده از نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی، پیوند مولکول‌های دو اتمی جو مستند عناصر شتاب دوم را توصیف کنید. درجه پیوند هر مولکول را تعیین کنید و بگویید مولکول پارامغناطیسی است یا دیامغناطیسی؟

۹-۳۳ آتورن کلسیم کارباید، CaC_2 ، باید به صورت صحیح یون استیلید، C_2^{2-} ، نامیده شود. (الف) نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی را برای C_2 و C_2^{2-} رسم کنید. (ب) درجه پیوند را در C_2 و C_2^{2-} تعیین کنید. (ج) C_2^{2-} یا کدام مولکول خنثی هم الکترون است؟

۹-۳۴ اکسیدن ترکیبایی شامل یون دی اکسید نیل، O_2^+ (برای مثال $O_2^+PtF_6^-$)، یون سوپرکسید، O_2^- (برای مثال KO_2)، و یون پروکسید، O_2^{2-} (برای مثال Na_2O_2) تشکیل می‌دهد. (الف) نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی را برای O_2^+ ، O_2 ، O_2^- و O_2^{2-} رسم کنید. (ب) درجه پیوند را برای هر جزء تعیین کنید. (ج) کدامیک از این چهار جزء پارامغناطیسی‌اند؟ در هر یک از اجزای اوربیتال مولکولی شمار الکترون‌های زوج شده را تعیین کنید.

۹-۳۵ طول پیوند در N_2 ، 109.9 pm ، در N_2^+ ، 112 pm ، و در O_2^+ ، 112 pm ، است. نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی این چهار جزء را رسم کرده و توضیح دهید چرا طول پیوند این اجزاء با هم متفاوت است؟

۹-۳۶ نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی را برای CO و NO رسم کنید. (ب) با استفاده از این نمودار درجه پیوند CO ، CO^+ ، CO^- ، NO ، و NO^+ را تعیین کنید. (ج) کدامیک از این اجزاء پارامغناطیسی‌اند. شمار الکترون‌های زوج شده را در هر یک از اجزای پارامغناطیسی تعیین کنید.

۹-۳۷ در یون SiO_3^{2-} طول پیوند $Si-O$ برابر 163 pm است. طول پیوند $Si-O$ در روی شمع‌های اتمی 176 pm محاسبه شده است. این تفاوت را تبیین کنید.

۹-۳۸ شعاع اتمی F ، 72 pm ؛ Cl ، 99 pm ؛ Br ، 116 pm است. در PF_6^- ، طول پیوند $P-F$ ، 155 pm است. طول پیوند $P-Cl$ ، 172 pm ؛ طول پیوند $P-Br$ ، 207 pm ؛ طول پیوند $P-I$ ، 234 pm است. در PF_6^- و PH_6^+ با مقادیر مورد انتظار از روی شعاع اتمی مقایسه کنید. برای این تفاوت چه عللی می‌توانید بیان کنید؟

مسائل طبقه‌بندی‌نشده

۹-۳۹ با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی مولکول‌ها و یون‌های زیر را پیش‌بینی کنید. تمام پیوندها ساده‌اند. (الف) IF_3^+ ؛ (ب) IF_4^+ ؛ (ج) IF_6^+ ؛ (د) IF_6^- ؛ (ه) ClF_4^+ ؛ (و) ClF_4^- .

۹-۴۰ در هر یک از اجزای فهرست شده در مسئله ۹-۳۹ اوربیتال‌های هیبریدی اتم مرکزی از چه نوعی است؟

۹-۴۱ ساختارهای اوربیتال مولکولی‌ها و یون‌های زیر را رسم کرده و شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) H_2CCH_2 ؛ (ب) H_2CCH_3 ؛ (ج) SH_2 ؛ (د) $HCCH$ ؛ (ه) $NCCN$ ؛ (و) ClO_2^+ ؛ (ز) $PClO_2^-$ ؛ (ح) PF_6^+ ؛ (ط) XeF_6^+ .

۹-۴۲ ساختار NO_2^+ را براساس رزونانس و براساس پیوند π غیرمستقر بررسی کنید.

۹-۱۱ در هر یک از اجزای فهرست شده در مسئله ۹-۷ اتم مرکزی از چه نوع اوربیتال هیبریدی استفاده می‌کند؟

۹-۱۲ در هر یک از اجزای فهرست شده در مسئله ۹-۸ اتم مرکزی از چه نوع اوربیتال هیبریدی استفاده می‌کند؟

۹-۱۳ ساختار لوویس هر یک از مولکول‌های زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) H_2CO ؛ (ب) O_3 ؛ (ج) HCN ؛ (د) XeO_3 ؛ (ه) PO_4^{3-} .

۹-۱۴ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $ClOClO$ ؛ (ب) $ClOClO^-$ ؛ (ج) ClO_2^+ ؛ (د) $N_2O_4^+$ ؛ (ه) CO_3^{2-} .

۹-۱۵ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $OSCl_2$ ؛ (ب) $OPCl_2$ ؛ (ج) SeO_2 ؛ (د) SF_6 ؛ (ه) $OSbCl_2$.

۹-۱۶ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $ONCl$ ؛ (ب) $ONCl_2$ ؛ (ج) OCN^- ؛ (د) $OSCl_2$ ؛ (ه) H_2O^+ .

۹-۱۷ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) NO_2^+ ؛ (ب) NO_2^- ؛ (ج) NO_3^- ؛ (د) NH_4^+ ؛ (ه) NO_2 .

۹-۱۸ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) SO_2 ؛ (ب) SO_3 ؛ (ج) SO_3^{2-} ؛ (د) SO_4^{2-} ؛ (ه) $SOCl_2$.

۹-۱۹ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $HNNH$ ؛ (ب) $HONO$ ؛ (ج) $FNNF$ ؛ (د) $ONNO_2$ ؛ (ه) H_2CNN .

۹-۲۰ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $ClO_2ClOClO$ ؛ (ب) $(O_2SOO_2)_2$ ؛ (ج) $ClSSCl$ ؛ (د) $SHOOSO_2$ ؛ (ه) H_2NOH .

۹-۲۱ ساختار قطعی مولکول‌ها و یون‌های زیر را که در آنها اتم مرکزی زاویه هشتایی تبعیت نمی‌کند (گرچه سایر اتم‌ها تبعیت کنند) رسم کنید. شکل هندسی هر یک را پیش‌بینی کنید: (الف) $(HO)_2IO$ ؛ (ب) XeO_3^+ ؛ (د) $O_2ClF_6^-$ ؛ (ه) $O_2IF_6^-$.

۹-۲۲ ساختار قطعی مولکول‌ها و یون‌های زیر را که در آنها اتم مرکزی زاویه هشتایی تبعیت نمی‌کند (گرچه سایر اتم‌ها تبعیت کنند) رسم کنید. شکل هندسی هر یک را پیش‌بینی کنید: (الف) $FOSF_6^-$ ؛ (ب) OSF_6^- ؛ (ج) XeO_3 ؛ (د) $O_2ClF_6^-$ ؛ (ه) $ClO_2F_6^-$.

۹-۲۳ چنین فرض می‌شود که حجم مؤثر یک زوج پیوندی با افزایش الکترونگاتیوی اتم متصل به اتم مرکزی کاهش پیدا می‌کند. در پرتو این تعمیم، آیا انتظار دارید اتم‌های Cl مولکول هرمس مثلث‌القاعده PCl_2F_3 مکان‌های محوری را اشغال کنند یا استوایی؟

۹-۲۴ با توجه به جمله اول مسئله ۹-۲۳، پیش‌بینی کنید کدامیک از مولکول‌های PCl_2X_3 (که در آنها X می‌تواند F ، Cl ، Br ، یا I باشد) کوچک‌ترین زاویه پیوندی $X-PCl_2-X$ را دارد؟

۹-۲۵ ترکیبات زیر را براساس کاهش زاویه پیوندی مرتب کنید: (الف) Cl_2O ؛ (ب) CCl_2 ؛ (ج) NCI_3 .

۹-۲۶ ذوایای پیوندی مولکول‌های زیر را با حداکثر دقت ممکن تعیین کنید: (الف) SF_6 ؛ (ب) SF_4 ؛ (ج) SO_2 .

۹-۲۷ ذوایای پیوندی و نوع اوربیتال‌های هیبریدی اتم مرکزی را در هر یک از اجزای زیر تعیین کنید: (الف) BeF_2 ؛ (ب) BeF_3^- ؛ (ج) BF_3^- ؛ (د) PF_6^- ؛ (ه) IF_3^- .

۹-۲۸ ذوایای پیوندی و نوع اوربیتال‌های هیبریدی اتم مرکزی را در هر



۱۴۸ pm است. توضیح دهید.

۹ - ۴۴ با توجه به جدول ۹ - ۳ به موارد زیر پاسخ دهید: (الف) درجه پیوند هر یک از مولکول‌های موجود در این جدول؛ (ب) درجه پیوند هر جزئی که یک الکترون از آن حذف شده باشد؛ و (ج) درجه پیوند هر جزئی که یک الکترون به آن اضافه شده باشد (صرف‌نظر از Ne_p).

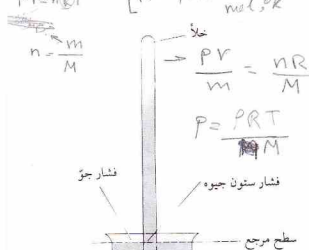
۹ - ۴۳ فرم‌های رزونانسی را برای مولکول اوزون، O_3 ، و مولکول گوگرد دی‌اکسید، SO_2 ، رسم کنید. طول پیوند $O-O$ در O_3 برابر 127 pm است که حد فاصلی طول پیوند ساده $O-O$ ، 148 pm و طول پیوند دوگانه آن، 110 pm می‌باشد. از سوی دیگر، طول پیوند $S-O$ در SO_2 برابر 143 pm است که کوتاه‌تر از طول پیوند ساده $S-O$ ، 170 pm ، یا طول پیوند دوگانه آن،

$$SI = Pa = \frac{N}{m^2}$$

$$1.0 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg} = 760 \text{ torr}$$

$$(P \propto \frac{1}{V})_{T, n} \quad \text{و} \quad (P \cdot V)_{T, n} = \text{const}$$

$$R = 191 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ K}$$



شکل ۱۰-۱ هواسنج

فضای بالای جیوه داخل لوله، تقریباً خلأ کامل است. چون در دمای اتاق، جیوه چندان فرار نیست، فقط مقدار ناچیزی از بخار جیوه این فضا را اشغال کرده است. به این ترتیب، عملاً فشاری بر روی سطح جیوه داخل ستون وارد نمی‌شود. فشار داخل لوله در سطح مربع در شکل ۱۰-۱ نتیجه وزن ستون جیوه است. این فشار، برابر با فشار جو بیرون لوله در سطح مربع است.

ارتفاع جیوه درون لوله، بیانگر فشار جو است. افزایش فشار جو باعث بالا رفتن جیوه درون لوله می‌شود. توجه کنید که فشار برابر با نیرو بر واحد سطح است. سطح مقطع لوله، خواه بزرگ و خواه کوچک باشد، یک فشار جو معین، جیوه درون لوله را در یک ارتفاع نگه می‌دارد. فشار جو از روزی تا روز دیگر و از محلی تا محل دیگر تغییر می‌کند. میانگین فشار در کنار دریا و در $0^\circ C$ ، ارتفاع جیوه را به 760 mm می‌رساند؛ این مقدار را 1 جو (به صورت atm خلاصه می‌شود) نامند. اما، تعریف جو استاندارد، بر حسب پاسکال بیان می‌شود:

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa}$$

فشار هم‌راز با ارتفاع 1 mm جیوه را 1 تور (به صورت torr) نام تورچلی گرفته‌شده) نامند؛ به این ترتیب،

1. Barometer
3. Galileo

2. Evangelista Torricelli

$$\left(\frac{V}{T}\right)_P = \text{const}$$

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

$$\frac{PV}{T} = \text{const} = nR$$

$$1 \text{ mol} = \frac{M \cdot \rho}{\rho} = 7.122 \times 10^{23} = 22.4 \text{ lit}$$

$$R = 1.91 \frac{\text{cal} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot ^\circ K} \Rightarrow R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot ^\circ K}$$

گازها

گاز، مجموعه‌ای از مولکول‌های بسیار دور از یکدیگرند که در حرکت سریع هستند. دو یا چند نوع گاز را با هر نسبتی می‌توان آمیخت و مخلوطی یکنواخت به دست آورده؛ در مورد مایعات، نمی‌توان چنین تمیمی را مطرح ساخت. چون فاصله بین مولکول‌های یک گاز، نسبتاً زیاد است، قرار گرفتن مولکول‌های یک گاز در بین مولکول‌های گاز دیگر، امری آسان و بیهی به نظر می‌رسد. این الگوی مولکولی را برای تبیین سهولت تراکم‌پذیری گازها نیز می‌توان به کار برد. عمل تراکم، نزدیک شدن مولکول‌های گاز به یکدیگر است.

گازها در هر طرفی که وارد شوند، آن را پر می‌کنند. گاز معطری که در اتاقی رها شود، به زودی در تمام قسمت‌های آن اتاق قابل تشخیص است. پخش شدن گازها، با توجه به حرکت سریع و دائمی آنها، قابل توضیح است. علاوه بر این مولکول‌های گاز ضمن حرکت نامنظم خود به دیواره ظرف برخورد می‌کنند و این برخوردهای بی‌شمار بیانگر این واقعیت تجربی‌اند که گازها بر دیواره ظرف خود فشار وارد می‌کنند.

۱۰-۱ فشار

فشار به صورت نیرو بر واحد سطح تعریف می‌شود. فشار یک گاز برابر با نیرویی است که گاز بر واحد سطح دیواره خود وارد می‌کند:

$$\text{فشار} = \frac{\text{نیرو}}{\text{واحد سطح}}$$

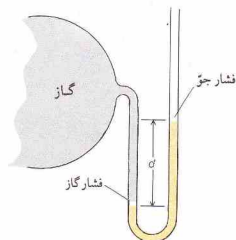
واحد SI برای فشار، پاسکال (به صورت Pa خلاصه می‌شود) است که به عنوان فشار یک نیوتون ($1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$) بر متر مربع تعریف می‌شود:

$$1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2}{1 \text{ m}^2} = 1 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2$$

ولی، شیمیدان‌ها معمولاً فشار گاز را در ارتباط با فشار جو اندازه‌گیری می‌کنند. برای اندازه‌گیری فشار جو از یک هواسنج^۱ استفاده می‌شود. این دستگاه در سده هفدهم میلادی توسط اوانجلیستا تورچلی^۲ شاگرد گالیله^۳ اختراع شد. برای ساختن این دستگاه، لوله‌ای به طول تقریبی 850 mm که یک سر آن بسته است با جیوه پر می‌شود و به طور واژگون بر روی یک ظرف جیوه قرار می‌گیرد (شکل ۱۰-۱). جیوه در لوله پایین می‌آید ولی کاملاً از آن خارج نمی‌شود. فشار جو بر سطح جیوه داخل بشقاب، ستون جیوه را در داخل لوله نگه می‌دارد.

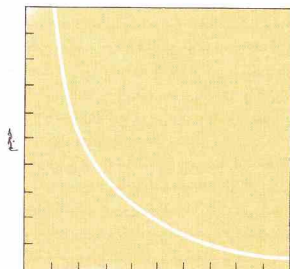


رابرت بویل، ۱۶۲۷ تا ۱۶۹۱



فشار گاز $d =$ تفاوت ارتفاع دو سطح جیوه
شکل ۱۰ - ۲ یک دستگاه فشارسنج

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$



فشار

شکل ۱۰ - ۳ منحنی فشار - حجم برای یک گاز ایده‌آل (قانون بویل)

مقدار این ثابت به اندازه نمونه و دما بستگی دارد. داده‌های فشار - حجم برای یک گاز ایده‌آل (بخش ۱۰ - ۵ را ببینید) در شکل ۱۰ - ۳ ترسیم شده است.

حجم یک گاز، معمولاً برحسب لیتر اندازه‌گیری می‌شود. لیتر به صورت یک دسی متر مکعب ($1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$) تعریف می‌شود. چون یک لیتر برابر با ۱۰۰۰ mL است، ۱ mL نیز برابر با 1 cm^3 می‌باشد.

کمیت بین‌المللی اوزان و اندازه‌ها توصیه می‌کنند که از تور استفاده نشود. رابطه اخیر را برای تبدیل مقادیر تور به جو می‌توان به کار برد. فشارسنج، دستگاهی است که برای اندازه‌گیری فشار یک گاز به کار می‌رود و براساس هواسنج ساخته شده است. فشارسنج نشان داده شده در شکل ۱۰ - ۲ شامل یک لوله U شکل حاوی جیوه است. یکی از بازوهای لوله U باز است؛ در این بازو، فشار جو بر جیوه وارد می‌شود. بازوی دیگر به گونه‌ای به یک طرف گاز وصل شده است که فشار گاز را به جیوه منتقل کند.

اگر فشار گاز برابر با فشار جو باشد، سطح جیوه در هر دو بازوی لوله U یکسان خواهد ماند. در آزمایش شکل ۱۰ - ۲، فشار گاز بیشتر از فشار جو است. تفاوت ارتفاع بین دو سطح جیوه (بر حسب mm جیوه) را باید به فشار هواسنج (بر حسب mm جیوه) اضافه کنیم تا فشار گاز (بر حسب mm جیوه یا تور) به دست آید. اگر فشار گاز کمتر از فشار جو بود، سطح جیوه در بازوی سمت چپ فشارسنج شکل ۱۰ - ۲ بالاتر از سطح جیوه در بازوی سمت راست قرار می‌گرفت، و تفاوت ارتفاع را باید از فشار جو کم کرد.

۱۰ - ۲ قانون بویل

رابطه بین فشار و حجم یک گاز در ۱۶۶۲ میلادی توسط رابرت بویل^۲ اندازه‌گیری شد. بویل متوجه شد که افزایش فشار وارد شده بر یک گاز با کاهش حجم آن گاز متناسب است. اگر فشار دو برابر شود، حجم به نصف کاهش می‌یابد. اگر فشار سه برابر شود، حجم به یک سوم مقدار اولیه‌اش می‌رسد. قانون بویل می‌گوید که در دمای ثابت، حجم گاز با فشار رابطه معکوس دارد:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

با استفاده از ثابت k می‌توان تناسب را به تساوی تبدیل کرد:

$$PV = k \quad \text{یا} \quad V = \frac{k}{P} \quad (1-10)$$

مثال ۱۰ - ۱

نمونه‌ای از یک گاز در فشار ۰.۷۵ atm، حجم ۳۶۰ mL را اشغال کرده است. اگر در دمای ثابت، فشار به ۱.۰۰ atm برسد، حجم گاز چقدر است؟

حل

ابتدا، داده‌های مسئله را خلاصه می‌کنیم:

$$\begin{aligned} \text{شرایط آغازین} &: V_1 = 360 \text{ mL} \\ \text{شرایط پایانی} &: V_2 = ? \text{ mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_1 &= 0.750 \text{ atm} \\ P_2 &= 1.000 \text{ atm} \end{aligned}$$

قرار می‌دهیم:

$$? \text{ atm} = 5.00 \text{ atm} \left(\frac{75.0 \text{ L}}{30.0 \text{ L}} \right) = 12.5 \text{ atm}$$

روشن دیگری برای حل کردن این مسئله وجود دارد که در آن از معادله ۱۰ - ۲ استفاده می‌شود. به این ترتیب، معادله را برای فشار پایانی حل می‌کنیم:

$$P_f = P_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = 5.00 \text{ atm} \left(\frac{75.0 \text{ L}}{30.0 \text{ L}} \right) = 12.5 \text{ atm}$$

۱۰ - ۳ قانون شارل

رابطه بین حجم و دمای یک گاز در ۱۷۸۷ توسط ژاک شارل^۱ مطالعه شد و نتایج او به طور قابل ملاحظه‌ای توسط شاگردش ژوزف گیلوساک^۲ (۱۸۰۲) گسترش یافت.

اگر در فشار ثابت به گازی گرماده شود، منبسط خواهد شد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که اگر در فشار ثابت، دمای یک گاز یک درجهٔ سلسیوس بالا رود، حجم آن گاز به اندازهٔ $1/273$ حجم آن در 0°C افزایش خواهد یافت. نمونه‌ای از یک گاز که در 0°C به حجم 273 mL دارد به ازای افزایش هر درجهٔ سلسیوس، حجم آن به اندازهٔ $1/273$ از 273 mL یا 1 mL منبسط خواهد شد. در 1°C ، حجم نمونه برابر با 274 mL خواهد بود. در 10°C ، افزایش حجم به 10 mL و حجم به 283 mL خواهد رسید. در دمای 273°C ، حجم گاز دو برابر خواهد شد و به 546 mL خواهد رسید. این داده‌ها در جدول ۱۰ - ۱ آمده است.

گرچه افزایش حجم در اثر افزایش دما به صورت منظمی مشاهده می‌شود، اما حجم با دمای سلسیوس رابطهٔ مستقیم ندارد. برای مثال، افزایش دما از 1°C تا 10°C باعث ده برابر شدن حجم نمی‌شود بلکه فقط آن را از 274 mL به 283 mL می‌رساند. یک مقیاس مطلق دما که دما را بر حسب کلونین اندازه‌گیری کند، به صورتی تعریف می‌شود که حجم با دمای کلونین رابطهٔ مستقیم داشته باشد.

دمای کلونین (با T نمایش داده می‌شود) را با افزودن 273 به دمای سلسیوس (با نماد t) می‌توان به دست آورد.

$$T = t + 273$$

توجه کنید که دمای مطلق بر حسب کلونین (با نماد K) داده شده‌اند، نه بر حسب درجهٔ کلونین، و نشانهٔ درجه نیز بر روی K قرار داده نشده است. دمای مطلق در ستون آخر جدول ۱۰ - ۱ آمده است.

رابطهٔ مستقیم بین دمای مطلق و حجم را به آسانی می‌توان از داده‌های جدول ۱۰ - ۱ به دست آورد، زیرا حجم گاز چنان انتخاب شده که بیانگر این رابطه باشد. برای مثال، با دو برابر کردن دمای مطلق (از 273 K به 546 K)، حجم دو برابر می‌شود (273 mL به 546 mL).

حجم پایانی گاز را با تصحیح حجم آغازین در اثر تغییر فشار می‌توان به دست آورد. واحد حجم به دست آمده یا واحد کمیت داده شده یکسان است:

$$? \text{ mL} = (360 \text{ mL})$$

ضریب تصحیح با ضرایب تبدیل یکسان نیستند. ضریب تصحیح، هیچگاه برابر ۱ نیست. ضرایب تصحیح فشار را می‌توان از داده‌های مسئله به دست آورد:

$$(1.000 \text{ atm} / 0.750 \text{ atm}) \quad (0.750 \text{ atm} / 1.000 \text{ atm})$$

راستی، کدام ضریب را باید به کار ببریم؟

چون فشار از 0.750 atm به 1.000 atm افزایش یافته است، حجم باید کم شود. ضریب تصحیح باید کوچک‌تر از ۱ باشد. در نتیجه،

$$? \text{ mL} = 360. \text{ mL} \left(\frac{0.750 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}} \right) = 270. \text{ mL}$$

این مسئله را با استفاده از معادلهٔ ۱۰ - ۱ نیز می‌توان حل کرد. برای نمونه معنی از گاز در دمای ثابت، حاصل ضرب PV ثابت می‌ماند. در نتیجه،

$$P_f V_f = P_i V_i \quad (2-10)$$

که در آن، زیر نوشت‌های f و i ، به ترتیب، به حالت‌های پایانی و آغازین اشاره دارند. اگر معادله را برای حجم پایانی حل کنیم، خواهیم داشت:

$$V_f = V_i \left(\frac{P_i}{P_f} \right) = 360. \text{ mL} \left(\frac{0.750 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}} \right) = 270. \text{ mL}$$

مثال ۱۰ - ۲

در دمای 0°C و فشار 0.75 atm ، نمونه‌ای از یک گاز 75.0 L را اشغال می‌کند. این گاز در دمای 0°C تا 30°C متراکم می‌شود. فشار پایانی گاز را به دست آورید.

حل

$$\begin{array}{lll} \text{شرایط آغازین} & V_i = 75.0 \text{ L} & P_i = 0.750 \text{ atm} & t = 0^\circ \text{C} \\ \text{شرایط پایانی} & V_f = 30.0 \text{ L} & P_f = ? \text{ atm} & t = 0^\circ \text{C} \end{array}$$

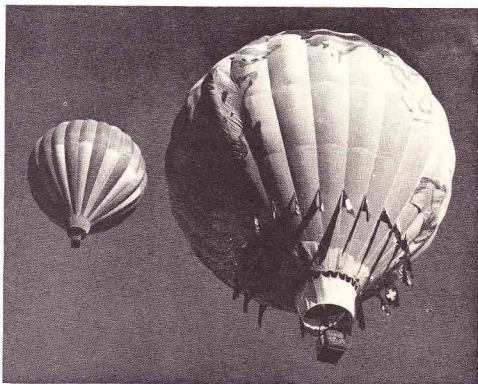
فشار آغازین باید به نسبت تغییر حجم تصحیح شود. دما ثابت است، در نتیجه، تصحیح دما لازم نیست.

$$? \text{ atm} = (5.00 \text{ atm})$$

حجم و فشار با یکدیگر رابطهٔ معکوس دارند. چون حجم کاهش یافته است، فشار باید بالا رفته باشد. ضریب تصحیح حجم، بزرگ‌تر از ۱ خواهد بود. در نتیجه، حجم بزرگ‌تر را در صورت کسر ضریب تصحیح

جدول ۱۰ - ۱ تغییر حجم نمونه‌ای از یک گاز در اثر دما

حجم (mL)	دما (°C)	دما (K)
۲۷۳	۰	۲۷۳
۲۷۴	۱	۲۷۴
۲۸۳	۱۰	۲۸۳
۵۲۶	۲۷۳	۵۲۶



گاز در اثر گرما منبسط می‌شود. مسابقهٔ بالن‌های پرشده از هوای گرم

پیش از رسیدن به صفر مطلق به صورت جامد در می‌آیند. هیچ جسمی در نزدیکی صفر مطلق به صورت گاز نیست. خط راست دما - حجم را می‌توان تا صفر مطلق امتداد داد.

دمای مربوط به حجم صفر، برابر با 273.15°C است. درجه کلونین نیز همان اندازه درجه سلسیوس را دارد فقط نقطهٔ صفر در مقیاس کلونین به 273.15°C برده شده است. تبدیل دقیق دمای سلسیوس به دمای کلونین را با افزودن 273.15 به دمای سلسیوس می‌توان انجام داد:

$$T = t + 273.15 \quad (4-10)$$

برای اغلب مسائل، این رقم را می‌توان بدون وارد کردن خطای قابل توجه، به صورت 273 گرد کرد.

مثال ۱۰ - ۳

حجم نمونه‌ای از یک گاز در دمای 45°C برابر 79.5 mL است. در صورتی که فشار ثابت بماند، حجم گاز در 0°C به دست آوری.

حل

ابتدا داده‌های مسئله را خلاصه می‌کنیم. دمای سلسیوس (t) به دمای مطلق (T) تبدیل می‌شود: $T = t + 273$

$$\begin{aligned} V_1 &= 79.5\text{ mL} & t_1 &= 45^{\circ}\text{C} & T_1 &= 318\text{ K} \\ V_2 &=?\text{ mL} & t_2 &= 0^{\circ}\text{C} & T_2 &= 273\text{ K} \end{aligned}$$

حجم تمام گازها، در فشار ثابت، با دمای مطلق رابطهٔ مستقیم دارد. این تعمیم، به قانون شارل مشهور است؟

$$V \propto T \quad (3-10)$$

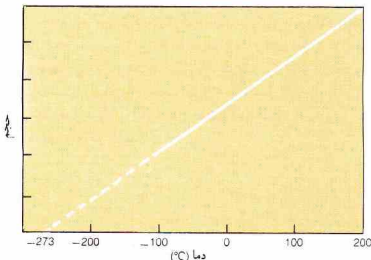
$$V = k'T$$

مقدار عددی ثابت تناسب، یعنی k' ، به فشار و اندازهٔ نمونهٔ گاز بستگی دارد. مقیاس دمای مطلق، ابتدا توسط ویلیام تامسون، لرد کلونین^۱، در ۱۸۴۸ پیشنهاد شد و دو برابر آن به افتخار او، کلونین نامیده شد. هر مقیاس اندازه‌گیری مطلق باید بر اساس نقطهٔ صفری باشد که نشانهٔ فقدان کامل خاصیت مورد اندازه‌گیری است. در این گونه مقیاس‌ها، مقادیر منفی غیرممکن است. طول بر حسب سانتی‌متر، یک اندازه‌گیری مطلق است، زیرا 5 cm بیانگر فقدان کامل طول است. می‌توان گفت 10 cm دو برابر 5 cm است، زیرا این اندازه‌گیری‌ها مطلق‌اند.

دمای سلسیوس، مقیاس مطلق نیست. نقطه صفر، 0°C ، دمای انجماد آب است، نه پایین‌ترین دمای ممکن. دماهای سلسیوس منفی نیز امکان‌پذیر هستند، و دو برابر کردن دمای یک گاز، منجر به دو برابر شدن حجم آن نمی‌شود. از سوی دیگر، مقیاس کلونین، مطلق است: صفر کلونین پایین‌ترین دمای ممکن است، و دمای کلونین منفی مانند طول منفی یا حجم منفی، غیرممکن می‌باشند. دو برابر کردن دمای کلونین نمونه‌ای از یک گاز، حجم آن را دو برابر خواهد کرد.

اگر حجم نمونه‌ای از یک گاز را بر حسب دما رسم کنیم، خط مستقیمی به دست خواهد آمد (شکل ۱۰ - ۴ را ببینید). چون حجم با دمای مطلق تناسب مستقیم دارد، حجم گاز در صفر مطلق، به طور نظری باید صفر باشد. گازها در اثر سرد کردن ابتدا مایع می‌شوند و سپس

1. William Thomson, Lord Kelvin



شکل ۱۰-۴ منحنی دما - حجم برای یک گاز ایده‌آل (قانون شارل)

حل

$$\text{شرایط آغازین: } V_i = 10.0 \text{ L} \quad P_i = 2.00 \text{ atm} \quad T_i = 273 \text{ K}$$

$$\text{شرایط پایانی: } V_f = 10.0 \text{ L} \quad P_f = 2.50 \text{ atm} \quad T_f = ? \text{ K}$$

به علت ثابت بودن حجم، نیازی به تصحیح آن نیست. در مسائل مربوط به گازها باید تمام دماها بر حسب کلوین باشند. در نتیجه،

$$? \text{ K} = (273 \text{ K})$$

تغییر فشار، رابطه مستقیم با دما دارد. برای افزایش فشار، باید دما افزایش یابد. ضریب بزرگتر از ۱ باید به کار گرفته شود:

$$? \text{ K} = K \left(\frac{2.50 \text{ atm}}{2.00 \text{ atm}} \right) = 341 \text{ K}$$

پاسخ مسئله را می‌توان به درجهٔ سلسیوس تبدیل کرد:

$$t = T - 273 \\ = 341 \text{ K} - 273 \text{ K} = 68^\circ \text{C}$$

این مسئله را با استفاده از معادلهٔ ۱۰-۶ نیز می‌توان حل کرد. چون

$$P/T = k^0 \quad P_i/T_i = k^0 \quad P_f/T_f = k^0 \quad \text{در نتیجه،}$$

$$\frac{P_f}{T_f} = \frac{P_i}{T_i} \quad (10-6)$$

با حل کردن معادلهٔ ۱۰-۶ برای T_f داریم:

$$T_f = T_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right) = 273 \text{ K} \left(\frac{2.50 \text{ atm}}{2.00 \text{ atm}} \right) = 341 \text{ K}$$



ویلیام نامسون، ارد کلوین (۱۸۲۴ تا ۱۹۰۷)

بنابراین،

$$? \text{ mL} = (79.5 \text{ mL}) \text{ (تصحیح دما)}$$

چون دما از ۳۱۸ K به ۲۷۳ K کاهش پیدا کرده است، حجم باید کاهش یابد. ضریب تصحیح دارای مقادیر کمتر از ۱ به کار گرفته می‌شود:

$$? \text{ mL} = 79.5 \text{ mL} \left(\frac{273 \text{ K}}{318 \text{ K}} \right) = 68.2 \text{ mL}$$

این مسئله را با استفاده از معادلهٔ ۱۰-۳ نیز می‌توان حل کرد. چون

$$V/T = k' \quad V_i/T_i = k' \quad V_f/T_f = k' \quad \text{در نتیجه،}$$

$$\frac{V_f}{T_f} = \frac{V_i}{T_i} \quad (10-3)$$

اگر معادله را برای حجم پایانی حل کنیم، خواهیم داشت:

$$V_f = V_i \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = 79.5 \text{ mL} \left(\frac{273 \text{ K}}{318 \text{ K}} \right) = 68.2 \text{ mL}$$

۱۰-۴ قانون آمونتون

فشار گاز محبوس در یک ظرف، با افزایش دما، افزایش می‌یابد. رابطهٔ ریاضی بین فشار و دما به رابطهٔ بین حجم و دما شباهت دارد. فشار یک گاز، در حجم ثابت، با دمای مطلق نسبت مستقیم دارد:

$$P \propto T \\ P = k^0 T \quad (10-4)$$

در این مورد، مقدار k^0 به مقدار گاز و حجم آن بستگی دارد.

این تعمیم به قانون آمونتون مشهور است. در سال ۱۷۰۳ میلادی، گیوم آمونتون^۱ یک دماسنج هوایی بر این اصل که فشار یک گاز، مقیاسی برای دمای آن گاز است، ساخت.

مثال ۱۰-۴

ظرفی ۱۰ لیتری در فشار ۲۰۰ atm و دمای ۰°C با یک گاز پر شده است. در چه دمایی فشار داخل ظرف به ۲۵۰ atm خواهد رسید؟

۱۰-۵ قانون گاز ایده‌آل

در دما و فشار ثابت، حجم یک گاز با تعداد مول‌های آن نسبت مستقیم

جو، و دما بر حسب کلوین بیان شود. مقادیر R با سایر واحدها، در جدول ۱۰-۲ نشان داده شده است.

تعداد مولهای یک گاز در نمونه، یعنی n ، برابر با جرم نمونه، g ، تقسیم بر وزن مولکولی گاز، M ، است:

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

با قراردادن (g/M) در معادله $PV = nRT$ داریم:

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT \quad (10-10)$$

با استفاده از این فرم معادله حالت، مسائل زیادی را می توان حل کرد.

مثال ۱۰-۵

حجم نمونه‌ای از یک گاز در 35°C و 1.15 atm ، 462 mL است. حجم نمونه را در STP حساب کنید.

حل

$$\begin{array}{lll} V_i = 462\text{ mL} & T_i = 308\text{ K} & P_i = 1.15\text{ atm} \\ V_f = ?\text{ mL} & T_f = 273\text{ K} & P_f = 1.00\text{ atm} \end{array}$$

روش ضریب تصحیح را می توان برای حل این مسئله به کار برد:

$$? \text{ mL} = (462 \text{ mL}) (\text{تصحیح فشار}) (\text{تصحیح دما})$$

هر یک از این تصحیح‌ها را جداگانه در نظر می‌گیریم. ابتدا، کاهش دما از 308 K به 273 K ، منجر به کاهش حجم یا ضریب $(273\text{ K}/308\text{ K})$ می‌شود. ثانیاً کاهش فشار از 1.15 atm به 1.00 atm ، باعث افزایش حجم یا ضریب $(1.15\text{ atm}/1.00\text{ atm})$ می‌شود، زیرا فشار و حجم رابطه معکوس دارند:

$$? \text{ mL} = 462 \text{ mL} \left(\frac{273 \text{ K}}{308 \text{ K}}\right) \left(\frac{1.15 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}}\right) = 471 \text{ mL}$$

این مسئله را از معادله $PV = nRT$ ، در نتیجه $PV/T = nR$ نیز می‌توان حل کرد. چون برای یک نمونه معین، n مقدار ثابتی است، و R نیز ثابت می‌باشد،

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \quad (10-11)$$

اگر معادله $10-11$ را برای V_f حل کنیم، داریم:

$$V_f = V_i \left(\frac{P_i}{P_f}\right) \left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 462 \text{ mL} \left(\frac{1.15 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}}\right) \left(\frac{273 \text{ K}}{308 \text{ K}}\right) = 471 \text{ mL}$$

مثال ۱۰-۶

در چه فشاری، حجم 0.250 mol N_2 (گاز) در دمای 100°C ، به 1.0 L خواهد رسید؟

دارد. حجم یک مول از گاز (یک گرم وزن مولکولی)، نصف حجم اشغال شده، به وسیله 2 مول از گاز در همان دما و فشار است. علاوه بر این، حجم یک مول از یک گاز معین با حجم یک مول از هر گاز دیگری یکسان است در صورتی که حجم آنها را در دما و فشار ثابتی اندازه‌گیری می‌کنیم (اصل آووگادرو، در بخش ۱۰-۸ آمده است). اگر n برابر با تعداد مول‌های گاز باشد،

$$V \propto n$$

یا

$$V = k'n \quad (A-10)$$

مقدار عددی ثابت تناسب، k' ، به دما و فشار گاز بستگی دارد. از تلفیق این رابطه با قوانین شارل و بویل، می‌توان معادله‌ای کلی به دست آورد که بیانگر رابطه بین حجم، دما، فشار، و تعداد مول‌ها باشد. حجم با فشار رابطه معکوس و با دمای مطلق و تعداد مول‌ها رابطه مستقیم دارد:

$$V \propto \frac{1}{P} \quad V \propto T \quad V \propto n$$

بنابراین،

$$V \propto \left(\frac{1}{P}\right)(T)(n)$$

با استفاده از یک ثابت، می‌توان تناسب را به تساوی تبدیل کرد. در این مورد، عدد ثابت را R یا مشخص می‌کنیم:

$$V = R \left(\frac{1}{P}\right)(T)(n)$$

با تغییر آرایش معادله بالا می‌توان به معادله $(9-10)$ رسید:

$$PV = nRT \quad (9-10)$$

در دما و فشار متعارفی، اغلب گازها از این معادله پیروی می‌کنند. اما، در شرایط حدّ (دمای پایین و فشار بالا، بخش ۱۰-۱۳) انحراف مشاهده خواهد شد. یک گاز فرضی که در تمام شرایط از معادله $9-10$ پیروی کند، گاز ایده‌آل نامیده می‌شود. در نتیجه، معادله $9-10$ را معادله حالت برای یک گاز ایده‌آل نیز می‌نامند.

بر حسب قرارداد، دما و فشار استاندارد (STP) به صورت 0°C (که 273.15 K است) و فشار 1 atm تعریف می‌شود. حجم 1 mol از یک گاز ایده‌آل در STP به اندازه‌گیری‌های تجربی به دست آمده، برابر 22.4136 L است. این داده‌ها را می‌توان برای محاسبه ثابت گاز ایده‌آل، یعنی R ، به کار برد. حل معادله حالت برای R ، می‌دهد:

$$R = \frac{PV}{nT}$$

با قرار دادن داده‌ها برای حجم مولی STP یک گاز ایده‌آل، داریم:

$$R = \frac{(1\text{ atm})(22.4136\text{ L})}{(1\text{ mol})(273.15\text{ K})} = 0.082056\text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

هنگام استفاده از این مقدار R ، حجم باید بر حسب لیتر، فشار بر حسب

$$(2.00 \text{ atm})V = \left(\frac{10.0 \text{ g}}{44.0 \text{ g/mol}} \right) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})] (300. \text{ K})$$

$$V = 2.80 \text{ L}$$

مثال ۱۰-۹

چگالی $\text{NH}_3(\text{g})$ در 100°C و 1.15 atm را چقدر است؟

حل

آرایش معادله $10 - 10$ را تغییر می‌دهیم:

$$PV = \left(\frac{g}{M} \right) RT \quad (10 - 10)$$

تا چگالی، یعنی g/V به دست آید:

$$(12 - 10)$$

وزن مولکولی NH_3 برابر 17.0 g/mol است، در نتیجه:

$$\frac{g}{V} = \frac{(1.15 \text{ atm})(17.0 \text{ g/mol})}{[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](373 \text{ K})}$$

$$= 0.638 \text{ g/L}$$

مثال ۱۰-۱۰

(الف) گاز سیکلو پروپان به عنوان یک هوش بس (داروی بی‌هوشی) عمومی به کار می‌رود. چگالی این گاز در 50°C و 9.48 atm برابر 2.51 g/L است. وزن مولکولی سیکلو پروپان را به دست آورید. (ب) فرمول تجربی سیکلو پروپان، C_3H_6 است، فرمول مولکولی آن را به دست آورید.

حل

(الف) چگالی گاز 2.51 g/L است، یعنی 2.51 g گاز در شرایط داده شده، 1.00 L را اشغال می‌کند:

$$PV = \left(\frac{g}{M} \right) RT \quad (10 - 10)$$

$$(0.948 \text{ atm})(1.00 \text{ L}) = \left(\frac{1.50 \text{ g}}{M} \right) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](323 \text{ K})$$

$$M = 42.0 \text{ g/mol}$$

(ب) وزن فرمولی فرمول تجربی، C_3H_6 برابر 42.0 است. اگر وزن مولکولی را بر این وزن فرمولی تقسیم کنیم، خواهیم داشت $(42.0/42.0) = 1$. به این ترتیب، تعداد اتم‌های سیکلو پروپان سه برابر فرمول تجربی آن است. فرمول مولکولی سیکلو پروپان، C_6H_{12} است.

جدول ۱۰-۲ مقادیر ثابت گاز ایده‌آل، R ، با واحدهای مختلف

واحد	R
L · atm/(K·mol)	8.2056×10^{-2}
L · Pa/(K·mol)	8.31447×10^3
$\text{g} \cdot \text{m}^3/(\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol})$	8.31447×10^3
J/(K·mol)	8.31447
$\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/(\text{K} \cdot \text{mol})$	8.31447
$\text{kg} \cdot \text{m}^3/(\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol})$	8.31447

حل

$$P = ? \text{ atm} \quad V = 10.0 \text{ L} \quad n = 0.250 \text{ mol} \quad T = 373 \text{ K}$$

مسئله‌ای که شرایط یک‌دست داشته باشند به آسانی با قرار دادن مقادیر در معادله حالت، حل می‌شوند:

$$PV = nRT \quad (9 - 10)$$

$$P(10.0 \text{ L}) = (0.250 \text{ mol})[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](373 \text{ K})$$

$$P = 0.766 \text{ atm}$$

مثال ۱۰-۷

تعداد مول‌های CO موجود در نمونه‌ای از CO(g) به حجم 5.0 mL و 50°C در 5.0 atm فشار و 1.50 atm جمع‌آوری شده است، را به دست آورید.

حل

واحدهای مربوط به مقادیری که در فرمول $PV = nRT$ قرار داده می‌شوند، باید با واحد R سازگار باشند. در نتیجه، حجم را بر حسب لیتر و دما را بر حسب کلوین بیان می‌کنیم:

$$PV = nRT \quad (9 - 10)$$

$$(1.50 \text{ atm})(0.500 \text{ L}) = n[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](323 \text{ K})$$

$$n = 0.0283 \text{ mol}$$

مثال ۱۰-۸

حجم 6.0 g گاز CO_2 در 27°C و 2.0 atm را به دست آورید.

حل

با قرار دادن (g/M) به جای n در معادله حالت، می‌توان مسئله را در یک مرحله حل کرد. وزن مولکولی CO_2 برابر 44.0 g/mol است:

$$(10 - 10)$$

$$PV = \left(\frac{g}{M} \right) RT$$

۵- واحد صورت و مخرج کسر، به علت یکسان بودن، حذف خواهند شد. پاسخ مسئله دارای همان واحد مربوط به مقدار تصحیح شده است.

۶- دما باید بر حسب کلین بیان شود. معادل دما بر حسب درجه سلسیوس را در پایان محاسبات می توان به دست آورد:
 $t = T - 273.15$

ب- روش فرمولی

۳- از معادله $PV = nRT$ ، $PV = nRT$ ، $PVT = nR$ می رسم. برای نمونه معینی از یک گاز، n نیز مانند R ثابت است. در نتیجه،

$$P_1 V_1 / T_1 = nR \text{ و } P_2 V_2 / T_2 = nR$$

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

مقادیر مربوط به مراحل ۱ و ۲ را در این فرمول قرار می دهیم و کمیت مجهول را محاسبه می کنیم.

۴- در صورتی که دما خواسته شده باشد، باید بر حسب کلین به دست آید. مقدار هواز کلین بر حسب درجه سلسیوس در پایان کار محاسبه خواهد شد:

$$t = T - 273.15$$

روش حل کردن مسائلی که شامل تغییرحالات یک گاز معین هستند

۱- داده های مسئله را به طور خلاصه بنویسید. شرایط آغازین (T_1, P_1, V_1) و شرایط پایانی (T_2, P_2, V_2) را مشخص کنید.

۲- ارقام مربوط به دما را از درجه سلسیوس (t) به کلین (T) تبدیل کنید. $T = t + 273.15$. برای حل اغلب مسائل، 273 قابل قبول است.

الف- روش ضرب تبدیل

۳- حل مسئله شامل پیدا کردن مقدار نهایی (P_2, V_2) یکی از سه متغیر (P, V, T) با تصحیح مقدار آغازین آن متغیر است. مقدار آغازین را در ضرباب تصحیح ضرب کنید تا تغییر مربوط به دو متغیر دیگر نیز تصحیح شود.

۴- هر یک از ضرایب تصحیح را به صورت جداگانه به کاربرید. ضرب تصحیح، ضرایب حاصل از تقسیم مقادیر آغازین و پایانی یکی از متغیرهاست (P, V, T) ، یکی از این مقادیر در صورت ضرب و دیگری در مخرج قرار داده می شود. به این ترتیب، دو کسر به دست خواهد آمد که یکی بزرگتر از ۱ و دیگری کوچکتر از ۱ است. باید ببینید آیا تغییر موردنظر موجب افزایش مقدار تصحیح شده خواهد شد یا سبب کاهش آن. بر این اساس، کسر مناسب برای تصحیح را انتخاب کنید.

۴- نیروی جاذبه بین مولکول های گاز، ناچیز و قابل چشم پوشی است.

قوانین گازها را براساس نظریه جنبشی می توان تبیین کرد. قانون بویل را در نظر بگیرید. براساس نظریه جنبشی، فشار گاز ناشی از برخوردهای مولکولی با دیواره طرف است. اگر تعداد مولکولها در واحد حجم (غلظت مولکولی) افزایش یابد، فشار نیز به علت افزایش تعداد برخوردها در واحد زمان، بالا خواهد رفت. کاهش حجم یک گاز باعث تجمع مولکولها در فضای کوچکتری خواهد شد؛ غلظت مولکولی افزایش خواهد یافت و فشار نیز متناسب با آن، بالا خواهد رفت.

قانون شارل و قانون آموتون، خواص گازها را به تغییرات دما مربوط می سازد. انرژی میانگین مولکولهای یک گاز با دمای مطلق متناسب است. در صفر مطلق، انرژی جنبشی مولکولها، به طور نظری، صفر است؛ مولکولها بی حرکت اند. چون حجم مولکولهای یک گاز ایده آل قابل صرف نظر کردن است، حجم یک گاز ایده آل در دمای مطلق نیز، به طور نظری، صفر است.

افزایش دما، حرکت سریع مولکولها را سبب می شود. برخورد مولکولهای گاز با دیواره طرف، شدیدتر و بیشتر می شود. در نتیجه، فشار به شیوه ای که قانون آموتون پیش بینی می کند، بالا می رود.

۱۰-۶- نظریه جنبشی گازها

نظریه جنبشی گازها، الگویی برای تبیین نظم و ترتیب مشاهده شده در رفتار تمام گازها به دست می دهد. در ۱۷۳۸ میلادی، دانیل برنولی^۱ قانون بویل را با این فرض که فشار گاز نتیجه برخورد مولکولهای گاز با دیواره طرف است، تبیین کرد. توضیح برنولی، اولین و ساده ترین تفسیر جنبه های کلیدی نظریه جنبشی است. این نظریه به واسطه سده نوزدهم توسط اسپاریز از دانشمندان، به ویژه کروئینگ^۲، کلازیوس^۳، ماکسول^۴ و بولتزمن^۵ مورد توجه قرار گرفت و گسترش داده شد.

نظریه جنبشی گازها، شامل پذیره های^۶ زیر است:
 ۱- گازها از مولکولهایی که در فضا کاملاً از همدیگر جدا هستند، تشکیل یافته اند. حجم واقعی هر یک از مولکولها در مقایسه با حجم کل گاز، ناچیز است. واژه مولکول در اینجا برای مشخص کردن کوچکترین ذره هر گاز به کار می رود؛ برخی از گازها (مثلاً گازهای نجیب) شامل اتمهای ترکیب نشده اند.

۲- مولکولهای گاز در حرکت مستقیم الخط، سریع، و مداوم هستند؛ با یکدیگر و با دیواره طرف برخورد می کنند. گرچه در این برخوردها ممکن است انرژی از یک مولکول به مولکول دیگر منتقل شده ولی انرژی جنبشی (انرژی حرکت) از میان نمی رود.

۳- انرژی جنبشی میانگین مولکولهای یک گاز به دما بستگی دارد؛ با افزایش دما، زیاد می شود. در یک دمای معین، مولکولهای تمام گازها دارای انرژی جنبشی میانگین یکسان هستند.

1. Daniel Bernoulli

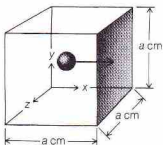
2. Krönig

3. Clausius

4. Maxwell

5. Boltzmann

6. Postulates



شکل ۱۰ - ۵ - دست آوردن قانون گاز ایده آل

در این عبارت، \bar{u} میانگین مجذور تمام سرعت‌های مولکولی است. فشار، عبارت است از نیرو بر سطح. مساحت دیوارهٔ سایه‌دار برابر با $a^2 \text{ cm}^2$ است. بنابراین فشار وارد شده بر دیواره موردنظر برابر است با:

$$\text{فشار} = \frac{\text{نیرو}}{\text{مساحت}} = \frac{Nmu^2}{3a^2}$$

چون حجم مکعب برابر است با $V = a^3$ و $a^2 = \frac{3V}{a}$ ، و:

$$PV = \frac{1}{3} Nmu^2 \quad \text{یا} \quad P = \frac{Nmu^2}{3V} \quad (10-13)$$

معادله را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$PV = \left(\frac{2}{3}N\right)\left(\frac{1}{2}mu^2\right) \quad (10-14)$$

انرژی جنبشی هر جسم برابر با نصف حاصل ضرب جرم آن در مجذور تندی حرکت آن است. در نتیجه، میانگین انرژی جنبشی مولکولی برابر است با:

$$KE = \frac{1}{2}mu^2 \quad (10-15)$$

با قرار دادن معادلهٔ ۱۰-۱۵ در معادلهٔ ۱۰-۱۴:

$$PV = \frac{2}{3}N(KE) \quad (10-16)$$

میانگین انرژی جنبشی مولکولی، KE ، با دمای مطلق، T ، نسبت مستقیم دارد و $KE \propto T$. عدد مولکول‌ها نیز با عدد مول‌ها، n ، نسبت مستقیم دارد، در نتیجه $n \propto N$ ، و داریم:

$$N(KE) \propto nT$$

قرار دادن این عبارت در معادلهٔ ۱۰-۱۶، متضمن وارد کردن یک ثابت است، زیرا این عبارت بیانگر تناسب است، نه تساوی. ثابت لازم را می‌توان با $\frac{2}{3}nT$ (که آن هم ثابت است)، جمع کرد. ثابت حاصل برابر است با ثابت گازها، یعنی R ، در نتیجه،

$$PV = nRT \quad (10-9)$$

فشار گازی که گرما به آن داده می‌شود، در صورتی ثابت می‌ماند که حجم آن افزایش یابد. افزایش حجم، سبب کاهش تعداد برخوردهای مولکول‌ها با دیواره طرف در واحد زمان می‌شود و به این ترتیب فشار را ثابت نگه می‌دارد. به این ترتیب، کاهش تعداد برخوردها با افزایش شدت برخوردها جبران می‌شود. قانون شارل بیانگر این وضعیت است.

۱۰-۷ - به دست آوردن قانون گاز ایده آل از نظریه جنبشی

معادلهٔ حالت برای یک گاز ایده آل را به صورت زیر می‌توان به دست آورد. نمونه‌ای از یک گاز شامل N مولکول، هر یک با جرم m در نظر بگیریم. اگر این نمونه در مکعبی با پال $a \text{ cm}$ قرار گیرد، حجم گاز برابر خواهد شد با:

$$V = a^3 \text{ cm}^3$$

گرچه مولکول‌ها در تمام جهت‌های ممکن حرکت می‌کنند، می‌توان با این فرض که یک سوم مولکول‌ها ($1/3N$) در جهت محور x ، یک سوم در جهت محور y ، و یک سوم در جهت محور z حرکت می‌کنند، مسئله را ساده کرد. سرعت یک مولکول را می‌توان به مؤلفه‌های x ، y ، و z تقسیم کرد. برای تعداد زیادی از مولکول‌ها، میانگین این مؤلفه‌ها برابر است. بنابراین، نتیجه با حرکت یک سوم مولکول‌ها در یکی از جهت‌های x ، y و z هم‌ارز است.

فشار گاز بر هر یک از دیواره‌ها، ناشی از برخورد مولکول‌ها بر آن دیواره است. نیروی هر برخورد را می‌توان از تغییر اندازهٔ حرکت در واحد زمان محاسبه کرد. دیواره سایه خورده را در شکل ۱۰-۵ در نظر بگیریم و فقط مولکول‌های در حال حرکت در جهت محور x را به حساب آوریم. مولکولی که در این جهت حرکت می‌کند در هر $2 \times a \text{ cm}$ مسافت خود به این دیواره برخورد می‌کند، زیرا پس از هر برخورد با این دیواره باید به طرف دیوارهٔ مقابل بیرون (فاصله‌ای به اندازهٔ $a \text{ cm}$) و بعد از برخورد با این دیواره، باز گردد (فاصله‌ای برابر با $a \text{ cm}$). اگر سرعت مولکول برابر با $u \text{ cm/s}$ باشد، در یک ثانیه فاصله $u \text{ cm}$ طی کرده و $u/2a$ دفعه با دیوارهٔ مورد نظر برخورد خواهد کرد.

اندازهٔ حرکت، حاصل ضرب جرم در سرعت است. اندازهٔ حرکت مولکول پیش از هر برخورد mu پس از برخورد، $-mu$ (علامت به علت تغییر جهت، تغییر کرده است - سرعت، هم تندی و هم جهت دارد). بنابراین، تغییر اندازهٔ حرکت در هر برخورد برابر با $2mu$ خواهد بود. یک مولکول در هر ثانیه $u/2a$ برخورد انجام خواهد داد، و تغییر اندازهٔ حرکت آن در هر برخورد $2mu$ است. به این ترتیب، تغییر کل اندازهٔ حرکت هر مولکول در هر ثانیه برابر است با،

$$\left(\frac{u}{2a}\right)2mu = \frac{mu^2}{a}$$

تغییر کل اندازهٔ حرکت (نیروی) برای تمام مولکول‌هایی که در یک ثانیه با این دیواره برخورد می‌کنند، عبارت است از:

$$\frac{N}{3} \times \frac{mu^2}{a}$$



آمدئو آووگادرو، ۱۷۷۶ تا ۱۸۵۶



ژوزف گیلوساک، ۱۷۷۸ تا ۱۸۵۰

با مقایسه این دو عبارت متوجه می‌شویم که یک «حجم» از هر گاز حاوی تعداد یکسانی مولکول، است.

مثال ۱۰ - ۱۱

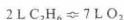
(الف) براساس معادله زیر، برای سوختن کامل ۱۵۰ L اتان، $C_2H_6(g)$ ، چه حجمی از اکسیژن لازم است، در صورتی که تمام گازها در دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده باشند:



(ب) حجم گاز کربن دی‌اکسید تولید شده، چقدر است؟

حل

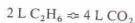
(الف) رابطه بین حجم $C_2H_6(g)$ و حجم $O_2(g)$ با ضرایب معادله شیمیایی داده شده است.



این رابطه را برای به دست آوردن ضریب تبدیل به کار می‌بریم:

$$?L O_2 = 15.0L C_2H_6 \left(\frac{7L O_2}{2L C_2H_6} \right) = 52.5L O_2$$

(ب) در این مورد، رابطه زیر را داریم:



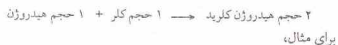
بنابراین،

$$?L CO_2 = 15.0L C_2H_6 \left(\frac{4L CO_2}{2L C_2H_6} \right) = 30.0L CO_2$$

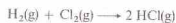
۱۰ - ۸ قانون ترکیب حجمی گیلوساک و اصل آووگادرو

در سال ۱۸۰۸، ژوزف گیلوساک نتایج آزمایش‌های خود دربارهٔ گازهای واکنش‌پذیر را منتشر ساخت. حجم گازهای به کار رفته یا تولید شده در یک واکنش شیمیایی در دما و فشار ثابت را می‌توان به صورت نسبت‌های عددی ساده‌ای بیان کرد. این عبارت به قانون ترکیب حجمی گیلوساک^۱، مشهور است.

یکی از واکنش‌های مورد مطالعهٔ گیلوساک، واکنشی بود که در آن گاز هیدروژن کلید در گاز هیدروژن و گاز کلر تولید می‌شد. اگر حجم تمام گازها را در دما و فشار یکسان اندازه‌گیری کنیم:



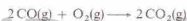
گیلوساک فرمول این اجسام را نمی‌دانست و به همین دلیل، واکنش‌های شیمیایی را ننوشت. اما نسبت حجم گازها برابر است با ضرایب آنها در معادله شیمیایی:



این قانون فقط در مورد گازها صادق است. حجم جامدات و مایعات را نمی‌توان به این صورت بررسی کرد.

تعیین قانون ترکیب حجمی گیلوساک، در ۱۸۱۱ توسط آمدئو آووگادرو^۲ پیشنهاد شد. اصل آووگادرو می‌گوید: تعداد مول‌های موجود در حجم معینی از تمام گازها در دما و فشار یکسان، برابر است. داده‌های گیلوساک نشان می‌داد که حجم‌های مساوی از $H_2(g)$ و $Cl_2(g)$ واکنش می‌دهند. به علت مساوی بودن تعداد مولکول‌های H_2 و Cl_2 شرکت‌کننده در واکنش، در حجم معینی از هر گاز باید تعداد مولکول‌ها برابر باشند. براساس قانون گیلوساک، حجم $HCl(g)$ تولید شده، دو برابر حجم $H_2(g)$ مصرف‌شده است. معادلهٔ واکنش نیز نشان می‌دهد که عدد مولکول‌های HCl تولید شده، دو برابر عدد مولکول‌های H_2 مصرف‌شده است. نتیجه می‌گیریم که عدد مولکول‌های HCl در یک «حجم» برابر با عدد مولکول‌های H_2 «حجم» است. همین مقایسه را بین مولکول‌های HCl و Cl_2 می‌توان انجام داد.

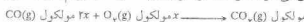
حجم کل گازهای واکنش‌پذیر لازم نیست که با حجم گازهای تولید شده برابر باشد. این واقعیت تجربی، به وسیله یکی دیگر از مثال‌های با گیلوساک نمایش داده شده است:



نسبت حجمی این واکنش برابر است با:



تعداد نسبی مولکول‌های درگیر در این واکنش با معادله شیمیایی مشخص می‌شود. اگر عدد مولکول‌های CO را $2x$ بگیریم، در آن صورت:



1. Gay - Lussac's law of combining volumes
2. Amedeo Avogadro

۱۰-۹ استوکیومتری و حجم گازها

مسائل استوکیومتری را می‌توان بر مبنای حجم گازهای درگیر در یک واکنش شیمیایی حل کرد. قانون ترکیب حجمی گیلوساک برای حل مسائل مربوط به حجم دو گاز (بخش ۱۰ - ۸ را ببینید) به کار برده شد. برخی از مسائل، با رابطه بین حجم یک گاز و جرم جسم دیگر مربوط می‌شوند، نمونه‌هایی از این مسائل در زیر آمده است. سوئخ برای حل آنها، مانند همیشه، مول است.

مثال ۱۰-۱۴

یک نمونه ۰.۰۴۰ گرمی سدیم آزید، $\text{NaN}_3(s)$ ، در اثر گرما تجزیه می‌شود:



حجم $\text{N}_2(g)$ حاصل در دمای 25°C و فشار 0.98 atm را حساب کنید.

حل

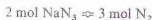
عدد مول‌های NaN_3 را در نمونه پیدا می‌کنیم. چون

$$1 \text{ mol NaN}_3 = 65.0 \text{ g NaN}_3$$

$$? \text{ mol NaN}_3 = 0.400 \text{ g NaN}_3 \left(\frac{1 \text{ mol NaN}_3}{65.0 \text{ g NaN}_3} \right)$$

$$= 0.00615 \text{ mol NaN}_3$$

از معادله شیمیایی بالا، می‌توان نتیجه گرفت



بنابراین،

$$? \text{ mol N}_2 = 0.00615 \text{ mol NaN}_3 \left(\frac{3 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NaN}_3} \right)$$

$$= 0.00923 \text{ mol N}_2$$

حجم $\text{N}_2(g)$ را از معادله حالت به دست می‌آوریم:

$$PV = nRT$$

$$(0.980 \text{ atm}) V = (0.00923 \text{ mol}) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})] (298 \text{ K})$$

$$V = 0.230 \text{ L}$$

مثال ۱۰-۱۵

چند لیتر $\text{CO}(g)$ در STP ، برای کاهش 0.01 kg از $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ لازم است؟ واکنش شیمیایی به قرار زیر است:



حل

ابتدا عدد مول‌های Fe_2O_3 را در $0.01 \text{ kg} \times 10^3 \text{ g} = 10 \text{ g}$ از Fe_2O_3 پیدا می‌کنیم. چون:

براساس اصل آووگادرو، حجم‌های معینی از دو گاز، دو دما و فشار یکسان، حاوی تعداد یکسان مولکول می‌باشند. به عبارت دیگر، تعداد مساوی از مولکول‌های دو گاز در شرایط یکسان دما و فشار، حجم‌های برابر خواهند داشت. یک مول از هر ماده شامل 6.022×10^{23} مولکول (عدد آووگادرو) است. بنابراین، یک مول از هر گاز باید حجمی برابر با یک مول از گاز دیگر را در دما و فشار یکسان اشغال کند. این حجم در STP ، به حجم مولی گاز در STP مشهور است و برابر با 22.414 L می‌باشد. در نتیجه، وزن مولکولی یک گاز، برابر با جرم برحسب گرم، 22.4 از آن گاز در STP است. برای اغلب گازها، انحراف از این حالت ایده‌آل، کمتر از 1% است.

حجم مولی STP یک گاز را می‌توان برای حل برخی از مسائل به کار برد. اما، تمام این محاسبات را با استفاده از معادله حالت، $PV = nRT$ ، نیز می‌توان انجام داد.

مثال ۱۰-۱۲

چگالی گاز فلوئور، $F_2(g)$ ، در STP چقدر است؟

حل

وزن مولکولی F_2 برابر با 38.0 g/mol است:

$$1 \text{ mol F}_2 = 38.0 \text{ g F}_2$$

در STP ، حجم یک مول از هر گاز، 22.4 است:

$$1 \text{ mol F}_2 = 22.4 \text{ L F}_2$$

بنابراین،

$$? \text{ g F}_2 = 1 \text{ L F}_2 \left(\frac{1 \text{ mol F}_2}{22.4 \text{ L F}_2} \right) \left(\frac{38.0 \text{ g F}_2}{1 \text{ mol F}_2} \right) = 1.70 \text{ g F}_2$$

چگالی F_2 برابر با 1.70 g/L است.

مثال ۱۰-۱۳

وزن مولکولی با چگالی 1.34 g/L در STP چقدر است؟

حل

$$? \text{ g} = 1 \text{ mol} \left(\frac{22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1.34 \text{ g}}{1 \text{ L}} \right) = 30.0 \text{ g}$$

وزن مولکولی این گاز 30.0 g/mol است.

محاسبات مبتنی بر معادله‌های شیمیایی و شامل حجم گازها
نوع مسائلی که با آنها رویه رو می‌شویم به قرار زیر است:

۱ - حجم گاز A داده شده و حجم گاز B خواسته شده است.
الف - حجم هر دو گاز در شرایط یکسان دما و فشار اندازه‌گیری شده است. از قانون ترکیب حجمی گیلوساک استفاده کنید (مثال ۱۰ - ۱۱ را ببینید).

ب - حجم هر دو گاز در شرایط متفاوتی اندازه‌گیری شده‌است. با استفاده از قانون ترکیب حجمی گیلوساک، حجم گاز به‌دست‌آمده برای گاز B را چنان تصحیح کنید که با شرایط پایانی داده شده در مسئله سازگار شود.

۲ - جرم جسم A داده شده و حجم گاز B خواسته شده است.
الف - عدهٔ مول‌های A را پیدا کنید.
ب - این تعداد از مول‌های A را برای پیدا کردن عدهٔ مول‌های B به‌کار ببرید. رابطهٔ مولی A و B در معادله شیمیایی داده شده است.
ب - این تعداد از مول‌های A را برای پیدا کردن عدهٔ مول‌های B به‌کار ببرید. رابطهٔ مولی A و B در معادله شیمیایی آورده شده است.

ج - حجم گاز B را با قراردادن ارقام در $PV = nRT$ به‌دست آورید؛ n برابر با عدهٔ مول‌های پیدا شده در مرحلهٔ (ب)؛ P و T شرایط اندازه‌گیری حجم B هستند (مثال‌های ۱۰ - ۱۴ و ۱۰ - ۱۵ را ببینید).

۳ - حجم گاز A داده شده و جرم جسم B خواسته شده است.
الف - عدهٔ مول‌های گاز A را از معادلهٔ $PV = nRT$ به‌دست آورید.
ب - عدهٔ مول‌های A را برای پیدا کردن تعداد مول‌های B به‌کار ببرید. رابطهٔ مولی A و B در معادله شیمیایی داده شده است.

ج - جرم B را از عدهٔ مول‌های B (به‌دست‌آمده در مرحلهٔ ب) پیدا کنید. یک مول از B، برابر با وزن مولکولی B بر حسب گرم است. (مثال ۱۰ - ۱۶ را ببینید).

حل مسائل نوع ۲ و ۳ را در صورت اندازه‌گیری حجم گازها در STP، می‌توان ساده‌تر کرد. حجم ۱ mol از هر گاز در STP برابر ۲۲٫۴ L است. این رابطه را می‌توان در مراحل ۲ (ج) و ۳ (الف) به‌جای $PV = nRT$ به‌کار گرفت (مثال‌های ۱۰ - ۱۵ و ۱۰ - ۱۶ را ببینید).

حل

ابتدا عدهٔ مول‌های H_2 را به دست می‌آوریم. در STP

$$1 \text{ mol } H_2 = 22.4 \text{ L } H_2$$

$$? \text{ mol } H_2 = 100. \text{ L } H_2 \left(\frac{1 \text{ mol } H_2}{22.4 \text{ L } H_2} \right) = 4.46 \text{ mol } H_2$$

(مرحلهٔ آخر را با استفاده از رابطهٔ $PV = nRT$ نیز می‌توان حل کرد.) از معادلهٔ واکنش داریم:



پیدا می‌کنیم،

$$? \text{ mol Fe} = 4.46 \text{ mol } H_2 \left(\frac{3 \text{ mol Fe}}{4 \text{ mol } H_2} \right) = 3.35 \text{ mol Fe}$$

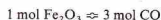
وزن اتمی Fe برابر ۵۵٫۸ است؛ در نتیجه،

$$? \text{ g Fe} = 3.35 \text{ mol Fe} \left(\frac{55.8 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} \right) = 187 \text{ g Fe}$$

$$1 \text{ mol Fe}_2O_3 = 159.6 \text{ g Fe}_2O_3$$

$$? \text{ mol Fe}_2O_3 = 1.00 \times 10^3 \text{ g Fe}_2O_3 \left(\frac{1 \text{ mol Fe}_2O_3}{159.6 \text{ g Fe}_2O_3} \right) = 6.27 \text{ mol Fe}_2O_3$$

از معادلهٔ واکنش داریم:



در نتیجه،

$$? \text{ mol CO} = 6.27 \text{ mol Fe}_2O_3 \left(\frac{3 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol Fe}_2O_3} \right) = 18.8 \text{ mol CO}$$

در STP،

$$1 \text{ mol CO} = 22.4 \text{ L CO}$$

بنابراین،

$$? \text{ L CO} = 18.8 \text{ mol CO} \left(\frac{22.4 \text{ L CO}}{1 \text{ mol CO}} \right) = 421 \text{ L CO}$$

مرحلهٔ آخر را می‌توان با استفاده از معادلهٔ حالت نیز حل کرد:

$$PV = nRT$$

$$(1 \text{ atm}) V = (18.8 \text{ mol}) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mole})] (273 \text{ K})$$

$$V = 421 \text{ L}$$

مثال ۱۰ - ۱۶

برای تولید ۱۰۰ L از $H_2(g)$ ، در شرایط STP، چند گرم Fe لازم است؛ معادلهٔ واکنش به قرار زیر است:



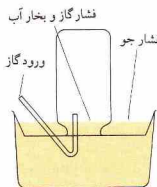
۱۰ - ۱۰ قانون فشارهای جزئی دالتون

اغلب، رفتار مخلوطی از گازها که با هم ترکیب نمی‌شوند، مورد توجه است. فشار جزئی هر یک از اجزای چنین مخلوط گازی، برابر فشاری است که آن جزء از گاز وارد می‌کند. قانون فشارهای جزئی دالتون (۱۸۰۱) می‌گوید که فشار کل مخلوطی از گازها که با یکدیگر ترکیب نمی‌شوند، برابر با مجموع فشارهای جزئی تمام گازهای موجود است. اگر فشار کل برابر با P باشد، فشارهای جزئی عبارتند از: p_A, p_B, p_C, \dots

$$P_{\text{total}} = p_A + p_B + p_C + \dots \quad (10-17)$$

جدول ۱۰-۳ فشار بخار آب

فشار		فشار		فشار	
(atm)	(torr)	دما	(atm)	(torr)	دما
۰	۴٫۶	۰٫۶۰	۰	۲۳٫۸	۳۱۳
۱	۴٫۹	۰٫۶۵	۱	۲۵٫۲	۳۳۲
۲	۵٫۳	۰٫۷۰	۲	۲۶٫۷	۳۵۲
۳	۵٫۷	۰٫۷۵	۳	۲۸٫۳	۳۷۳
۴	۶٫۱	۰٫۸۰	۴	۳۰٫۰	۳۹۵
۵	۶٫۵	۰٫۸۶	۵	۳۱٫۸	۴۱۹
۶	۷٫۰	۰٫۹۲	۶	۳۳٫۷	۴۴۳
۷	۷٫۵	۰٫۹۹	۷	۳۵٫۷	۴۷۰
۸	۸٫۰	۱٫۰۶	۸	۳۷٫۷	۴۹۶
۹	۸٫۶	۱٫۱۳	۹	۳۹٫۹	۵۲۵
۱۰	۹٫۲	۱٫۲۱	۱۰	۴۲٫۲	۵۵۵
۱۱	۹٫۸	۱٫۳۰	۱۱	۴۴٫۲	۵۷۸
۱۲	۱۰٫۵	۱٫۳۸	۱۲	۴۶٫۹	۶۰۶
۱۳	۱۱٫۲	۱٫۴۸	۱۳	۴۹٫۵	۶۳۲
۱۴	۱۲٫۰	۱٫۵۸	۱۴	۵۱٫۸	۶۵۵
۱۵	۱۲٫۸	۱٫۶۸	۱۵	۵۴٫۲	۶۸۷
۱۶	۱۳٫۶	۱٫۷۹	۱۶	۵۶٫۵	۷۲۷
۱۷	۱۴٫۵	۱٫۹۱	۱۷	۵۹٫۰	۷۶۸
۱۸	۱۵٫۵	۲٫۰۴	۱۸	۶۱٫۷	۸۰۰
۱۹	۱۶٫۵	۲٫۱۷	۱۹	۶۴٫۵	۸۳۴
۲۰	۱۷٫۵	۲٫۳۱	۲۰	۶۷٫۶	۸۷۱
۲۱	۱۸٫۷	۲٫۴۵	۲۱	۷۰٫۹	۹۰۶
۲۲	۱۹٫۸	۲٫۶۱	۲۲	۷۴٫۳	۹۴۳
۲۳	۲۱٫۱	۲٫۷۷	۲۳	۷۸٫۰	۹۸۰
۲۴	۲۲٫۴	۲٫۹۴	۲۴	۸۱٫۹	۱۰۱۹



شکل ۱۰-۶ شکل دستگاه جمع‌آوری گاز بر روی آب

فرض کنید ۱ L از گاز A در فشار ۲ atm و ۱ L از گاز B در فشار ۳ atm در مخلوط شوند. اگر حجم با پانی برابر ۱ L باشد، و دما نیز ثابت بماند، فشار مخلوط ۳ atm خواهد بود.

بر اساس نظریه جنبشی، مولکول‌های گاز A و مولکول‌های گاز B دارای انرژی جنبشی میانگین یکسان هستند، زیرا دمای دو گاز برابر است. علاوه بر این، نظریه جنبشی می‌گوید که بین مولکول‌های گازی که در ترکیب شیمیایی وارد نمی‌شوند، نیروی جاذبه‌ای وجود ندارد. به این ترتیب، بر اثر اختلاط دو یا چند گاز تغییری در انرژی جنبشی میانگین هر یک از گازها ایجاد نمی‌شود و هر گاز فشاری را وارد می‌کند که اگر به تنهایی در آن ظرف بود، وارد می‌کرد.

اگر n_A مول از گاز A و n_B مول از گاز B مخلوط شوند، عده‌کل مول‌های گاز در مخلوط برابر با $(n_A + n_B)$ خواهد بود. نسبت عده‌کل مول‌های A به عده‌کل مول‌های موجود را کسر مولی X_A نامند؛

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} \quad (۱۸-۱۰)$$

بخشی از فشار کل که به گاز A مربوط می‌شود، با کسر مولی A بیان می‌شود. بنابراین فشار جزئی A برابر است با،

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) P_{\text{total}} = X_A P_{\text{total}} \quad (۱۹-۱۰)$$

فشار جزئی B برابر با کسر مولی B ضرب در فشار کل است:

$$P_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) P_{\text{total}} = X_B P_{\text{total}} \quad (۲۰-۱۰)$$

توجه داشته باشید که مجموع کسرهای مولی برابر ۱ است:

$$X_A + X_B = 1$$

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = 1$$

فرض کنید مخلوطی شامل ۱ mol از A و ۳ mol از B باشد. در نتیجه

عده‌کل مول‌ها برابر با پنج، و کسر مولی A برابر با یک‌پنجم، و کسر مولی B برابر با چهار پنجم خواهد بود. به این ترتیب فشار جزئی A برابر یک پنجم فشار کل، و فشار جزئی B برابر با چهارپنجم فشار کل است.

گاز تولیدشده در یک تجربه آزمایشگاهی، در صورتی که در آب انحلال‌پذیر نباشد، سهل‌تر آن است که روی آب جمع‌آوری شود. در این آزمایش‌ها، گاز به داخل یک بطری پر آب که در ظرف آب وارونه شده، هدایت می‌شود. گاز، جای آب را می‌گیرد و گاز جمع‌آوری شده با بخار آب مخلوط می‌شود. فشار کل مخلوط برابر با مجموع فشار جزئی گاز و فشار جزئی بخار آب است. در شکل ۱۰-۶، فشار کل برابر با فشاری است که هواسنج نشان می‌دهد، زیرا سطح آب در داخل و خارج بطری یکسان است. فشار گاز خشک را با کم کردن فشار بخار آب در دمای آزمایش (جدول ۱۰-۳) از فشاری که هواسنج نشان می‌دهد، می‌توان به دست آورد.

۱۰-۱۱ سرعت‌های مولکولی

در بخش ۱۰-۷، معادله زیر را به دست آوردیم:

$$PV = \frac{1}{3}Nmu^2 \quad (11-10)$$

برای یک مول گاز، تعداد مولکول‌ها، یعنی N ، برابر با عدد آووگادرو است؛ و N ضرب در جرم یک مولکول، یعنی m ، وزن مولکولی، M ، را به دست می‌دهد:

$$PV = \frac{1}{3}Mu^2 \quad (12-10)$$

همچنین برای یک مول، $RT = PV$ ؛ در نتیجه

$$RT = \frac{1}{3}Mu^2 \quad (13-10)$$

با تغییر آرایش معادله و حل کردن برای سرعت مولکولی، داریم:

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (14-10)$$

در این معادله، مانند معادله‌های پیش، سرعت، u ، همان جذر میانگین مجذور سرعت است. جذر میانگین مجذور سرعت^۱ سرعت مولکولی است که دارای میانگین انرژی جنبشی در مجموعه‌ای از مولکول‌ها در دمای مورد نظر باشد. انرژی جنبشی یک مولکول، برابر است با:

$$KE = \frac{1}{2}mu^2$$

که در آن، m جرم مولکول، و u سرعت آن است. انرژی جنبشی میانگین (یا انرژی جنبشی متوسط) مجموعه‌ای از مولکول‌ها را با میانگین‌گیری مقادیر $\frac{1}{2}mu^2$ برای آن مولکول‌ها می‌توان به دست آورد. برای پیدا کردن مقدار u ، با اختیار کردن این انرژی جنبشی میانگین (که برابر با $\frac{1}{2}mu^2$ است)، و حل کردن معادله برای u^2 ، و سپس گرفتن جذر از u^2 ، می‌توان عمل کرد. مقدار u به دست آمده با این روش را جذر میانگین مجذور سرعت نامند، زیرا با گرفتن جذر از یک مقدار u^2 که از متوسط عبارتهای حاوی مربع سرعت‌هاست.

به منظور استفاده از این معادله برای جذر میانگین مجذور سرعت، یعنی معادله ۱۰-۲۳، R باید با واحدهای مناسبی بیان شود (جدول ۱۰-۲ را ببینید) اگر u باستانی بر حسب m/s و M بر حسب g/mol به دست آید، مقدار مناسب R همان $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ است.

مثال ۱۰-۱۹

جذر میانگین مجذور سرعت یک مولکول H_2 را به سه رقم با معنی، (الف) در 0°C و (ب) در 100°C حساب کنید.

حل

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (\text{الف})$$

مثال ۱۰-۱۷

نمونه‌ای از اکسیژن به حجم 370 mL در دمای 23°C و فشار هواستنج 0.992 atm پرروی آب جمع‌آوری شده است. حجم اشغال‌شده به وسیله این نمونه در حالت خشک و در STP چقدر است؟

حل

فشار بخار آب در دمای 23°C برابر با 0.028 atm است. در نتیجه، فشار آغازین اکسیژن عبارت خواهد بود از:

$$0.992 \text{ atm} - 0.028 \text{ atm} = 0.964 \text{ atm}$$

بنابراین،

$$V_2 = 370 \text{ mL}, \quad p_2 = 0.964 \text{ atm}, \quad T_2 = 296 \text{ K}$$

$$V_1 = ? \text{ mL}, \quad p_1 = 1.000 \text{ atm}, \quad T_1 = 273 \text{ K}$$

$$? \text{ mL} = 370 \text{ mL} \left(\frac{0.964 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}} \right) \left(\frac{273 \text{ K}}{296 \text{ K}} \right) = 329 \text{ mL}$$

مسئله را با استفاده از معادله ۱۰-۱۱ نیز می‌توان حل کرد:

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 370 \text{ mL} \left(\frac{0.964 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}} \right) \left(\frac{273 \text{ K}}{296 \text{ K}} \right) = 329 \text{ mL}$$

مثال ۱۰-۱۸

فشار کل مخلوطی از g 0.14 اکسیژن و g 0.4 هلیوم 0.90 atm است. فشار جزئی اکسیژن را پیدا کنید.

حل

وزن مولکولی O_2 برابر 32 است. 0.4 g برابر با 0.0125 mol یا $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ است. هلیوم گازی تک اتمی است با وزن اتمی 4.0 . در نتیجه 0.4 g یا 0.1 mol هلیوم در مخلوط وجود دارد. بنابراین،

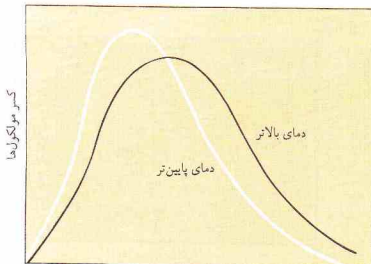
$$X_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{He}}} = \frac{0.0125 \text{ mol}}{(0.0125 + 0.100) \text{ mol}} = 0.112$$

فشار جزئی O_2 برابر است با

$$P_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} P_{\text{total}} = (0.112)(0.900 \text{ atm}) = 0.101 \text{ atm}$$

فشار جزئی هلیوم نیز برابر است با:

$$P_{\text{He}} = P_{\text{total}} - P_{\text{O}_2} = 0.900 \text{ atm} - 0.101 \text{ atm} = 0.799 \text{ atm}$$



شکل ۱۰-۷ توزیع سرعت‌های مولکولی و $PV = RT$ عدد آووگادرو است:

$$PV = RT \quad N \text{ عدد آووگادرو است:}$$

$$KE = \frac{3RT}{2N} \quad (۱۰-۲۴)$$

میانگین انرژی جنبشی مولکولی را با استفاده از این معادله می‌توان به دست آورد. مقدار مناسب R برای این کار، $8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ است.

مثال ۱۰-۲

میانگین انرژی جنبشی یک مولکول H_2 در 0°C را با سه رقم با معنی محاسبه کنید.

$$KE = \frac{3RT}{2N} \quad (۱۰-۲۴)$$

$$= \frac{3[8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}](273 \text{ K})}{2(6.022 \times 10^{23} \text{ مولکول/mol})}$$

$$= 5.65 \times 10^{-21} \text{ J/مولکول}$$

توجه کنید که وزن مولکولی گاز در محاسبات وارد نمی‌شود، و پاسخ مسئله میانگین انرژی جنبشی برای هر مولکول گاز در 0°C است.

در شکل ۱۰-۸ نمونه‌ای از منحنی توزیع انرژی جنبشی مولکولی نشان داده شده است. این گونه منحنی‌های توزیع را برای مایعات و جامدات و همچنین گازها می‌توان رسم کرد.

۱۰-۱۲ قانون بولتزمن برای گازها

فرض می‌کنیم دو گاز A و B در دو طرف همانند، جدا از هم در جعبه و فشار یکسان محبوس شده باشند. براساس نظریه جنبشی گازها، گازهایی که دارای دمای یکسان باشند، انرژی جنبشی میانگین یکسان خواهند داشت. بنابراین انرژی جنبشی میانگین مولکول‌های گاز A

$$= \sqrt{\frac{3[8.314 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{m}^2/(\text{s}^2\cdot\text{K}\cdot\text{mol})](273 \text{ K})}{2.016 \text{ g/mol}}}$$

$$= 1.84 \times 10^3 \text{ m/s}$$

$$= \sqrt{\frac{3[8.314 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{m}^2/(\text{s}^2\cdot\text{K}\cdot\text{mol})](373 \text{ K})}{2.016 \text{ g/mol}}} \quad (\text{ب})$$

$$= 2.15 \times 10^3 \text{ m/s}$$

این جذرهای میانگین مجذور سرعت مولکول هیدروژن، بزرگ هستند - $1.84 \times 10^3 \text{ m/s}$ در 0°C و $2.15 \times 10^3 \text{ m/s}$ در 100°C . اما، نفوذ یک گاز در یک گاز دیگر، با این سرعت رخ نمی‌دهد. گرچه یک مولکول با سرعت زیاد حرکت می‌کند، در اثر برخوردهایی که با سایر مولکول‌ها پیدا می‌کند، مسیر آن دائماً تغییر می‌یابد. در فشار 1 atm و دمای 0°C یک مولکول هیدروژن، به طور متوسط، 1.0×10^9 برخورد در هر ثانیه انجام می‌دهد. فاصله متوسط طی شده در بین دو برخورد، حدود $6.0 \times 10^{-8} \text{ m}$ است؛ این مقدار را پویس آزاد متوسط هیدروژن نامند.

البته، مولکول‌های تمام گازها انرژی جنبشی یکسان ندارند و با سرعت یکسان حرکت نمی‌کنند. چون در این برخوردها، انرژی مبادله می‌شود، سرعت و همچنین، جهت حرکت یک مولکول به طور مستمر تغییر می‌کند. ولی، در هر نمونه‌ای از یک گاز، تعداد بسیار زیادی مولکول هست، در نتیجه سرعت‌های مولکولی به روال مشخصی بین شمار زیادی از مولکول‌ها توزیع شده است.

توزیع سرعت‌های مولکولی یک گاز که به توزیع ماکسول-بولتزمن مشهور است، در دو دسا در شکل ۱۰-۷ نمایش داده شده است. برخی از عده کل مولکول‌ها که سرعت مشخصی دارند بر حسب سرعت مولکولی تریسیم شده است. هر یک از منحنی‌ها دارای بیشینه‌ای است و سرعت مربوط به این بیشینه، محتمل‌ترین سرعت برای آن توزیع می‌باشد. به عبارت دیگر، تعداد بیشتری از مولکول‌ها با این سرعت حرکت می‌کند تا با هر سرعت دیگری. عده نسبتاً کمی از مولکول‌ها دارای سرعت بسیار زیاد یا بسیار کم هستند.

وقتی دمای یک گاز بالا می‌رود، منحنی پهن می‌شود و به سوی سرعت‌های بالاتر میل می‌کند. عده کمتری از مولکول‌ها با سرعت‌های پایین، و عده بیشتری با سرعت‌های بالا حرکت خواهند کرد. افزایش گرما، به طور متوسط، حرکت سریع‌تر مولکول‌ها را باعث می‌شود. سرعت یک مولکول هیدروژن را به خاطر بیاورید که در 0°C برابر $1.84 \times 10^3 \text{ m/s}$ و در 100°C برابر با $2.15 \times 10^3 \text{ m/s}$ بود.

$$\text{براساس معادله ۱۰-۱۴}$$

$$PV = \frac{2}{3}NKE \quad (۱۰-۱۴)$$

در نتیجه،

$$KE = \frac{3PV}{2N}$$



تامس گراهام، ۱۸۰۵ تا ۱۸۶۹

منفذ قرار خواهند. کرده؛ این فرایند را نفوذ مولکولی^۱ گویند. سرعت نفوذ مولکولی، r ، سرعت پیرونده مولکول‌ها با منفذ برابر است که آن هم متناسب با سرعت مولکولی، u ، می‌باشد. مولکول‌هایی که با سرعت زیاد در حرکت باشند، سریع‌تر از مولکول‌هایی که با سرعت آهسته‌تر حرکت می‌کنند، نفوذ خواهند کرد. بنابراین نسبت u_A/u_B با نسبت سرعت‌های نفوذ مولکولی، r_A/r_B برابر است:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (25-10)$$

این معادله بیانگر قانون نفوذ مولکولی گراهام است که تامس گراهام^۲ آن را در سال‌های ۱۸۲۸ تا ۱۸۳۳ به دست آورد.

این رابطه را بر حسب چگالی گازها نیز می‌توان بیان کرد. چون چگالی یک گاز، d ، با وزن مولکولی آن، M ، متناسب است، قانون گراهام را به صورت زیر نیز می‌توان نوشت:

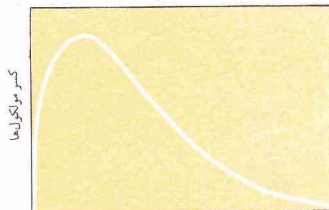
$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} \quad (26-10)$$

جای تعجب نیست از دو مولکول دارای انرژی جنبشی یکسان، آنکه سبک‌تر است سریع‌تر از آنکه سنگین‌تر است حرکت کند (به رابطه معکوس توجه کنید). وزن مولکولی O_2 برابر ۳۲، و وزن مولکولی H_2 ، ۲ است. پس خواهیم داشت،

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}}$$

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

سرعت نفوذ هیدروژن، چهار برابر سرعت نفوذ اکسیژن است. از این اصل برای جداسازی ایزوتوپ‌ها استفاده شده است. اورانیم طبیعی شامل ^{235}U و ^{238}U است. از این دو ایزوتوپ، فقط ^{235}U می‌تواند دست‌خوش شکاف هسته‌ای شود.



انرژی‌های مولکولی

شکل ۱۰-۸ توزیع انرژی‌های مولکولی

(KE_A) با انرژی جنبشی میانگین مولکول‌های گاز B (KE_B) یکسان خواهد بود:

$$KE_A = KE_B$$

انرژی جنبشی جسمی به جرم m که با سرعت u در حرکت باشد:

$$KE = \frac{1}{2}mu^2$$

بنابراین،

$$KE_A = \frac{1}{2}m_A u_A^2 \quad \text{و} \quad KE_B = \frac{1}{2}m_B u_B^2$$

تمام مولکول‌های گاز A (یا گاز B)، با سرعت یکسان حرکت نخواهند کرد. نماد u_A (و همچنین، u_B) بیانگر سرعت مولکولی با انرژی جنبشی میانگین است. پس خواهیم داشت:

$$KE_A = KE_B$$

$$\frac{1}{2}m_A u_A^2 = \frac{1}{2}m_B u_B^2$$

یا

$$m_A u_A^2 = m_B u_B^2$$

با تغییر آرایش معادله، داریم.

$$\frac{u_A^2}{u_B^2} = \frac{m_B}{m_A}$$

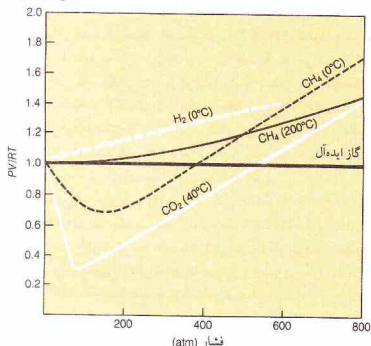
اگر از دو طرف معادله جذر بگیریم، خواهیم داشت،

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

نسبت جرم‌های مولکولی دو گاز، یعنی m_B/m_A ، با نسبت مولکولی آنها، M_B/M_A ، برابر است. در نتیجه،

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

اگر در هر طرف، منفذ بسیار کوچک یکسان ایجاد شود، مولکول‌ها از آن



شکل ۱۰-۹ نمودار PV/RT بر حسب فشار برای برخی از گازها در دماهای مشخص شده

یک گاز ایده‌آل (یک خط مستقیم در $PV/RT = 1$) تفاوت دارند. دو دلیل برای این انحراف می‌توان بیان کرد.

۱- نیروهای جاذبه بین مولکولی. در نظریه جنبشی فرض بر این است که بین مولکول‌های گاز جاذبه‌های وجود ندارد. این فرض، به دلیل اینکه تمام گازها را می‌توان مایع کرده، نادرست است. در حالت مایع، جاذبه‌های بین مولکولی، مولکول‌ها را در کنار همدیگر نگه می‌دارد. اگر فرض کنیم که P در عبارت PV/RT ، فشار اعمال شده باشد،

انحراف حجم اندازه‌گیری شده (V) از حالت ایده‌آل آشکار خواهد بود. نیروهای جاذبه بین مولکولی، با کشیدن مولکول‌های گاز به سوی یکدیگر، حجم را کاهش می‌دهند. به این ترتیب، به افزایش فشار کمک خواهند کرد. علاوه بر این، هر چه فشار اعمال شده بیشتر باشد، اثر جاذبه بین مولکولی بیشتری وجود خواهد داشت، زیرا مولکول‌های گاز در فشار بالاتر به یکدیگر نزدیک‌ترند. این عامل باعث می‌شود تا مقدار PV/RT کوچک‌تر از ۱ شود.

۲- حجم مولکولی. در نظریه جنبشی، مولکول‌های گاز به صورت نقاطی در فضا فرض می‌شوند که حجم واقعی آنها ناچیز است. در دمای صفر مطلق، دمای که در آن حرکت مولکولی متوقف می‌شود، حجم یک گاز ایده‌آل با صفر می‌رسد. البته، حجم مولکولی گازهای حقیقی صفر نیست. با افزایش فشار اعمال شده، فضای بین مولکول‌ها کاهش می‌یابد، اما خود مولکول‌ها را نمی‌توان متراکم کرد. نتیجه این می‌شود که حجم اندازه‌گیری شده، بزرگ‌تر از حجم محاسبه شده برای یک گاز ایده‌آل است که در آن از حجم مولکولی صرف‌نظر شده است. در اینجا نیز انحراف در فشارهای بالاتر بیشتر است. در فشارهای بالاتر، مولکول‌ها بیشتر به یکدیگر نزدیکند و حجم مولکولی کسر بزرگ‌تری

برای ساخت پمپ اتمی، جداسازی ^{235}U از ^{238}U لازم آمد. کار جداسازی ایزوتوپ‌ها، با تبدیل اورانیم طبیعی به اورانیم هگزافلوئورید که در دمای 56°C می‌جوشد، صورت گرفت. اورانیم هگزافلوئورید، در واقع مخلوطی از $^{235}\text{UF}_6$ و $^{238}\text{UF}_6$ است. اگر این مخلوط را به دمای بالاتر از دمای جوش آن برسانیم و در فشار کم از یک مانع پر منفذ (متخلخل) عبور دهیم، $^{235}\text{UF}_6$ با 1.0×10^{-4} بار سریع‌تر از $^{238}\text{UF}_6$ نفوذ می‌کند. در نتیجه، غلظت $^{235}\text{UF}_6$ در گازی که از مانع عبور کرده است، بیشتر خواهد بود. این کار باید هزاران بار تکرار شود تا عمل جداسازی به طور قابل ملاحظه‌ای صورت گیرد.

مثال ۱۰-۲۱

اگر نفوذ گاز X ، 87% بار سریع‌تر از $N_2(g)$ باشد، وزن مولکولی آن را پیدا کنید.

حل

نسبت سرعت نفوذ گاز X به سرعت نفوذ $N_2(g)$ برابر است با

$$\frac{r_X}{r_{N_2}} = 0.876$$

وزن مولکولی N_2 ، 28.0 است. در نتیجه،

$$\sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_X}} = \frac{r_X}{r_{N_2}}$$

$$\sqrt{\frac{28.0}{M_X}} = 0.876$$

دو طرف معادله را به توان دو می‌رسانیم و برای M_X حل می‌کنیم:

$$\frac{28.0}{M_X} = 0.767$$

$$M_X = \frac{28.0}{0.767} = 36.5$$

۱۰-۱۳ گازهای ایده‌آل

قوانین گازها بیانگر رفتار یک گاز ایده‌آل یا گاز کامل است. یعنی گازی که با نظریه جنبشی تعریف می‌شود. در شرایطی که دما و فشار عادی است، گازهای حقیقی به طور نسبتاً کامل از قوانین گازهای ایده‌آل پیروی می‌کنند. ولی در دماهای پایین و در فشارهای بالا چنین نیست.

برای یک گاز ایده‌آل، $PV = nRT$ ، و در نتیجه:

$$\frac{PV}{RT} = n \quad (10-27)$$

اگر یک مول از گاز ایده‌آل را در نظر بگیریم، در آن صورت $n = 1$ ، و $PV/RT = 1$ خواهد بود. در شکل ۱۰-۹، PV/RT (به اصطلاح ضریب تراکم پیوندی) بر حسب فشار، در دمای ثابت، برای تعدادی از گازها رسم شده است. منحنی‌های مربوط به گازهای حقیقی با خط مربوط به

جدول ۱۰ - ثابت‌های وان در والس

مولکول	a (L ² atm/mol ²)	b (L/mol)
H _۲	۰٫۲۴۴	۰٫۰۲۶۶
He	۰٫۰۳۴۱	۰٫۰۲۲۷
N _۲	۱٫۳۹	۰٫۰۳۹۱
O _۲	۱٫۳۶	۰٫۰۳۱۸
Cl _۲	۶٫۴۹	۰٫۰۵۶۲
NH _۳	۴٫۲۱۷	۰٫۰۳۷۱
CO	۱٫۴۹	۰٫۰۳۹۹
CO _۲	۳٫۵۹	۰٫۰۲۲۷

حجم مولکولی $\frac{4}{3}\pi r^3$ حجم مستثنی برای دو مولکول $\frac{4}{3}\pi r^3$

شکل ۱۰ - ۱۰ تصحیح وان در والس، b، برای حجم مستثنی

بین هر مولکول با مولکول دیگر است، زیرا نمی‌تواند یا خودش برخورد کند. این ضریب در مورد شمام مولکول‌ها صادق است؛ در نتیجه، در مجموع $(x-1) \cdot \frac{1}{2}x$ برهمکنش ممکن برای کل مجموعه مولکول‌ها وجود دارد. کسر $\frac{1}{2}$ به این دلیل افزوده شده که یک بر همکنش دو بار به حساب نیاید - هر بار برای یکی از مولکول‌های درگیر در آن. اگر عددهٔ مولکول‌ها بسیار زیاد باشد، $(x-1)$ تقریباً برابر x بوده و ضریب فوق با تقریب خوبی برابر با $\frac{1}{2}x^2$ خواهد شد. به این ترتیب، تعداد برهمکنش‌های بین مولکول‌های گاز متناسب با مجذور غلظت است. ثابت وان در والس a را می‌توان به صورت ثابت تناسب (که $\frac{1}{2}$ نیز جزء آن است) در نظر گرفت و عبارت تصحیح $n^2 a/V^2$ است.

حاصل ضرب b در n مقداری است که باید از حجم کل گاز کسر شود تا تصحیح مربوط به آن بخش از حجم که به علت حجم ذاتی مولکول‌های گاز، تراکم‌پذیر نیست، به عمل آید. یک مولکول گاز نمی‌تواند در تمام حجم ظرف حرکت کند، زیرا سایر مولکول‌ها نیز در

از حجم کلی است. این عامل باعث می‌شود تا PV/RT بزرگ‌تر از ۱ شود. این دو عامل به طور همزمان و بر علیه همدیگر کار می‌کنند. اینکه کدام عامل غلبه پیدا می‌کند، به شرایط آزمایش بستگی دارد. در شکل ۱۰ - ۹، آن بخش از منحنی که پایین‌تر از $PV/RT = 1$ قرار دارد به شرایطی مربوط است که در آن، اثر نیروهای جاذبهٔ بین مولکولی غالب می‌باشد. برای بخش‌هایی که در بالای این خط قرار دارند، حجم مولکولی به صورت یک عامل عمده در آمده است.

منحنی‌های مربوط به H_۲ (در ۰ °C)، CH_۴ (در ۰ °C)، و CO_۲ در (۴۰ °C) را در نظر بگیرید. منحنی مربوط به CO_۲ خیلی بیشتر از منحنی سایر گازها، از خط $PV/RT = 1$ پایین‌تر قرار می‌گیرد. نتیجه می‌گیریم که جاذبهٔ بین مولکول‌های CO_۲ بیشتر از جاذبهٔ بین مولکول‌های سایر گازهاست. در واقع، چون منحنی مربوط به H_۲ کاملاً در بالای این خط قرار می‌گیرد، نیروهای جاذبهٔ بین مولکول‌های H_۲ پایداضعیف باشند و میزان انحراف از حالت ایده‌آل در دمای ۰ °C ناچیز است.

منحنی مربوط به CH_۴ در ۰ °C را با منحنی همان گاز در ۲۰ °C مقایسه کنید. در نتیجهٔ جاذبهٔ بین مولکولی، بخشی از منحنی CH_۴ در ۰ °C پایین‌تر از خط $PV/RT = 1$ قرار دارد. منحنی این گاز در دمای بالاتر، کاملاً در بالای این خط قرار گرفته است. در دماهای بالا، انرژی جنبشی مولکول‌های گاز زیاد است و با چنان سرعتی حرکت می‌کنند که نیروهای جاذبهٔ بین مولکول‌ها اثر ناچیزی خواهد داشت. اما، در دماهای پایین‌تر، مولکول‌ها آهسته‌تر حرکت می‌کنند. نیروهای جاذبه، چنان مولکول‌ها را به سوی یکدیگر می‌کشاند که حجم مشاهده شده کمتر از حجم پیش‌بینی شده به وسیله قانون گازهاست.

به این ترتیب، منحنی‌های شکل ۱۰ - ۹ نشان می‌دهند که رفتار گازهای حقیقی در فشار پایین و دمای بالا به رفتار گازهای ایده‌آل نزدیک‌تر است.

یوهانس وان در والس^۱ در ۱۸۷۳ میلادی، برای به حساب آوردن این دو اثر، معادلهٔ حالت گاز ایده‌آل را اصلاح کرد. معادلهٔ وان در والس چنین است:

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT \quad (2A-10)$$

مقدار عددی ثابت‌های a و b برای هر گاز به طور تجربی تعیین می‌شود. نمونه‌هایی از این مقادیر در جدول ۱۰ - ۴ آمده است.

عبارت $n^2 a/V^2$ به فشار اندازه‌گیری شده، یعنی P ، افزوده می‌شود تا نیروهای جاذبهٔ بین مولکولی را تصحیح کند. فشار، نتیجهٔ برخورد مولکول‌های گاز با دیوارهٔ ظرف است. اثر برخورد در صورتی بزرگ‌تر خواهد بود که مولکول‌ها در اثر جاذبهٔ سایر مولکول‌ها به عقب‌کشیده نشوند. در نتیجه، فشار اندازه‌گیری شده کمتر از فشار در عیاب این نیروهای جاذبه است. عبارت $n^2 a/V^2$ به P افزوده می‌شود و $(P + n^2 a/V^2)$ بیانگر فشار یک گاز ایده‌آل، یعنی گاز فاقد نیروهای مولکولی است.

عبارت (n/V) بیانگر غلظت (mol/L) است. اگر a مولکول در یک لیتر وجود داشته باشد، در آن صورت $(x-1)$ راه برای برخورد با بر همکنش

جدول ۱۰ - ۵ فشار لازم برای مایع شدن کربن دیوکسید. (فشار بخار CO₂ مایع)

فشار (atm)	دما (°C)
۶٫۷	-۵۰
۱۴٫۱	-۲۰
۲۶٫۱	-۱۰
۲۴٫۴	۱۰
۵۶٫۵	۲۰
۷۱٫۲	۳۰
۷۲٫۸	۳۱

جدول ۱۰ - ۶ داده‌های نقاط بحرانی

گاز	دمای بحرانی (K)	فشار بحرانی (atm)
He	۵٫۲	۲٫۲۴
H ₂	۳۳٫۳	۱۲٫۸
N ₂	۱۲۶٫۱	۳۳٫۵
CO	۱۳۴٫۰	۳۵٫۵
O ₂	۱۵۴٫۲	۴۹٫۷
CH ₄	۱۹۰٫۲	۴۵٫۶
CO ₂	۳۰۴٫۲	۷۲٫۸
NH ₃	۴۰۵٫۶	۱۱۱٫۵
H ₂ O	۶۴۷٫۲	۲۱۷٫۷

مولکولی آن گاز به دست می‌دهد. ماده‌ای که نیروهای جاذبه ضعیف دارد، دمای بحرانی پایین‌تری خواهد داشت؛ بالاتر از این دما، حرکت مولکولی شدیدتر از آن است که اجازه دهد نیروهای نسبتاً ضعیف بتوانند مولکول‌ها را در حالت مایع نگه دارند. مواد آورده شده در جدول ۱۰ - ۶، بر حسب افزایش دمای بحرانی فهرست شده‌اند؛ بزرگی نیروهای جاذبه بین مولکولی (مربوط به a در جدول ۱۰ - ۴) نیز با همین ترتیب افزایش می‌یابد. هلیوم که نیروی جاذبه ضعیفی دارد، فقط در دمای پایین‌تر از ۵٫۲ K می‌تواند به صورت مایع در آید؛ اما آب که دارای نیروهای جاذبه قوی است، می‌تواند تا دمای ۳۷۳٫۲ K با مایع تبدیل شود. از ثابت‌های بحرانی برای ارزیابی ثابت‌های معادله وان در والس استفاده شده است.

داده‌های جدول ۱۰ - ۶ نشان می‌دهد که برای مایع کردن بسیاری از گازها لازم است آنها را تا پایین‌تر از دمای معمولی (حدود ۲۹۳ K) سرد کنیم. در مایع کردن گازها به روش صنعتی از اثر ژول - تامسون برای سرد کردن آنها استفاده می‌شود. هرگاه گاز متراکم شده‌ای را

همان طرف هستند. حجمی را که مولکول‌ها می‌توانند در آن حرکت کنند می‌توان با کم کردن مقدار موسوم به حجم مستثنی^۱ از حجم کل به دست آورد.

اگر مولکول‌ها به صورت کروی دارای شعاع r باشند، حجمی که برای هر مولکول مستثنی شود فقط حجم خود مولکول، یعنی $\frac{4}{3}\pi r^3$ نیست. زیرا نزدیک‌ترین فاصله بین دو مولکول برابر $2r$ است (شکل ۱۰ - ۱)، حجمی که باید برای دو مولکول کسور شود $\frac{4}{3}\pi (2r)^3$ یا $\frac{32}{3}\pi r^3$ است. در نتیجه، این حجم برای یک مولکول $\frac{4}{3}\pi r^3$ یا چهار برابر حجم مولکولی است. از این رو، برای یک مول از مولکول‌ها، یعنی N مولکول، خواهیم داشت:

$$b = 4N\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \quad (۱۰ - ۲۹)$$

۱۰ - ۱۴ مایع شدن گازها

مایع شدن یک گاز در شرایطی صورت می‌گیرد که نیروهای جاذبه بین مولکولی بتواند سبب پیوستن مولکول‌های گاز به یکدیگر شود و آن را به صورت مایع در آورد. اگر فشار بالا باشد، مولکول‌ها به یکدیگر نزدیک و اثر نیروهای جاذبه قابل توجه خواهد بود. نیروهای جاذبه همواره در تعارض با حرکت مولکول‌های گاز است؛ در نتیجه، مایع شدن گاز در دمای پایین که انرژی جنبشی میانگین مولکول‌ها کم است، آسان‌تر صورت می‌گیرد. با پایین‌تر رفتن دما و افزایش فشار، انحراف رفتار گاز از حالت ایده‌آل، بیشتر و بیشتر می‌شود و در نهایت این شرایط، گاز به صورت مایع در می‌آید.

هرچه دمای گاز بالاتر باشد، مایع شدن آن مشکل‌تر و باید فشار زیادتری اعمال شود (جدول ۱۰ - ۵). برای هر گاز، دمایی وجود دارد که بالاتر از آن دما، هرچند هم که فشار را زیاد کنیم، مایع شدن آن گاز غیرممکن است. این دما را دمای بحرانی^۲ گاز موردنظر می‌نامند. فشار بحرانی^۳ کم‌ترین فشار لازم برای مایع کردن یک گاز در دمای بحرانی آن گاز است. ثابت‌های بحرانی برخی گازها در جدول ۱۰ - ۶ آمده است. دمای بحرانی یک گاز نشانه‌ای از قدرت نیروهای جاذبه بین



هیدروژن مایع جوشان

1. Excluded volume
2. Critical temperature
3. Critical pressure
4. Joule - Thomson effect

می‌گیرد که نخست هوای سرد متراکم‌شده را منبسط می‌کند تا دمای هوا به سطح پایین‌تری برسد. این هوای سرد شده را برای سرد کردن هوای متراکم‌شده‌ای که وارد می‌شود، مورد استفاده قرار می‌دهند، و انبساط هوای هوای متراکم‌شده، امکان رسیدن به دماهای پایین‌تری را فراهم می‌کند. هوای سرد منبسط شده بار دیگر به اتاقت تراکم باز گردانده می‌شود و سرانجام با سرد کردن و تراکم پی در پی، هوای مایع تولید می‌شود.

چکیده مطالب

برای تعریف حالت یک نمونه گازی، چهار متغیر حجم، فشار، دما و مقدار آن گاز را باید تعریف کرد. حجم (V) معمولاً بر حسب لیتر (L)، فشار (P) برحسب پاسکال (Pa)، واحد SI برای فشار)، بر حسب تور (torr)، برابر با 1 mm (جیوه)، یا جو استاندارد (atm) 101325 Pa ، 760 torr = 1 atm بیان می‌شود. دما باید برحسب کلوین (K) که با افزودن 273.15 به دمای سلسیوس به دست می‌آید بیان شود. مقدار گاز موجود در نمونه نیز بر حسب مول (mol)، واحد SI برای مقدار ماده) بیان می‌شود.

قانون ساده گازها، رابطه بین دو متغیر از چهار متغیر را در مواردی که دو متغیر دیگر ثابت باشند، بیان می‌کند. براساس قانون بویل، P در T و n ثابت، با V رابطه معکوس دارد. قانون شارل می‌گوید، در P و n ثابت، بین T و V رابطه مستقیم برقرار است. قانون آموترن می‌گوید در n ثابت، بین P و T رابطه مستقیم برقرار است. معادله حالت یک‌گاز ایده‌آل ($PV = nRT$)، بیانگر رابطه بین این چهار متغیر است. ثابت این معادله، یعنی R ، به‌ثابت‌ت‌گاز ایده‌آل مشهور است. با قراردادن g/M (که در آن g جرم نمونه‌ت‌گاز و M وزن مولکولی ت‌گاز است) به جای n در معادله گاز ایده‌آل، صورت مفیدی از این معادله به دست می‌آید. با استفاده از این معادله می‌تواند رابطه بین خواص گازها (P و V) و مسائلی مربوط به وزن مولکولی گازها را می‌توان حل کرد.

برای واکنش‌های شیمیایی مربوط به گازها، قانون گاز ایده‌آل را می‌توان برای حل مسائلی استوکیومتری که در آن حجم گاز داده شده یا خواسته‌شده باشد به کار برد. قانون ترکیب حجمی گیلوساک بیانگر رابطه بین حجم دو گاز درگیر در واکنش شیمیایی است، و اصل آووگادرو تبیین برای قانون گیلوساک به دست

می‌دهد. قانون فشارهای جزئی دالتون می‌گوید که فشار کل مخلوطی از گازها برابر با مجموع فشارهای جزئی گازهای تشکیل‌دهنده آن مخلوط است. فشار جزئی یک گاز در مخلوط برابر است با فشار اعمال‌شده به وسیله آن گاز در صورتی که به تنهایی و در همان شرایط ظرف را اشغال کرده بود. نظریه جنبشی گازها، رفتار گازها را براساس یک الگو تبیین می‌کند. براساس این نظریه، گازها شامل مولکول‌هایی هستند که با فاصله زیاد از یکدیگر در فضا قرار دارند، حجم آنها در مقایسه با حجم گاز به طور کلی، قابل صرف‌نظر کردن است. نیروهای جاذبه بین آنها قابل چشم‌پوشی است، و در حرکت مداوم هستند. انرژی جنبشی این مولکول‌ها، به دما بستگی دارد.

سرعت و انرژی جنبشی مولکول‌های گاز در گستره قابل ملاحظه‌ای توزیع شده‌است (توزیع ماکسول - بولتزمن). نظریه جنبشی را می‌توان برای معادله‌های مربوط به چتر میانگین مجذور سرعت مولکول‌ها در نمونه گاز و انرژی جنبشی متوسط (میانگین) هر مولکول به کار گرفت. قانون گراهام، سرعت نفوذ مولکولی دو گاز را مقایسه می‌کند. رفتار یک گاز حقیقی با رفتار توصیف‌شده برای یک گاز ایده‌آل بر سببنا قانون گاز ایده‌آل تفاوت دارد. مولکول‌های گاز حقیقی دارای حجم معینی هستند و نیروی جاذبه مشخصی را بر یکدیگر وارد می‌آورند. معادله وان در والس که فرم اصلاح‌شده معادله حالت برای یک گاز ایده‌آل است، این دو منشا انحراف را به حساب می‌آورد. میزان انحراف یک گاز از حالت ایده‌آل، در فشارهای بالا و دمای پایین شدیدتر است. در این شرایط، مولکول‌های گاز به یکدیگر نزدیک‌اند و انرژی جنبشی کمی دارند. درحالت حد این شرایط، گاز به‌صورت مایع در می‌آید.

مفاهیم کلیدی

Amonoton's law قانون آموتون (بخش ۱۰ - ۴)، در حجم ثابت، فشار نمونه‌ای از یک گاز با دمای مطلق رابطه مستقیم دارد.

Atmosphere, atm جو، 1 atm (بخش ۱۰ - ۱)، واحدی برای فشار که برابر با 101325 Pa ، 760 torr = 1 atm .

Avogadro's principle اصل آووگادرو (بخش ۱۰ - ۸)، عده مولکول‌ها در حجم‌های مساوی از تمام گازها در دما و فشار یکسان، برابر است.

Barometer هواسنج (بخش ۱۰ - ۱)، ابزاری برای اندازه‌گیری فشار اعمال‌شده به وسیله جو بر سطح زمین.

Boyl's law قانون بویل (بخش ۱۰ - ۲)، در دمای ثابت، حجم یک گاز با فشار آن رابطه معکوس دارد.

Charles' law قانون شارل (بخش ۱۰ - ۱۳)، در فشار ثابت، حجم یک گاز با دمای مطلق رابطه مستقیم دارد.

Compressibility factor ضریب تراکم پذیری (بخش ۱۰ - ۱۳)، $PV = RT$ در آن فشار گاز، V حجم گاز، R ثابت گاز ایده‌آل، و T دمای ت مطلق است. ضریب تراکم‌پذیری یک مول از یک گاز ایده‌آل، همیشه برابر ۱ است.

Critical pressure فشار بحرانی (بخش ۱۰ - ۱۴)، فشار لازم برای

مایع کردن یک گاز در دمای بحرانی آن.

Critical temperature دمای بحرانی (بخش ۱۰ - ۱۴)، دمایی که بالاتر از آن مایع کردن گاز مورد نظر در هر فشاری غیر ممکن است.

Dalton's law of partial pressures قانون فشارهای جزئی دالتون (بخش ۱۰ - ۱۰)، فشار کل مخلوطی از گازها که با یکدیگر واکنش شیمیایی نمی‌دهند، برابر است با مجموع فشارهای جزئی تمام گازهای موجود در نمونه.

Gay - Lussac's law of combining volumes قانون ترکیب حجمی گیلوساک (بخش ۱۰ - ۸)، در فشار و دمای ثابت، بین حجم گازهای مصرف‌شده یا تولیدشده در یک واکنش شیمیایی، نسبت‌های عددی ساده‌ای برقرار است.

Graham's law of effusion قانون نفوذ مولکولی گراهام (بخش ۱۰ - ۱۲)، سرعت نفوذ یک گاز با چتر چگالی آن یا چتر وزن مولکولی آن نسبت معکوس دارد.

Ideal gas constant, R ثابت گاز ایده‌آل (بخش ۱۰ - ۵)، ثابت تناسب در معادله حالت یک گاز ایده‌آل، 8.314 J/Kmol (۰۵۶ Latm). جدول ۱۰ - ۲ را

رسیده جزئی از مخلوط گازها در صورتی که حجم مورد نظر فقط به وسیله آن جزء اشغال شده بود.

Pascal پاسکال (بخش ۱۰ - ۱). واحد SI برای فشار؛ برابر با نیروی یک نیوتون (که برابر با 1 kg.m.s^{-2} است) بر یک مترمربع است.

Pressure فشار (بخش ۱۰ - ۱). نیرو بر واحد سطح.

Root-mean square speed جذر میانگین مجذور سرعت (بخش ۱۰ - ۱). جذر میانگین مجذور سرعت‌های مولکولی.

Standard temperature and pressure, STP (بخش ۱۰ - ۵). دمای 0°C (که 273.15°K است) و فشار 1 atm .

STP molar volume حجم مولی STP (بخش ۱۰ - ۸). حجم یک مول از یک گاز در دما و فشار استاندارد برابر با 22.414 L است.

toor تور (بخش ۱۰ - ۱). واحد فشار که برابر است با فشاری که ستونی از

جیوه به ارتفاع 1 mm را نگه دارد، $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ است.

van der Waals equation معادله وان در والس (بخش ۱۰ - ۱۳). معادله‌ای برای بیان حالت گازها؛ فرم اصلاح شده معادله گاز ایده‌آل که در آن جاذبه‌های بین مولکولی و حجم مولکولی مولکول‌های آن گاز به حساب آمده‌اند.

برای سایر مقادیر R ببینید.

Ideal gas law قانون گاز ایده‌آل (بخش ۱۰ - ۵). حاصل ضرب فشار، P ، و حجم، V ، نمونه‌ای از گاز برابر است با عده مول‌های گاز، یعنی n ، ضرب در ثابت گاز ایده‌آل، R ، ضرب در دمای مطلق، T : $PV = nRT$.

Kelvin temperature دمای کلونین (بخش ۱۰ - ۳). مقیاس دمای مطلق که در آن ارقام درجه سلسیوس با 273.15° جمع می‌شوند.

Kinetic theory of gases نظریه جنبشی گازها (بخش‌های ۱۰ - ۶، و ۱۰ - ۷، و ۱۰ - ۱۱). الگویی در سطح مولکولی که برای تبیین قوانین گازها به کار رود و معادله گاز ایده‌آل را از آن به دست آورد.

Maxwell - Boltzmann distribution توزیع ماکسول - بولتزمان (بخش ۱۰ - ۱۱). شیوه توزیع انرژی جنبشی یا سرعت‌های مولکولی در میان مولکول‌های یک گاز.

Mean free path پویش آزاد متوسط (بخش ۱۰ - ۱۱). فاصله میانگین که یک مولکول در فاصله زمانی بین دو برخورد با سایر مولکول‌ها طی می‌کند.

Mole fraction, X کسر مولی، مولی جزئی (بخش ۱۰ - ۱۰). نسبت عده مول‌های یک جزء در یک مخلوط به عده کل مول‌ها در مخلوط.

Partial pressure فشار جزئی (بخش ۱۰ - ۱۰). فشار اعمال‌شده به

مسائل*

قوانین گازهای ساده

۱۰ - ۱. قوانین زیر را تعریف کنید: (الف) قانون بویل؛ (ب) قانون شارل؛ (ج) قانون آموتون.

۱۰ - ۲. در هر یک از زوج متغیرهای زیر، کدامیک به اندازه‌گیری‌های یک گاز ایده‌آل هم‌راه می‌شود؟ با رسم یک نمودار تقریبی چگونگی تغییر یکی از این مقادیر با مقدار دیگر نشان دهید: (الف) P نسبت به V ، در دمای ثابت؛ (ب) T نسبت به V در فشار ثابت؛ (ج) P نسبت به T ، در حجم ثابت؛ (د) PV نسبت به V در دمای ثابت.

۱۰ - ۳. حجم یک نمونه گاز در فشار 1.0 atm برابر 650 mL است. فرض کنید دما ثابت باشد. (الف) حجم این نمونه در فشار 2.0 atm چقدر است؟ (ب) فشار نمونه‌ای با حجم 1000 mL چقدر است؟ (ج) فشار نمونه‌ای با حجم

500 mL چقدر است؟

۱۰ - ۴. حجم یک نمونه گاز در فشار 1.0 atm برابر 1.6 L است. فرض کنید دما ثابت باشد. (الف) حجم این نمونه در فشار 0.5 atm چقدر است؟ (ب) فشار نمونه‌ای با حجم 2.0 L چقدر است؟ (ج) فشار نمونه‌ای با

حجم 2.0 L چقدر است؟

۱۰ - ۵. حجم یک نمونه گاز در 0°C برابر 250 mL است. فرض کنید فشار ثابت باشد. (الف) حجم این گاز در 10°C چقدر است؟ (ب) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) حجم این گاز 1.25 L خواهد شد؟ (ج) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) حجم آن 2.0 L خواهد شد؟

۱۰ - ۶. حجم نمونه گاز در 0°C 136 mL است. فرض کنید فشار ثابت باشد. (الف) حجم این گاز در 25°C چقدر است؟ (ب) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) حجم آن 100 mL خواهد شد؟ (ج) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) حجم این گاز 200 mL خواهد شد؟

۱۰ - ۷. ظرفی در فشار 1.0 atm در 20°C با یک گاز پر شده است. (الف) در صورتی که این ظرف سر بسته را تا دمای 60°C گرم کنیم فشار آن چقدر می‌شود؟ (ب) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) فشار به 3.0 atm می‌رسد؟ (ج) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) فشار 1.0 atm خواهد شد؟

۱۰ - ۸. ظرفی در فشار 1.0 atm در 50°C با یک گاز پر شده است. (الف) در صورتی که این ظرف سر بسته را تا دمای 20°C گرم کنیم فشار آن چقدر

می‌شود؟ (ب) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) فشار به 1.0 atm می‌رسد؟ (ج) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) فشار 1.0 atm خواهد شد؟

۱۰ - ۹. یک دماسنج گازی حاوی 250 mL گاز در دمای 0°C و فشار 1.0 atm است. در صورتی که فشار در 1.0 atm ثابت بماند، در ازای هر

درجه سلسیوس افزایش دما چند میلی‌لیتر به حجم افزوده خواهد شد؟

۱۰ - ۱۰. یک دماسنج مکانیک و سیله‌ای است که برای اندازه‌گیری فشارهای بی‌نیاهت کم به کار می‌رود. فرض کنید نمونه‌ای با حجم 250 mL از یک گاز از یک سیستم که فشار به داخل فشارسنج می‌کشد تا حجم 525 mL در متراکم‌شده و فشار نمونه به 355 mm رسیده است. فشار گاز در این سیستم چقدر است؟

قانون گاز ایده‌آل

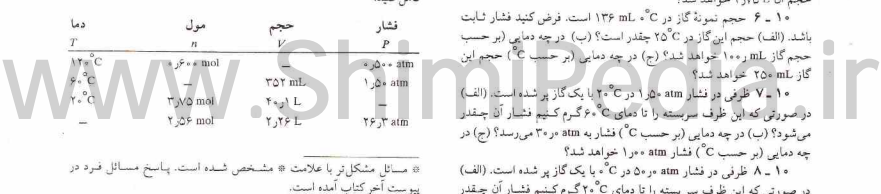
۱۰ - ۱۱. جدول زیر را که به نمونه‌هایی از یک گاز ایده‌آل مربوط است کامل کنید.

فشار P	حجم V	مول n	دما T
2.0 atm	—	1.5 mol	100°C
0.6 atm	1.0 L	—	100 K
4.0 atm	50 mL	0.5 mol	100°C
—	1.25 L	2.0 mol	75°C

۱۰ - ۱۲. جدول زیر را که به نمونه‌هایی از یک گاز ایده‌آل مربوط است کامل کنید.

فشار P	حجم V	مول n	دما T
0.5 atm	50 mL	0.6 mol	12°C
1.0 atm	352 mL	—	6°C
—	4 L	3 mol	2°C
3 atm	2.26 L	2.56 mol	—

* مسائل مشکلی‌تر با علائم * مشخص شده است. پاسخ مسائل فرد در پوست آخر کتاب آمده است.





در صورتی که حجم تمام گازها در شرایط یکسان دما و فشار اندازه گیری شده باشد، حجم تمام مواد موجود در پایان واکنش را بنویسید.

۱۰ - ۳۲ از واکنش $130 \text{ mL NH}_3(\text{g})$ و $200 \text{ mL H}_2\text{O}(\text{g})$ یک مخلوط گازی تهیه شده است. اگر این مخلوط گازی با جرقه فروخته شود، واکنش زیر صورت می‌گیرد:



اگر حجم تمام گازها در شرایط دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده باشد، حجم تمام مواد موجود در پایان واکنش را بنویسید.

۱۰ - ۳۳ از واکنش $\text{NH}_3(\text{g})$ و $\text{F}_2(\text{g})$ در مجاورت کاتالیزور $\text{NF}_3(\text{g})$ و $\text{NH}_4\text{F}(\text{s})$ به دست می‌آید. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) برای تهیه 50 mL $\text{NF}_3(\text{g})$ چند میلی‌لیتر $\text{NH}_3(\text{g})$ و $\text{F}_2(\text{g})$ مورد نیاز است. در صورتی که راندام واکنش 65% باشد، فرض کنید تمام گازها در شرایط دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده‌اند.

۱۰ - ۳۴ از واکنش $\text{SF}_6(\text{g})$ و $\text{SO}_2(\text{g})$ در 300°C $\text{SO}_2\text{F}_2(\text{g})$ تولید می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) برای تهیه 50 mL $\text{SO}_2\text{F}_2(\text{g})$ چند میلی‌لیتر $\text{SF}_6(\text{g})$ و $\text{SO}_2(\text{g})$ مورد نیاز است. در صورتی که راندام واکنش 42% باشد، فرض کنید تمام گازها در شرایط دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده‌اند.

۱۰ - ۳۵ با استفاده از اصل آووگادرو چگالی $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ را در STP تعیین کنید.

۱۰ - ۳۶ با استفاده از اصل آووگادرو چگالی $\text{SF}_6(\text{g})$ را در STP تعیین کنید. $10 - 37$ با استفاده از اصل آووگادرو وزن مولکولی گازی را که چگالی آن در STP 5.17 g/L است، تعیین کنید.

۱۰ - ۳۸ با استفاده از اصل آووگادرو وزن مولکولی گازی را که چگالی آن در STP 9.8 g/L است، تعیین کنید.

۱۰ - ۳۹ براساس استانداردهای بین‌المللی، مقدار مجاز $\text{SO}_2(\text{g})$ در هوا $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ است. یک متر مکعب برابر 10^3 L است. (الف) این مقدار $\text{SO}_2(\text{g})$ معادل چند گرم است؟ (ب) چند مول SO_2 است؟ (ج) فشار جزئی SO_2 در STP در هوایی که حاوی $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_2 است؟ (د) چند درصد شمار کل مولکول‌ها در این نمونه هوا، مولکول‌های SO_2 هستند؟

۱۰ - ۴۰ براساس استانداردهای بین‌المللی، مقدار مجاز $\text{CO}(\text{g})$ در هوا $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ است. یک متر مکعب برابر 10^3 L است. (الف) با توجه به این استاندارد ماکزیمم فشار جزئی $\text{CO}(\text{g})$ در هوا در STP چند است؟ (ب) در 10°C این هوا چند مولکول CO وجود خواهد داشت؟ (ج) چند درصد شمار کل مولکول‌های هوا، مولکول‌های CO هستند؟

استوکیومتری و مقادیر حجمی گازها

۱۰ - ۴۱ از واکنش کلسیم هیدرید، $\text{CaH}_2(\text{s})$ با آب، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ تولید می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید. (ب) برای تهیه $3.0 \text{ mol H}_2(\text{g})$ در STP چند گرم $\text{CaH}_2(\text{s})$ نیاز است؟ $10 - 42$ از واکنش فلز کلسیم، $\text{Ca}(\text{s})$ با آب، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ تولید می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) برای تهیه $3.0 \text{ mol H}_2(\text{g})$ در STP چند گرم $\text{Ca}(\text{s})$ مورد نیاز است؟ پاسخ خود را با مسئله $10 - 41$ مقایسه کنید.

۱۰ - ۴۳ از واکنش آلومینیم گارید، $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ با گاز متان، $\text{CH}_4(\text{g})$ و $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$ تولید می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) از واکنش 250 g Al_2O_3 چه حجم CH_4 (اندازه‌گیری شده در 35°C و 1 atm) به دست خواهد آمد؟ $10 - 44$ از واکنش لانتانیم کارباید، $\text{LaC}_2(\text{s})$ با آب، گاز استیلن،

۱۰ - ۱۳ نمونه‌ای از یک گاز حجم 650 mL در STP اشغال می‌کند. این نمونه در 100°C و فشار 50 atm چه حجمی را اشغال می‌کند؟

۱۰ - ۱۴ نمونه‌ای از یک گاز حجم 200 L را در 20°C و فشار 750 atm در STP اشغال می‌کند. این نمونه در STP چه حجمی را اشغال می‌کند؟

۱۰ - ۱۵ حجم نمونه‌ای از یک گاز در 75°C و 50 atm 70 mL برابر 750 mL است. در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) این نمونه تحت فشار 100 atm 100 mL را اشغال خواهد کرد؟

۱۰ - ۱۶ 100 mL نمونه‌ای از یک گاز در 25°C و 120 atm جمع‌آوری شده‌است. در صورتی که حجم این گاز 3 mL فشار آن در 200°C چند است؟

۱۰ - ۱۷ 900 g گاز N_2O در دمای 50°C و فشار 12 atm چه حجمی را اشغال خواهد کرد؟

۱۰ - ۱۸ 16 g O_2 در دمای 10°C و فشار 50 atm چه حجمی را اشغال خواهد کرد؟

۱۰ - ۱۹ 100 mL CO_2 در 25°C و فشار 350 atm چند است؟ چند است؟

۱۰ - ۲۰ چگالی گاز CH_4 در 25°C و 100 atm چند است؟

۱۰ - ۲۱ چگالی گاز SO_2 در 100°C و 100 atm چند است؟

۱۰ - ۲۲ اگر دما در 10°C ثابت نگه داشته شود، در چه فشاری چگالی گاز آرگن 100 g/L خواهد شد؟

۱۰ - ۲۳ اگر فشار در 50 atm ثابت نگه داشته شود، در چه دمای (بر حسب سلسیوس) چگالی گاز H_2S 50 g/L خواهد شد؟

۱۰ - ۲۴ چگالی گازی در 65°C و 80 atm برابر 8 g/L است. وزن مولکولی این گاز چند است؟

۱۰ - ۲۵ چگالی گازی در 37°C و 130 atm برابر 9 g/L است. وزن مولکولی این گاز چند است؟

قانون ترکیب حجمی گیلوساک و اصل آووگادرو

۱۰ - ۲۷ هیدروژن سیانید، $\text{HCN}(\text{g})$ ، ترکیبی است بسیار سمی که به‌صورت تجاری از طریق واکنش زیر در دمای بالا و در مجاورت کاتالیزور تهیه می‌شود:



برای تهیه 1.0 mol $\text{HCN}(\text{g})$ ، چند لیتر $\text{CH}_4(\text{g})$ ، $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{NH}_3(\text{g})$ مورد نیاز است و چند لیتر $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ تولید می‌شود؟ فرض کنید حجم تمام گازها در شرایط یکسان دما و فشار اندازه‌گیری شده است.

۱۰ - ۲۸ روش تهیه $\text{HCN}(\text{g})$ را به صورتی که در مسئله $10 - 27$ آمده است، در نظر بگیرید. اگر 100 g $\text{CH}_4(\text{g})$ وارد واکنش شود، چند لیتر O_2 و $\text{NH}_3(\text{g})$ برای این واکنش لازم است و چند لیتر $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{HCN}(\text{g})$ تولید می‌شود؟ واکنش تولید می‌شود؟ فرض کنید حجم تمام گازها در شرایط دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده است.

۱۰ - ۲۹ آمونیاک، $\text{NH}_3(\text{g})$ ، در مجاورت کاتالیزور Pt با گاز اسیژن ترکیب شده و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{NO}(\text{g})$ تولید می‌کند. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) از واکنش 16 g NH_3 و 16 g O_2 چه حجم $\text{NO}(\text{g})$ می‌توان به دست آورد؟ حجم تمام گازها در شرایط یکسان اندازه‌گیری شده است.

۱۰ - ۳۰ آمونیاک، $\text{NH}_3(\text{g})$ ، در غیاب کاتالیزور با گاز اسیژن ترکیب شده و گاز نیتریک و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ تولید می‌کند. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) از واکنش 90 g NH_3 و 90 g O_2 چه حجم N_2 می‌توان به دست آورد؟ حجم تمام گازها در شرایط یکسان اندازه‌گیری شده است. $10 - 31$ از واکنش 80 g $\text{NH}_3(\text{g})$ و 120 g $\text{Cl}_2(\text{g})$ مخلوطی تهیه شده است. این مواد بر اساس واکنش زیر با هم ترکیب می‌شوند:

گرم از هر یک گازها وجود دارد؟

۱۰ - ۵۴ فشار جزئی $N_2(g)$ و $Ar(g)$ در مخلوطی از این دو گاز به ترتیب، 225 atm و ۰.۷۵۰ atm است. (الف) کسر مولی هر یک از این گازها در مخلوط چقدر است؟ (ب) اگر این مخلوط در $100^\circ C$ حجم ۰.۱۰ L (در اشیال کند شمار کل مولهای گاز در این مخلوط چقدر است؟) (ج) در این مخلوط چند گرم از هر یک از گازها وجود دارد؟

۱۰ - ۵۵ ۰.۰۵ mL نمونه‌ای از یک گاز در $30^\circ C$ بر روی آن جمع آوری شده و فشار آن 1.0 atm است. اگر این گاز در $100^\circ C$ و فشار 1.7 atm خشک شود چه حجمی را اشغال خواهد کرد؟

۱۰ - ۵۶ ۶۵ mL نمونه‌ای از یک گاز در $70^\circ C$ بر روی آن جمع آوری شده و فشار آن ۰.۹۸۳ atm است. اگر این گاز را خشک کرده و در یک ظرف $۷۵^\circ C$ در $27^\circ C$ جای دهیم، فشار آن چقدر خواهد شد؟

۱۰ - ۵۷ نمونه‌ای از یک گاز که در $50^\circ C$ بر روی آب جمع آوری شده حجم 1.30 mL را اشغال می‌کند. فشار گاز مربوط 1.0 atm است. هنگامی که این نمونه‌ای در $50^\circ C$ خشک می‌شود حجم ۱.۰۰ mL را اشغال کرده و فشار آن 1.0 atm است. فشار بخار آب در $50^\circ C$ چقدر است؟

۱۰ - ۵۸ در اشیال یک کند. فشار گاز مربوط 1.0 atm است. هنگامی که این نمونه‌ای در $21^\circ C$ خشک می‌شود حجم ۵۶ mL را اشغال کرده و فشار آن 1.0 atm است. فشار بخار آب در $75^\circ C$ چقدر است؟

نظریهٔ جنبشی گازها، قانون گراهام

۱۰ - ۵۹ جذری میانگین مجذور سرعت برای مولکول $N_2(g)$ 400 K و 500 K چقدر است؟

۱۰ - ۶۰ جذری میانگین مجذور سرعت برای مولکول $CO_2(g)$ 125 K و 650 K چقدر است؟

۱۰ - ۶۱ در چه دمایی جذری میانگین مجذور سرعت مولکول $N_2O(g)$ مساوی جذری میانگین مجذور سرعت مولکول $N_2(g)$ 300 K است؟

۱۰ - ۶۲ در چه دمایی جذری میانگین مجذور سرعت مولکول $F_2(g)$ مساوی جذری میانگین مجذور سرعت مولکول $Cl_2(g)$ 400 K است؟

۱۰ - ۶۳ سرعت نفوذ مولکولی $N_2O(g)$ را با $N_2(g)$ در شرایط یکسان مقایسه کنید.

۱۰ - ۶۴ سرعت نفوذ مولکولی $F_2(g)$ را با $Cl_2(g)$ در شرایط یکسان مقایسه کنید.

۱۰ - ۶۵ سرعت نفوذ مولکولی گاز X، در شرایط یکسان، 29% برابر گاز (Z) است. وزن مولکولی گاز X چقدر است؟

۱۰ - ۶۶ سرعت نفوذ مولکولی گاز Y، در شرایط یکسان، 1.5 برابر گاز $SO_2(g)$ است. وزن مولکولی گاز Y چقدر است؟

۱۰ - ۶۷ چگالی $N_2(g)$ در $25^\circ C$ و 1.0 atm ۰.۷۵۰ g/L برابر است. سرعت نفوذ مولکولی $N_2(g)$ از یک مانع ۰.۵ mL/s است. (الف) چگالی $N_2(g)$ در همان مانع و در همان شرایط آن از همان مانع در همان شرایط ۰.۷۵۰ mL/s است چقدر است؟ (ب) وزن مولکولی این گاز چقدر است؟

۱۰ - ۶۸ چگالی X در ۰.۲۵ atm و $55^\circ C$ برابر 1.25 g/L است. ۱.5 mL گاز X در ۰.۱ atm از یک مانع عبور می‌کند. سرعت نفوذ مولکولی گاز Y از همان مانع و در همان شرایط 2.0 mL/s است. (الف) چگالی گاز Y و در همان شرایط ۰.۵ mL/s است. (ب) وزن مولکولی گاز Y چقدر است؟

۱۰ - ۶۹ در صورتی که حجم معینی از یک گاز در ۰.۵ دقیقه از یک مانع عبور کند و همان حجم اکسیژن، در همان مانع و فشار در ۰.۶ دقیقه از این مانع بگذرد چگالی گاز مورد نظر چقدر است؟

۱۰ - ۷۰ اگر حجم معینی از یک گاز در 5 و 300 از یک مانع عبور کند و همان حجم CH_4 در همان شرایط مانع و فشار در 219 از این مانع بگذرد به استفاده از قانون گراهام وزن مولکولی این گاز را محاسبه کنید.

$C_2H_6(g)$ و $La(OH)_3(g)$ تولید می‌شود. (الف) معادلهٔ شیمیایی این واکنش را بنویسید (ب) از واکنش ۰.۰۶۰ g $La_2(C_2O_4)_3$ چه حجم $C_2H_6(g)$ اندازه‌گیری شده در $20^\circ C$ و ۰.۷۵ atm به دست خواهد آمد؟

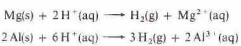
۱۰ - ۷۵ واکنش $NH_3(g)$ و $F_2(g)$ در مجاورت کاتالیزور مس، $NF_3(g)$ و $N_2F_4(g)$ تولید می‌شود؛ (ب) بازده نظری NF_3 (بر حسب گرم) در واکنشی که در هر یک از گازها ۲۵.۰ mL و $NH_3(g)$ و $N_2F_4(g)$ است؟ فرض کنید تمام گازها در STP اندازه‌گیری شده‌اند.

۱۰ - ۷۶ سیانوزن، $C_2N_2(g)$ ، گازی قابل اشتعال و بسیار سمی است. این گاز را می‌توان از واکنش کاتالیز شده فازز بین $H_2(g)$ و $NO(g)$ تهیه کرد. فرآورده‌های این واکنش $C_2N_2(g)$ و $NO(g)$ هستند. (الف) معادلهٔ شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) بازده نظری C_2N_2 (بر حسب گرم) در واکنشی که در ۱۷۵ mL $H_2N(g)$ و ۱۲۰ mL $NO(g)$ به کار می‌رود چقدر است؟ فرض کنید تمام گازها در STP اندازه‌گیری شده‌اند.

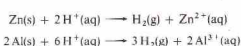
۱۰ - ۷۷ برای سوختن ۱۲۰ mL از یک ترکیب گازی که فقط شامل H است، ۰.۱۰ mL $O_2(g)$ مورد نیاز است. ۰.۶۰ mL $CO_2(g)$ و ۰.۸۳ g $H_2O(l)$ تولید می‌شود. تمام اندازه‌گیری‌های گازی در STP صورت گرفته است. (الف) شمار مولهای هر یک از مواد درگیر در این واکنش را محاسبه کنید، (ب) با استفاده از پاسخ‌های خود در قسمت (الف) ضرایب عددی معادلهٔ شیمیایی این واکنش را تعیین کنید؛ (ج) فرمول این هیدروکربن را تعیین کرده و معادلهٔ واکنش را بنویسید.

۱۰ - ۷۸ برای سوختن 125 mL از یک ترکیب گازی که فقط شامل H و C است، ۰.۷۵ mL $O_2(g)$ مورد نیاز است. ۰.۴۰ mL $CO_2(g)$ و ۰.۲۳۴ g $H_2O(l)$ تولید می‌شود. تمام اندازه‌گیری‌های گازی در STP صورت گرفته است. (الف) شمار مولهای هر یک از مواد درگیر در این واکنش را محاسبه کنید، (ب) با استفاده از پاسخ‌های خود در قسمت (الف) ضرایب عددی معادلهٔ شیمیایی این واکنش را تعیین کنید؛ (ج) فرمول این هیدروکربن را تعیین کرده و معادلهٔ واکنش را بنویسید.

۱۰ - ۷۹ نیتروژن و آمونیم با محلول اسیدها ترکیب شده و گاز هیدروژن به دست می‌دهند:



از واکنش ۱.20 g نمونه از یک آلایز Mg با یک اسید 14.324 L گاز H_2 (اندازه‌گیری شده در STP) تولید شده است. چند درصد این آلایز Al است؟ $100 - 0$ روری و آمونیم با محلول اسیدها ترکیب شده و گاز هیدروژن به دست می‌دهند:



از واکنش 3.00 g نمونه از یک آلایز Zn و Al با یک اسید 33.90 L گاز H_2 (اندازه‌گیری شده در STP) تولید شده است. چند درصد این آلایز Zn است؟

قانون فشار جزئی دالتون

۱۰ - ۵۱ مخلوطی از g $O_2(g)$ و g $N_2(g)$ دارای فشار 1.0 atm است. فشار جزئی هر یک از این گازها چقدر است؟

۱۰ - ۵۲ مخلوطی از g $N_2O(g)$ و g $NO(g)$ دارای فشار 1.0 atm است. فشار جزئی هر یک از این گازها چقدر است؟

۱۰ - ۵۳ فشار جزئی $CH_4(g)$ و $C_2H_6(g)$ در مخلوطی از این دو گاز به ترتیب، ۰.۲۲۵ atm و ۰.۱۶۵ atm است. (الف) کسر مولی هر یک از این گازها در مخلوط چقدر است؟ (ب) اگر این مخلوط در $35^\circ C$ حجم ۰.۲۷ L را اشغال کند شمار کل مولهای گاز در این مخلوط چقدر است؟ (ج) در این مخلوط چند

گازهای حقیقی

۱- ۷۱ انتظار دارید کدامیک از گازهای فهرست شده در جدول ۱-۴:

(الف) دارای بیشترین دمای بحرانی باشد؟ (ب) بیشتر از قانون گاز ایده‌آل پیروی کند؟ (ج) دارای کمترین دمای بحرانی باشد؟ (د) بیشترین حجم مولکولی را داشته باشد؟ (ه) ضعیف‌ترین نیروهای بین مولکولی را داشته باشد؟

۱- ۷۲ در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بیشتر از قانون گاز ایده‌آل پیروی می‌کند؟ (الف) H_2 (وزن مولکولی ۲) یا HI (وزن مولکولی ۱۲۷)؛ (ب) یک گاز در 100°C یا همان گاز در 100 K ؛ (ج) یک گاز در فشار 1 atm یا همان گاز در فشار 1 atm ؛ (د) یک گاز با دمای بحرانی 100 K یا گازی با دمای بحرانی 230 K برای پیش‌بینی‌های خود دلیل بیاورید.

۱- ۷۳ فشار اعمال‌شده به وسیله 1.00 mol $\text{O}_2(\text{g})$ محبوس‌شده در حجم 1.0 L در دمای 0°C را (الف) با قانون گاز ایده‌آل؛ (ب) با معادله واندروالس به دست آورید؛ (ج) نتایج را مقایسه کنید.

۱- ۷۴ فشار اعمال‌شده به وسیله 1.00 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ محبوس‌شده در حجم 1.0 L در دمای 0°C را (الف) با قانون گاز ایده‌آل؛ (ب) با معادله واندروالس به دست آورید؛ (ج) نتایج را مقایسه کنید.

۱- ۷۵ فشار اعمال‌شده به وسیله 1.00 mol $\text{O}_2(\text{g})$ محبوس‌شده در حجم 1.0 L در دمای 100°C را (الف) با قانون گاز ایده‌آل؛ (ب) با معادله واندروالس به دست آورید؛ (ج) نتایج را با یکدیگر و با نتایج مسئله ۱-۷۳ مقایسه کنید.

۱- ۷۶ فشاراعمال‌شده به وسیله 1.00 mol $\text{O}_2(\text{g})$ محبوس‌شده در حجم 1.0 L در دمای 127°C را (الف) با قانون گاز ایده‌آل؛ (ب) با معادله واندروالس به دست آورید؛ (ج) نتایج را با یکدیگر و با نتایج مسئله ۱-۷۳ مقایسه کنید.

۱- ۷۷ (الف) بسا استفاده از ثابت واندروالس، b ، برای CO_2 (1.0 mol) در دمای 27°C (بر حسب لیتر) و محاسبه کنید؛ (ب) در STP ، چند درصد حجم کل CO_2 را حجم مولکولی تشکیل می‌دهد؟ 1.0 L مقدار ثابت واندروالس، b ، برای Kr برابر 3.98 L mol^{-1} است. با استفاده از این مقدار شعاع اتم کریپتون را محاسبه کنید.

مسائل طبقه‌بندی‌شده

۱- ۷۸ یک مخزن 1.0 لیتری با هلیوم پر شده و فشار آن به 150 atm رسیده است. با هلیوم موجود در این مخزن چند بالن استیایبازی 1.50 لیتری را در فشار 1 atm می‌توان پر کرد. فرض کنید دما تغییر نکند. توجه داشته باشید که فشار مخزن را نمی‌توان پایین‌تر از 1 atm آورد.

۱- ۸۰ در دمای بالاتر از 50°C نیتروژن اکسید، $\text{NO}(\text{g})$ ، تجزیه شده

نیتروژن اکسید $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ و نیتروژن دی اکسید، $\text{NO}_2(\text{g})$ تولید می‌کند. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) در مجموع چه حجم گاز از تجزیه 25.0 mL $\text{NO}(\text{g})$ در 200°C و 786 atm به دست می‌آید؟ فرض کنید که تمام گازها در شرایط یکسان اندازه‌گیری شده‌اند؛ (ج) فشار جزئی $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ در این مخلوط گازی چقدر است؟

۱- ۸۱ از سوختن کامل اکتان، کربن دی‌اکسید و آب به دست می‌آید:



از سوختن کامل 1.00 g $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$ در دمای 25°C و فشار 1 atm چه حجم گاز به دست می‌آید؟

۱- ۸۲ از سوختن کامل 4.3 g از یک ترکیب که فقط شامل C و H است 672 mL گاز CO_2 (اندازه‌گیری شده در STP) و 2.70 g H_2O به دست می‌آید. این مقدار گاز در 50°C و 1.0 atm حجم 156 mL را اشغال می‌کند.

فرمول مولکولی این ترکیب چیست؟
۱- ۸۳ یک مول $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ در یک ظرف فرازگرفته و تفکیک‌شده است:



مخلوط حاصل از این تفکیک N_2O_4 و NO_2 در فشار کل 1.00 atm و 65°C حجم 1.7 L را اشغال می‌کند. (الف) با استفاده از معادله حالت شمار کل مول‌های گازی موجود را پیدا کنید؛ (ب) شمار مول‌های $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ تشکیل شده را برابر x قرار دهید. در اثر این تفکیک چند مول $\text{NO}_2(\text{g})$ برحسب x تولید شده است؟ با استفاده از مقدار به دست آمده در قسمت (الف) شمار مول‌های

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ را به دست آورید؛ (ج) کسر مولی $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ در $\text{NO}_2(\text{g})$ این مخلوط چقدر است؟ (د) فشار جزئی $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ چقدر است؟
۱- ۸۴ نمودارهای تقریبی زیر را برای مجموعه‌ای از مولکول‌ها رسم کنید: (الف) توزیع سرعت مولکولی در دو دمای متفاوت؛ (ب) توزیع انرژی‌های مولکولی.

۱- ۸۵ (الف) فرض‌های مربوط به نظریه جنبشی گازها را بنویسید. (ب) علت انحراف رفتار گازهای حقیقی نسبت به گازهای ایده‌آل چیست؟

۱- ۸۶ 1.00 mol $\text{CO}(\text{g})$ را در دمای 25°C در نظر بگیرید. در فشار 1 atm 75 در صد حجم این نمونه 324 L است. در 1 atm حجم آن 533 L است. (ب) علت این گاز براساس قانون گازهای ایده‌آل باید چقدر باشد؟ (ج) علت این تفاوت در حجم را توضیح دهید؛ (ح) مقدار PV/RT در این دو فشار چقدر است؟

مایعات و جامدات

انرژی جنبشی مولکول‌های گاز با پایین آمدن دما کاهش می‌یابد. در نتیجه، اگر گاز به قدر کافی سرد شود، نیروهای جاذبه بین مولکولی سبب می‌شود که مولکول‌ها متراکم شده و به مایع تبدیل شوند. در مایع، مولکول‌ها به همدیگر نزدیک‌ترند و نیروی جاذبه بین آنها بیشتر از حالت گاز است. به این ترتیب حرکت مولکولی در حالت مایع محدودتر از حالت گازی است.

سرد کردن بیشتر، کاهش بیشتر انرژی جنبشی مولکول‌ها را در پی دارد و سرانجام منجمد می‌شود. در یک جامد بلوری، مولکول‌ها در مکان‌هایی از یک شبکه بلور قرار می‌گیرند و حرکات آنها به نوسان در پیرامون این نقطه‌های ثابت محدود می‌شود.

انرژی جنبشی مولکول‌های یک گاز به اندازه‌ای زیاد است که می‌توان در تک‌تک نظریه قابل قبولی برای گازها، نقش نیروهای جاذبه بین مولکولی را حداقل در نظر گرفت. انرژی جنبشی مولکول‌ها (یا یونها) در بلور، به اندازه‌ای ضعیف است که نیروهای جاذبه به آسانی غالب می‌شوند و ساختارهای بسیار منظم بلوری که با فتون پراش به خوبی شناسایی شده‌اند، به وجود می‌آورند. دانسته‌های ما از حالت مایع که حدواسط بین گاز و جامد است، به اندازه‌ی دو حالت دیگر کامل نیست.

۱۱-۱ نیروهای جاذبه بین مولکولی

اتم‌ها به وسیله پیوندهای کووالانسی در مولکول‌ها نگهداشته شده‌اند، اما چه نیرویی در حالت‌های جامد و مایع سبب جذب مولکول‌ها به یکدیگر می‌شود؟ چند نوع نیروی جاذبه مولکول‌ها را در کنار یکدیگر نگاهی می‌دارد؛ مجموعه این نیروها را نیروهای جاذبه بین مولکولی نامند. در این بخش به دو نوع از این نیروها می‌پردازیم، و در بخش بعدی با سومین نوع آشنا می‌شویم.

نیروهای دوقطبی - دوقطبی در بین مولکول‌های قطبی وجود دارند. این نوع مولکول‌ها دارای دوقطب هستند و در یک میدان الکتریکی



شکل ۱۱-۱ جهت‌گیری مولکول‌های قطبی در یک بلور

جهت‌گیری می‌کنند (بخش ۸-۲ را ببینید). نیروهای دوقطبی - دوقطبی، در اثر جاذبه بین قطب‌های مثبت و منفی مولکول‌ها به وجود می‌آیند. شیوه استقرار مولکول‌ها در بلور حاصل از مولکول‌های قطبی یک ماده، بازنتاب نیروهای دوقطبی - دوقطبی است (شکل ۱۱-۱).

با استفاده از تفاوت الکترونگاتیوی بین اتم‌ها می‌توان درجه قطبیت یک مولکول دو اتمی و همچنین موقعیت قطب‌های مثبت و منفی را پیش‌بینی کرد. پیش‌بینی قطبیت مولکولی که بیش از دو اتم دارد، باید مبتنی بر اطلاعات ساختاری آن مولکول، قطبیت پیوندها، و آرایش زوج الکترون‌های ناپیوندی باشد.

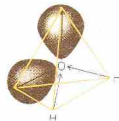
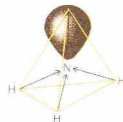
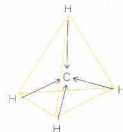
سه مولکول (H_2O ، NH_3 ، CH_4) نمایش داده شده در شکل ۱۱-۲ را در نظر بگیرید. گشتاور دوقطبی یک مولکول نتیجه دوقطبی‌های پیوندی جداگانه و زوج الکترون‌های ناپیوندی مولکول است. در هر یک از مولکول‌های مورد بحث، اتم مرکزی الکترونگاتیوتر از اتم‌های H متصل به آن است. در نتیجه سر منفی دو قطبی هر پیوند به سوی اتم مرکزی قرار دارد. در CH_4 ، آرایش چهار وجهی پیوند قطبی C-H، مولکولی غیرقطبی پدید آورده است، CH_4 گشتاور دوقطبی ندارد. مرکز بار مثبت مولکول (با توجه به هر چهار پیوند)، در مرکز اتم C قرار دارد و بر مرکز بار منفی مولکول منطبق است.

از سوی دیگر، مولکول هرمی مثلث القاعده NH_3 قطبی است (گشتاور دوقطبی آن 1.91 D است). سه پیوند قطبی و زوج الکترون ناپیوندی چنان آرایش پیدا کرده‌اند که مولکول دارای گشتاوری دوقطبی است که سر منفی آن به سوی رأس هرم مثلث القاعده و سر مثبت آن به سوی قاعده هرم باشد. همین‌طور مولکول زاویه‌دار H_2O نیز قطبی است (گشتاور دوقطبی آن 1.85 D است). پیوندهای قطبی و زوج الکترون‌های ناپیوندی، گشتاوری به وجود آورده‌اند که سر منفی آن به سوی اتم اکسیژن و سر مثبت آن بر روی محور نیمساز دو اتم هیدروژن قرار دارد. اثر زوج الکترون ناپیوندی بر گشتاور دوقطبی یک مولکول را در

NF_3 می‌توان دید. ساختار مولکول NF_3 به ساختار آمونیاک (شکل ۱۱-۳) شباهت دارد، اما جهت قطبیت پیوندها عکس جهت قطبیت پیوندها در NH_3 است، زیرا F الکترونگاتیوتر از N می‌باشد. گشتاور دوقطبی نیتروژن نری فلوراید، 0.24 D است که با توجه به قطبیت بالای پیوندهای N-F، کوچک به نظر می‌رسد. نتیجه گشتاور پیوندهای N-F، گشتاوری به مولکول می‌بخشد که سر منفی آن در جهت قاعده هرم قرار دارد، اما گشتاور مربوط به الکترون‌های ناپیوندی



شکل ۱۱ - ۴ دوقطبی‌های لحظه‌ای



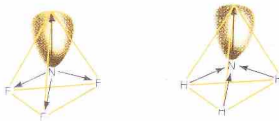
نیروها، از حرکت الکترون‌ها سرچشمه می‌گیرند. در یک لحظه، ابر الکترونی مولکول ممکن است چنان واپس‌جیده شود که دو قطبی به‌وجود آید، یعنی بخشی از مولکول اندکی منفی‌تر از بقیه مولکول شود. در لحظه بعد موقعیت قطب‌های منفی و مثبت دو قطبی، به علت حرکت الکترون‌ها، متفاوت خواهد بود. در یک فاصله زمانی (فاصله زمانی بسیار کوتاه، زیرا الکترون‌ها به تنهایی در حرکت‌اند)، اثر این دوقطبی‌های لحظه‌ای^۳ چنان حذف می‌شود که مولکول غیرقطبی فاقد گشتاور دو قطبی و اتمی می‌گردد.

اما دو قطبی لحظه‌ای و در حال تغییر یک مولکول، دو قطبی‌هایی در مولکول‌های پیرامون به‌وجود می‌آورد (یعنی دو قطبی‌هایی که مانند دو قطبی‌های دائمی جهت‌گیری کرده‌اند). حرکت الکترون‌ها در مولکول‌های همسایه، همزمان شده است (شکل ۱۱ - ۴ را ببینید). نیروی لندن شامل نیروی جاذبه بین این دو قطبی‌های لحظه‌ای است. قوی‌ترین نیروهای لندن در بین مولکول‌های بزرگ و پیچیده‌ای وجود دارد که دارای ابرهای الکترونی بزرگی هستند که به آسانی واپس‌جیده، یا قطبیده می‌شوند.

چون تمام مولکول‌ها الکترون دارند، در بین مولکول‌های قطبی نیز نیروهای لندن وجود دارند. در مورد مولکول‌های مواد غیرقطبی، نیروهای لندن تنها نیروهای بین مولکولی موجود هستند. مقادیری که در جدول ۱۱ - ۱ می‌بینید بیانگر این واقعیت است که نیروهای لندن عمده‌ترین نیروهای بین مولکولی برای اغلب مواد مولکولی‌اند. پیوند هیدروژنی، نوع ویژه‌ای از هم‌کنش دو قطبی - دوقطبی که در بخش بعدی به سراغ آن می‌رویم، سبب بزرگی انرژی دوقطبی - دوقطبی که برای H_2O و NH_3 ، و (تا اندازه‌ای) HCl آورده‌ایم است.

گشتاور دو قطبی مولکول‌هایی که در جدول ۱۱ - ۱ آمده است به ترتیب افزایش پیدا کرده است و انرژی دوقطبی - دوقطبی نیز به همان ترتیب افزایش یافته است. اما انرژی‌های لندن به اندازه‌ای مولکول‌ها

شکل ۱۱ - ۲ تحلیل قطبیت مولکول‌های متان (CH_4)، آمونیاک (NH_3)، و آب (H_2O). (پیکان‌ها به‌سوی سمتی هر یک از دو قطبی‌های پدیدآورنده گشتاور دوقطبی مولکول جهت‌گیری کرده‌اند.)



شکل ۱۱ - ۳ مقایسه قطبیت آمونیاک (NH_3) با تری‌نوتری فلورید (NF_3). (پیکان‌ها به‌سوی سمتی هر یک از دو قطبی‌های تشکیل دهنده گشتاور دوقطبی مولکول، جهت‌گیری کرده‌اند.)

در جهت عکس عمل می‌کند و قطبیت کل مولکول را کاهش می‌دهد. راستی، کدام نیروهای بین مولکولی سبب جذب مولکول‌های غیرقطبی در حالت مایع یا جامد می‌شوند؟ چنین مولکول‌هایی فاقد دو قطبی‌های دائمی‌اند؛ اما به‌هرحال می‌توان آنها را به صورت مایع در آورد. در نتیجه علاوه بر نیروی دو قطبی - دو قطبی، نوع دیگری از نیروی بین مولکولی باید وجود داشته باشد.

وجود نیروهای لندن (نیروهای پراکنندگی)^۱، پیشنهاد می‌شود. این

1. London forces (dispersion forces)

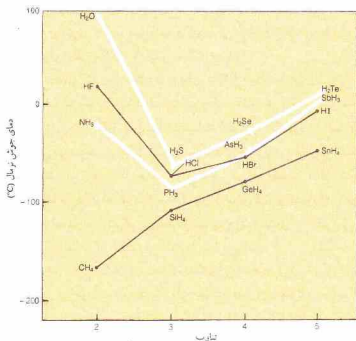
۲. یوهانس وان در والس وجود نیروهای جاذبه بین مولکولی بین مولکول‌های گاز را در ۱۸۷۳ پیشنهاد کرد (بخش ۱۰ - ۱۳). تعیین خاستگاه و نوع نیروهای بین مولکولی مورد بحث ما در ۱۹۳۰ توسط فریتس لندن (Fritz London) انجام شد. گرچه در کاربرد عبارات‌ها، یکنواختی وجود ندارد ولی در روزگار ما این نیروهای مشخص را نیروهای لندن و نیروهای بین مولکولی را به‌طور کلی، نیروهای وان در والس می‌نامند.

3. Instantaneous dipoles

جدول ۱۱ - انرژی جاذبه بین مولکولی در برخی بلورهای مولکولی ساده

مولکول	انرژی جاذبه (kJ/mol)		
	گشادار دوقطبی (D)	لندن	دوقطبی-دوقطبی (K)
CO	۰٫۱۲	۸٫۷۴	۰٫۰۰۰۴
HI	۰٫۳۸	۲۷٫۹	۰٫۰۲۵
HBr	۰٫۷۸	۲۱٫۹	۰٫۰۹
HCl	۱٫۰۳	۱۶٫۸	۰٫۳۱*
NH _۳	۱٫۴۹	۱۴٫۷	۱۳٫۳*
H _۲ O	۱٫۸۴	۹٫۰	۳۶٫۴*

* ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی (بخش ۱۱ - ۲ تا ببینید).



شکل ۱۱ - ۵ دمای جوش نرمال ترکیبات هیدروژن دار عناصر گروه های IV A، VII A، و VI A

پیش‌بینی شده دمای جوش برای ترکیباتی است که نیروهای لندن تنها نیروهای بین مولکولی آنها هستند؛ دمای جوش با افزایش اندازه مولکولی، بالا می‌رود. ترکیبات هیدروژن‌دار عناصر IV A، مولکول‌هایی غیرقطبی‌اند؛ اتم مرکزی این مولکول‌ها فاقد زوج الکترون ناپیوندی است.

اما در ترکیبات متعلق به سایر سری‌های شکل ۱۱ - ۵، نیروهای لندن، همراه با نیروهای دوقطبی - دوقطبی در نگهداری مولکول‌ها در کنار یکدیگر سهیم‌اند. دمای جوش نخستین عضو هر سری (HF، H_۲O، و NH_۳) به صورتی غیرعادی، بالاتر از سایر اعضای همان سری است. در این سه ترکیب، پیوند هیدروژنی سبب دشوارتر شدن مولکول‌ها از یکدیگر است. در سایر ترکیباتی که دمای جوش آنها در شکل ۱۱ - ۵ ترسیم شده است، پیوند هیدروژنی گسترده‌ای وجود ندارد. ترکیباتی که مولکول‌های آنها به وسیله پیوندهای هیدروژنی تجمع پیدا کرده‌اند، علاوه بر دارا بودن دمای جوش بالا، دارای دمای ذوب، انتالپی تبخیر، انتالپی گداز، و گرانیوری (ویسکوزیته) به بالا نیز هستند. این خواص را در بخش‌های بعدی همین مطالعه می‌کنیم.

پیوند هیدروژن نه فقط بین مولکول‌های یکسان در برخی از ترکیبات خالص رخ می‌دهد، بلکه بین مولکول‌های متفاوت تشکیل دهنده محلول‌های میثنی نیز مشاهده می‌شوند. برای تشکیل پیوند هیدروژنی قوی، دو چیز لازم است.

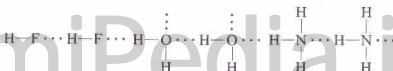
۱ - قطبیت مولکول دهنده: پیوتون برای تشکیل پیوند هیدروژنی (دهنده پیوتون) باید چنان باشد که اتم هیدروژن دارای بار مثبت نسبتاً بالایی باشد. افزایش قدرت پیوندهای هیدروژنی N—H ... N کوچک‌تر از O—H ... O کوچک‌تر از F—H ... F به موازات افزایش الکترونگاتیوی اتم متصل به هیدروژن، O < F < N است، بالا بودن بار

بستگی دارند. بزرگ‌ترین مولکول مذکور، HI است، و قوی‌ترین نیروهای لندن را نیز دارد. HCl در مقایسه با HI، قطبی‌تر است؛ الکترونگاتیوی Cl و I، به ترتیب، ۳٫۲ و ۲٫۷ است. انرژی دوقطبی - دوقطبی HCl بیشتر از HI است. ولی انرژی لندن HI، بسیار بزرگ‌تر از انرژی لندن HCl بوده و اثر کلی چنان است که مولکول‌های HI شدیدتر از مولکول‌های HCl همدیگر را جذب کرده‌اند. دمای جوش HI (۲۳۸K) بالاتر از دمای جوش HCl (۱۸۸ K) است.

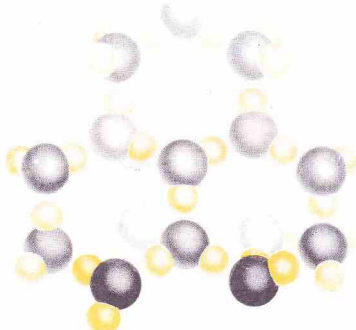
۱۱ - ۲ پیوند هیدروژنی

جاذبه‌های بین مولکولی برخی از ترکیبات هیدروژن‌دار، معمولاً قوی است. این جاذبه‌ها در ترکیباتی رخ می‌دهند که در آنها، هیدروژن به صورت کووالانسی به عنصری الکترونگاتیو تر و با اندازه اتمی کوچک متصل شده باشد. در این ترکیبات، اتم عنصر الکترونگاتیو چنان جاذبه نیرومندی برای الکترون‌های پیوندی دارد که اتم هیدروژن بار مثبت قابل‌ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. در واقع اتم هیدروژن به صورت یک پروتون بدون پوشش الکترونی در می‌آید.

اتم هیدروژن یکی از مولکول‌ها و زوج الکترون‌های ناپیوندی اتم الکترونگاتیو مولکول دیگر، متقابلاً همدیگر را جذب می‌کنند و چیزی به نام پیوند هیدروژنی به وجود می‌آورند. هر اتم هیدروژن به علت کوچک‌بودن، فقط قادر به تشکیل یک پیوند هیدروژنی است. تجمع مولکول‌های HF، H_۲O، و NH_۳ به وسیله پیوندهای هیدروژنی (با نقطه چین نمایش داده شده‌اند) را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:



دارا بودن خواص غیرعادی، از ویژگی‌های ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی است. در شکل ۱۱ - ۵ دمای جوش نرمال ترکیبات هیدروژن‌دار عناصر گروه‌های IV A، V A، VI A، و VII A رسم شده است. سری CH_۴، SiH_۴، GeH_۴، و SnH_۴، نمایشگر روند



شکل ۱۱ - ۶ آرایش مولکولهای H_2O در یخ. در ساختار باز توجه کنید که به وسیله پیوندهای هیدروژنی نگهداشته شده است.

(شکل ۲۹ - ۳ فصل ۲۹ را ببینید) و مارپیچ مضاعف DNA (شکل ۲۹ - ۶ در فصل ۲۹ را ببینید)، هر دو به وسیله پیوندهای هیدروژنی شکل گرفته‌اند. تشکیل و شکستن پیوندهای هیدروژنی در تقسیم سلولی و در سنتز پروتئین‌ها به وسیله سلول، اهمیت فراوانی دارد (بخش ۲۹ - ۴ را ببینید).

۱۱-۳ حالت مایع

مولکول‌های گازها به سرعت و به‌صورت کاملاً بی‌نظم در حرکت‌اند. در اغلب جامدات، مولکول‌ها به‌صورت منظمی که ویژه بلورهاست، آرایش پیدا کرده‌اند. حالت مایع، حد واسط بین حالت گازی و حالت جامد است.

در مایعات مولکول‌ها چنان آهسته حرکت می‌کنند که نیروهای جاذبه بین مولکولی قادر به نگهداشتن مولکول‌ها در یک حجم مشخص است. اما، حرکت مولکولی سریع‌تر از آن است که نیروهای جاذبه بتوانند مولکول‌ها را در مکان‌های مشخص در یک ساختار بلوری به‌طور ثابت نگه‌دارند. به این ترتیب یک مایع می‌تواند حجم خود را حفظ کند ولی نه شکل خود را. مایعات جاری می‌شوند و شکل ظرف را به خود می‌گیرند.

تغییر فشار تقریباً بر حجم یک مایع اثر ندارد، زیرا فضای آزاد ناچیزی بین مولکول‌ها وجود دارد. اما افزایش دما سبب افزایش اندکی در حجم اغلب مایعات و در نتیجه کاهش چگالی آنها می‌شود. وقتی دمای یک مایع افزایش می‌یابد، انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها نیز افزایش می‌یابد و این افزایش حرکت مولکولی بر علیه نیروهای جاذبه عمل خواهد کرد. اما انبساط بسیار کمتر از مقدار مشاهده شده برای گازهاست، زیرا اثر نیروهای جاذبه در آنها قابل ملاحظه نیست.

دو مایع انحلال‌ناپذیر در یکدیگر، پس از مخلوط شدن، در همدیگر نفوذ می‌کنند. اگر مایعی را با دقت تمام بر روی مایع چگال‌تری بریزیم،

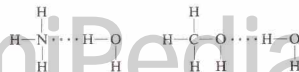
مثبت بر روی اتم هیدروژن، زوج الکترون‌های مولکولی‌های دیگر را با قدرت بیشتری جذب می‌کند، و کوچکی اندازه اتم هیدروژن، به مولکول دیگر امکان نزدیک‌تر شدن را می‌دهد.

۲ - اتمی که زوج الکترون را برای تشکیل پیوند هیدروژنی می‌دهد (پذیرنده پروتون)، باید نسبتاً کوچک باشد. در واقع، پیوندهای هیدروژنی مؤثر فقط به وسیله ترکیبات فلورور، اکسیژن، و نیتروژن تشکیل می‌شوند. ترکیبات کلردار، پیوندهای هیدروژنی ضعیفی تشکیل می‌دهند. این نکته را از جا به جایی ناچیز دمای جوش HCl (شکل ۱۱ - ۵) می‌توان استنباط کرد. الکترونگاتیوی کلر و نیتروژن تقریباً یکسان است. اما، اتم کلر بزرگ‌تر از اتم نیتروژن است و ابر الکترونی اتم کلر پراکنده‌تر از ابر الکترونی اتم نیتروژن می‌باشد.

شکل ۱۱ - ۵ نشان می‌دهد که تشکیل پیوند هیدروژنی اثر بزرگ‌تری بر دمای جوش آب دارد تا بر دمای جوش هیدروژن فلئورید. این اثر، علی‌رغم این واقعیت که قدرت پیوند $H \cdots O = H$ فقط یک سوم قدرت $F \cdots H = F$ است، مشاهده می‌شود. به‌طور میانگین، عده پیوندهای هیدروژنی به‌ازای هر مولکول H_2O دو برابر تعداد پیوندهای هیدروژنی به‌ازای هر مولکول HF است. اتم اکسیژن هر مولکول آب، دارای دو اتم هیدروژن و دو زوج الکترون ناپیوندی است. اتم فلئور در مولکول هیدروژن فلئورید، دارای سه زوج الکترون آماده برای پیوند با اتم‌های هیدروژن، اما فقط یک اتم هیدروژن برای تشکیل پیوند هیدروژنی آماده است.

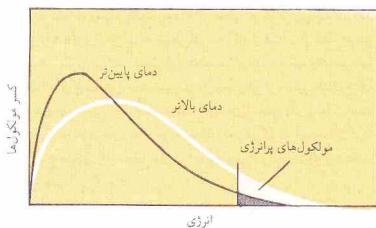
سایر خواص آب نیز تاحدی غیرعادی، تحت تأثیر پیوند هیدروژنی است. آرایش چهار وجهی اتم‌های هیدروژن و زوج الکترون‌های ناپیوندی اکسیژن در آب سبب می‌شوند تا پیوندهای هیدروژنی بلور یخ نیز به همین روال به‌وجود آیند و ساختاری باز به بلورهای یخ ببخشند (شکل ۱۱ - ۶ را ببینید). به این ترتیب یخ چگالی نسبتاً پایینی دارد. در دمای انجماد آب، مولکول‌ها در یکدیگر نزدیک‌ترند، در نتیجه چگالی آن بالاتر از یخ است - چنین وضعیتی، غیرعادی است. باید یادآوری کرد که مولکول‌های H_2O به وسیله پیوندهای هیدروژنی درحالت مایع به یکدیگر متصل شده‌اند، اما نه به میزان، و نه به استحکام پیوندهای هیدروژنی موجود در یخ.

پیوند هیدروژنی، انحلال‌پذیری بالای برخی ترکیبات اکسیژندار، نیتروژندار، و فلئوردار در حلال‌های هیدروژندار معین، مانند آب، را نیز توضیح می‌دهد. آمونیاک (NH_3) و متانول (CH_3OH) با تشکیل پیوندهای هیدروژنی در آب حل می‌شوند:



علاوه بر این، آنیون‌های اکسیژندار معینی (مثلاً، یون سولفات، SO_4^{2-}) با تشکیل پیوندهای هیدروژنی در آب حل می‌شوند.

پیوند هیدروژنی نقش مهمی در تعیین ساختار و خواص مولکول‌های موجودات زنده ایفا می‌کند. مارپیچ آلفای پروتئین‌ها



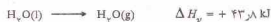
شکل ۱۱-۸ توزیع انرژی جنبشی در میان مولکول‌های یک مایع

پیرامون جذب می‌شود. اما مولکول‌های واقع در سطح یک مایع فقط به‌سوی داخل مایع جذب می‌شوند (شکل ۱۱-۷). در نتیجه مولکول‌های سطحی به‌سوی داخل کشیده می‌شوند و مساحت سطح مایع به حداقل میل می‌کند. این رفتار بیانگر شکل‌گیری قطره‌های مایع است. کشش سطحی معیاری از این نیروی کشش است که از درون بر سطح مایع وارد می‌شود، نیرویی که باید بر آن غلبه شود تا مساحت سطح مایع گسترش یابد. کشش سطحی یک مایع با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند، زیرا افزایش حرکت مولکولی سبب کاهش اثر نیروهای جاذبه بین مولکولی می‌شود.

۱۱-۴ تبخیر

انرژی جنبشی مولکول‌های یک مایع از توزیع ماکسول - بولتزمن پیروی می‌کنند که نظیر توزیع انرژی جنبشی بین مولکول‌های یک‌گاز است (شکل ۱۱-۸). انرژی جنبشی هر یک از مولکول‌های مایع در اثر برخورد مولکول‌ها با یکدیگر به‌طور مستمر تغییر می‌کند. اما در هر لحظه برخی از مولکول‌های مجموعه مورد نظر دارای انرژی‌های نسبتاً بالا و برخی دارای انرژی‌های نسبتاً پایین هستند. مولکول‌هایی که انرژی جنبشی کافی برای غلبه بر نیروهای جاذبه مولکول‌های پیرامون داشته باشند، در صورتی که نزدیک به سطح بوده و درجهت صحیح حرکت کنند، می‌توانند از فاز مایع گریخته و به فاز بخار وارد شوند. این مولکول‌ها، ضمن فرار، بخشی از انرژی خود را صرف خنثی کردن نیروهای جاذبه می‌کنند.

به مرور زمان، فرار عده‌ای از مولکول‌های پر انرژی از فاز مایع، سبب کاهش انرژی جنبشی متوسط مولکول‌های درحال حرکت در مایع شده، و به همان نسبت دمای آن کاهش می‌یابد. وقتی که مایعات از یک ظرف سرباز تبخیر شوند، گرما از محیط پیرامون به درون مایع منتقل می‌شود تا دمای مایع ثابت بماند و تبخیر ادامه یابد. به این ترتیب ذخیره مولکول‌های پر انرژی تأمین می‌شود و فرایند تا تبخیر تمام مایع ادامه می‌یابد. مقدار کل گرمای لازم برای تبخیر یک مول از مایع در دمای مشخص را آنتالپی تبخیر مولی آن مایع نامند. مثلاً در 25°C ،



کوه‌خیز در خلیج گلایلیر، آلاسکا. یخ شناور می‌ماند، زیرا سبک‌تر از آب مایع است.

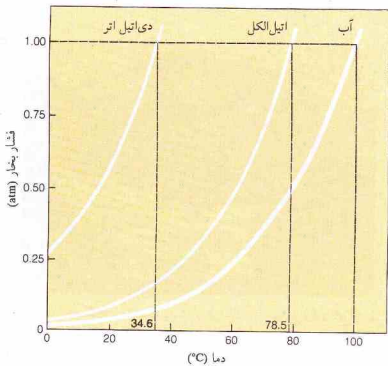
مرز بین دو مایع به خوبی قابل مشاهده است. این مرز به تدریج به هم می‌ریزد و پس از مدتی در اثر نفوذ دو مایع در یکدیگر ناپدید می‌شود. نفوذ مایعات فرایند بسیار آهسته‌تری نسبت به نفوذ گازهاست، زیرا مولکول‌های مایع نسبتاً به یکدیگر نزدیک‌ترند، یک مولکول طی مدت کوتاهی دچار برخوردهای بسیار زیادی می‌شود. فاصله متوسط طی شده بین دو برخورد و پویش آزاد متوسط برای مولکول‌های مایع بسیار کوتاه‌تر از مولکول‌های گاز است. در نتیجه گازها بسیار سریع‌تر از مایعات نفوذ می‌کنند.

تمام مایعات در مقابل جاری شدن از خود مقاومت نشان می‌دهند، این خاصیت گرانروی (ویسکوزیته) نام دارد. یکی از راه‌های تعیین گرانروی یک مایع، اندازه‌گیری زمان لازم برای عبور مقدار معینی از مایع از لوله باریکی در فشار مشخص است. مقاومت در مقابل جاری شدن عمدتاً مربوط به جاذبه‌های بین مولکول‌هاست و اندازه‌گیری گرانروی یک مایع، تخمین ساده‌ای از قدرت این جاذبه‌ها را به‌دست می‌دهد. به‌طور کلی با افزایش دمای یک مایع، نیروهای پیوستگی توانایی کم‌تری برای مقابله با حرکت فرایند مولکولی دارند، و گرانروی کاهش خواهد یافت. از سوی دیگر افزایش فشار معمولاً باعث افزایش گرانروی یک مایع می‌شود.

یکی دیگر از خواص مایعات که از نیروهای جاذبه بین مولکولی سرچشمه می‌گیرد، کشش سطحی است. مولکولی که در مرکز یک مایع قرار دارد، در تمام جهات و به‌طور یکنواخت به‌وسیله مولکول‌های



شکل ۱۱-۷ نموداری از نمایش نیروهای بین مولکولی نامتعادلی در مولکول‌های سطحی یک مایع در مقایسه با نیروهای بین مولکولی متعادل در مولکول‌های درونی



شکل ۱۱ - ۹. منحنی‌های فشار بخار برای دی اتیل اتر، اتیل الکل و آب

فشار بحرانی برای آب است و منحنی‌ها به این نقطه ختم می‌شوند. بالاتر از دمای بحرانی، فقط یک فاز می‌تواند وجود داشته باشد - فازهای گاز و مایع از یکدیگر قابل تشخیص نیستند.

بزرگی فشار بخار یک مایع نشانه قدرت نیروهای جاذبه بین مولکولی آن مایع است. مایعاتی که نیروهای جاذبه قوی داشته باشند، فشار بخارشان پایین خواهد بود. در 25°C ، فشار بخار آب 23 atm ، 34 atm ، 58 atm ، و دی اتیل اتر 582 atm است. نیروهای جاذبه در آب قوی‌ترین و در دی اتیل اتر ضعیف‌ترین هستند. فهرستی از فشار بخار آب در دماهای مختلف در جدول ۳-۱ آمده است.

۱۱-۶- دمای جوش

دمایی که در آن فشار بخار یک مایع با فشار جو برابر شده باشد، دمای جوش آن مایع نامیده می‌شود. در این دما بخار تولید شده در داخل مایع سبب تشکیل حباب و غلیان خاص جوشش می‌شود. تشکیل حباب در دمای پایین‌تر از دمای جوش غیرممکن است، زیرا فشار جو بر سطح مایع که بیشتر از فشار دورنی آن است، مانع از تشکیل حباب می‌شود. دمای مایع درحال جوش تا زمانی که تمام مایع بخار نشده، ثابت می‌ماند. در یک ظرف سر باز، فشار بخار بیشینه‌ای که هر مایع می‌تواند داشته باشد، فشار جو است. این فشار بخار در دمای جوش به دست می‌آید. برای ثابت نگهداشتن دمای یک مایع درحال جوش باید به آن گرما داده شود، زیرا در فرایند جوشش مولکول‌های پراتوزی مایع با ترک می‌کنند. هرچه سرعت افزایش دما به مایع درحال جوشش بیشتر باشد مایع سریع‌تر می‌جوشد. اما دمای مایع ثابت خواهد ماند.

دمای جوش یک مایع با تغییر فشار جو تغییر می‌کند. برای مثال، آب در فشار 950 atm ، در 98.96°C می‌جوشد و در فشار 5 atm ، 101

جذب گرما به وسیله یک مایع درحال تبخیر، به خوبی توضیح می‌دهد که چرا شناگری که از آب خارج می‌شود، هنگام تبخیر آب از سطح بدنش احساس سرما می‌کند. همین‌طور تنظیم دمای بدن تا حدودی بر اثر تبخیر عرق از سطح پوست صورت می‌گیرد. یکی از وسایل خنک‌کننده که با توجه به این اصل ساخته شده کوزه‌های سفالی بدون لعاب است که در کشورهای خاورمیانه مورد استفاده قرار می‌گیرند. آب، سفال کوزه را اشباع می‌کند و از سطح خارجی آن بخار می‌شود، در نتیجه آب داخل کوزه خنک می‌گردد.

با افزایش دمای مایع سرعت تبخیر افزایش می‌یابد. وقتی که دما افزایش یافت، انرژی جنبشی میانگین مولکول‌ها زیاد می‌شود و عدهٔ مولکول‌هایی که انرژی کافی برای فرار به فاز گازی را دارند، جزء بیشتری از کل مولکول‌ها را تشکیل می‌دهند (شکل ۱۱ - ۸).

۱۱-۵- فشار بخار

اگر مایع درحال تبخیر در ظرف سر بسته‌ای محبوس باشد، مولکول‌های بخار نمی‌توانند از نزدیکی سطح مایع دور شوند. برخی از مولکول‌های بخار، طی حرکت‌های نامنظم‌شان به فاز مایع باز می‌گردند. این فرایند را برای آب می‌توانیم با پیکان‌های دو تایی نمایش دهیم:



سرعت بازگشت مولکول‌ها از فاز بخار به فاز مایع زیاد نیست، زیرا تعداد مولکول‌ها در فاز بخار کم است. اما تبخیر مداوم سبب افزایش غلظت مولکول‌ها در فاز بخار خواهد شد. به این ترتیب سرعت تراکم نیز افزایش می‌یابد. در نهایت سیستم به وضعیتی می‌رسد که در آن سرعت تراکم و تبخیر برابر می‌شود.

این حالت که در آن سرعت دو تمایل مخالف با هم برابر است، حالت تعادل نام دارد. در حالت تعادل، غلظت مولکول‌ها در حالت بخار ثابت می‌ماند، زیرا دو تغییر سرعتی که همان سرعتی که ترک کرده و متراکم می‌شوند، از حالت مایع گریخته و به صورت تراکم در می‌آیند. همین‌طور مقدار مایع ثابت می‌ماند، زیرا مولکول‌ها با همان سرعتی که از آن می‌گریزند، به آن باز می‌گردند.

یادآوری این نکته ضروری است که حالت تعادل دال بر یک وضعیت ایستا نیست. در هر سیستم عدهٔ مولکول‌های موجود در مایع و در بخار ثابت است، زیرا دو تغییر مخالف با سرعت یکسان در جریانند، نه به این دلیل که تراکم و تبخیر متوقف شده است.

چون تراکم مولکول‌های بخار در حالت تعادل ثابت است، فشار اعمال‌شده به وسیلهٔ بخار نیز ثابت می‌باشد. فشار بخار درحال تعادل یا یک مایع در دمای مشخص از فشار بخار تعادلی آن مایع نامند. فشار بخار یک مایع با دما تعیین می‌شود و با افزایش دما افزایش می‌یابد.

منحنی‌های فشار بخار برحسب دما برای دی اتیل اتر، اتیل الکل، و آب در شکل ۱۱ - ۹ نمایش داده شده است. این منحنی‌ها نشان‌دهندهٔ افزایش فشار بخار در اثر افزایش دما هستند. منحنی هو ماده را می‌توان به دمای بحرانی آن ماده مربوط ساخت. در دمای بحرانی فشار بخار با

جدول ۱۱ - ۲. آنتالپی تبخیر مایعات در دمای جوش نرمال آنها

ΔH_v	t_b	فرمول	مایع
آنتالپی تبخیر (kJ/mol)	دمای جوش نرمال (°C)		
۴۰۰۷	۱۰۰	H ₂ O	آب
۳۰۰۸	۸۰٫۱	C ₂ H ₆	بنزن
۳۸٫۶	۷۸٫۵	C ₂ H ₅ OH	اتیل الکل
۳۰٫۰	۷۶٫۷	CCl ₄	کربن تتراکلرید
۲۹٫۴	۶۱٫۳	CHCl ₃	کلروفرم
۲۶٫۰	۳۴٫۶	(C ₂ H ₅) ₂ O	دی‌اتیل اتر

معادله کلایزیوس - کلایرون

در یک فاصله‌دهی نسبتاً کوچک، آنتالپی تبخیر را می‌توان ثابت فرض کرد. در چنین شرایطی، بین فشار بخار یک مایع، p (برحسب atm) و دمای که در آن اندازه‌گیری شده است، T (برحسب K)، رابطه زیر برقرار است:

$$\log p = -\frac{\Delta H_v}{2.303RT} + C \quad (۱-۱۱)$$

که در آن، ΔH_v آنتالپی تبخیر مولی (برحسب J/mol)، R ثابت گاز ایده‌آل $[8.3143 \text{ J/(K.mol)}]$ و C ثابت و ویژه مایع مورد مطالعه است. نقاط مربوط به منحنی فشار بخار نشان داده شده در شکل ۱۱ - ۹ را می‌توان با قراردادن مقادیر مناسب در معادله ۱۱ - ۱ به دست آورد.

اگر بخواهیم فشار بخار یک مایع، p_1 ، را در یک دما، T_1 ، با فشار بخار همان مایع، p_2 ، در دمای دیگری، T_2 ، مقایسه کنیم می‌توانیم معادله بسیار مفیدی را به صورت زیر به دست آوریم:

$$T_2 \text{ در } \log p_2 = -\frac{\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2}\right) + C \quad (۲-۱۱)$$

$$T_1 \text{ در } \log p_1 = -\frac{\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1}\right) + C \quad (۳-۱۱)$$

با کم کردن معادله ۱۱ - ۳ از ۱۱ - ۲، داریم:

$$\log p_2 - \log p_1 = -\frac{\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (۴-۱۱)$$

که قابل بازنویسی به صورت زیر است:

$$\log \left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R}\right) \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \quad (۵-۱۱)$$

این معادله که به معادله کلایزیوس کلایرون^۱ مشهور است در ۱۸۳۴ توسط بنوا کلایرون^۲ پیشنهاد شد و بعداً با استفاده از نظریه ترمودینامیک، توسط رودولف کلایزیوس^۳ به دست آمد.

در $۱۰۱٫۴^\circ\text{C}$ فقط در فشار ۱ atm، دمای جوش آب ۱۰۰°C است. دمای جوش نرمال یک مایع دمایی است که در آن فشار بخار مایع برابر ۱ atm می‌شود. دماهای جوش که در کتابهای مرجع آمده است، دمای جوش نرمال هستند و به کاربرد عبارت دمای جوش به معنای دمای جوش نرمال است.

دمای جوش نرمال دی‌اتیل اتر ($۳۴٫۶^\circ\text{C}$)، اتیل الکل ($۷۸٫۵^\circ\text{C}$)، و آب بر روی منحنی فشار بخار در شکل ۱۱ - ۹ مشخص شده است. دمای جوش نرمال یک مایع را می‌توان از منحنی فشار بخار آن بپایند کرد - دمای که در آن فشار بخار مایع با فشار وارد بر سطح آن برابری می‌کند.

نوسان‌های فشار جو در یک موقعیت جغرافیایی، دمای جوش آب را حداکثر 2°C تغییر می‌دهد. اما تغییر محل ممکن است تغییرهای بیشتری را سبب شود. متوسط فشاری که هواسنج در سطح دریا نشان می‌دهد تقریباً ۱ atm است ولی در ارتفاعات بالاتر کمتر از این مقدار است. مثلاً در ارتفاع ۱۵۲۴ m (برابر با ۵۰۰۰ پا) بالاتر از سطح دریا، میانگین فشاری که هواسنج نشان می‌دهد $۰٫۳۳۶ \text{ atm}$ است؛ در این فشار، آب در $۹۵٫۱^\circ\text{C}$ می‌جوشد. در فشار $۰٫۶۹۵ \text{ atm}$ که میانگین فشار جو در ارتفاع ۳۰۴۸ m (برابر با ۱۰٫۰۰۰ پا) بالاتر از سطح دریاست، آب در $۹۰٫۱^\circ\text{C}$ می‌جوشد.

اگر دمای جوش نرمال مایعی بالا باشد و یا اثر گرما تجزیه شود، می‌توان با کاهش فشار آن را در دماهای پایین‌تری به جوش آورد. با تنظیم فشار در $۰٫۰۰۰۱۲۱ \text{ atm}$ می‌توان آب را در دمای ۱۰°C که پایین‌تر از دمای معمولی است، به جوش آورد (جدول ۱۰ - ۳ را ببینید). با کاهش فشار می‌توان مقدار آب ناخواسته بسیاری از فرآورده‌های غذایی را خارج کرد. در این روش دمای فرآورده مورد نظر به دمایی که سبب تجزیه یا تغییر رنگ آن شود، نمی‌رسد.

۱۱ - ۷. آنتالپی تبخیر

مقدار گرمای لازم برای تبخیر یک مول از مایع در دمای معین را آنتالپی تبخیر مولی، ΔH_v ، نامند. آنتالپی تبخیر را معمولاً در دمای جوش نرمال و برحسب کیلوژول بر مول بیان می‌کنند (جدول ۱۱ - ۲ را ببینید). بزرگی مقدار آنتالپی تبخیر مولی نشانه قدرت نیروهای جاذبه بین مولکولی است. آنتالپی تبخیر بالا، نشانه قوی بودن این نیروهاست. ولی آنتالپی تبخیر یک مایع شامل انرژی لازم برای غلبه بر نیروهای جاذبه بین مولکولی و انرژی لازم برای انبساط بخار است. حجم یک گاز بسیار بیشتر از حجم مایعی است که از آن به وجود آمده است. برای مثال از تبخیر ۱ mL آب در ۱۰۰°C حدود ۱۷۰۰ mL بخار تولید می‌شود. برای عقب‌راندن فشار جو و بازکردن جا برای بخار باید انرژی صرف شود. هنگامی که یک مول بخار به صورت مایع متراکم شود، انرژی آزاد می‌شود نه جذب. این تغییر آنتالپی را آنتالپی مولی تراکم نامند که دارای علامت منفی است، اما مقدار عددی آن برابر آنتالپی تبخیر مولی در همان دماست.

آنتالپی تبخیر یک مایع با افزایش دما کاهش می‌یابد، و در دمای بحرانی آن ماده به صفر می‌رسد.

1. Clausius - Clapeyron equation

2. Benoit Clapeyron

3. Rudolf Clausius

و در نتیجه، $\Delta H_v = 4,907 \times 10^4 \text{ J/mol}$ است.

(۵-۱۱)

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

$$\log\left(\frac{1.000 \text{ atm}}{0.695 \text{ atm}}\right) = \left(\frac{4.07 \times 10^4 \text{ J/mol}}{(2.303)[8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}]}\right)\left(\frac{373 \text{ K} - T_2}{(373 \text{ K})T_2}\right)$$

$$0.1580 = 2126\left(\frac{373 \text{ K} - T_2}{(373 \text{ K})T_2}\right)$$

$$1.028T_2 = 373 \text{ K}$$

$$T_2 = 363 \text{ K}$$

دمای جوش آب در فشار ۰٫۹۵ atm برابر با 90°C است. $363 - 273 = 90$

۱۱-۸ - دمای انجماد

هنگامی که یک مایع سرد می‌شود، حرکت مولکول‌های آن آهسته و آهسته‌تر می‌شود. بالاخره به دمایی می‌رسیم که در آن دما، انرژی جنبشی برخی از مولکول‌ها کمتر از جاذبه بین مولکولی شده و نمی‌تواند مانع از استقرار آن در یک ساختار بلوری گردد. به این ترتیب جسم به تدریج متبلور می‌شود. مولکول‌های کم انرژی به تدریج در الگوی بلوری استقرار می‌یابند. به علت جداشدن مولکول‌های کم انرژی از محلول، دمای مولکول‌های باقیمانده در محلول افزایش می‌یابد. برای ثابت نگه داشتن دما باید مقداری از گرمای محلول گرفته شود.

دمای انجماد نرمال یک مایع، دمایی است که در آن، جامد و مایع در فشار ۱ atm در تعادلند. در دمای انجماد دمای سیستم جامد - مایع تا انجماد تمام مایع، ثابت می‌ماند. مقدار گرمایی که برای انجماد یک مول از جسم در دمای انجماد آن باید خارج شود، آنتالپی تبلیور مولی نامیده می‌شود. این کمیت بیانگر تفاوت بین آنتالپی مایع و جامد است.

گاهی مولکول‌های مایع، به هنگام سردشدن حرکت‌های بی‌نظم و خاص حالت مایع را حتی در دماهای پایین‌تر از دمای انجماد از دست نمی‌دهند. چنین مایعاتی را زیر انجماد نامند. در این موارد اگر یک میله همزن را از درون به دیواره ظرف محتوی مایع بکشیم، یا یک دانه کوچک بلور از درون محلول بیندازیم تا تبلور در پیرامون آن صورت گیرد، دمای محلول به دمای انجماد باز می‌گردد و تعادل پایدار مایع - جامد برقرار می‌شود.

فرایند تبلور گرما آزاد می‌کند و دما همواره به دمای انجماد باز گردانده می‌شود تا اینکه تبلور کامل شود.

برخی از مایعات می‌توانند حالت زیر انجماد خود را برای مدت طولانی، یا حتی به‌طور دائم حفظ کنند. هنگام سرد شدن، مولکول‌های این مایعات به جای آنکه شکل منظم هندسی بلوری به‌خود بگیرند، با آرایش نامنظمی که خاص حالت مایع است، منجمد می‌شوند. چنین اجسامی قرم‌های پیچیده مولکولی دارند و به سختی متبلور می‌شوند. این مواد را اغلب جامدات بی‌شکل، مواد شیشه‌مانند یا شیشه‌های نامند.

مثال ۱۱-۱

دمای جوش نرمال کلروفرم، CHCl_3 ، 334 K است. در دمای 328 K ، فشار بخار کلروفرم به 0.824 atm می‌رسد. آنتالپی تبخیر کلروفرم را برای این فاصله دمایی پیدا کنید.

حل

اگر $T_1 = 334 \text{ K}$ ، $p_1 = 1.000 \text{ atm}$ ، $T_2 = 328 \text{ K}$ و $p_2 = 0.824 \text{ atm}$ باشد،

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \quad (5-11)$$

$$\log\left(\frac{1.000 \text{ atm}}{0.824 \text{ atm}}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{(2.303)[8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}]}\right)$$

$$\frac{334 \text{ K} - 328 \text{ K}}{(328 \text{ K})(334 \text{ K})}$$

$$\Delta H_v = 29,390 \text{ J/mol}$$

$$= 29.4 \text{ kJ/mol}$$

مثال ۱۱-۲

فشار بخار کربن دی‌سولفید، CS_2 ، در 301 K ، 0.526 atm است. فشار بخار CS_2 در 273 K چقدر است؟ آنتالپی تبخیر CS_2 در این فاصله دمایی برابر با 27.6 kJ/mol است.

حل

اگر $T_1 = 301 \text{ K}$ ، $p_1 = 0.526 \text{ atm}$ ، $T_2 = 273 \text{ K}$ ، $p_2 = 27.6 \times 10^3 \text{ J/mol}$ باشد، داریم:

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \quad (5-11)$$

$$\log\left(\frac{0.526 \text{ atm}}{p_1}\right) = \left(\frac{2.76 \times 10^4 \text{ J/mol}}{(2.303)[8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}]}\right)$$

$$\left(\frac{301 \text{ K} - 273 \text{ K}}{(273 \text{ K})(301 \text{ K})}\right)$$

$$= 0.491$$

$$\left(\frac{0.526 \text{ atm}}{p_1}\right) = 31.0$$

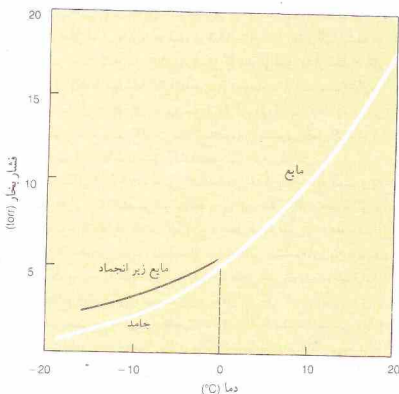
$$p_1 = 0.170 \text{ atm}$$

مثال ۱۱-۳

دمای جوش آب در فشار 0.95 atm چقدر است؟ آنتالپی تبخیر آب را 40.7 kJ/mol می‌گیریم.

حل

در دمای جوش نرمال آب، 373 K ، فشار بخار آب برابر 1.000 atm است. در نتیجه، $T_1 = 373 \text{ K}$ ، $p_1 = 1.000 \text{ atm}$ ، $T_2 = 0.95 \text{ atm}$ ، $p_2 =$



شکل ۱۱ - ۱۰ منحنی‌های فشار بخار آب و یخ در نزدیکی دمای انجماد. (این فشارها، فشار جزئی H_2O در هوا و تحت فشار کل ۱ atm هستند.)

$0.025^\circ C$ است (بخش ۱۱ - ۱۰ و شکل ۱۱ - ۱۱ را ببینید). ولی، در مجاورت هوا و در فشار کل ۱ atm، دمای انجماد آب $0.0001^\circ C$ ، یعنی همان مقدار گزارش شده است. تفاوت دمای انجماد، ناشی از فشار هوای حل شده در آب است (بخش ۱۲ - ۸). نمودار فشار بخار مربوط به شکل ۱۱ - ۱۰، در فشار جزئی H_2O در هوا و تحت فشار کل ۱ atm اشارت دارد. دمای انجماد را اغلب در مجاورت هوا تعیین می‌کنند. به‌رحال تغییر دمای انجماد یک جسم به علت حضور هوا، معمولاً بسیار کوچک است.

۱۱ - ۱۰ نمودارهای فاز

نمودار فاز دما - فشار برای آب به خوبی شرایطی را نشان می‌دهد که در آن شرایط آب می‌تواند به‌صورت جامد، مایع، یا بخار وجود داشته باشد و همچنین نشان‌دهنده شرایطی است که موجب تغییر حالت آب می‌شود. شکل ۱۱ - ۱۱ نمودار طرح‌واره‌ای از سیستم آب را نشان می‌دهد. در این شکل مقیاس‌های واقعی رعایت نشده است و به‌منظور نشان دادن برخی نکته‌های مهم، در نمایش بعضی از ویژگی‌های آن مبالغه شده است. هر ماده‌ای نمودار فاز خاص خود را دارد که از مشاهدات تجربی به‌دست می‌آید.

نمودار شکل ۱۱ - ۱۱ مربوط به یک سیستم یک جزئی است؛ یعنی رفتار آب خالص را در غیاب هر ماده دیگری نشان می‌دهد. فشار کل سیستمی که با این نمودار نشان داده شده است، فقط مربوط به فشار

جدول ۱۱ - ۳ آنتالپی ذوب مولی جامدات در دمای ذوب آنها

جامد	فرمول	دمای ذوب (°C)	ΔH_f (kJ/mol)
آب	H_2O	۰	۶.۰۲
بنزن	C_6H_6	۵.۵	۹.۸۳
اتیل‌الکل	C_2H_5OH	-۱۱۷.۲	۴.۶۰
کربن تتراکلرید	CCl_4	-۲۲.۹	۲.۵۱
گلیسرول	CH_2Cl_2	-۶۳.۵	۹.۲۰
دی‌اتیل اتر	$(C_2H_5)_2O$	-۱۱۶.۳	۷.۲۶

شیشه، قیر، و برخی پلاستیک‌ها، نمونه‌هایی از این اجسام هستند. مواد جامد بی‌شکل، دمای ذوب یا انجماد معینی ندارند بلکه این تغییر حالت‌ها در گستره‌ای از دما صورت می‌گیرد. این اجسام برخلاف جامدات بلوری که در طول سطوح و تحت زوایای معین می‌شکنند، شکنجگی‌های خمیده‌ای مانند سطوح صدف پیدا می‌کنند. وقتی یک جسم بلوری گرم می‌شود، دمایی که در آن تعادل جامد - مایع در فشار ۱ atm برقرار می‌شود به دمای ذوب مشهور است. دمای ذوب یک ماده درست برابر با دمای انجماد آن است. مقدار گرمایی که باید برای ذوب یک مول از ماده در دمای ذوب اضافه شود، آنتالپی ذوب مولی ΔH_m ، نامیده می‌شود و از نظر عددی برابر آنتالپی تبلیور ولی با علامت مخالف است (جدول ۱۱ - ۳).

۱۱ - ۹ فشار بخار یک جامد

مولکول‌های موجود در یک بلور، حول موقعیت خود در ساختار بلور نوسان می‌کنند. توزیع انرژی جنبشی بین این مولکول‌ها مشابه توزیع انرژی جنبشی در مایعات و گازهاست. در داخل بلور انرژی از یک مولکول به مولکول دیگر منتقل می‌شود، بنابراین انرژی هر مولکول ثابت نیست. مولکول‌های پرانرژی موجود در سطح بلور می‌توانند با غلبه بر نیروهای جاذبه بلور، به فاز بخار بگریزند. اگر بلور در ظرف سرریخته‌ای قرار داشته باشد، تعادلی بین جامد و بخار برقرار می‌شود که در آن تعداد مولکول‌هایی که بلور را ترک می‌کنند برابر با تعداد مولکول‌هایی است که به بلور باز می‌گردند. فشار بخار یک ماده جامد در دمای معین، معیاری از عدهٔ مولکول‌های بخار درحال تعادل است.

هر جامدی دارای فشار بخار است، گرچه فشار بخار برخی جامدات بسیار کم می‌باشد. فشار بخار با قدرت نیروهای جاذبه نسبت معکوس دارد. در نتیجه بلورهای یونی، فشار بخار بسیار پایینی دارند.

چون توانایی مولکول‌ها برای غلبه بر نیروهای جاذبه بین مولکولی به انرژی جنبشی آنها بستگی دارد، فشار بخار یک جامد با افزایش دما بالا می‌رود. منحنی رابطهٔ بین دما و فشار بخار یخ در شکل ۱۱ - ۱۰ نمایش داده شده است. این منحنی در دمای ذوب آب یا منحنی فشار بخار آب تلاقی پیدا می‌کند. در دمای انجماد، فشار بخار جامد و مایع برابر است. در غیاب هوا، دمای انجماد نرمال آب (فشار ۱ atm) برابر

است، فقط یک فاز وجود دارد. فاز مشخص شده بر روی نمودار،
 ۲ - بر روی هر یک از خطها، دو فاز وجود دارد؛ این فازها در دو طرف خط مشخص شده‌اند.
 ۳ - در نقطه O، سه فاز وجود دارد؛ فقط یک نقطه با این مشخصات بر روی نمودار وجود دارد - نقطه سه گانه.

شیب منحنی دمای ذوب (یا دمای انجماد)، منحنی BO، بیانگر کاهش دمای ذوب در اثر افزایش فشار است. چنین شیبی فقط در مورد عده کمی از اجسام، مانند کالیم، بیسموت، و آب مشاهده شده است. این شیب نشان‌دهنده وضعیت غیرعادی انبساط جسم در اثر انجماد است. در 0°C ، حجم یک مول آب 18.0 cm^3 و حجم یک مول یخ 19.63 cm^3 است. در نتیجه در اثر انجماد یک مول آب و تبدیل آن به یخ، سیستم منبسط می‌شود. افزایش فشار با این انبساط و همچنین با فرایند انجماد مقابله خواهد کرد. به این ترتیب دمای انجماد آب در اثر افزایش فشار کم می‌شود. در شکل ۱۱ - ۱۱، شیب خط BO به صورت مبالغه‌آمیزی نمایش داده شده است.

تغییرات فاز ناشی از تغییرات دما در فشار ثابت را می‌توان با تفسیر خط افقی رسم شده در فشار مرجع (مانند خط رسم شده در 1 atm در شکل ۱۱ - ۱۱) توضیح داد. نقطه تلاقی این خط با منحنی BO، بیانگر دمای ذوب نرمال (یا دمای انجماد نرمال) است و نقطه تلاقی خط 1 atm در 0°C با منحنی CO نمایش دهنده دمای جوش نرمال می‌باشد. بعد از این نقطه، فقط بخار وجود دارد. تغییرات فاز ناشی از تغییر فشار در دمای ثابت را می‌توان با استفاده از خط عمودی رسم شده در دمای مرجع توضیح داد. مثلاً اگر دمای 25°C در 1 atm ، فشار افزایش یابد (شکل ۱۱ - ۱۱)، نقطه تلاقی خط عمودی با خط AO، فشار مربوط به تغییر بخار به جامد را نشان می‌دهد و نقطه تلاقی خط عمودی با BO نمایشگر فشار مربوط به تغییر جامد به مایع است. بالاتر از این نقطه فقط مایع وجود دارد.

برای موادی که در اثر انجماد منقبض می‌شوند (یعنی فاز جامد چگال‌تر از فاز مایع است)، شیب منحنی دمای انجماد در جهت مخالف خواهد بود، و دمای انجماد با افزایش فشار، بالا خواهد رفت. اغلب اجسام دارای چنین رفتاری هستند. همان‌طور که در نمودار فاز کریبن دی‌اکسید در شکل ۱۱ - ۱۲ مشاهده می‌شود، در اغلب نمودارهای فاز، شیب منحنی دمای انجماد به طرف راست است.

فرایند تبدیل مستقیم جامد به بخار بدون گذشتن از حالت مایع را تصعید نامند؛ این فرایند برگشت ناپذیر است. نمودار فاز کریبن دی‌اکسید، نمونه‌ای از نمودار فاز اجسامی است که در فشار معمولی به جای آنکه ذوب شوند و سپس به جوش آیند، تصعید می‌شوند. نقطه سه گانه سیستم کریبن دی‌اکسید در 56.6°C - در فشار 5.1 atm قرار دارد. کریبن دی‌اکسید مایع، فقط در فشار بالاتر از 5.1 atm وجود دارد. هنگامی که کریبن دی‌اکسید جامد (یخ خشک) در فشار 1 atm گرم شود، در دمای 78.5°C - مستقیماً به بخار تبدیل می‌شود. این رابطه در شکل ۱۱ - ۱۲ نمایش داده شده است. آنتالپی تصعید مولی، گرمای لازم برای تبدیل مستقیم یک مول جامد به گاز است.

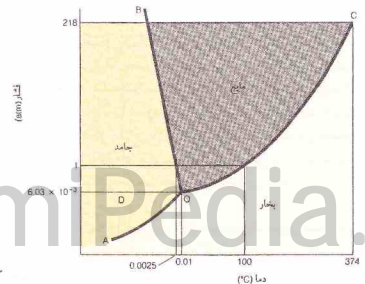
بخار آب است و فشار هیچ گاز دیگری در آن دخالت ندارد. بنابراین منحنی‌های فشار بخار رسم شده در شکل ۱۱ - ۱۰ (اندازگی‌یافته) در هوا، در تحت فشار کل (1 atm)، اندکی با منحنی‌های فشار بخار شکل ۱۱ - ۱۱ (که در آنها فشار کل فقط مربوط به فشار بخار آب است) تفاوت دارند. ساده‌ترین راه برای تقسیم نمودار فاز آب این است که فشار وارده بر سیستم را به صورت مکانیکی، مثلاً به صورت پیستونی تصور کنیم که در یک استوانه بر ماده تشکیل دهنده سیستم وارد می‌شود.

در شکل ۱۱ - ۱۱، منحنی OC، منحنی فشار بخار مایع است و به نقطه بحرانی، C، ختم می‌شود. نقاط روی این خط بیانگر مجموعه‌ای از شرایط دما و فشارند که در آنها مایع و بخار می‌توانند در تعادل باشند. خط OD، منحنی مایع زیر انجماد است، یعنی سیستم‌های بین مایع و بخار که به وسیله نقطه‌های این خط مشخص می‌شوند، ناپایدارند. (اصطلاح ناپایدار برای سیستم‌هایی به کار می‌رود که در پایدارترین حالت ممکن در دمای مشخص شده قرار نداشته باشند.) منحنی AO، منحنی فشار بخار جامد است و بیانگر مجموعه‌ای از نقاط می‌باشد که شرایط دما و فشار را برای تعادل جامد - بخار تعریف می‌کنند. خط BO، منحنی دمای ذوب، نمایشگر شرایط تعادل بین جامد و مایع است.

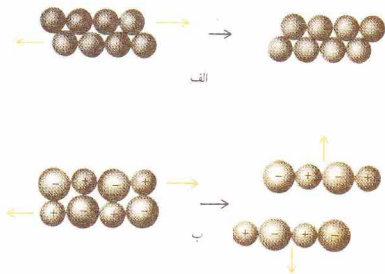
این سه منحنی در نقطه O که به نقطه سه گانه مشهور است، تلاقی می‌یابند. در شرایط مشخص شده به وسیله این نقطه، یعنی 0.01°C و 0.0076 atm (فشار 0.0076 atm یا 0.076 torr)، جامد، مایع، و بخار می‌توانند در حالت تعادل باشند.

فازهایی (جامد، مایع، و بخار) که در تحت مجموعه‌ای از شرایط دما و فشار در تعادل باشند را می‌توان از نمودار فاز به دست آورد. دما و فشار، نقطه‌ای را بر روی نمودار مشخص می‌کنند. فازها را از روی موقعیت این نقطه می‌توان تشخیص داد. محل قرارگرفتن نقطه موردنظر ممکن است در یکی از نواحی زیر باشد:

۱ - در ناحیه‌ای که به صورت جامد، مایع، یا بخار مشخص شده



شکل ۱۱ - ۱۱ نمودار فاز آب (بر مقیاس رسم نشده است.)



شکل ۱۱ - ۱۳ اثر واپسجش بر (الف) بلور فلزی و (ب) بلور یونی

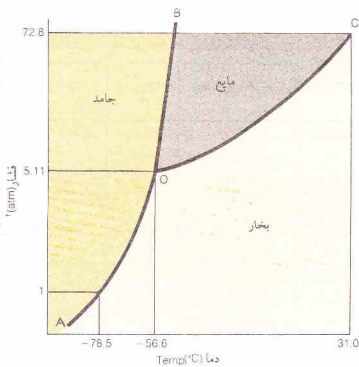
نیروهای الکترواستاتیکی مربوط به بلورهای یونی نیست. در نتیجه بلورهای مولکولی نرم هستند و دمای ذوب پایین (معمولاً، پایین‌تر از 300°C) دارند.

نیروهای لشدن مولکول‌های غیرقطبی را در ساختار بلوری نگه‌می‌دارند. در بلورهای مولکول‌های قطبی نیروهای دوقطبی - دوقطبی و همچنین نیروهای لندن وجود دارند. در نتیجه دمای ذوب ترکیبات قطبی معمولاً بالاتر از دمای ذوب ترکیبات غیرقطبی، برای مولکول‌های هم شکل و هم‌اندازه است.

به‌طور کلی اجسام مولکولی رسانای جریان الکتریسیته در حالت جامد یا مایع نیستند. برخی از ترکیبات مولکولی، مانند آب، به میزان بسیار ناچیزی تفکیک می‌شوند و غلظت ناچیزی را یون‌های مثبت و منفی به‌وجود می‌آورند؛ این مایعات، رسانای ضعیفی برای جریان الکتریسیته‌اند.

۳ - بلورهای شبکه‌ای. در این بلورها اتم‌ها در موقعیت‌های مشخصی قرار دارند و به وسیله شبکه‌ای از پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل‌اند. تمامی بلور را می‌توان به‌صورت مولکولی عظیم در نظر گرفت. الماس نمونه‌ای از این بلورهاست که در آن اتم‌های کربن به وسیله پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده و ساختاری سه‌بُعدی به‌وجود آورده‌اند (شکل ۱۱ - ۱۴ را ببینید). چنین سواد دیگری و بسیار سخت‌اند زیرا برای شکستن و از بین بردن ساختار بلوری باید تعداد زیادی پیوند کووالانسی گسسته شود. بلورهای شبکه‌ای رسانای الکتریسیته نیستند.

۴ - بلورهای فلزی. الکترون‌های بیرونی اتم‌های فلز، به‌علت ضعیف بودن جاذبه هسته، در ساختار بلور فلزی، آزادانه حرکت می‌کنند. بقیه اتم‌های فلز، یعنی یون‌های مثبت، به موقعیت‌های ثابتی در بلور دارند. ابر منفی الکترون‌های درحال حرکت که اغلب گاز الکترون یا دریای الکترون نامیده می‌شود، اجزای بلور را به یکدیگر متصل می‌سازد. این نیروی بستگی که به پیوند فلزی مشهور است در بخش ۲۵ - ۱ به تفصیل



شکل ۱۱ - ۱۲ نمودار فاز کریستال دی‌اکسید (بر مقیاس رسم نشده است).

۱۱ - ۱۱ انواع جامدات بلوری

اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها می‌توانند بلور تشکیل دهند. بلورها را برحسب نوع ذرات تشکیل دهنده و نیروهای نگهدارنده آنها به چهار دسته تقسیم می‌کنند:

۱ - بلورهای یونی. جاذبه الکترواستاتیکی، عامل نگهدارنده یون‌های مثبت و منفی در ساختار بلوری است. به علت قوی بودن این نیروها، دمای ذوب اجسام یونی بالاست. بلورهای یونی، سخت و شکننده‌اند. شکل ۱۱ - ۱۳ نتیجه تلاش برای واپسجش بلور یونی را نمایش می‌دهد. به علت حرکت یک صفحه از یون‌ها از روی صفحه دیگر، یون‌های دارای بار همنام در کنار یکدیگر قرار خواهند گرفت. نتیجه این کار شکستن بلور است. ترکیبات یونی، به صورت مذاب یا در محلول، رساناهای خوبی برای جریان الکتریسیته‌اند، اما در حالت جامد که یون‌ها آزادی حرکت ندارند، نارسانا هستند.

۲ - بلورهای مولکولی. مولکول‌ها، موقعیت‌های مشخصی در بلورهای ترکیبات کووالانسی اشغال می‌کنند. قدرت نیروهای بین مولکولی نگهدارنده این مولکول‌ها در ساختار، سه ری، به اندازه



بلور مولکولی، بردانه (H_2O)



بلور یونی، فلزیت، پ Fe

جدول ۱۱ - ۴ انواع جامدات بلوری

بلور	ذرات	نیروهای جاذبه	خواص	مثال‌ها
یونی	یون‌های مثبت و منفی	چانه‌های الکترواستاتیکی	دمای ذوب بالا، سخت، شکننده در حالت مایع رسانای خوب جریان الکتریسته	NaCl , BaO KNO_3
مولکول‌های قطبی	مولکول‌های قطبی	لندن و دوقطبی	دمای ذوب پایین‌تر رسانا یا رسانای بسیار ضعیف جریان الکتریسته در حالت مایع	H_2O , NH_3 SO_2
مولکول‌های غیرقطبی	مولکول‌های غیرقطبی	لندن	دمای ذوب بسیار بالا، بسیار سخت نارسانای جریان الکتریسته	H_2 , Cl_2 , CH_4 C (الماس) AlN , SiC SiO_2
فلزی	یون‌های مثبت و الکترون‌های متحرک	پیوندهای فلزی	دمای ذوب نسبتاً بالا، سخت یا نرم، چکش‌خوار، مغنول‌پذیر، رسانای خوب برای جریان الکتریسته	Ag, Cu Na, K Fe



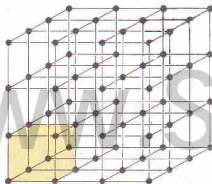
شکل ۱۱ - ۱۴ آرایش اتم‌ها در بلور الماس

۱۱-۱۴ بلورها

ساختار بلوری، آرایه‌ای مستقار از اتم‌ها، یون‌ها، یا مولکول‌های آرایش یافته با الگویی تکراری و سه بُعدی است. تقارن یک بلور را می‌توان بر اساس شبکه بلوری توصیف کرد. شبکه بلوری، آرایش سه بُعدی نقطه‌هایی است که نمایشگر موضع‌های دارای محیط پیرامون یکسان و جهت‌گیری یکسان می‌باشند. اگر از هر نقطه شبکه بلوری شروع کنیم و در جهت مشخصی مسافت معینی را طی کنیم، به نقطه دیگری از آن شبکه می‌رسیم. این نقطه‌ها یکسان هستند و محیط پیرامون آنها یکی است. در شکل ۱۱-۱۵ یک شبکه مکعبی ساده نشان داده شده است.

یک شبکه بلوری را می‌توان با جایگزین کردن مراکز واحد ماده (مثلاً اتم‌ها) با نقطه‌های شبکه به دست آورد. ولی توجه داشته باشید که تعریف یک بلور متضمن آن است که نقطه‌های شبکه و محیط پیرامون آنها یکسان باشند. بنابراین شبکه یک بلور یونی را می‌توان با نقطه‌هایی بر روی کاتیون‌ها، یا بر روی آنیون‌ها، یا مکان‌هایی در بین آن دو مشخص کرد.

یک شبکه بلوری را می‌توان به بخش‌های مساوی موسوم به سلول



شکل ۱۱ - ۱۵ شبکه فضایی مکعبی ساده (یک سلول واحد به صورت رنگی نشان داده شده است).

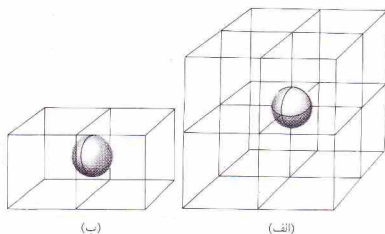
بلور شبکه‌ای، کوارتز (سیلیسیم دی‌اکسید، SiO_2)

بلورهای فلزی، سطح قطعه‌ای روی که نشان‌دهنده ساختار بلوری آن است.

مورد بحث قرار می‌گیرد.

پیوند فلزی قوی است. دمای ذوب و چگالی اغلب فلزات بالاست و یون‌های مثبت تشکیل‌دهنده ساختار آنها در یکدیگر تنگ‌چین شده‌اند (آرایش تنگ‌چین). برخلاف بلورهای یونی موقعیت یون‌های مثبت در بلورهای فلزی را می‌توان بدون از بین بردن بلور تغییر داد، زیرا بار منفی الکترون‌های آزاد به‌طور یکنواختی پراکنده شده است (شکل ۱۱-۱۳ را ببینید). در نتیجه اغلب بلورهای فلزی به آسانی تغییر شکل داده می‌شوند و اغلب فلزات چکش‌خوار (شکل پذیر) و مغنول‌پذیرند (قابل تبدیل به سیم هستند). اغلب فلزات به علت دارا بودن الکترون‌های آزاد، رساناهای خوبی برای جریان الکتریسته هستند.

خواص چهار نوع بلور بیان‌شده در بالا، در جدول ۱۱-۴ آمده است.



شکل ۱۱ - ۱۷ در بلورها، (الف) هر اتم واقع در گوشه در هشت سلول واحد مشترک است، و (ب) هر اتم واقع در مرکز رخ در دو سلول واحد مشترک است.

مثال ۱۱ - ۴

نیکل به صورت بلور مکعبی مراکز وجوه پر متبلور می‌شود. هر ضلع هر سلول واحد 352 pm است. وزن اتمی نیکل 58.7 و چگالی آن 8.94 g/cm^3 می‌باشد. با استفاده از این داده‌ها، عدد آووگادرو را محاسبه کنید.

حل

چون $1 \text{ cm} = 10^{-10} \text{ cm}$ ، $1 \text{ pm} = 10^{-8} \text{ cm}$ ، $352 \text{ pm} = 3.52 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ، حجم یک سلول واحد $(3.52 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$ ، یا $4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ است، زیرا

سلول واحد مراکز وجوه پر، دارای چهار اتم می‌باشد. بنابراین،

$$4 \text{ اتم} \approx 4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

از چگالی بلور، داریم،

$$8.94 \text{ g Ni} \approx 1 \text{ cm}^3$$

تعداد اتم‌ها در 8.94 g Ni برابر با عدد آووگادرو است:

$$\text{اتم} = 6.02 \times 10^{23} = \left(\frac{4 \text{ اتم}}{4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{8.94 \text{ g Ni}} \right) = 58.7 \text{ g Ni} = 1 \text{ اتم} \text{ ؟}$$

مثال ۱۱ - ۵

سدیم در دستگاه مکعبی متبلور می‌شود و هر ضلع سلول واحد 430 pm است. چگالی سدیم 0.963 g/cm^3 ، و وزن اتمی سدیم 23 می‌باشد. تعداد اتم‌های سدیم موجود در یک سلول واحد را به دست آورید. نوع سلول واحد مکعبی سدیم را مشخص کنید.

حل

هر ضلع، سلول واحد $430 \text{ pm} = 4.30 \times 10^{-8} \text{ cm}$ است. بنابراین حجم سلول



مکعب ساده



مکعب مرکز پر



مکعب مراکز وجوه پر



ساختارهای مکعبی



شکل ۱۱ - ۱۶ ساختارهای مکعبی

واحد تقسیم‌کرد (شکل ۱۱ - ۱۵). از لحاظ نظری اگر سلول‌های واحد را در سه بُعد کنار هم بچینیم یک شبکه بلوری تولید می‌شود.

ایده سلول واحد را می‌توان در مورد ساختار بلوری نیز به کار برد. این سلول‌های واحد شامل تمام واحدهای مادی (شامل کاتیونها و آنیون‌های یک بلور یونی) تشکیل‌دهنده بلورند، نه فقط نقطه‌های شبکه. توجه کنید که در سلول واحد یک ساختار بلوری تمام اجزای بلور دارای نسبت‌های درست هستند. تکرار سلول واحد یک ساختار بلوری در سه بُعد، خود ساختار را به وجود خواهد آورد.

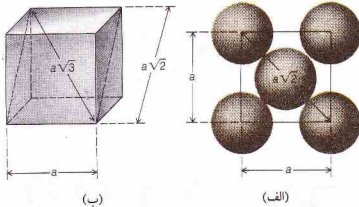
ساده‌ترین نوع سلول واحد، سلول واحد مکعبی (شکل ۱۱ - ۱۶) است. توجه کنید که می‌توان نقطه‌هایی در جاهای دیگری بنجز گوشه‌های سلول واحد نیز داشت. در سلول واحد مکعبی مرکز پر، هر نقطه در مرکز سلول قرار دارد. در یک سلول واحد مکعبی مراکز وجوه پر، هر نقطه در مرکز یکی از رخ‌های سلول قرار دارد.

در بلور فلزات می‌توان فرض کرد که اتم‌ها در موقعیت‌های شبکه قرار گرفته باشند (هرچند که الکترون‌های خارجی اتم‌های فلز، آزادانه در تمام ساختار بلوری در حرکت‌اند). در شمارش تعداد اتم‌های هر سلول واحد باید توجه داشت که اتم‌های مستقر در یک گوشه یا رخ با سلول‌های مجاور مشترک‌اند. اتم‌های واقع در هر گوشه بین هشت سلول واحد مشترک‌اند و دو سلول واحد در یک اتم واقع در مرکز رخ مشترک‌اند (شکل ۱۱ - ۱۷ را ببینید). یک اتم واقع در مرکز ساختار مکعبی فقط به یک سلول واحد تعلق دارد.

۱ - سلول واحد مکعبی ساده حاوی هم‌ارز فقط یک اتم است (هشت گوشه و در هر گوشه یک هشتم اتم).

۲ - سلول واحد مکعبی مرکز پر شامل دو اتم است (هشت گوشه و در هر گوشه یک هشتم اتم و یک اتم اختصاصی سلول در مرکز آن).

۳ - سلول واحد مراکز وجوه پر شامل هم‌ارز چهار اتم است (هشت گوشه و در هر گوشه یک هشتم اتم و شش اتم در مرکز هر رخ یا وجه که نصف هر اتم به سلول مورد نظر می‌رسد).



شکل ۱۱-۱۸ تعیین (الف) قطر یک رخ و (ب) قطر یک مکعب

$$r = a\sqrt{3}$$

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (11-10)$$

مثال ۱۱-۶

سدیم به صورت سلول واحد مکعبی مرکز پر با طول هر یک از اضلاع برابر با 370 pm متبلور می‌شود. شعاع اتمی Na را به دست آورید؟

حل

قطر مکعب سلول واحد برابر است با،

$$\begin{aligned} a\sqrt{3} &= \text{قطر مکعب} \\ &= (370 \text{ pm})\sqrt{3} \\ &= 640 \text{ pm} \end{aligned}$$

این طول چهار برابر شعاع اتمی است:

$$\begin{aligned} 4r &= 640 \text{ pm} \\ r &= 160 \text{ pm} \end{aligned}$$

۱۱-۱۳ تعیین ساختار بلوری با پراش اشعه X

بخش عمده‌ای از شناخت ما درباره ساختار درونی بلورها، از آزمایش‌های پراش اشعه X به دست آمده است. تداخل دو موج همفاز اشعه X که دارای طول موج یکسان باشند، باعث تقویت آنها و تولید موجی قوی‌تر از هر یک از امواج اولیه می‌شوند. دو موج کاملاً ناهمفاز همدیگر را حذف می‌کنند (شکل ۱۱-۸۸ را ببینید).

شکل ۱۱-۱۹ نشان دهنده چگونگی تعیین فواصل یک بلور با استفاده از اشعه X تک طول موج، λ ، است این اشعه تحت زاویه θ بر صفحه‌های موازی بلور (که به فاصله d از یکدیگر قرار دارند) می‌تابد. بعضی از پرتوها از سطح بالایی، بعضی از سطح دوم و بعضی دیگر از

واحد $(4.30 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$ یا $(7.95 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)$ می‌باشد. باید تعداد اتم‌های Na را در این حجم به دست آوریم. ضرایب تبدیل خود را از چگالی سدیم به دست می‌آوریم:

$$0.963 \text{ g Na} \approx 1 \text{ cm}^3$$

با توجه به اینکه در یک مول Na (23 g Na)، تعداد اتم‌های Na برابر با عدد آووگادرو است:

$$\text{Na} \text{ اتم } 6.02 \times 10^{23} = 23.0 \text{ g Na}$$

حل مسئله به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} \text{Na} \text{ اتم } &= 7.95 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \left(\frac{0.963 \text{ g Na}}{1 \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ Na}}{23.0 \text{ g Na}} \right) \\ &= 2.00 \text{ اتم Na} \end{aligned}$$

سدیم به صورت سلول مرکز پر متبلور می‌شود، زیرا سلول واحد مکعبی مرکز پر، تنها سلول واحد مکعبی دارای دو اتم است.

داده‌های مربوط به بلور را می‌توان برای محاسبه شعاع اتمی به کاربرد: ۱- در یک سلول واحد مکعبی ساده، شعاع اتمی، r ، برابر با نصف طول هر یک از اضلاع سلول، یعنی a ، است (شکل ۱۱-۱۶ را ببینید):

$$r = a/2 \quad (11-6)$$

۲- در یک سلول واحد مراکز وجوه پر اتم‌های مستقر بر روی ضلع یا یکدیگر تماس ندارند. در این سلول‌ها، باید طول قطر رخ را محاسبه کنیم (شکل ۱۱-۱۸ الف را ببینید). بر اساس قضیه فیثاغورث در مورد سه گوشه‌های قائم‌الزاویه،

$$\begin{aligned} (\text{ضلع})^2 + (\text{ضلع})^2 &= (\text{قطر})^2 \\ a^2 + a^2 &= (a\sqrt{3})^2 \\ 2a^2 &= 3a^2 \\ \text{قطر رخ} &= a\sqrt{3} \quad (11-7) \end{aligned}$$

این قطر برابر با چهار شعاع است:

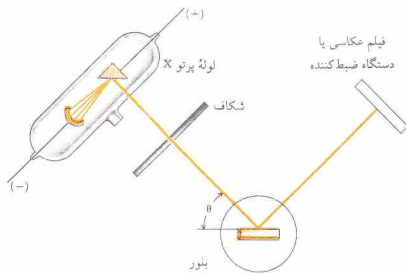
$$\begin{aligned} 4r &= a\sqrt{3} \\ r &= \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (11-8) \end{aligned}$$

۳- برای پیدا کردن شعاع اتمی یک اتم که سلول واحد مکعبی مرکز پر (شکل ۱۱-۱۸ ب را ببینید) را تشکیل داده است، باید طول قطر مکعب را به دست آوریم. از شکل ۱۱-۱۸ ب می‌توان دید که قطر یک مکعب برابر با قطر مربع حاصل از ضلع مکعب، یعنی a ، و قطر یک رخ نیز برابر $a\sqrt{3}$ است. در نتیجه،

$$\begin{aligned} (\text{قطر مکعب})^2 &= a^2 + (a\sqrt{3})^2 \\ &= 4a^2 \end{aligned}$$

$$2a = a\sqrt{3} \quad (11-9)$$

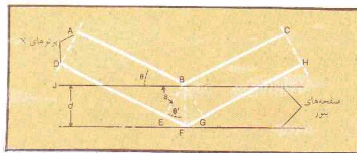
این قطر برابر با چهار شعاع اتمی است:



شکل ۱۱ - ۲۰ طرح دستگاه پراش پرتوهای X به وسیله بلورها

گرفته‌اند، با زاویه‌های مختلف بازتاب می‌یابد. این بازتاب‌ها مربوط به $n = 1, 2, 3, \dots$ هستند و بازتاب‌های مرتبه اول، دوم، سوم، و ... نامیده می‌شوند. طی هر مرتبه متوالی زاویه θ زیاد می‌شود و شدت پرتوهای بازتابیده کاهش می‌یابد.

شکل ۱۱ - ۲۰ طرحی از یک طیف‌سنج پرتو X را نشان می‌دهد. یک پرتو X که به وسیله شکافی محدود شده است به بلور نصب‌شده بر روی صفحه چرخانی تابیده می‌شود. یک آشکارساز (صفحه عکاسی، اتاق یونش، یا شمارنده گایگر^۳) به گونه‌ای که در شکل نشان داده شده است، در محل مناسبی کار گذاشته می‌شود. همچنان که بلور می‌چرخد، هنگام گذشتن از زاویه‌هایی که در معادله براگ صدق می‌کنند، پیام‌های قوی ظاهر می‌شود. هر دسته از سطوح شامل اتم‌ها که منظم باشند، می‌تواند سبب بازتاب شود. این سطوح منحصرراً رخ‌های سلول‌های واحد نیستند. بنابراین مقدار d الزاماً برابر طول ضلع سلول واحد نیست، گرچه بین این دو همواره یک رابطه ریاضی وجود دارد.



شکل ۱۱ - ۱۹ روش به دست آوردن معادله براگ

سطوح پایین‌تر منعکس می‌شوند. یک پرتو منعکس شده قوی تنها هنگامی حاصل می‌شود که تمام پرتوها همفاز باشند.

در شکل ۱۱ - ۱۹ فاصله‌ای که پرتو پائینی طی می‌کند (DFH)، به اندازه $EF + FG$ ، دورتر از فاصله‌ای است که پرتو بالایی می‌پیماید (ABC). پرتو فقط هنگامی در BG همفاز خواهند بود که تفاوت آنها برابر با عدد کل طول موج‌ها باشد:

$$EF + FG = n\lambda$$

که در آن، n عدد صحیح است.

چون زاویه $\angle ABE$ ، یک زاویه قائمه است،

$$\theta + a = 90^\circ$$

زاویه $\angle BGF$ نیز قائمه است، و

$$\theta' + a = 90^\circ$$

در نتیجه زاویه‌های θ' و θ برابرند. سینوس زاویه θ' برابر با EF/BF (نسبت ضلع مقابل زاویه بر وتر) است. چون خط BF برابر d است،

$$\sin \theta = \frac{EF}{d}$$

یا

$$EF = d \sin \theta$$

عبارت

$$FG = d \sin \theta$$

را نیز می‌توان به همین ترتیب به دست آورد، در نتیجه،

$$EF + FG = 2d \sin \theta$$

چون $EF + FG$ برابر با $n\lambda$ است،

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11 - 11)$$

این معادله که در ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری براگ^۱ و پسرش ویلیام لورنس براگ^۲ به دست آمد، به معادله براگ مشهور است.

وقتی که پرتوهای X با طول موج معینی به بلوری تابیده می‌شود، این پرتوها از یک دسته سطوح معین بلور که به فاصله d از یکدیگر قرار

مثال ۱۱ - ۷

پراش بلوری از باریم با تابش X دارای طول موج 229 pm ، بازتاب مسرتبه اول در $27^\circ 8'$ می‌دهد. فاصله بین صفحه‌های بلور را پیدا کنید.

حل

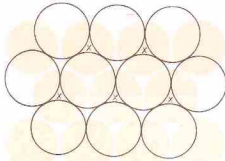
با قرار دادن اطلاعات داده شده در معادله براگ، داریم

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d \sin \theta \\ 1(229 \text{ pm}) &= 2d(0.456) \\ d &= 251 \text{ pm} \end{aligned}$$

1. William Henry Bragg
3. Geiger Counter

2. William Lawrence Bragg

۱۱ - ۱۴ ساختار بلوری فلزات



شکل ۱۱ - ۲۲ طرح دو لایه اول در آرایش فشرده

جدول ۱۱ - ۵ ساختار بلوری فلزات

Li	Be											Al
Nb	Mg											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au		
											Tl	Pb

Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

شش گوشه‌ای فشرده

مکعب با مراکز وجوه پر

مکعب مرکز پر

وجوه پر و مکعب مرکز پر تقریباً یکنواخت است. چگالی نسبتاً زیاد اغلب فلزات را می‌توان با توجه به ساختار تنگ‌چین بلورهای فلزی آنها تبیین کرد. ساختار معدودی از فلزات (برای مثال جیوه و منگنز) در هیچیک از این سه نوع ساختار قرار نمی‌گیرند و نماد این فلزات در جدول نیامده است. برخی از فلزها دارای چند شکلی (آلوتروپی) بلوری هستند، یعنی فرم‌های گوناگون بلوری یک فلز در شرایط مختلف پدیدارند. برای مثال کلسیم در شرایط مناسب می‌تواند هر یک از سه ساختار را داشته باشد. ساختار بلوری هر یک از فلزات که در جدول ۱۱ - ۵ به آنها اشاره شده است، پایدارترین ساختار در شرایط عادی است. علاوه بر بسیاری از فلزات، گازهای نجیب نیز در شبکه مکعبی با مراکز وجوه پر متبلور می‌شوند.

۱۱ - ۱۵ بلورهای یونی

ساختار بلورهای یونی پیچیده‌تر از ساختار بلورهای فلزی است. بلورهای یونی باید چنان آرایشی را به خود بچینند که بتوانند یون‌هایی را که پارهای مخالف و اندازه‌های متفاوتی دارند، با نسبت استوکیومتری مناسب در برگیرند، به نحوی که نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بر نیروهای دافعه الکترواستاتیکی غلبه داشته باشند.

در اغلب موارد بلورهای فلزی به یکی از گروه‌های زیر وابسته‌اند: مکعبی مرکز پر (شکل ۱۱ - ۱۶)، مکعبی مراکز وجوه پر (شکل ۱۱ - ۱۶) و شش گوشه‌ای فشرده (شکل ۱۱ - ۲۱). آرایش آنها در بلورهای مکعبی مراکز وجوه پر و شش گوشه‌ای فشرده چنان است که هر اتم دارای عدد کوئوردیناسیونی ۱۲ است (هر اتم به وسیله ۱۲ اتم دیگر که با فاصله‌های مساوی از آن قرار گرفته‌اند، احاطه شده است). اگر اتم‌ها را به صورت کره‌هایی در نظر بگیریم، در این دو نوع بلور کمترین مقدار فضای خالی (حدود ۲۶٪) وجود دارد و هر دو شبکه بلوری به ساختارهای تنگ‌چین یا فشرده مشهورند. آرایش مکعبی مرکز پر، اندکی بازنر از دو آرایش فشرده است (حدود ۳۳٪ فضای خالی)؛ هر اتم بلور مکعبی مرکز پر دارای عدد کوئوردیناسیونی ۸ است.

تفاوت بین دو ساختار فشرده را می‌توان با ملاحظه شکل ۱۱ - ۲۲ به دست آورد. دایره‌های ساده‌ر موجود در نمودار نمایشگر اولین لایه از کره‌ها هستند که تا حد ممکن نزدیک به هم قرار گرفته‌اند. دومین لایه کره‌ها (دایره‌های توخالی شکل ۱۱ - ۲۲) در فضاهای خالی بین کره‌های مجاور در لایه اول قرار گرفته‌اند. دو لایه اول (a و b) در هر دو آرایش فشرده (مکعبی مراکز وجوه پر و شش گوشه‌ای فشرده)، یکسان هستند. تفاوت آنها در آرایش لایه سوم و لایه‌های بعدی است.

در آرایش شش گوشه‌ای تنگ‌چین کره‌های لایه سوم چنان قرار گرفته‌اند که مستقیماً بر روی کره‌های لایه اول قرار دارند. ترتیب لایه‌ها را به صورت $ababab...$ می‌توان نمایش داد. ولی در ساختار مراکز وجوه پر، کره‌های لایه سوم (c) بر روی فضاهای خالی (در شکل ۱۱ - ۲۲ با نشانه x مشخص شده‌اند) تشکیل شده به وسیله آرایش لایه‌های اول و دوم قرار گرفته‌اند. کره‌های لایه چهارم در ساختار مکعبی مراکز وجوه پر چنان قرار گرفته‌اند که مستقیماً بر روی کره‌های لایه اول افتاده‌اند، در نتیجه ترتیب لایه‌ها به صورت $abcabc...$ است.

ساختارهای بلوری فلزات در جدول ۱۱ - ۵ خلاصه شده است. توزیع عناصر بین سه ساختار (شش گوشه‌ای فشرده، مکعبی با مراکز



شکل ۱۱ - ۲۱ ساختار شش گوشه‌ای فشرده



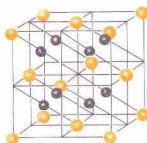


(ب)

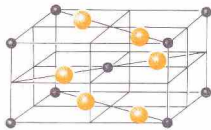


(الف)

شکل ۱۱- ۲۴ ساختار سزیم کلرید (الف) با تماس کاتیون - آنیون و (ب) بدون تماس آنیون - آنیون (کاتیون‌ها با گروه‌های رنگی نمایش داده شده‌اند).



آکسید فلئوریت Na_2O



روتیل TiO_2

شکل ۱۱- ۲۵ ساختار بلوری ترکیبات یونی از نوع MX_2 (آنیون‌ها با گروه‌های رنگی نمایش داده شده‌اند).

در ساختار CsCl ، یون Cs^+ در مرکز قرار دارد و با هر یک از یون‌های Cl^- موجود در گوشه‌های مکعب در تماس است (شکل ۱۱- ۲۴ الف را ببینید). ترکیبی را در نظر بگیرید که کاتیون آن بسیار کوچک‌تر از آنیون مربوطه باشد. کاتیون کوچک قادر به تماس با آنیون‌های بزرگ پیرامون خود نیست (شکل ۱۱- ۲۴ ب را ببینید). زیرا دافعه الکترواستاتیکی بین آنها مانع از بهم فشردن آنها می‌شود. در نتیجه اندازه جاذبه مثبت - منفی نسبتاً کم می‌شود (d بزرگ‌تر از مقدار لازم است). در چنین موردی ترکیب با عدد کوئوردیناسیونی پایین‌تری برای کاتیون ولی نزدیک به مقدار مجاز برای تماس نزدیک‌تر کاتیون - آنیون، متبلور می‌شود.

دو ساختار MX_2 و M_2X برای ترکیبات یونی در شکل ۱۱- ۲۵ نمایش داده شده‌است. ساختار سوم این ساختار فلئوریت (به‌خاطر کانی فلئوریت، CaF_2 نامگذاری شده‌است)، به ساختار آنیونی فلئوریت نشان داده شده در شکل ۱۱- ۲۵ شباهت دارد بجز اینکه جای کاتیون و آنیون عوض شده‌است. نمونه‌هایی که از ترکیبات یونی که با ساختارهای بلوری گفته شده متبلور می‌شوند، در جدول ۱۱- ۶ آمده است.

۱۱-۱۶ ساختارهای ناقص

شمار اندکی از بلورها کامل‌اند؛ بسیاری از آنها نوعی از نقص شبکه‌ای دارند. جابه‌جایی، نوعی از نقص مربوط به نامرتب بودن صفحه اتم‌هاست. برای مثال نوعی از جابه‌جایی در اثر جای‌گیرشدن صفحه‌های اضافی از اتم‌ها (عمود بر یکی از رخ‌های بلور) در بخشی از بلور صورت می‌گیرد. در این صورت آن دسته از اتم‌های بلور که مشتمل بر این صفحه‌انداخته نشده می‌شوند.

انرژی پتانسیل (PE) بر همکنش بین دو یون با حاصل ضرب بارهای بین آنها (q_1 و q_2) نسبت مستقیم دارد و با فاصله بین مراکز دو یون (d)، نسبت معکوس:

$$PE = \frac{kq_1q_2}{d} \quad (۱۲-۱۱)$$

که در آن، k برابر با $9 \times 10^9 \text{ J.m/C}^2$ است در صورتی که q_1 و q_2 بر حسب کولن (C) و d بر حسب متر باشد. اگر بارها همنام باشند (هر دو مثبت یا هر دو منفی)، همدیگر را دفع می‌کنند و انرژی پتانسیل دارای مقدار مثبت است (برای نزدیک کردن یون‌ها به یکدیگر انرژی لازم است). از سوی دیگر اگر بارها ناهمنام باشند همدیگر را جذب می‌کنند و انرژی پتانسیل منفی خواهد شد (با نزدیک‌شدن یون‌ها به یکدیگر انرژی آزاد خواهد شد). پیتاوبین، پایداری‌ترین ساختار هر ترکیب ساختاری است که دارای بیشترین تعداد ممکن جاذبه کاتیون - آنیون باشد، یعنی ساختاری که یون‌های مثبت و منفی آن کمترین فاصله را با یکدیگر داشته باشند (کوچک‌ترین مقدار d).

سه نوع از متداول‌ترین انواع بلور برای ترکیبات یونی دارای فرمول MX در شکل ۱۱- ۲۳ نمایش داده شده است. در هر نمودار تعداد کاتیون‌های موجود در سلول واحد برابر تعداد آنیون‌هاست (از هر یون یکی در CsCl ، از هر یون ۴ تا در NaCl و ZnS ، با به حساب آوردن اشتراک بین سلول‌های واحد مجاور). در این ترتیب در هر یون، نسبت استوکیومتری ۱ رعایت شده است.

در ساختار سزیم کلرید (CsCl)، یون Cs^+ (یون مرکزی در ساختار CsCl نشان داده شده در شکل ۱۱- ۲۳) دارای هشت یون Cl^- در نزدیک‌ترین فاصله ممکن است (یون Cs^+ دارای عدد کوئوردیناسیونی ۸ می‌باشد). در بلور سدیم کلرید (NaCl)، هر یون Na^+ دارای شش یون Cl^- در نزدیک‌ترین فاصله است (عدد کوئوردیناسیونی ۶). در ساختار روی سولفید طبیعی (ZnS)، هر یون Zn^{2+} دارای چهار یون S^{2-} در نزدیک‌ترین فاصله است (عدد کوئوردیناسیونی ۴). از لحاظ پایداری حاصل از جاذبه بارهای مثبت - منفی، بلور CsCl که در آن یون Cs^+ دارای عدد کوئوردیناسیونی ۸ می‌باشد، بهتر از بقیه است.

البته عامل دیگری نیز وجود دارد: فاصله بین کاتیون و آنیون، یعنی d ، که معیاری برای مقایسه بین اندازه کاتیون و آنیون به دست می‌دهد.



سزیم کلرید CsCl



سدیم کلرید NaCl



روی سولفید طبیعی ZnS

شکل ۱۱- ۲۳ ساختار بلوری ترکیبات یونی از نوع MX (گروه‌های رنگی نمایش دهنده کاتیون‌ها هستند).

جدول ۱۱ - ۶ ساختار بلوری برخی از ترکیبات یونی

ساختار	مثال
سزیم کلرید	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI, NH ₄ Cl, NH ₄ Br
سدیم کلرید	هالیدهای Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ اکسیدها و سولفیدهای
	AgF ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ ; و AgF ⁻
روی سولفید طبیعی	NH ₄ I, AgBr, AgCl
	سولفیدهای Be ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , CuI
فلونوریت	AgI, CuCl, CuBr
	فلونوریت‌های Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺
	فلوریدهای Pb ²⁺ , BaCl ₂ , SrCl ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , UO ₂
آنتی فلونوریت	اکسیدها و سولفیدهای Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺
روتیل	فلونوریدهای Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺
	اکسیدهای Ti ³⁺ , Mn ²⁺ , Sn ²⁺ , Te ²⁺

استوکیومتری معمولاً بسیار ناچیز، حدود ۱٪ است. عوامل متعددی موجب غیر استوکیومتری بودن مواد می‌شوند، ولی در هر حال، بلور از نظر اتمی یک خشتی می‌ماند. در بلورهای ZnO، اتم‌های Zn اضافی در مکان‌های درون حفره‌ای بین یون‌های بلور قرار می‌گیرند. در بلورهای FeO، آیون‌های O²⁻ آرایه‌آب کاملی تشکیل می‌دهند که جاهای خالی نیز برای اشغال به وسیله کاتیون‌ها دارد. برخی از یون‌های Fe²⁺ به وسیله یون‌های Fe³⁺ جانشین شده‌اند که در نتیجه آن، خشتی بودن الکتریکی رعایت شده است. فرمول این ماده بلوری Fe_{0.98}O است. سومین نوع غیر استوکیومتری در گونه‌ای از بلورهای NaCl مشاهده می‌شود. تشکیل این بلور را به صورت زیر می‌توان مجسم کرد. فرض کنید که عده‌ای از اتم‌های Na جای یون‌های Na⁺ را بگیرند و به تعداد آنها نیز یون Cl⁻ در بلور نباشد. اگر این اتم‌های Na یونیده شوند، تمام مواضع شبکه بلوری به وسیله یون‌های Na⁺ پر خواهد شد. الکتروهای ظرفیتی مربوط به پوشش اتم‌های Na ممکن است جاهای خالی مربوط به یون‌های Cl⁻ غایب را در شبکه بلوری پر کنند.

اجسام غیراستوکیومتری را اغلب یونلید^۱ نیز می‌نامند که به افتخار کلودلویس برتوله^۲ نامگذاری شده‌اند. برتوله بر این باور بود که ترکیب اجزای مواد به‌طور مستمر در یک گستره محدود در تغییر است. ژوزف پروست^۳، با بیان قانون نسبت‌های معین درگیر جدالی هشت ساله (از ۱۷۹۹ تا ۱۸۰۷) با برتوله در مورد ترکیب اجزای مواد شد.

وجود ناخالصی‌ها اغلب بقیه یک شبکه بلور می‌شود. مثلاً یک یون Mg²⁺ ممکن است جای یون Na⁺ را در شبکه بلور NaCl بگیرد؛ برای خشتی‌سازی الکتریکی لازم است که مواضع دیگری در بلور خالی باشد، زیرا یون Mg²⁺ دو برابر یون Na⁺ است. با افزودن ناخالصی بر برخی از بلورها، موادی به نام نیمه‌رسانا تهیه می‌کنند (بخش ۲۵ - ۲ یا ببینید).

نقص نقطه‌ای ناشی از فقدان یا در جای خود قرار نگرفتن یون‌هاست. نوعی از نقص بلور شامل حرکت یک کاتیون از مکان مناسب خود است (که نتیجه آن پیدایش جای خالی در بلور) به جای بی در بین مواضع منظم شبکه بلور است (یک محل درون حفره‌ای). گونه دیگری از نقص نقطه‌ای ناشی از وجود یک جفت جای خالی (یک آنیون و یک کاتیون) است؛ جای این یون‌ها در شبکه بلور، کاملاً خالی است. این نوع نقص نقطه‌ای، تغییراتی در استوکیومتری بلور نمی‌دهد.

نقص بلورهای معینی به علت غیر استوکیومتری بودن ترکیب آنهاست. برای مثال در نمونه‌هایی از آهن (II) اکسید، تعداد اتم‌های اکسیژن اغلب، بیشتر از تعداد اتم‌های آهن است، حال آنکه در روی اکسید، ZnO، تعداد اتم‌های Zn بیشتر است. این انحراف از

چکیده مطالعه

در حالت‌های مترکم (مایع و جامد)، مولکول‌ها به وسیله نیروهای جاذبه بین مولکولی در کنار یکدیگر نگاهداشته می‌شوند. سه نوع از این نیروها مورد بحث قرار گرفتند: نیروهای دو قطبی - دو قطبی که بین مولکول‌های دارای دو قطب‌های دائمی رخ می‌دهند، ناشی از جاذبه بین قطب‌های مثبت و منفی مولکول است. نیروهای لندن ناشی از دو قطب‌های لحظه‌ای مربوط به حرکت الکترون‌ها در مولکول‌ها هستند. پیوند هیدروژنی نوعی نیروی بین مولکولی قوی بین یک اتم هیدروژن (دارای بار مثبت) به علت اتصال به یک اتم الکترونگاتیو در مولکول) و یک زوج الکترون مربوط به یک اتم کوچک و الکترونگاتیو در مولکول دیگر (معمولاً O، و F).

خواص مایعات و جامدات را می‌توان براساس نظریه جنبشی تبیین کرد. مولکول‌های مایع به علت نیروهای جاذبه بین مولکولی، نزدیک‌تر از مولکول‌های گاز هستند. مولکول‌های مایع، در یک حجم محدود شده که در آن فضای بین مولکول‌ها نسبتاً ناچیز است. آزادانه در حرکت‌اند. حجم یک مایع ثابت است، اما شکل آن ثابت نیست. در جامدات بلوریه، مولکول‌ها در یک شبکه سه بعدی در موقعیت‌های معین قرار می‌گیرند. حرکت مولکول‌ها، به ارعاش در حول این نقطه‌های ثابت محدود می‌باشد. یک جسم جامد، شکل و حجم خود را حفظ می‌کند.

مقدار انرژی جذب‌شده در اثر تبدیل یک مول از مایع به گاز در دمای معین

را آنتالپی تبخیر مولی در آن نامند. فشار بخار یک مایع، فشار بخار در حال تعادل با مایع در دمای مشخص است. دمای تعادل در آن، فشار بخار یک مایع برابر با فشار بخار می‌شود. دمای جوش آن مایع (اگر فشار بخار ۱ atm باشد، دمای جوش نرمال) نام دارد. معادله کلازیوس - کلابیرون فشار بخار یک مایع در دو دما را به آنتالپی تبخیر آن مایع مربوط می‌سازد.

دمای انجماد نرمال یک مایع، دمای است که در آن، جامد و مایع در تحت فشار کل ۱ atm، در تعادل‌اند. تبدیل یک مول مایع به جامد، آنتالپی تبلور مولی، آزاد می‌شود. فشار بخار جامدات، بسیار کمتر از فشار بخار مایعات است. نمودار فاز نمایش طرز گونه تعداد و نوع فازهای است که یک سیستم شیمیایی در شرایط دما و فشار معین، در آنها می‌تواند وجود داشته باشد. این نمودار همچنین، نشان دهنده شرایط لازم برای انجام تغییر حالت است. جامدات بلورلی را می‌توان بر اساس نوع ذرات تشکیل‌دهنده بلور و نیروهایی که آنها را در کنار یکدیگر نگه می‌دارد طبقه‌بندی کرد. چهار نوع بلور وجود دارد: یونی، مولکولی، شبکه‌ای یونی، سلول واحد یک بلور، کوچک‌ترین بخش از یک بلور است که با تکرار آن

1. Bertholides
3. Joseph Proust

2. Claude Louis Berthollet

بلورهای یونی باید یونهای دارای پار مخالف و اندازه‌های متفاوت را با نسبت استوکیومتری مناسب، چنان در خود جای دهند که جاذبه‌های الکترواستاتیکی بر دفعه‌های الکترواستاتیکی غلبه کنند. بسیاری از ترکیبات یونی با فرمول MX با ساختار سدیم کلرید، سزیم کلرید، یا روی سولفید طبیعی متبلور می‌شوند. ترکیبات یونی با فرمول MX با λM ، با ساختار آنتی فلوروتیتر، روتیلر یا فلوروتیتر متبلور می‌شوند. نوع نقص‌های پدیدارنده در شبکه‌های بلوری شامل جابه‌جایی، فقدان یون‌ها، سرجای خود نبودن یون‌ها، و جاگیری اتم‌های فلزات یا اتم‌های نافلزات به جای یون‌هاست. (این جاگیری نسبت پدیدایش مواد غیراستوکیومتری می‌شود).

در سه بعد، ساختار بلور به وجود آمده است. سلول واحد در دستگاه مکعبی (ساده، مرکز پر، و مراکز وجوه) بی، برای نشان‌دادن شیوه حل کردن مسائل با استفاده از ابعاد این سلول، به کار گرفته شده است. فاصله بین صفحه‌های یک بلور را با استفاده از مطالعات پرتو X و رابطه برآگ می‌توان تعیین کرد. بسیاری از فلزات، با آرایش فشرده یا تنگ چینی (شش گوشه‌ای فشرده، و مکعبی با مراکز وجوه پر) که در آن اتم‌ها چنان به خوبی چیده شده‌اند که بیشترین عده آنها در یک حجم معین جای گرفته‌اند و هر اتم دارای عدد کوئوردیناسیونی ۱۲ است، متبلور می‌شوند. تعدادی از فلزها با ساختار مکعبی مرکز پر متبلور می‌شوند که اندکی بالاتر آرایش‌های فشرده‌است و در آن عدد کوئوردیناسیونی هر اتم است.

مفاهیم کلیدی

Amorphous solids جامدات بی‌شکل (بخش ۱۱ - ۸). جامدی که مولکول‌های تشکیل‌دهنده آن به صورتی منظم با الگوی هندسی مشخص و مانند بلورها آرایش نیافته‌اند؛ این جامدات فاقد دمای ذوب یا دمای انجماد مشخص هستند.

Bertholide پرتولید (بخش ۱۱ - ۱۶). یک جسم غیراستوکیومتری را گویند. **Body-centered cubic unit cell** سلول واحد مکعبی مرکز پر (بخش ۱۲ - ۱۱). سلول واحد یک بلور که مکعبی است با ذرات یکسان در راس‌ها و مرکز ساختار.

Boiling point دمای جوش (بخش ۱۱ - ۶). دمایی که در آن فشار بخار یک مایع برابر با فشار بیرونی شود، دمای جوش آن مایع نام دارد. **دمای جوش** نوعال یک مایع، دمایی است که در آن فشار بخار مایع برابر با ۱ atm شود.

Bragg equation معادله برآگ (بخش ۱۳ - ۱۱). فاصله بین صفحه‌های بلور را به زاویه پراش پرتو X با طول موج معین از آن صفحه‌ها مربوط می‌کند:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

که در آن، n مرتبه پراش است (θ یک عدد صحیح)، λ طول موج پرتو X که پراش یافته، d فاصله بین صفحه‌های بلور، و θ زاویه پراش پرتوهای X است.

Clausius - Clapeyron equation معادله کلایز یوس - کلاپیرون (بخش ۱۱ - ۷). معادله‌ای که فشار بخار یک مایع در دو دما را به یکدیگر و به آنتالپی تبخیر مایع مربوط می‌کند:

$$\log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R} \right) \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

که در آن P فشار بخار در T (بر حسب K)، P_2 فشار بخار در T_2 (بر حسب K)، ΔH_v آنتالپی تبخیر (بر حسب J/mol)، و R ثابت گاز ایده‌آل $(8.31433 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$ است.

Closest - packed crystal بلور تنگ چینی (فشرده) (بخش‌های ۱۱ - ۱۱ و ۱۱ - ۱۴). ساختاری بلوری که در آن، اتم‌ها چنان به خوبی چیده شده‌اند که بیشترین تعداد از آنها در یک حجم معین جای گرفته‌اند. بلورهای مکعبی با مراکز وجوه پر و بلورهای شش گوشه‌ای فشرده از این گونه‌اند.

Coordination number in a crystal عدد کوئوردیناسیونی در یک بلور (بخش‌های ۱۱ - ۱۴ و ۱۱ - ۱۵). عده نزدیک‌ترین همسایگان یک اتم یا یک یون در یک ساختار بلوری.

Crystal بلور (بخش‌های ۱۱ - ۱۱ و ۱۱ - ۱۲). جامدی متشکل از آرایه متناوب اتم‌ها، یون‌ها، یا مولکول‌ها با الگویی سه بعدی تکرار شونده.

Crystal allotropes آلوتروپ (چندشکلی) های بلوری (بخش ۱۱ - ۱۴). دو یا چند فرم بلوری متفاوت از یک جسم که در شرایط مختلف پدیدارند.

Crystal defect نقص بلور (بخش ۱۱ - ۱۶). نقص بلوری ناشی از جابه‌جایی، فقدان یون‌ها، سر جای خود قرار نگرفتن یون‌ها، یا وجود ناخالصی‌ها.

Crystal lattice شبکه بلوری (بخش ۱۱ - ۱۲). الگویی سه بعدی و متناوبی از نقطه‌ها که توصیف‌کننده یک بلور است؛ این نقطه‌ها بیانگر مواضع دارای محیط یکسان و جهت گیری یکسان هستند.

Dipole-dipole force نیروی دو قطبی - دو قطبی (بخش ۱۱ - ۱). نیرویی بین مولکولی که به علت جاذبه متقابل قطب‌های نااهمگام مولکول‌های قطبی همسایه به وجود آید.

Dislocation جابه‌جایی (بخش ۱۱ - ۱۶). نوعی نقص بلوری که در آن صفحات اتم‌ها در یک امتداد نیستند.

Enthalpy of condensation آنتالپی تراکم (بخش ۱۱ - ۷). تغییر آنتالپی مربوط به تراکم مقدار معینی بخار (معمولاً یک مول یا یک گرم) به مایع در دمای مشخص.

Enthalpy of fusion آنتالپی ذوب (بخش ۱۱ - ۸). انرژی لازم برای ذوب مقدار معینی از جامد (معمولاً یک مول یا یک گرم) در دمای مشخص.

Enthalpy of vaporization آنتالپی تبخیر (بخش‌های ۱۱ - ۴ و ۱۱ - ۷). انرژی لازم برای تبخیر مقدار معینی از یک مایع (معمولاً یک مول یا یک گرم) در دمای مشخص.

Equilibrium تعادل (بخش ۱۱ - ۵). شرایطی که در آن سرعت دو فرایند (میل) مخالف برابر باشد.

Evaporation, vaporization تبخیر (بخش ۱۱ - ۴). فرایندی که در آن یک مایع به گاز تبدیل شود.

Face - centered cubic unit cell سلول واحد مکعبی با مراکز وجوه (بخش ۱۱ - ۱۲). سلول واحد یک بلور که شامل مکعبی با ذرات تشکیل‌دهنده یکسان مستقر در هر گوشه و در مرکز هر یک از وجوه.

Fusion point دمای انجماد (بخش ۱۱ - ۸). دمایی که در آن، فازهای جامد و مایع در تعادل باشند. اگر فشار کل 1 atm باشد، آنرا دمای انجماد توأم گویند.

Hydrogen bond پیوند هیدروژنی (بخش ۱۱ - ۲). نوعی جاذبه بین مولکولی که در بین یک اتم هیدروژن مربوط به یک مولکول و یک زوج الکترون متعلق به اتمی در مولکول دیگر رخ می‌دهد. قطبیت مولکولی که اتم هیدروژن را می‌دهد باید چنان باشد که هیدروژن دارای بار δ^+ بالا باشد و زوج الکترونی نیز باید به وسیله یک اتم الکترونگاتیو و کوچک (مانند O، N، و F) تأمین شود.

Instantaneous dipole قطب لحظه‌ای (بخش ۱۱ - ۱). یک دوقطبی نوسانی و لحظه‌ای که به علت حرکت الکترون‌ها در مولکول به وجود آید؛ عامل نیروهای لندن (پراکنده)

Intermolecular forces نیروهای بین مولکولی (بخش ۱۱ - ۱). نیروهای جاذبه بین مولکول‌ها؛ این نیروها، مولکول‌ها را در فازهای متراکم (جامد و مایع) در کنار همدیگر نگه می‌دارد.

Interstitial position موضع درون حفره‌ای (بخش ۱۱ - ۱۶). موضعی

بین موضع های منظم در یک ساختار بلوری.

London forces, dispersion forces نیروهای لندن، نیروهای پراکنندگی (بخش ۱۱ - ۱): نیروهای بین مولکولی حاصل از جاذبه بین دو قطبی های لحظه ای که خود ناشی از حرکت الکترون ها در مولکول اند.

Melting point دمای ذوب (بخش ۱۱ - ۸): دمای انجماد. **Nonstoichiometry** ناسازگرمی (بخش ۱۱ - ۱۶): شرایطی که در آن ترکیب اجزای بلور یک ترکیب با فرمول آن ترکیب سازگار نیست.

Phase diagram نمودار فاز (بخش ۱۱ - ۱۰): نموداری که نمایش دهنده تعداد و نوع فازهای مربوط به یک سیستم شیمیایی در فشار و دمای مشخص است. **Simple cubic unit cell** سلول واحد مکعبی ساده (بخش ۱۱ - ۱۲): سلول واحدی از یک بلور که شامل مکعبی با ذرات یکسان در رأس هاست.

Sublimation تصعید (بخش ۱۱ - ۱۰): فرایندی که در آن یک جامد بدون گذشتن از حالت مایع مستقیماً به بخار تبدیل شود.

مسائل*

نیروهای جاذبه بین مولکولی

۱ - ۱۱ موارد زیر را تبیین کنید: (الف) گشتاور دو قطبی OF_2 برابر $0.34D$ است اما گشتاور دو قطبی BeF_2 صفر است؛ (ب) گشتاور دو قطبی PF_3 برابر

$3.2D$ است، اما گشتاور دو قطبی BF_3 صفر است؛ (ج) گشتاور دو قطبی SF_6 برابر $0.32D$ است، اما گشتاور دو قطبی SF_4 صفر است.

۲ - تفاوت بین نیروهای لندن و نیروهای دو قطبی - دو قطبی را بررسی کنید. هر یک از این نیروها در چه نوع مواد مولکولی وجود دارند؟ در اغلب مواد مولکولی که هر دو نیرو وجود دارد کدام نیرو قوی تر است؟

۳ - ۱۱ انتظار دارید گشتاور دو قطبی کدایمیک از مولکول های ک (سه یون ها) در جدول ۹ - ۱ فصل ۹ آمده است، صفر باشد؟

۴ - ۱۱ چگونه می توان با اندازه گیری گشتاور دو قطبی مولکول دو هری مثلث القاعده PCl_2F_3 در تعیین موقعیت محوری با استوایی اتم های Cl استفاده کرد؟

۵ - ۱۱ توضیح دهید چرا گشتاور دو قطبی SCO برابر $0.72D$ است در حالی که گشتاور دو قطبی CS_2 صفر است. آیا CS_2 دارای گشتاور دو قطبی است؟

۶ - ۱۱ در جدول ۸ - ۱، الکترونگاتیوی کربن 2.5 و الکترونگاتیوی اکسیژن 3.5 داده شده است. اسیزی دیگر گشتاور دو قطبی CO قطف $0.22D$ است که به معنای کوچک بودن نیروهای دو قطبی - دو قطبی است. ساختار لوویس

CO را رسم کرده و در مورد کوچک بودن گشتاور دو قطبی CO توضیح دهید.

۷ - ۱۱ گشتاور دو قطبی PF_3 $0.32D$ است در حالی که گشتاور دو قطبی PF_5 صفر است. توضیح دهید.

۸ - ۱۱ گشتاور دو قطبی ND_3 $(0.39D)$ بزرگ تر از NF_3 $(0.24D)$ است. این نتایج را تبیین کنید.

۹ - ۱۱ گشتاور دو قطبی PH_3 $(0.58D)$ کمتر از PF_3 $(0.32D)$ است. این نتایج را تبیین کنید.

۱۰ - ۱۱ مولکولهای چهار وجهی زیر را که اتم مرکزی آنها کربن است را در نظر بگیرید: CH_4 ، CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، $CHCl_3$ ، CCl_4 ، CH_3F ، CF_2Cl_2 ، $CFCl_3$ و CF_4 (در $100^\circ C$).

۱۱ - ۱۱ مولکولهای چهار وجهی زیر را که اتم مرکزی آنها کربن است را در نظر بگیرید: CH_4 ، CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، $CHCl_3$ ، CCl_4 ، CH_3F ، CF_2Cl_2 ، $CFCl_3$ و CF_4 (در $100^\circ C$).

۱۲ - ۱۱ اگر چه پیوند هیدروژنی H_2F_2 قوی ترین پیوند هیدروژنی شناخته شده است، اثر پیوند هیدروژنی بر روی فواصل هیدریدهای زیر به ترتیب زیر

پیوند هیدروژنی

۱۱ - ۱۱ ترکیب KHF_2 را می توان از واکنش KF و HF در محلول آب تهیه کرد. ساختار یون HF_2^- را تبیین کنید.

۱۲ - ۱۱ اگر چه پیوند هیدروژنی H_2F_2 قوی ترین پیوند هیدروژنی شناخته شده است، اثر پیوند هیدروژنی بر روی فواصل هیدریدهای زیر به ترتیب زیر

Surface tension کشش سطحی (بخش ۱۱ - ۳): میزان قدرت نیروهای جاذبه وارد بر سطح مایع از درون آن که ناشی از نیروهای جاذبه بین مولکولی است.

Triple point نقطه سه گانه (بخش ۱۱ - ۱۰): دما و فشاری که در آن، یک جسم می تواند به طور همزمان به صورت جامد، مایع، و گاز در حال تعادل باشد.

Unit cell سلول واحد (بخش ۱۱ - ۱۲): کوچک ترین بخش از یک بلور که با تکرار آن در سه بعد، ساختاری بلوری به وجود آمده است.

Vapor pressure فشار بخار (بخش ۱۱ - ۵): فشار بخار در حال تعادل با مایع خاص در دمای خاص در تعادل است.

Viscosity گرانروی (ویسکوزیته) (بخش ۱۱ - ۱۳): یکی از خواص مایعات؛ مقاومت در برابر جاری شدن.

X-ray diffraction پراش پرتوهای X (بخش ۱۱ - ۱۳): روشی برای تعیین ساختار یک بلور یا ناباینده پرتوهای X بر بلور و اندازه گیری زوایای پراش (یا بازتاب) پرتوها.

کاهش پیدا می کند: $H_2O > HF > NH_3$. این مشاهده را تبیین کنید.

۱۱ - ۱۳ انحلال پذیری اغلب نمکهای اسیدی (نظیر $NaHSO_4$) در آب نسبت به نمکهای معمولی مربوطه شان (Na_2SO_4) بیشتر است، گرچه استثناهایی در این مورد وجود دارد. این تمیم را تبیین کنید.

۱۱ - ۱۴ ساختار مولکول های زیر را رسم کرده و توضیح دهید چرا انحلال پذیری این ترکیبات در آب در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی افزایش می یابد. (الف) NH_3 ؛ (ب) H_2NOH ؛ (ج) H_2CO ؛ (د) H_2CO .

۱۱ - ۱۵ دمای جوش نرمال ترکیب اتیلن آمین، $H_2NCH_2CH_2NH_2$ برابر $11^\circ C$ و پروپیل آمین، $CH_3CH_2CH_2NH_2$ برابر $49^\circ C$ است. به هر حال این مولکول ها از نظر اندازه و وزن مولکولی مشابه اند. علت تفاوت دمای جوش این دو ترکیب چیست؟

۱۱ - ۱۶ توضیح دهید چرا دمای جوش مخلوط CH_3Cl و استون



نسبت به هر یک از این مواد به صورت خالص بالاتر است؟

حالت مایع

۱۱ - ۱۷ به اختصار توضیح دهید که هر یک از موارد زیر چگونه و چرا دلیلی بر قدرت نیروهای جاذبه بین مولکولی یک ماده است: (الف) دمای بحرانی؛ (ب) کشش سطحی؛ (ج) گرانروی؛ (د) فشار بخار؛ (ه) انقباض تبخیر؛ (و) دمای جوش نرمال.

۱۱ - ۱۸ با استفاده از منحنی توزیع ماکسول - بولتزمنان توضیح دهید چرا یک مایع در حال جوش سرد می شود، هنگامی که یک مایع در حال جوش در یک ظرف سر بسته قرار گیرد چه شرایطی می یابد؟

۱۱ - ۱۹ (الف) چرا دمای جوش یک مایع با فشار تغییر می کند؟ (ب) دمای جوش نرمال چیست؟ (ج) با استفاده از منحنی های شکل ۱۱ - ۹ (د) دمای جوش CF_4 از قبل اتمر، اقل اتمر، آب و آر در 0.5 atm در تعیین بوزیند.

۱۱ - ۲۰ با استفاده از داده های جدول ۱۰ - ۳ دمای جوش آب در (الف) 1.0 atm و (ب) 0.25 atm در تعیین بوزیند.

معادله کلازیوس - کلاپرون

۱۱ - ۲۱ فشار بخار یخ در $5^\circ C$ برابر 0.1136 atm و در $10^\circ C$ برابر

۰.۱۲۳۵ atm است. محاسبه کنید: ΔH_{fusion} و ΔS_{fusion} برای یخ در $5^\circ C$ و $10^\circ C$ است. حل مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

برایسر atm ۵۱۰۰ه است. آنتالپی تبخیرمولی نیتروبنزن دراین محدوده دما چقدراست؟
 ۲۲ فشار بخار یکنر ترا کلرید در ۵۰°C برابر ۰۱۷atm و در ۰°C ۶۰ برابر ۰۹۸atm است. آنتالپی تبخیر مولی نر تراکلرید در این محدوده دما چقدر است؟
 ۲۳ فشارخامتریالکل در ۵۰°C برابر ۰۳۰atm است. آنتالپی تبخیر مولی این ترکیب ۳۷۶kJ/mol است. دمای جوش نرمال میل الکل چقدر است؟
 ۲۴ فشار بخار سیکلوهگزان در ۲۵°C برابر ۰۳۱atm است. آنتالپی تبخیر مولی این ترکیب ۳۱۸kJ/mol است. دمای جوش نرمال سیکلوهگزان چقدر است؟

(الف) Si؛ (ب) Ba؛ (ج) F_۲؛ (د) BaF_۲؛ (ه) BF_۳؛ (و) PF_۳.
 ۱۱- ۳۸ برای ذوب بلورهای زیر بر چه نوع نیروهایی باید غلبه کند؟
 (الف) O_۲؛ (ب) Cl_۲؛ (ج) Cl_۲O؛ (د) Ca؛ (ه) CaCl_۲؛ (و) CaO.
 ۱۱- ۳۹ در هر یک از زوج‌های زیر انتظار دارید کدام ماده دمای ذوب بالاتری داشته باشد؟ (الف) ClF یا BrCl؛ (ب) BrCl یا Cl_۲؛ (ج) CsBr یا BrCl؛ (د) Cs یا Br_۲؛ (ه) C (الماس) یا Cl_۲؟ چرا؟
 ۱۱- ۴۰ در هر یک از زوج‌های زیر انتظار دارید کدام ماده دمای ذوب بالاتری داشته باشد؟ (الف) Sr؛ (ب) Cl_۲؛ (ج) SrCl_۲ یا SrCl_۲؛ (د) SiCl_۴ یا SiBr_۴؛ (ه) SiCl_۴ یا SiCl_۲؛ (و) SiCl_۲ یا SiC (کربن‌آندوم) یا SiCl_۴؟ چرا؟

بلورها

۱۱- ۲۵ فشاربخار تولون در ۰°C برابر ۰۳۲atm است. آنتالپی تبخیر مولی این ترکیب ۳۵۹kJ/mol است. فشار بخار تولون در ۱۰۰°C چقدر است؟
 ۱۱- ۲۶ فشار بخار سیکلوهگزان در ۶۱°C برابر ۰۲۷atm است. آنتالپی تبخیر مولی این ترکیب ۳۱۹kJ/mol است. فشار بخار سیکلوهگزان در ۵۰°C چقدر است؟
 ۱۱- ۲۷ دمای جوش نرمال آب ۱۰۰°C و آنتالپی مولی تبخیر آن ۴۰۹kJ/mol است. دمای جوش آب تحت فشار ۰atm در ۰°C چقدر است؟
 ۱۱- ۲۸ دمای جوش نرمال کلروبنزن ۱۲۲°C و آنتالپی تبخیر مولی آن ۳۶kJ/mol است. دمای جوش کلرو بنزن تحت فشار ۰atm در ۰°C چقدر است؟

۱۱- ۴۱ گزنون در یک سیستم مکعبی مراکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول یک واحد سلول آن ۶۲۰ pm است. چگالی گزنون بلوری چقدر است؟
 ۱۱- ۴۲ وانادیم در یک سیستم مرکز پرتیلور می‌شود و طول یک واحد سلول آن ۳۰۵ pm است. چگالی وانادیم چقدر است؟
 ۱۱- ۴۳ تفره در یک سیستم مکعبی متبلور می‌شود و طول واحد سلول آن ۰۴۸ pm است. چگالی تفره ۱۶g/cm^۳ در ۰°C است. در یک واحد سلول چند اتم Ag جای می‌گیرد؟ Ag چه نوع واحد سلولی تشکیل می‌دهد؟
 ۱۱- ۴۴ تانتالیم در یک سیستم مکعبی متبلور می‌شود و طول واحد سلول آن ۳۳۰ pm است. چگالی تانتالیم ۱۶g/cm^۳ است. در یک واحد سلول چند اتم Ta جای می‌گیرد؟ Ta چه نوع واحد سلولی تشکیل می‌دهد؟
 ۱۱- ۴۵ عنصری در یک سیستم مکعبی مراکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن ۲۸۶ pm است. چگالی این عنصر ۱۷g/cm^۳ است. وزن اتمی این عنصر چقدر است؟
 ۱۱- ۴۶ عنصری در یک سیستم مکعبی مراکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن ۲۹۲ pm است. چگالی این عنصر ۲۱g/cm^۳ است. وزن اتمی این عنصر چقدر است؟
 ۱۱- ۴۷ کلسیم در یک سیستم مکعبی مراکز وجوه پرتیلور می‌شود. چگالی کلسیم ۱۵g/cm^۳ است. طول واحد آن چقدر است؟
 ۱۱- ۴۸ مس در یک شبکه مکعبی مراکز وجوه پرتیلور می‌شود. چگالی مس ۸g/cm^۳ طول واحد سلول آن چقدر است؟
 ۱۱- ۴۹ پالادیم در یک سیستم مکعبی مراکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن ۳۸۹ pm است. ابعاد مکعبی را که بتوانند یک مول Pd (۱۰۶g) را در خود جای دهد محاسبه کنید.

۱۱- ۵۰ سدیم در یک سیستم مکعبی مرکز پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن ۴۳۰ pm است. ابعاد مکعبی را که بتوانند یک مول سدیم (۲۳g) را در خود جای دهد محاسبه کنید.
 ۱۱- ۵۱ آلومینم در یک سیستم مکعبی مراکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن ۰۴۵ pm است. شعاع اتمی آن را محاسبه کنید.
 ۱۱- ۵۲ کروم در یک سیستم مکعبی مراکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد آن ۲۸۷g/cm^۳ است. شعاع اتمی آن را محاسبه کنید.
 ۱۱- ۵۳ اینتیم در یک سیستم چهار گوشه‌ای مراکز وجوه پرتیلور می‌شود. در این بلور، فاصله واحد سلولی همسایه در طول ۲۵۵ pm است و ارتفاع واحد سلولی ۲۹۴ pm است. چگالی آن چقدر است؟
 ۱۱- ۵۴ مولکول‌های گزنون در فلئوبوئید، XeF_۲، در یک سیستم چهار گوشه‌ای مرکز پرتیلور می‌شوند. در این بلور فاصله واحد سلولی همسایه در طول ۴۳۲ pm است و ارتفاع واحد سلولی ۶۹۹ pm است. فرض کنید طول واحد سلولی ۴۳۲ pm است. شعاع اتمی آن را محاسبه کنید.
 ۱۱- ۵۵ در مطالعه پروتو ایکسین یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس چقدر است؟

نمودار فاز
 ۱۱- ۲۹ با استفاده از داده‌های زیر نمودار تقریبی فاز را برای هیدروژن رسم کنید: دمای ذوب نرمال، ۱۴۰۱K؛ دمای جوش نرمال، ۰۳۸K؛ نقطه سه گانه، ۱۳۰۹K، ۰۳۳۳K، ۰۰۱۷atm؛ دمای بحرانی، ۳۳۳K، ۱۱۷atm؛ فشار بخار جامد در ۰K، ۰۱۰atm × ۱۰.
 ۱۱- ۳۰ با استفاده از داده‌های زیر نمودار تقریبی فاز را برای کریپتون رسم کنید: دمای جوش نرمال، ۱۵۲°C؛ دمای ذوب نرمال، ۱۵۷°C؛ نقطه سه گانه، ۱۶۹°C، ۰۱۷۵atm؛ دمای بحرانی، ۰۶۳°C، ۵۴atm؛ فشار بخار جامد در ۱۹۹°C، ۰atm × ۱۰.
 ۱۱- ۳۱ شکل ۱۱- ۱۱ نمودار فاز آب را نشان می‌دهد. تغییرات فاز و فشار تقریبی آنها در هنگامی که فشار سیستم H_۲O به تدریج، (الف) در دمای ثابت ۰°C؛ (ب) در دمای ثابت ۵۰°C؛ (ج) در دمای ثابت (الف) افزایش می‌یابد را توصیف کنید.

۱۱- ۳۲ شکل ۱۱- ۱۲ نمودار فاز کربن دی‌اکسید را نشان می‌دهد. تغییرات فاز و فشار تقریبی آنها در هنگامی که فشار سیستم CO_۲ به تدریج، (الف) در دمای ثابت ۰°C؛ (ب) در دمای ثابت ۵۵°C؛ (ج) در دمای ثابت (الف) افزایش می‌یابد را توصیف کنید.

۱۱- ۳۳ با توجه به شکل ۱۱- ۱۱ تغییرات فاز و دمای تقریبی مربوط به آنها در هنگامی که دمای آب از ۰°C به ۱۱۰°C می‌رسد؛ (الف) در فشار ۱۰^{-۳}atm؛ (ب) در فشار ۰atm؛ (ج) در فشار ۱atm را توصیف کنید.
 ۱۱- ۳۴ با توجه به شکل ۱۱- ۱۱ تغییرات فاز و دمای تقریبی مربوط به آنها در هنگامی که دمای کربن دی‌اکسید از ۰°C به ۸۰°C می‌رسد؛ (الف) در فشار ۱۰^{-۳}atm؛ (ب) در فشار ۰atm؛ (ج) در فشار ۷atm توصیف کنید.
 ۱۱- ۳۵ روش شیب اغلب برای خالص‌سازی جامدات به کار می‌رود. در این روش ماده ناخالص گرم شده و فراورده بلوری خالص بر روی یک سطح سرد متراکم می‌شود. آیا خالص‌سازی به وسیله تصعید امکان‌پذیر است؟ شرایط لازم برای انجام این کار چیست؟
 ۱۱- ۳۶ یک گونه و چرا شیب منحنی دمای ذوب نمودار فاز یک ماده به چگالی نسبی نرم‌های جامد و مایع آن بستگی دارد؟ به اختصار شرح دهید.

انواع جامدهای بلوری

تعیین ساختار مولکولی با پراش پروتو X
 ۱۱- ۵۵ در مطالعه پروتو ایکسین یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس

۱۱- ۳۷ برای ذوب بلورهای زیر بر چه نوع نیروهایی باید غلبه کرد؟

به طول موج pm ۷۱۰ ، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه ۱۲۰ هستند. فاصله بین صفحات به وجود آورنده این بازتاب چقدر است؟ سینوس ۱۲۰ برابر ۲۰ است.

۱۱ - ۵۶. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور طلا با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج ۱۵۴ ، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه ۲۲.۱۷ هستند. فاصله بین صفحات مسئول این بازتاب چقدر است؟ سینوس ۲۲.۱۷ برابر ۳.۲۷۷ است.

۱۱ - ۵۷. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور، دسته‌ای از صفحات بلوری با d ۱۸۰ عملاً پدیدایش یک انعکاس مرتبه یک با زاویه ۲۰ هستند. طول موج پرتو X به کار رفته چقدر است؟ سینوس ۲۰ برابر ۳.۲۷۵ است.

۱۱ - ۵۸. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور، دسته‌ای از صفحات بلوری با d ۲۴۴ عملاً پدیدایش یک انعکاس مرتبه یک با زاویه ۸.۲۱ هستند. طول موج پرتو X به کار رفته چقدر است؟ سینوس ۸.۲۱ برابر ۳.۲۷۸ است.

۱۱ - ۵۹. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج ۱۵۴ ، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه ۱۱.۰ به دست آمده است. طول موج پرتوهای ایکس که چنین بازتابی را با زاویه ۱۳.۹۶ نشان می‌دهند چقدر است؟ سینوس ۱۱.۰ برابر ۱.۹۱ و سینوس ۱۳.۹۶ برابر ۲.۲۴ است.

۱۱ - ۶۰. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج ۱۵۴ ، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه ۱۶.۰ به دست آمده است. طول موج پرتوهای ایکس که چنین بازتابی را با زاویه ۲۰.۳۳ نشان می‌دهند چقدر است؟ سینوس ۱۶.۰ برابر ۲.۷۶ و سینوس ۲۰.۳۳ برابر ۳.۳۷ است.

۱۱ - ۶۱. در مطالعه دسته‌ای از صفحات بلوری d برابر ۲۰۴ با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج ۱۵۴ ، در چه زاویه‌ای یک انعکاس مرتبه یک مشاهده می‌شود؟ در چه زاویه‌ای یک انعکاس مرتبه دوم مشاهده می‌شود؟

۱۱ - ۶۲. در مطالعه دسته‌ای از صفحات بلوری با d ۳۰۳ با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج pm ۷۱۰ ، در چه زاویه‌ای یک انعکاس مرتبه یک مشاهده می‌شود؟ در چه زاویه‌ای یک انعکاس مرتبه دوم مشاهده می‌شود؟

بلورهای یونی

۱۱ - ۶۳. (الف) در سلول واحد بلور سدیم کلرید که در شکل ۱۱ - ۲۳ نشان داده شده است چند نوع یون از هر نوع وجود دارد؟ (ب) چگالی نقره کلرید که در ساختار بلوری سدیم کلرید متبلور می‌شود برابر ۵.۵۷ g/cm^3 است. طول ضلع سلول واحد $AgCl$ مشابه با سلول $NaCl$ (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ج) با استفاده از معادلات داده شده در بخش ۱۱ - ۲۳ فاصله بین یون Ag^+ و یون Cl^- را تعیین کنید.

۱۱ - ۶۴. (الف) در سلول واحد بلور سدیم کلرید که در شکل ۱۱ - ۲۳ نشان داده شده است چند نوع یون از هر نوع وجود دارد؟ (ب) چگالی پتاسیم فلوراید که در ساختار بلوری سدیم کلرید متبلور می‌شود برابر ۳.۴۸ g/cm^3 است. طول ضلع سلول واحد KF مشابه با $NaCl$ (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ج) با استفاده از معادلات داده شده در بخش ۱۱ - ۲۳ کوتاه‌ترین فاصله بین یون K^+ و یون F^- را تعیین کنید.

۱۱ - ۶۵. (الف) در سلول واحد بلور سزیم کلرید که در شکل ۱۱ - ۲۳ نشان داده شده است چند نوع یون از هر نوع وجود دارد؟ (ب) چگالی سزیم کلرید برابر ۳.۹۹ g/cm^3 است. طول ضلع سلول واحد $CsCl$ نشان داده شده در شکل ۱۱ - ۲۳ چقدر است؟ (ج) با استفاده از معادلات داده شده در بخش ۱۱ - ۲۳ کوتاه‌ترین فاصله بین یون Cs^+ و یون Cl^- را تعیین کنید.

۱۱ - ۶۶. (الف) در سلول واحد بلور روی سولفید که در شکل ۱۱ - ۲۳ نشان داده شده است چند نوع یون از هر نوع وجود دارد؟ (ب) چگالی مس (I) کلرید در ساختار بلوری متبلور می‌شود برابر ۴.۱۶ g/cm^3 است. طول ضلع سلول واحد $CuCl$ مشابه با ZnS (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ج) با استفاده از معادلات داده شده در بخش ۱۱ - ۲۳ کوتاه‌ترین فاصله بین یون Cu^+ و یون

Cl^- را تعیین کنید.

۱۱ - ۶۷. (الف) سرب (II) سولفید در ساختار سدیم کلرید متبلور می‌شود. کوتاه‌ترین فاصله یون Pb^{2+} و S^{2-} برابر ۲۹۷ است. طول ضلع سلول واحد PbS مشابه با $NaCl$ (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ب) چگالی PbS بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱۱ - ۶۸. (الف) پتاسیم کلرید در ساختار سدیم کلرید متبلور می‌شود. کوتاه‌ترین فاصله یون K^+ و Cl^- برابر ۳۱۴ است. طول ضلع سلول واحد KCl مشابه با $NaCl$ (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ب) چگالی KCl بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱۱ - ۶۹. (الف) تالم (I) کلرید در ساختار سزیم کلرید متبلور می‌شود. کوتاه‌ترین فاصله یون Tl^+ و Cl^- برابر ۳۳۳ است. طول ضلع سلول واحد $TlCl$ مشابه با $CaCl$ (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ب) چگالی $TlCl$ بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱۱ - ۷۰. کادمیوم سولفید در ساختار بلوری روی سولفید متبلور می‌شود. کوتاه‌ترین فاصله یون Cd^{2+} و S^{2-} برابر ۲۵۳ است. طول ضلع سلول واحد CdS مشابه با ZnS (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ب) چگالی CdS بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱۱ - ۷۱. در یک بلور معین، فاصله بین مرکز کاتیون‌ها و آنیون مجاورشان تقریباً برابر با مجموع شعاع یونی آن دو یون است. برخی از شعاع‌های یونی عبارتند از: Na^+ ۱۰۵ pm ، K^+ ۱۳۳ pm ، Ca^{2+} ۹۹ pm ، Ba^{2+} ۱۳۵ pm ، Ni^{2+} ۶۹ pm ، Ag^+ ۱۲۶ pm ، Cl^- ۱۸۱ pm ، Br^- ۱۹۵ pm ، OT^- ۱۴۰ pm ، S^{2-} ۱۸۲ pm با توجه به معادله ۱۱ - ۱۲ همین فصل بلورهای زیر را (که هر کدام در سیستم سدیم کلرید متبلور می‌شوند) برحسب کاهش انرژی شبکه (ابتدا منفی‌ترین مقدار) مرتب کنید: CaS ، KCl ، $NaBr$ ، و NiS .

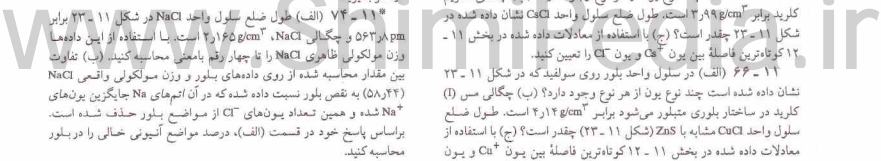
۱۱ - ۷۲. در یک بلور معین، فاصله بین مرکز کاتیون‌ها و آنیون مجاورشان تقریباً برابر با مجموع شعاع یونی آن دو یون است. برخی از شعاع‌های یونی عبارتند از: Na^+ ۱۰۵ pm ، K^+ ۱۳۳ pm ، Ag^+ ۱۲۶ pm ، Mg^{2+} ۶۵ pm ، Sr^{2+} ۱۱۳ pm ، Mn^{2+} ۸۰ pm ، F^- ۱۳۶ pm ، I^- ۲۱۶ pm ، OT^- ۱۴۰ pm ، S^{2-} ۱۸۲ pm با توجه به معادله ۱۱ - ۱۲ که در بخش ۱۱ - ۱۵ آمده است، بلورهای زیر را (که هر کدام در سیستم سدیم کلرید متبلور می‌شوند) برحسب انرژی شبکه (ابتدا منفی‌ترین مقدار) مرتب کنید: MgO ، KF ، AgF ، MgO ، و NaI .

ساختارهای ناقص

۱۱ - ۷۳. کادمیوم اکسید CdO در سیستم سدیم کلرید با چهار یون Ca^{2+} و OT^- در هر سلول واحد متبلور می‌شود (شکل ۱۱ - ۲۳). تعیین کنید که در هر حال، این ترکیب معمولاً غیر استوکیومتری است و فرمول تقریبی آن $CdO_{۰.۹۹۵}$ است. علت پدیده‌آمان نقص در این ساختار قرار گرفتن آن‌ها می‌باشد. جای یون‌های Ca^{2+} و OT^- در همین تعداد موقعیت‌های آنیونی خالی می‌ماند.

۱۱ - ۷۴. چند درصد مواضع آنیونی خالی است؟ (ب) اگر طول سلول واحد pm ۴۹۹ باشد، چگالی بلور کامل چقدر است؟ (ج) چگالی بلور غیر استوکیومتری چقدر است؟ وزن اتمی Cd را ۱۱۲.۴ و وزن اتمی O را ۱۶ در نظر بگیرید.

۱۱ - ۷۵. (الف) طول ضلع سلول واحد $NaCl$ در شکل ۱۱ - ۲۳ برابر ۵۶۳ pm و چگالی $NaCl$ ۲.۱۶ g/cm^3 است. با استفاده از این داده‌ها وزن مولکولی ظاهری $NaCl$ را تا چهار رقم پیمانه محاسبه کنید. (ب) تفاوت بین مقدار محاسبه شده از روی داده‌های بلور و وزن مولکولی واقعی $NaCl$ (۵۸.۴۴) به نقص بلور نسبت داده شده که در آن آن‌ها Na جایگزین یون‌های Na^+ شده و همین تعداد یون‌های OT^- از مواضع بلور حذف شده است. براساس پاسخ خود در قسمت (الف)، درصد مواضع آنیونی خالی را در بلور محاسبه کنید.



مسائل طبقه بندی نشده

۷۵ - ۱۱ در هر یک از زوج‌های زیر کدام ماده دارای دمای ذوب بالاتری است؟ (الف) Li یا H_۲؛ (ب) LiH یا H_۲؛ (ج) Li یا LiH؛ (د) H_۲ یا Cl_۲؛ (ه) H_۲ یا HCl؛ (و) H_۲O یا H_۲S؛ (ز) CH_۴ یا SiH_۴؟ چرا؟

۷۶ - ۱۱ فشار بخار هیتان در ۹۰°C برابر ۷۷۵ atm و در ۶۰°C برابر ۲۷۵ atm است. مقدار آنتالپی تبخیر مولی را محاسبه کنید. دمای جوش نورمال هیتان چقدر است؟

۷۷ - ۱۱ لیتیم در سیستم مکعبی مرکز پر متبلور می‌شود و طول ضلع سلول واحد آن ۳۵۰ pm است. وزن اتمی لیتیم ۶۹۴ و چگالی آن ۵۳۴ g/cm^۳ است. با استفاده از این داده‌ها عدد آووگادرو را محاسبه کنید.

۷۸ - ۱۱ شعاع اتمی مولیبدن برابر ۱۳۶ pm است و در یک سیستم مکعبی مرکز پر متبلور می‌شود. طول ضلع یک سلول واحد آن چقدر است؟ چگالی Mo چقدر است؟

۷۹ - ۱۱ در مطالعه پرتو ایکس یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج ۱۹۲ pm، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه ۲۵٫۹° به دست می‌آید. فاصله d، بین صفحات به وجود آورنده این بازتاب چقدر است؟ سینوس ۲۵٫۹° برابر ۰٫۴۳۶۸ است.

۸۰ - ۱۱ فرض کنید اتم‌های سُلَب کروی به شعاع r، یک سلول واحد مکعبی مرکز پر تشکیل دهند. با استفاده از معادلات بخش ۱۱ - ۱۲ مقادیر زیر را

بر حسب r محاسبه کنید: (الف) طول ضلع یک سلول واحد؛ (ب) حجم یک سلول واحد؛ (ج) حجم کل اتم‌هایی که یک سلول واحد را تشکیل می‌دهند؛ (د) درصد حجم یک سلول واحد که فضای خالی است.

* ۱۱ - ۸۱ فرض کنید اتم‌های سُلَب کروی به شعاع r، یک سلول واحد مکعبی مرکز پر تشکیل دهند. با استفاده از معادلات بخش ۱۱ - ۱۲ مقادیر زیر را بر حسب r محاسبه کنید: (الف) طول ضلع یک سلول واحد؛ (ب) حجم یک سلول واحد؛ (ج) حجم کل اتم‌هایی که یک سلول واحد را تشکیل می‌دهند؛ (د) درصد حجم یک سلول واحد که فضای خالی است. پاسخ خود را با مسئله ۱۱ - ۸۰ مقایسه کنید. کدامیک از این دو سلول واحد، مراکز وجوه پر یا مرکز پر، به صورت متراکم‌تری چیده شده‌اند؟

۱۱ - ۸۲ تقص‌های بلوری که سبب تغییر استوکیومتری بلور و یا عدم تغییر آن می‌شوند را نام ببرید.

* ۱۱ - ۸۳ آهن (II) اکسید در ساختار NaCl یا چهارکاتیون و چهارآنیون در هر سلول واحد، متبلور می‌شود (شکل ۱۱ - ۲۳ را ببینید). ولی این بلورها معمولاً کمبود آهن دارند. برخی از مواضع کاتیونی خالی هستند و برخی به جای یون‌های Fe^{۲+} یون‌های Fe^{۳+} دارند، اما ترکیب یون‌ها چنان است که ساختار بلوری از نظر الکتریکی خنثی است. فرمول این بلور Fe_xO است. (الف) نسبت یون‌های Fe^{۲+} به یون‌های Fe^{۳+} در بلور چقدر است؟ (ب) چند درصد از مواضع کاتیونی خالی هستند؟ راهنمای: بلوری شامل ۱۰۰۰ یون O^{۲-} را در نظر بگیرید.

محلول‌ها، مخلوط‌های همگن هستند. محلول‌ها را اغلب براساس حالت فیزیکی آنها طبقه‌بندی می‌کنند؛ محلول‌های جامد، گازی، و مایع را می‌توان تهیه کرد. قانون فشارهای جزئی دالتون، رفتار محلول‌های گازی که هوا متداول‌ترین آنهاست را بیان می‌کند. برخی از آلیاژها، محلول‌های جامدند؛ سکه‌های نقره محلول‌هایی از مس حل شده در نقره‌اند، و برنج محلول جامد روی در مس است. البته تمام آلیاژها، محلول جامد نیستند. بعضی از آنها مخلوط‌های ناهمگن هستند، و برخی دیگر ترکیبات بین فلزی به شمار می‌روند. محلول‌های مایع متداول‌ترین محلول‌ها و از دیدگاه شیمی‌دان‌ها، مهم‌ترین آنها هستند.

۱۲-۱- اهمیت محلول‌ها

معمولاً، جزئی از یک محلول را که از لحاظ مقدار بیش از اجزای دیگر است، حلال و سایر اجزاء را حل شده نامند. البته، کاربرد این واژه‌ها اختیاری است و دقت چندانی ندارد. گاهی آسان‌تر است که جزئی از محلول را با آنکه مقدارش کم است، حلال بنامیم. در موارد دیگری، کاربرد واژه‌های حل‌شونده و حلال در مورد اجزای یک محلول اهمیت چندانی ندارد (مثلاً در توصیف محلول‌های گازی).

برخی از مواد به‌ر نسبتی در یکدیگر حل می‌شوند. امتزاج‌پذیری کامل اجزای تمام محلول‌های گازی و برخی از محلول‌های جامد و مایع، از ویژگی‌های مهم آنهاست. ولی در مورد اغلب مواد، حدی برای مقدار ماده حل‌شده در یک حلال وجود دارد. انحلال‌پذیری یک ماده در یک حلال مخصوص و در دمای معین، بیشترین مقدار از آن ماده است که در مقدار معینی از آن حلال حل می‌شود و سیستم پایدارتری به وجود می‌آورد.

برای یک محلول معین، مقدار ماده حل‌شده در مقدار مشخصی از حلال یا حل‌شده در مقدار مشخصی از یک محلول را غلظت ماده حل‌شونده گویند. محلول‌هایی که غلظت ماده حل‌شده در آنها نسبتاً کم باشد، محلول‌های رقیق نامیده می‌شوند، و آنهایی را که غلظت نسبتاً زیادی دارند، محلول‌های غلیظ گویند. اگر به مقداری از یک حلال مایع، مقدار زیادی ماده حل‌شونده (بیشتر از آنچه که معمولاً حل می‌شود) اضافه کنیم، بین ماده حل‌شده و ماده حل‌شونده باقی‌مانده تعادل برقرار می‌شود:

ماده حل‌شده \rightleftharpoons ماده حل‌شونده باقی‌مانده

ماده حل‌شونده باقی‌مانده ممکن است جامد، مایع، یا گاز باشد. در تعادل چنین سیستمی، سرعت حل شدن ماده حل‌شونده خالص برابر با سرعت خارج شدن ماده حل‌شده از محلول است. در نتیجه، غلظت ماده حل‌شده، در حال تعادل، ثابت می‌ماند. چنین محلولی را محلول اشباع‌شده یا محلول سیرشده می‌گویند، و غلظت آن برابر با انحلال‌پذیری ماده حل‌شونده موردنظر است.

وجود چنین تعادل‌های پویا (دینامیک) از طریق آزمایش نشان داده شده است. اگر بلورهای ریز یک ماده حل‌شونده جامد به محلول سیرشده‌ای از همان ماده اضافه شود، ملاحظه می‌شود که اندازه و شکل بلورها تغییر نمی‌کند. در صورتی که طی آزمایش، غلظت محلول سیرشده تغییر نمی‌کند، و مقدار اضافی ماده حل‌شونده نیز افزایش یا کاهش نمی‌یابد.

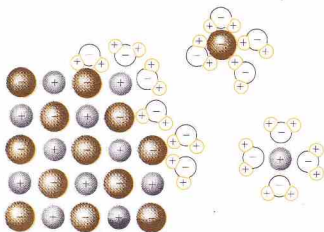
غلظت ماده حل‌شده در یک محلول سیرشده کمتر از غلظت آن در یک محلول سیر شده است. از سوی دیگر می‌توان با استفاده از ماده حل‌شونده جامد، یک محلول فوق‌سیر (یا فوق‌اشباع) تهیه کرد که در آن غلظت ماده حل‌شده بالاتر از غلظت یک محلول سیر شده است. محلول فوق‌سیر، حالتی ناپایدار دارد و اگر مقدار بسیار کمی از ماده حل‌شونده به آن افزوده شود، مقداری از ماده حل‌شده که بیش از مقدار لازم برای اشباع محلول، در آن وجود دارد، رسوب می‌کند.

۱۲-۲- فرایند انحلال

تنها نیروی بین مولکولی، میان مولکول‌های کووالانسی غیرقطبی، نیروهای لندن است. از سوی دیگر، نیروهای جاذبه بین مولکولی میان مولکول‌های کووالانسی قطبی، علاوه بر نیروهای لندن، به نیروهای دوقطبی-دوقطبی نیز بستگی دارد. در مواردی که دارای پیوند هیدروژنی هستند، نیروهای بین مولکولی به‌طور غیرعادی قوی است.

مواد غیرقطبی و مواد قطبی، معمولاً، در یکدیگر انحلال ناپذیرند. مثلاً کربن تتراکلرید (یک ماده غیرقطبی) در آب (یک ماده قطبی) حل نمی‌شود. جاذبه بین یک مولکول آب با مولکول دیگری از آب بسیار بزرگ‌تر از جاذبه بین مولکول کربن تتراکلرید و یک مولکول آب است. در نتیجه، مولکول‌های کربن تتراکلرید «وانده می‌شوند» و این دو ماده، یک سیستم مایع دو لایه‌ای به‌وجود می‌آورند.

پدیده یک ماده غیرقطبی است و در کربن تتراکلرید حل می‌شود. جاذبه بین مولکول‌های I_2 در پدیده جامد با جاذبه بین مولکول‌های CCl_4

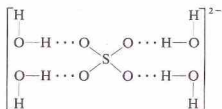


شکل ۱۲- ۱ انحلال یک بلور یونی در آب

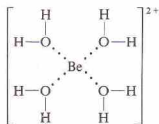
از بلور جدا شوند و در فاز مایع شناور گردند. یون‌های حل شده آب پوشیده‌اند، درحالی‌که با پوششی از مولکول‌های آب محاصره شده‌اند در محلول حرکت می‌کنند. تمام یون‌ها در محلول آبی آب پوشیده‌اند.

۱۲- ۳ یون‌های آب پوشیده

یون‌های منفی در محلول آبی به وسیله جاذبه بین یون و اتم‌های هیدروژن مولکول آب آب پوشیده شده‌اند. در برخی موارد (مثلاً در مورد یون سولفات)، این جاذبه‌ها ممکن است مربوط به یک یا چند پیوند هیدروژنی باشد:



یون‌های مثبت به وسیله جاذبه بین یون و زوج الکترون‌های ناپیوندی اتم اکسیژن مربوط به مولکول‌های آب آب پوشیده می‌شوند. این جاذبه‌ها قوی هستند، در بسیاری از موارد، هر کاتیون به وسیله تعداد معینی از مولکول‌های H_2O آب پوشیده می‌شود.

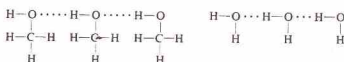


مولکول‌های دیگری از آب با این مولکول‌های پیوسته به کاتیون یا آنیون، پیوند هیدروژنی می‌دهند. ولی این لایه‌های بیرونی مولکول‌های آب، به‌طور ضعیف‌تری به یکدیگر پیوسته‌اند. راستی، چه عواملی سبب تشکیل بر همکنش‌های قوی بین یون و مولکول‌های آب می‌شود؟

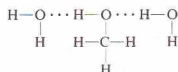
۱- یون‌های دارای بارالکتریکی زیاد، با نیروی بیشتری اتم‌های H یا O مولکول‌های H_2O را جذب می‌کنند.

در کربن تتراکلرید، از لحاظ نوع و مقدار، تقریباً یکسان است. از این رو، به‌وجود آمدن جاذبه‌های قوی بین یُد و کربن تتراکلرید می‌تواند به مولکول‌های ید امکان مزوج شدن با مولکول‌های CCl_4 را بدهد. محلول حاصل یک مخلوط مولکولی بی‌نظم است.

متیل الکل، CH_3OH ، مانند آب، شامل مولکول‌های قطبی است که بسیار به هم پیوسته‌اند. در هر دو مایع (اگر خالص باشند)، مولکول‌ها از طریق پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر جذب می‌شوند:



متیل الکل و آب به‌نسبت باهم امتزاج پذیرند. در محلول متیل الکل در آب، مولکول‌های CH_3OH و H_2O با پیوند هیدروژنی به هم پیوسته‌اند:



متیل الکل در حلال‌های غیرقطبی حل نمی‌شود. بر جاذبه بین مولکولی قوی در متیل الکل خالص نمی‌توان غلبه کرد، مگر آنکه مولکول‌های حلال بتوانند نیروهای جاذبه‌ی برابری، یا تقریباً برابری، با نیروهای جاذبه‌ی مولکول‌های متیل الکل به‌وجود آورند.

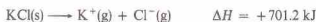
به‌طور کلی مواد قطبی فقط در حلال‌های قطبی و مواد غیرقطبی در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند. نخستین قاعده انحلال پذیری این است که «نظیر در نظیر حل می‌شود». بلورهای شبکه‌ای (مثلاً الماس)، که در آنها اتم‌های تشکیل‌دهنده بلور با پیوندهای کووالانسی به یکدیگر پیوسته‌اند، در تمام مایعات انحلال‌ناپذیرند. این ساختار بلوری پایدارتر از آن است که طی فرایند انحلال شکسته شود. هیچ پتانسیل جاذبه‌ای بین حلال - حل‌شونده نمی‌تواند به قدرت پیوند کووالانسی در این نوع بلور برسد.

مایعات قطبی (به‌ویژه آب) می‌توانند حلال بسیاری از ترکیبات یونی باشند. یون‌های مواد حل‌شده با نیروی الکترواستاتیکی به وسیله مولکول‌های قطبی حلال جذب می‌شوند، یعنی یون‌های منفی به وسیله قطب‌های مثبت مولکول‌های حلال و یون‌های مثبت به وسیله قطب‌های منفی مولکول‌های حلال کشیده می‌شوند. این جاذبه‌های یون - دو قطبی می‌توانند نسبتاً قوی باشند.

در شکل ۱۲- ۱، حل شدن یک بلور یونی در آب نمایش داده شده است. یون‌های مستقر در مرکز بلور، به وسیله یون‌هایی از بلور که بار مخالف دارند، به‌طور مساوی در تمام جهات کشیده می‌شوند. ولی جاذبه‌ی الکترواستاتیکی یون‌های سطح بلور نامتعادل هستند. مولکول‌های آب به سوی این یون‌های سطحی کشیده می‌شوند، یعنی سر مثبت مولکول‌های آب به سوی آنیون‌ها، و سر منفی مولکول‌های آب به سوی کاتیون‌ها جذب می‌شوند. جاذبه‌ای که به این ترتیب بین مولکول‌های دو قطبی و یون‌ها به‌وجود می‌آید موجب می‌شود که یون‌ها

تغییر آنتالپی مربوط به تهیه یک محلول، نتیجه کلی انرژی لازم برای شکستن برخی پیوندها یا جاذبه‌های شیمیایی (ماده حل شونده - ماده حل شونده، و حلال - حلال) و انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندهای جدید (ماده حل شونده - محلول) است. مثلاً آنتالپی انحلال برای تهیه محلولی از KCl در آب را می‌توان مجموع دو تغییر آنتالپی دانست:

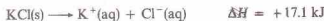
۱ - انرژی لازم برای شکستن ساختار بلوری KCl و تشکیل فرم گازی یونها (انرژی شبکه با تغییر علامت):



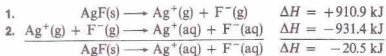
۲ - آنتالپی آب‌پوشی KCl که انرژی آزاد شده در اثر آب‌پوشی یون‌های گازی است:



آنتالپی آب‌پوشی در واقع مجموع دو تغییر آنتالپی است: انرژی لازم برای شکستن پیوندهای هیدروژنی برخی از مولکول‌های آب و انرژی آزاد شده در اثر آب‌پوشی یونها به وسیله این مولکول‌ها. در هر حال، مطالعه این دو اثر به‌طور جداگانه دشوار است. در این مثال فرایند کلی گرماگیر است. آنتالپی انحلال مثبت است، زیرا انرژی لازم در مرحله اول بیشتر از انرژی آزاد شده در مرحله دوم می‌باشد:



برخی از آنتالپی‌های انحلال منفی‌اند زیرا انرژی بیشتری در اثر آب‌پوشی یون‌های ماده حل شونده (مرحله ۲) آزاد می‌شود تا انرژی لازم برای شکستن ساختار بلوری (مرحله ۱):

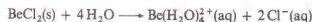


عوامل به وجود آورندهٔ مقداری بزرگ و مثبت برای مرحله اول (بار یونی زیاد و یون‌های کوچک بخش ۱۲ - ۳ را ببینید)، سبب به وجود آمدن مقداری بزرگ و منفی در مرحله دوم نیز می‌شوند. به این ترتیب، قدرمطلق مقادیر به دست آمده در هر دو مرحله به یکدیگر نزدیک‌اند و آنتالپی انحلال بسیار کوچک‌تر از هر یک از آنهاست. خطای نسبتاً کوچکی در اندازه‌گیری انرژی شبکه یا آنتالپی آب‌پوشی می‌تواند منجر به خطای نسبتاً بزرگی در آنتالپی انحلال شود. برای مثال، محاسبهٔ بیش از حد نظر بگیرید که در آن، آنتالپی انحلال AgF را به دست آوردیم. خطای ۱۰ kJ در هر یک از مقادیر اولیه (که حدود ۱٪ خطا در هر مورد است) باعث می‌شود که نتیجهٔ نهایی تا ۱۰۰ kJ خطا داشته باشد که در مورد آنتالپی انحلال خطایی در حدود ۵۰٪ است!

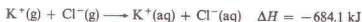
اگر انحلال دیگری بجز آب در تهیهٔ محلول به کار گرفته شود، همین تحلیل را می‌توان به کار برد. مقدار مربوط به مرحله دوم را آنتالپی انحلال‌پوشی می‌نامیم.

در مورد انحلال مواد غیر یونی نیز همین ملاحظات را می‌توان به کار

۲ - یون‌های کوچک مؤثرتر از یون‌های بزرگ‌اند، زیرا چگالی بار الکتریکی در یون‌های کوچک‌تر بیشتر است. تعدادی از ترکیبات کووالانسی فلزات در محلول آبی، یون‌های آب‌پوشیده تولید می‌کنند. همان‌عاملی که نقش اصلی را در به وجود آوردن خصالت کووالانسی ترکیبات برلیم دارد (نسبت بالای بار یون به اندازهٔ یون) سبب تشکیل یون‌های آب‌پوشیدهٔ بسیار پایدار می‌شود:

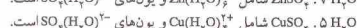
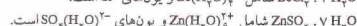
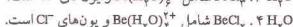
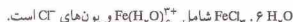


تشکیل یک پیوند همواره با آزاد شدن انرژی همراه است، و شکستن یک پیوند نیز همیشه انرژی می‌خواهد. انرژی آزاد شده طی یک فرایند فرضی که در آن یون‌های آب‌پوشیده از یون‌های گازی به وجود آمده باشند را آنتالپی آب‌پوشی آن یونها نامند. برای مثال،



بزرگی آنتالپی آب‌پوشی به غلظت محلول نهایی بستگی دارد. اگر وضعیت خاصی بیان نشده باشد (مانند مثال قبلی)، فرض می‌شود که تغییر آنتالپی به فرایندی مربوط است که در آن، یونها تا بالاترین حد ممکن آب‌پوشیده شده باشند. میزان بالای آب‌پوشی فقط دروسورتی حاصل می‌شود که محلول بسیار رقیق باشد. مقادیر ΔH مربوطه را آنتالپی آب‌پوشی در وقت بی‌نهایت نامند.

مقدار آنتالپی آب‌پوشی، نشانهٔ قدرت جاذبهٔ بین یونها و مولکول‌های آب پوشانندهٔ آنهاست. یک مقدار بزرگ و منفی (که نشان‌دهندهٔ زیادبودن انرژی آزاد شده است) بیانگر آب‌پوشی مؤثر یونهاست. اغلب، یون‌های آب‌پوشیده در جامدات بلوری حاصل از تبخیر محلول‌های آبی نکه‌ها، باقی می‌مانند. به این ترتیب،



مولکول‌های آب می‌توانند با گرفتن مواضعی در ساختار بلوری، و بدون همراه شدن با یک یون مشخص، در بلورهای آب‌پوشیده (مثلاً $\text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{BaCl}_2$) قرار گیرند، همچنین، با اشغال حرفه‌های در ساختار بلور (مثلاً سیلیکات‌های آبدار موسوم به تزولیت‌ها)، با آن همراه شوند.

۱۲ - ۲ آنتالپی انحلال

تغییر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن یک مادهٔ حل شونده در یک حلال حل می‌شود را آنتالپی انحلال نامند. مقدار آنتالپی انحلال (برحسب کیلوژول بر مول مادهٔ حل شونده)، همانند آنتالپی آب‌پوشی، به غلظت محلول نهایی بستگی دارد. بجز در مواردی که مشخص شده باشد، آنتالپی انحلال فقط در تهیهٔ محلول‌هایی با رقت بی‌نهایت به کار می‌رود. آنتالپی انحلال برای هر مادهٔ حل شونده و هر حلال، در رقت بی‌نهایت ثابت است.

اغلبل مواد حل شونده یونی به همین ترتیب رفتار می‌کنند.^۲
 قفسهٔ انحلال یک جسم در یک محلول تقریباً سیرشده را در نظر بگیریم که با آزاد شدن گرما همراه است:



براساس پیش‌بینی اصل لوشاتلیه اگر دما افزایش یابد، این سیستم به سمت چپ (جهت جذب گرما) میل کرده و مادهٔ حل‌شده رسوب می‌کند. اگر یک مادهٔ حل‌شونده دست‌خوش فرایند انحلال‌گرم‌آزاد شود، انحلال‌پذیری مادهٔ حل‌شونده، با افزایش دما کاهش می‌یابد. برخی از ترکیبات یونی (مانند Na_2SO_4 و Li_2CO_3) چنین رفتار می‌کنند. علاوه بر این انحلال‌پذیری تمام گازها با افزایش دما کاهش می‌یابند. گرم‌کردن یک نوشابه، سبب خارج‌شدن حباب‌های کربن دی‌اکسید از محلول می‌شود. تغییر انحلال‌پذیری نسبت به تغییر دما بستگی به مقدار آنتالپی انحلال دارد. انحلال‌پذیری موادی که آنتالپی انحلال آنها کم است، با تغییر دما تغییر چندانی نمی‌کنند.

تأثیر تغییر فشار بر انحلال‌پذیری مواد حل‌شوندهٔ جامد و مایع معمولاً کم است. ولی افزایش یا کاهش فشار بر محلول‌هایی که یک گاز در آنها حل شده است، اثر قابل ملاحظه‌ای دارد. ویلیام هنری^۳ در ۱۸۰۳ میلادی کشف کرد که مقدار گازی که در مقدار معینی از یک مایع، در دمای ثابت، حل می‌شود، با فشار جزئی گاز بالای محلول نسبتاً مستقیم دارد. قانون هنری فقط برای محلول‌های رقیق و فشارهای نسبتاً کم معتبر است. گازهایی که انحلال‌پذیری‌شان بسیار زیاد است، اغلب برحلال خود اثر شیمیایی دارند (برای مثال، گاز هیدروژن کلرید وقتی در آب حل می‌شود، بر آب اثر کرده، هیدروکلریک‌اسید تولید می‌کند)، این محلول‌ها از قانون هنری پیروی نمی‌کنند.

خون غواصانی که در اعماق دریا فعالیت می‌کنند در اثر فشار نسبتاً بالایی آب، به وسیلهٔ هوا اشباع می‌شود. اگر این فشار، در اثر بازگشت سریع به سطح آب به سرعت کم شود، هوا از محلول خارج شده و به صورت حباب‌هایی در دستگاه گردش خون به حرکت در می‌آید. این حالت موجب تکان‌های عصبی و همچنین پیدایش اختلال در گردش خون می‌شود و ممکن است مرگ‌آور باشد. راه جلوگیری از این مشکل، استفاده از جؤ مصنوعی هلیوم و اکسیژن به جای هوا (عمدتاً اکسیژن و

بود. انرژی شبکهٔ بلورهای مولکولی به اندازهٔ انرژی شبکهٔ بلورهای یونی نیست، زیرا قدرت نیروهای نگه‌دارندهٔ بلورهای مولکولی در کنار یکدیگر به قدرت بلورهای یونی نمی‌رسد. البته انرژی حلال‌پوشی نیز برای ترکیبات مولکولی پایین است. برای اجسام مولکولی که بدون یونش و بدون برهمکنش قابل توجه حلال - حل‌شونده در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند، آنتالپی انحلال گرماگیر است و مقدار آن نیز در حدود آنتالپی ذوب مادهٔ حل‌شونده می‌باشد.

گازها به تدریج در مایعات حل می‌شوند و طی این فرایند، گرما آزاد می‌شود. چون برای جداسازی مولکول‌های گاز انرژی لازم نیست، تغییر عمدهٔ آنتالپی در این فرایندهای انحلال فقط شامل حلال‌پوشی مولکول‌های گاز است؛ به این ترتیب، فرایند گرم‌زا است. البته، موارد استثنا هم وجود دارد، به‌ویژه در صورتی که گاز (حل‌شونده) با مایع (حلال) واکنش بدهد.

۱۲-۵ اثر دما و فشار بر انحلال‌پذیری

اثر تغییر دما بر انحلال‌پذیری یک جسم به جذب گرما یا آزاد شدن گرما ضمن تهیهٔ یک محلول سیرشده، بستگی دارد. فرض کنید که مقدار کوچکی از یک مادهٔ حل‌شونده در یک محلول تقریباً سیرشده، با جذب گرما، حل شود. تعادل بین حل‌شوندهٔ جامد اضافی و حل‌شوندهٔ حل‌شده در محلول سیرشده به صورت زیر است:



اثر تغییر دما بر این سیستم را می‌توان با استفاده از اصل پیشنهاده، هانری لوشاتلیه^۱ در سال ۱۸۸۴ پیش‌بینی کرد. اصل لوشاتلیه می‌گوید که اعمال هر نوع فشار بر یک سیستم درحال تعادل، موجب می‌شود که سیستم به نحوی عمل کند که با این فشار مقابله شود و حالت تعادل جدیدی برقرار گردد.

فرض کنید طرفی حاوی یک محلول سیرشده از نوع محلول‌های سیرشدهٔ قبلی داشته باشیم که با مقداری مادهٔ حل‌شوندهٔ اضافی در تعادل باشد. می‌خواهیم اثر افزایش دما را مطالعه کنیم. براساس اصل لوشاتلیه، سیستم به نحوی عمل خواهد کرد که دما پایین بیاید. این کار را با جابه‌جایی درجهت جذب گرما (در معادله پیش، به سمت راست) انجام می‌دهد. این جابه‌جایی به معنی انحلال مقدار بیشتری از مادهٔ حل‌شونده است. نتیجه می‌گیریم که در این مورد مشخص، افزایش دما سبب افزایش انحلال‌پذیری می‌شود.

اگر دما را کاهش دهیم، چه خواهد شد؟ اصل لوشاتلیه پیش‌بینی می‌کند که سیستم به نحوی عمل خواهد کرد که دما افزایش یابد - به سبب‌های که دما آزاد شود. واکنش به سمت چپ متعادل می‌شود؛ یعنی ماده حل‌شده رسوب می‌دهد و از محلول خارج می‌شود. نتیجه می‌گیریم که در مورد این حل‌شوندهٔ مشخص، کاهش دما سبب کاهش انحلال‌پذیری می‌شود. هر دو نتیجه‌گیری ما در واقع، یکسان هستند. اگر یک مادهٔ حل‌شونده دست‌خوش فرایند انحلال‌گرم‌گیر شود، انحلال‌پذیری مادهٔ حل‌شونده با افزایش دما افزایش خواهد یافت.

1. Henri Le Chatelier

۲. مقدار گرمای آزاد شده یا جذب شده در اثر انحلال یک مول از مادهٔ حل‌شونده در یک حلال به مقدار حلال بستگی دارد. مقادیر ΔH بحث شده در اینجا به تهیه محلول‌های سیرشده از محلول‌های تقریباً سیرشده اشاره دارند. ولی مقادیر ΔH بحث شده به‌صورت آنتالپی انحلال، اغلب به تهیهٔ محلول‌های رقیق مربوطند. برای یک حل‌شوندهٔ مشخص، مقادیر عددی به نوبت در عبارات ΔH متفاوت‌اند. گاهی اوقات، مقدار ΔH برای تهیهٔ یک محلول غلیظ، مقدار مثبت است و مقدار ΔH برای تهیهٔ یک محلول رقیق، مقداری منفی می‌باشد. در یک محلول رقیق، یون‌ها به صورت کامل‌تری آب‌پوشیده می‌شوند تا در یک محلول غلیظ. در نتیجه ضمن تهیهٔ یک محلول رقیق، انرژی بیشتری در اثر آب‌پوشی یون‌ها به‌دست می‌آید تا در تهیهٔ یک محلول غلیظ.

3. William Henry

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{H_2} + n_{O_2}} = \frac{0.125 \text{ mol}}{0.625 \text{ mol}} = 0.200$$

توجه داشته باشید که مجموع کسرهای مولی برابر ۱ است.

۳ - مولاریته، M ، یک محلول برابر با عدد مول‌های ماده حل شده در یک لیتر از محلول است.

$$(۲-۱۲) \quad \text{عدد مول‌های ماده حل شده} \\ \text{حجم محلول بر حسب لیتر} = \text{مولاریته}$$

استفاده از مولاریته به عنوان واحد غلظت، در بخش ۴-۵ شرح داده شده است و مثال‌های ۴-۹، ۴-۱۰، ۴-۱۱ نیز بیانگر همین واحد غلظت هستند. در اینجا دو مثال دیگر نیز می‌آوریم.

مثال ۱۲-۲

(الف) چند گرم نیتریک اسید غلیظ، برای تهیه ۲۵۰ mL محلول ۲۰٪ M نیتریک اسید (HNO_3) لازم است؟ نیتریک اسید غلیظ حاوی ۷۰٪ HNO_3 است.
(ب) اگر چگالی محلول نیتریک اسید غلیظ ۱.۴۲ g/mL باشد، چه حجمی از آن لازم است؟

حل

(الف) ضرایب مورد استفاده برای حل مسئله را (به ترتیب) از واقعیت‌های تجربی زیر به دست می‌آوریم:

۱- چون محلول مورد نظر ۲۰٪ M است، باید ۲۰۰ mol نیتریک اسید (HNO_3) در ۱۰۰ L باشد.

۲- وزن مولکولی HNO_3 برابر با ۶۳ است.

۳- ۱۰۰ g نیتریک اسید غلیظ (۷۰٪ HNO_3)، ۷۰ g از HNO_3 وجود دارد:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2 \text{ mol } HNO_3}{1.00 \text{ L محلول}} \right) \text{ محلول } HNO_3 = 0.025 \text{ L} \text{ غلیظ } ? \text{ g} \\ & \left(\frac{63.0 \text{ g } HNO_3}{1 \text{ mol } HNO_3} \right) \left(\frac{100 \text{ g غلیظ } HNO_3}{70.0 \text{ g } HNO_3} \right) \\ & = 45.0 \text{ g غلیظ } HNO_3 \end{aligned}$$

(ب) چگالی اسید غلیظ را برای تبدیل پاسخ بخش (الف) به mL مورد استفاده قرار می‌دهیم.

$$\begin{aligned} ? \text{ mL } HNO_3 \text{ غلیظ } = 45.0 \text{ g غلیظ } HNO_3 \left(\frac{1.00 \text{ mL غلیظ } HNO_3}{1.42 \text{ g غلیظ } HNO_3} \right) \\ = 31.7 \text{ mL غلیظ } HNO_3 \end{aligned}$$

نیتروژن است. انحلال پذیری هلیوم در خون و سیال‌های بدن بسیار کمتر از نیتروژن است.

۱۲-۶ غلظت محلول‌ها

غلظت یک ماده حل شده در یک محلول را به شیوه‌های گوناگون می‌توان بیان کرد. در بخش‌های پیش به برخی از این شیوه‌ها اشاره کردیم و اکنون می‌خواهیم روش‌های متداول برای بیان غلظت محلول را مرور کنیم.

۱- درصد وزنی یک ماده حل شده در یک محلول، ۱۰۰ برابر جرم ماده حل شده تقسیم بر جرم کل محلول است. یک محلول ۱۰٪ M سدیم کلراید حاوی ۱۰ g $NaCl$ و ۹۰ g آب است. در شیمی به ندرت از درصد‌های حجمی استفاده می‌شود. ارقام ثبت شده بر حسب درصد را باید بر مبنای جرم تفسیر کرد، مگر آنکه خلاف آن صریحاً متذکر شود.

۲- کسر مولی، X ، یک جزء از محلول برابر با نسبت عدد مول‌های آن جزء بر عدد کل مول‌های تمام مواد موجود در محلول است (بخش ۱۰-۱۰ را ببینید):

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

که در آن X_A کسر مولی، n_A ، n_B ، n_C ، ... عدد مول‌های A، B، C، ... و ... است. مجموع کسرهای مولی تمام اجزای موجود در محلول باید ۱ باشد.

$$X_A + X_B + X_C + \dots = 1$$

مثال ۱۲-۱

یک محلول گازی شامل ۲۰۰ g هلیوم و ۴۰۰ g اکسیژن (O_2) است. کسر مولی He و O_2 در این محلول را به دست آورید.

حل

ابتدا عدد مول‌های هریک از اجزای موجود در محلول را به دست می‌آوریم:

$$? \text{ mol He} = 2.00 \text{ g He} \left(\frac{1 \text{ mol He}}{4.00 \text{ g He}} \right) = 0.500 \text{ mol He}$$

$$? \text{ mol } O_2 = 4.00 \text{ g } O_2 \left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{32.0 \text{ g } O_2} \right) = 0.125 \text{ mol } O_2$$

این مقادیر را برای محاسبه کسرهای مولی به کار می‌بریم:

$$\begin{aligned} X_{He} &= \frac{n_{He}}{n_{He} + n_{O_2}} \\ &= \frac{0.500 \text{ mol}}{0.500 \text{ mol} + 0.125 \text{ mol}} = \frac{0.500 \text{ mol}}{0.625 \text{ mol}} = 0.800 \end{aligned}$$

آورید. وزن مولکولی گلوکز ۱۸۰ است.

مثال ۱۲ - ۳

مولاریتهٔ محلول HCl غلیظ شامل ۳۷٪ جرمی HCl را با چگالی ۱٫۱۸ g/mL حساب کنید.

حل

برای پیدا کردن مولاریتهٔ محلول باید عدهٔ مول‌های HCl در ۱ L از محلول را محاسبه کنیم. مسئله را با استفاده از ضرایب زیر می‌توان حل کرد:

۱ - جرم ۱ L از محلول را از چگالی آن به دست می‌آوریم.
۲ - جرم HCl خالص در این مقدار از محلول را با استفاده از ترکیب درصد محلول محاسبه می‌کنیم.

۳ - وزن مولکولی HCl (۳۶٫۵) را برای تبدیل جرم HCl به مول HCl به کار می‌بریم:

$$? \text{ mol HCl} = 1.00 \times 10^3 \text{ mL محلول} \left(\frac{1.18 \text{ g محلول}}{1 \text{ mL محلول}} \right) \left(\frac{37.0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g محلول}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} \right)$$

$$= 12.0 \text{ mol HCl}$$

چون ۱ L از محلول حاوی ۱۲ mol HCl می‌باشد، محلول ۱۲ M است.

مثال ۱۲ - ۵

کسرهای مولی مادهٔ حل‌شونده و حلال در محلول آبی ۱۰۰۰ m چقدر است؟

حل

وزن مولکولی H₂O برابر ۱۸ است. تعداد مول‌های آب در ۱۰۰۰ g از H₂O از

$$? \text{ mol H}_2\text{O} = 1000. \text{ g H}_2\text{O} \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.0 \text{ g H}_2\text{O}} \right) = 55.6 \text{ mol H}_2\text{O}$$

یک محلول آبی ۱۰۰۰ m شامل:

$$\begin{aligned} n_{\text{حل‌شونده}} &= 1.0 \text{ mol} \\ \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{کل}}} &= \frac{55.6 \text{ mol}}{56.6 \text{ mol}} \end{aligned}$$

کسرهای مولی عبارتند از:

$$X_{\text{حل‌شونده}} = \frac{n_{\text{حل‌شونده}}}{n_{\text{کل}}} = \frac{1.0 \text{ mol}}{56.6 \text{ mol}} = 0.018$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{کل}}} = \frac{55.6 \text{ mol}}{56.6 \text{ mol}} = 0.982$$

این کسرهای مولی، به تمام محلول‌های ۱۰۰۰ m مربوط می‌شود.

مثال ۱۲ - ۶

مولاریتهٔ یک محلول ۰٫۰۰۵ M ساکروز، C_{۱۲}H_{۲۲}O_{۱۱}، در آب چقدر است؟ چگالی محلول ۱٫۰۶۴ g/mL، و وزن مولکولی C_{۱۲}H_{۲۲}O_{۱۱}

مثال ۱۲ - ۴

مولاریتهٔ یک محلول ۱۲٫۵٪ گلوکز، C_۶H_{۱۲}O_۶، در آب را به دست

برابر با ۳۴۲٫۳ است.

حل

۱ - ابتدا چگالی محلول را برای پیدا کردن جرم یک لیتر محلول به کار می‌بریم.

$$\text{محلول } 1064 \text{ g} = \left(\frac{\text{محلول } 1.064 \text{ g}}{\text{محلول } 1.00 \text{ mL}} \right) \text{ محلول } 1000 \text{ mL} = \text{محلول } 7 \text{ g}$$

۲ - چون محلول ۵۰۰۰ m، ۵۰۰۰ است، یک لیتر از محلول حاوی ۵۰۰۰ mol از $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ است. جرم $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ از یک لیتر محلول برابر است با:

$$7 \text{ g } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 0.05000 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \left(\frac{342.3 \text{ g } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{1 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \right) \\ = 171.2 \text{ g } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

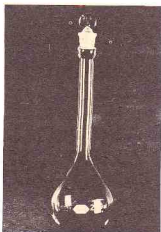
۳ - جرم یک لیتر از محلول (از بند ۱) منهای جرم ماده حل شده در یک لیتر محلول (از بند ۲) برابر است با جرم آب در یک لیتر از محلول

$$1064 \text{ g} - 171 \text{ g} = 893 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

۴ - مولالیته محلول برابر با عدهٔ مول‌های $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ حل شده در ۱۰۰۰ g آب است.

$$? \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 1000. \text{ g } \text{H}_2\text{O} \left(\frac{0.05000 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{893 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \right) \\ = 0.560 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

محلول نسبت به $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ۰٫۵۶ m است.



بالن حجم سنجی

میتای حجم کل محلول بیان شده‌اند. در نتیجه بالن‌های حجم‌سنجی را برای تهیهٔ محلول‌هایی با نرمالیهٔ معین، به کار می‌گیرند و نرمالیهٔ یک محلول، مانند مولاریته با تغییر دما، اندکی تغییر می‌کند.

۱۲-۲ فشار بخار محلول‌ها

محلولی شامل دو جزء A و B را در نظر بگیرید. فشار بخار محلول (یعنی $P_{\text{کل}}$) برابر با مجموع فشار بخار A (P_A) و فشار بخار B (P_B) است:

$$P_{\text{کل}} = P_A + P_B \quad (۴-۱۲)$$

فشارهای جزئی این معادله را با استفاده از رابطهٔ معروف به قانون راولی^۱ می‌توان به دست آورد که در مورد محلول‌های ایده‌آل صادق است. مثلاً، فشار جزئی A به وسیلهٔ معادلهٔ زیر بیان می‌شود:

$$P_A = X_A P_A^* \quad (۵-۱۲)$$

که در آن X_A کسر مولی A در محلول و P_A^* فشار بخار A خالص در دمای آزمایش است.

محلول ایده‌آل، محلولی است که در آن نیروهای بین مولکولی بین مولکول‌های A و B، مولکول‌های A و A و مولکول‌های B و B یکسان باشد. در چنین محلولی، میل یک مولکول A برای فرار به حالت بخار، خواص این مولکول در A خالص باشد و خواص در مخلوطی از مولکول‌های A و B یکسان است.

بنابراین، فشار جزئی A برای محلول برابر با فشار بخار A خالص است که به نسبت تعداد مولکول‌های A از کل تعداد مولکول‌های A در محلول کاهش یافته است.

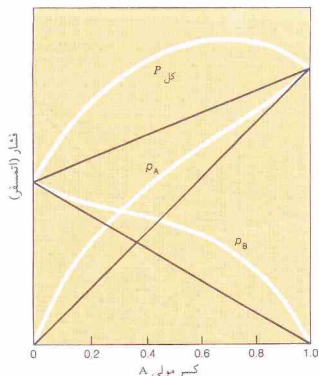
فرض کنید محلولی از ۴ مول A و ۱ مول B تهیه کنیم. چون تعداد کل مول‌های محلول ۵ است، کسر مولی A، $\frac{4}{5}$ خواهد بود. فقط ۴ مولکول از ۵ مولکول موجود در محلول، A هستند. فشار جزئی A نیز $\frac{4}{5}$ فشار A خالص است (در A خالص مایع، $\frac{5}{5}$ مولکول‌ها، A هستند).

مولالیته اغلب برای بیان غلظت محلول‌های غیرآبی به کار می‌رود. در این موارد، تمام محلول‌های ۱ m که حاوی مقدار یکسان حلال باشند، دارای کسر مولی یکسان برای حل شونده و حلال هستند. کسر مولی در هر محلول ۱ m کربن تتراکلرید ۰٫۱۳۳ است، کسر مولی حلال نیز ۰٫۸۶۷ می‌باشد. این ارقام با ارقام مثال ۱۲-۵ تفاوت دارند، زیرا وزن مولکولی کربن تتراکلرید با وزن مولکولی آب تفاوت دارد. در نتیجه، تعداد مول‌های موجود در یک کیلوگرم CCl_4 با تعداد مول‌های موجود در یک کیلوگرم آب متفاوت است.

مولالیتهٔ یک محلول با دما تغییر نمی‌کند زیرا محلول بر میتای جرم اجزای تهیه شده است؛ تغییر دما، اثری بر جرم ندارد. مولالیتهٔ یک محلول آبی بسیار دقیقاً با مولاریتهٔ محلول یکسان است زیرا ۱۰۰۰ g آب تقریباً ۱۰۰۰ mL را اشغال می‌کند.

۵ - نرمالیهٔ، N ، یک محلول تعداد هم‌ارز گرم‌های مادهٔ حل شده در یک لیتر محلول است. هم‌ارز گرم‌ها و نرمالیهٔ، در بخش ۱۳-۸ بحث شده‌اند. ولی در اینجا غلظت‌های نرمال مانند غلظت‌های مولار، بر

1. Raoult's law



شکل ۱۲-۳ نمونه‌ای از منحنی‌های فشار بخار کل و فشار بخار جزئی محلول‌هایی که انحراف مثبت از قانون راول دارند. (خط‌های سیاه براساس قانون راول رسم شده‌اند.)

از مقدار پیش‌بینی شده (شکل ۱۲-۳) است. این نوع انحراف هنگامی مشاهده می‌شود که نیروهای جاذبه بین مولکول‌های A و B ضعیف‌تر از نیروهای جاذبه بین دو مولکول A یا دو مولکول B باشند. در این حالت، قرار مولکول‌های A از مایع آسان‌تر است، و فشار جزئی A نیز بالاتر از مقدار پیش‌بینی شده می‌باشد. رفتار مولکول‌های B نیز مشابه است.

۲ - انحراف‌های منفی. فشارهای جزئی A و B و فشار بخار کل پایین‌تر از مقدار پیش‌بینی شده‌اند (شکل ۱۲-۴). جاذبه‌های A-B قوی‌تر از جاذبه‌های A-A یا B-B هستند. برای مولکول‌های A، ترک مایع دشوارتر می‌شود و فشار جزئی A پایین‌تر از مقدار پیش‌بینی شده است. مولکول‌های B نیز رفتاری مشابه دارند.

مثال ۱۲-۷

هیپتان (C_5H_{10}) و اکتان (C_8H_{18}) محلول‌های ایده‌آل تشکیل می‌دهند. فشار بخار محلولی شامل ۳۰٪ مول هیپتان و ۷۰٪ مول اکتان در $40^\circ C$ چقدر است؟ فشار بخار هیپتان در $40^\circ C$ ، ۴۰۰ mmHg و فشار بخار اکتان در همین دما، ۴۱ mmHg است.

حل

$$X_{\text{هیپتان}} = \frac{3.00 \text{ mol}}{8.00 \text{ mol}} = 0.375$$

$$X_{\text{اکتان}} = \frac{5.00 \text{ mol}}{8.00 \text{ mol}} = 0.625$$

فشار جزئی A را می‌توان با استفاده از معادله مشابهی به دست آورد:

$$P_B = X_B P_B^0 \quad (P-12)$$

که در آن X_B ، کسر مولی B در محلول و P_B^0 فشار بخار B خالص در دمای آزمایش است. در محلول فرضی ما، مول B برابر ۱/۵ است زیرا یک مول از کل ۵ مول، B است. فشار جزئی B نیز برابر ۱/۵ فشار بخار B خالص است.

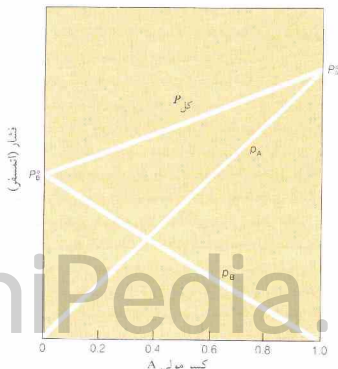
براساس معادله ۱۲-۴، فشار بخار محلول برابر با مجموع دو فشار بخار جزئی است (معادله‌های ۱۲-۵ و ۱۲-۶):

$$P_{\text{کل}} = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 \quad (V-12)$$

در نتیجه، فشار بخار یک محلول ایده‌آل را می‌توان از فشار بخار اجزای خالص، یا به حساب آوردن نسبت اجزای موجود (برحسب مول) در محلول به دست آورد.

در شکل ۱۲-۴، فشار بخار A و B و همچنین فشار بخار کل محلول A و B برحسب غلظت محلول رسم شده است. منحنی فشار بخار کل برابر با مجموع دو منحنی فشار جزئی است. در این شکل فشارها برحسب کسر مولی A رسم شده‌اند. چون مجموع مول‌های جزئی A و B برای یک محلول، باید ۱ شود، کسر مولی B در یک نقطه معین، به آسانی بر روی محور x خوانده می‌شود. مثلاً، هنگامی که X_A برابر ۲/۳ باشد، X_B برابر ۱/۳ خواهد بود.

شمار محلول‌های ایده‌آل آنک است. در اغلب موارد نیروهای جاذبه A به A، B به B، یا A به B با یکدیگر متفاوت‌اند، در نتیجه محلول ایده‌آل نیست. دو نوع انحراف از قانون راول مشاهده می‌شود. ۱ - انحراف‌های مثبت. فشارهای جزئی A و B و فشار بخار کل، بالاتر



شکل ۱۲-۲ نمودار فشار کل و فشار جزئی محلول‌هایی که از قانون راول پیروی می‌کنند.

یعنی فشار بخار A خالص، یعنی P_A^* ، به اندازه $X_B P_A^*$ کاهش یافته‌است. فشار بخار محلول تهیه شده از ۱ مول ماده حل شونده غیر فرار و تفکیک ناشدنی و ۹۹ mol از حلال، برابر با ۹۹٪ فشار بخار حلال خالص در همان دماست. در چنین محلولی، میل مولکول‌های حلال برای فرار از محلول کاهش یافته است، زیرا مولکول‌های حلال فقط ۹۹٪ مولکول‌های محلول را تشکیل داده‌اند. فشار بخار محلول به‌اندازه‌ای متناسب با کسر مولی ماده حل‌شونده غیر فرار موجود، کاهش یافته است.

مثال ۱۲ - ۸

با فرض ایده‌آل بودن محلول، فشار بخار محلول $m = 1.0$ را یک ماده حل‌شونده غیر فرار و تفکیک ناشدنی در آب، در 50°C را پیدا کنید. فشار بخار آب در 50°C برابر با 122 atm است.

حل

کسر مولی آب در محلول $m = 1.0$ برابر با 0.982 است (از مثال ۱۲ - ۵). فشار بخار یک محلول $m = 1.0$ از این نوع، در 50°C برابر است با،

$$\begin{aligned} P_{\text{کل}} &= X_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}^* \\ &= (0.982)(0.122 \text{ atm}) \\ &= 0.120 \text{ atm} \end{aligned}$$

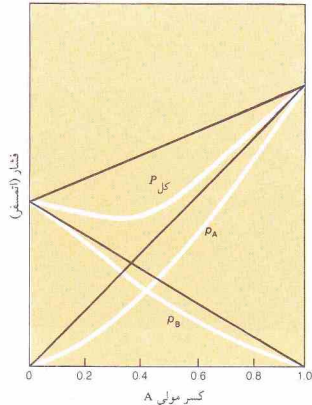
۱۲ - ۸ دمای جوش و دمای انجماد محلول

کاهش فشار بخار محلول‌های تهیه شده از مواد حل شونده غیر فرار بر دمای جوش و دمای انجماد این محلول‌ها اثر می‌گذارد.

دمای جوش یک مایع، دمایی است که در آن، فشار بخار مایع برابر با فشار جو می‌شود. دمای جوش اندازه‌گیری شده در فشار 1 atm را دمای جوش نرمال گویند. چون افزودن یک حل‌شونده غیر فرار به یک مایع، فشار بخار آن را کاهش می‌دهد، دمای جوش مایع برابر با دمای جوش در فشار 1 atm نخواهد بود. برای رسانیدن فشار بخار محلول به 1 atm ، باید دما را افزایش دهیم. در نتیجه، دمای جوش یک محلول شامل ماده حل‌شونده مولکولی غیر فرار، بالاتر از دمای جوش حلال خالص است. افزایش دمای جوش، با غلظت ماده حل‌شده در محلول متناسب است.

این اثر به وسیله منحنی‌های فشار بخار رسم شده در شکل ۱۲ - ۵ نمایش داده شده است. میزان قرار گرفتن منحنی فشار بخار محلول در پایین منحنی فشار بخار حلال، با کسر مولی ماده حل‌شونده در محلول متناسب است. افزایش دمای جوش، ΔT_b ، بیانگر این جا به‌جایی منحنی فشار بخار است. برای یک حلال معین، میزان افزایش دمای جوش برای تمام محلول‌های دارای غلظت یکسان، برابر است.

در مسائل مربوط به افزایش دمای جوش، غلظت‌ها را معمولاً مولالیت



شکل ۱۲ - ۴. منحنی‌های فشار بخار کل و فشار بخار جزئی محلول‌هایی که نسبت به قانون راول انحراف منفی دارند. (خط‌های سیاه بر مبنای قانون راول رسم شده‌اند.)

فشار بخار برابر است با،

$$\begin{aligned} P_{\text{کل}} &= X_{\text{اکتان}} P_{\text{اکتان}}^* + X_{\text{مبنان}} P_{\text{مبنان}}^* \\ &= 0.375 (0.121 \text{ atm}) + 0.625 (0.041 \text{ atm}) \\ &= 0.045 \text{ atm} + 0.026 \text{ atm} \\ &= 0.071 \text{ atm} \end{aligned}$$

محلول رقیقی را در نظر بگیرید که از یک ماده حل‌شونده (که با B مشخص می‌شود) غیر فرار (عملاً $P_B^* = 0$) و تفکیک‌ناشدنی در محلول تهیه شده است. فشار بخار محلول، فقط از مولکول‌های حلال (مولکول‌های A) ناشی می‌شود. چنین محلول‌هایی معمولاً از قانون راول پیروی می‌کنند:

$$P_{\text{کل}} = X_A P_A^* \quad (۸-۱۲)$$

چون $X_A + X_B = 1$ است، $X_A = 1 - X_B$ می‌باشد. در نتیجه

$$P_{\text{کل}} = (1 - X_B) P_A^* \quad (۹-۱۲)$$

یا

$$P_{\text{کل}} = P_A^* - X_B P_A^* \quad (۱۰-۱۲)$$

جدول ۱۲ - ثابت‌های مولال افزایش دمای جوش و کاهش دمای انجماد

حلال	دمای جوش (°C)	k_b (°C/m)	دمای انجماد (°C)	k_f (°C/m)
استیک‌اسید	۱۱۸٫۱	+ ۳٫۰۷	۱۶٫۶	- ۳٫۹۰
بنزن	۸۰٫۱	+ ۲٫۵۳	۵٫۵	- ۵٫۱۲
کافور	-	-	۱۷۹٫۹	- ۳۹٫۷
کربن تتراکلرید	۷۶٫۸	+ ۵٫۰۲	- ۲۲٫۸	- ۲۹٫۸
کلروفرم	۶۱٫۲	+ ۳٫۶۳	- ۶۳٫۵	- ۴۶٫۸
انیل‌الکل	۷۸٫۳	+ ۱٫۲۲	- ۱۱۴٫۶	- ۱۶٫۹
نفتالن	-	-	۸۰٫۲	- ۶٫۸۰
آب	۱۰۰٫۰	+ ۰٫۵۱۲	۰٫۰	- ۱٫۸۶

$$\Delta t_f = m k_f \quad (۱۲-۱۲)$$

در این عبارت فرض می‌شود که حل شونده با حلال، محلول جامد تشکیل نمی‌دهد. در صورت تشکیل یک محلول جامد، این رابطه به کار نخواهد آمد.

مثال ۱۲-۹

دمای جوش و دمای انجماد محلول تهیه شده از حل کردن ۴٫۰۰ g پیشنیل ($C_{12}H_{10}$) در ۵۰٫۰ g بنزن چقدر است؟ وزن مولکولی پیشنیل ۱۵۴ است.

حل

مولالیته محلول برابر با تعداد مول‌های پیشنیل حل شده در ۱۰۰۰ g بنزن است:

$$7 \text{ mol } C_{12}H_{10} = 1000 \text{ g بنزن} \left(\frac{2.40 \text{ g } C_{12}H_{10}}{75.0 \text{ g بنزن}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } C_{12}H_{10}}{154 \text{ g } C_{12}H_{10}} \right)$$

$$= 0.208 \text{ mol } C_{12}H_{10}$$

ثابت افزایش دمای جوش مولی برای محلول‌های بنزن $0.512^\circ C/m$ است (جدول ۱۲-۱):

$$\Delta t_b = m k_b \quad (۱۲-۱۱)$$

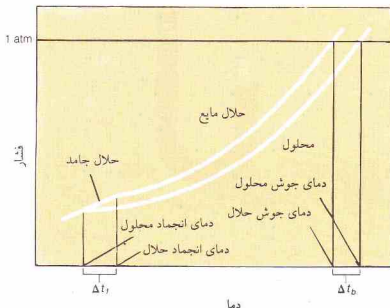
$$= (0.208 \text{ m})(+2.53^\circ C/m)$$

$$= +0.526^\circ C$$

دمای جوش ترمال بنزن $80.1^\circ C$ است (جدول ۱۲-۱). در نتیجه، دمای جوش محلول برابر است با:

$$80.1^\circ C + 0.5^\circ C = 80.6^\circ C$$

ثابت کاهش دمای انجماد مولی برای محلول‌های بنزن $1.86^\circ C/m$ است (جدول ۱۲-۱):



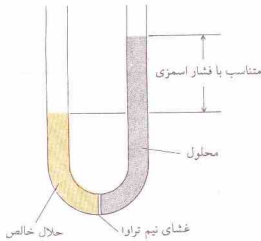
شکل ۱۲-۵ - منحنی‌های فشار بخار یک حلال خالص و محلولی شامل یک ماده حل شونده غیرفرار تحت فشار کل ۱ atm. (بر مقیاس رسم نشده است).

بیان می‌کنند، نه به‌رحسب کسر مولی. مثلاً، دمای جوش یک محلول آبی $1m$ ، $0.512^\circ C$ ، 1000 g به بالاتر از دمای جوش آب است. جدول ۱۲-۹، ثابت‌های افزایش دمای جوش مولی برای چند حلال را نشان می‌دهد. پیش‌بینی می‌شود دمای جوش یک محلول $0.5m$ به اندازه نصف ثابت مولی افزایش یابد. بنابراین افزایش دمای جوش، Δt_b ، یک محلول را با ضرب کردن ثابت افزایش دمای جوش مولی حلال، k_b ، در مولالیته محلول، m ، می‌توان محاسبه کرد:

$$\Delta t_b = m k_b \quad (۱۲-۱۱)$$

در واقع، این رابطه فقط یک تقریب است. برای دستیابی به عبارتهای دقیق‌تر باید غلظت به‌رحسب کسر مولی ماده حل شده بیان شود، نه به‌رحسب مولالیته. ولی مولالیته محلول‌های رقیق (دست کم با دقت کافی) با کسر مولی حل شونده متناسب هستند. چون قانون را اول فقط بیانگر رفتار محلول‌های حقیقی رقیق است، استفاده از مولالیته در این محاسبات، قابل توجیه است.

در دمای انجماد، فشار بخار جامد و مایع برابرند. در شکل ۱۲-۵، منحنی‌های فشار بخار حلال مایع و حلال جامد در نقطه انجماد حلال، تلاقی می‌کنند. در این دما، فشار بخار محلول پایین‌تر از فشار بخار تعادلی حلال خالص است. منحنی فشار بخار محلول در دمای پایین‌تری با منحنی فشار بخار حلال جامد تلاقی می‌کند. بنابراین، دمای انجماد محلول پایین‌تر از دمای انجماد حلال خالص است. کاهش دمای انجماد، مانند افزایش دمای جوش، به غلظت محلول و حلال انتخاب شده بستگی دارد. ثابت‌های کاهش دمای انجماد مولی برای برخی حلال‌ها در جدول ۱۲-۱ داده شده است. کاهش دمای انجماد، Δt_f ، یک محلول را می‌توان از مولالیته آن محلول و ثابت مربوط به حلال، k_f ، محاسبه کرد:



شکل ۱۲ - ۶ اسمز



خالص سازی آب لوله کشی برای مصارف آزمایشگاهی با استفاده از فرایند اسمز معکوس.

با ارتفاع محلول قند یکسان است. مولکول های آب، نه مولکول های قند، می توانند از غشاء بگذرند و در بین دو بخش رفت و آمد کنند، چون تعداد مولکول های آب در واحد حجم در سمت چپ بیشتر (سمت دارای آب خالص) از سمت راست است. در نتیجه، سرعت عبور از سمت چپ غشاء به سمت راست آن بیشتر از سرعت در جهت مخالف است. به این ترتیب شمار مولکول های آب در سمت راست افزایش می یابد و محلول قند رقیق تر می شود و ارتفاع محلول در بازوی راست لوله U شکل افزایش می یابد. این فرایند را اسمز^۳ نامند. تفاوت ارتفاع سطح دو مایع در دو بازوی لوله U شکل، فشار اسمزی را به دست می دهد.

از سوی دیگر افزایش فشار هیدرواستاتیکی در سمت راست (در اثر افزایش مقدار محلول در بازوی راست)، مولکول های آب را از سمت راست به سمت چپ می راند و در نهایت سرعت عبور به چپ برابر با سرعت عبور به راست می شود. به این ترتیب حالت نهایی، حالت تعادلی است که در آن سرعت عبور مولکول های آب از غشاء در دو جهت برابر است. اگر فشاری بالاتر از فشار تعادلی، در بازوی راست، بر

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= m k_f & (12-12) \\ &= (0.208 m)(-5.12^\circ\text{C}/m) \\ &= -1.06^\circ\text{C} \end{aligned}$$

دمای انجماد نرمال بنزن در 5°C است (جدول ۱۲ - ۱). به این ترتیب، دمای انجماد محلول برابر است با:

$$5.5^\circ\text{C} - 1.1^\circ\text{C} = 4.4^\circ\text{C}$$

مثال ۱۲ - ۱۰

دمای جوش محلول تهیه شده با حل کردن $3.0 \times 10^{-3} \text{ g}$ از یک حل شونده غیرفلز مجهول در $3.0 \times 10^2 \text{ g}$ کربن تتراکلرید در 39.2°C بالاتر از CCl_4 خالص است. وزن مولکولی حل شونده را به دست آورید.

حل

مقدار K_b برای محلول های CCl_4 برابر با $5.0 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}/m$ است (جدول ۱۲ - ۱). مولالیته^۴ محلول را از افزایش دمای انجماد محاسبه می کنیم:

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= m k_b & (11-12) \\ +0.392^\circ\text{C} &= m(+5.02^\circ\text{C}/m) \\ m &= 0.0781 m \end{aligned}$$

سپس مقدار ماده^۵ حل شده در 1000 g از CCl_4 را برحسب گرم به دست می آوریم:

$$\text{حل شده } 10.0 \text{ g} = 1000 \text{ g } \text{CCl}_4 \left(\frac{\text{حل شده } 0.300 \text{ g}}{30.0 \text{ g } \text{CCl}_4} \right) \text{ ?}$$

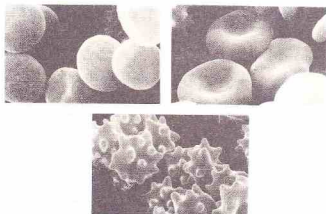
چون محلول $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ است، 10.0 g ماده^۶ حل شده، $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ از ماده^۶ حل شده است:

$$\text{حل شده } 128 \text{ g} = \left(\frac{\text{حل شده } 10.0 \text{ g}}{\text{حل شده } 0.0781 \text{ mol}} \right) (\text{حل شده } 1 \text{ mol}) \text{ ?}$$

وزن مولکولی ماده^۶ حل شده 128 است.

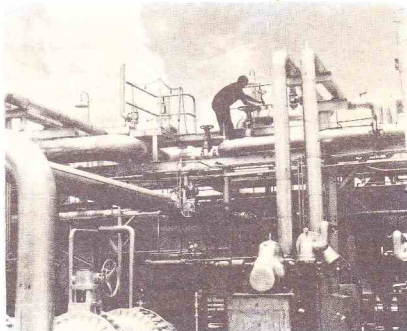
۱۲ - ۹ اسمز

بعضی از خواص محلول ها اساساً به غلظت ذرات حل شده بستگی دارند، نه به ماهیت این ذره ها، این خواص را خواص کولیگاتیو^۷ نامند. برای محلول های شامل مواد حل شده غیر فزائر، این خواص عبارتند از کاهش فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش، و فشار اسمزی. آخرین آنها یعنی فشار اسمزی موضوع بحث این بخش است. غشایی مانند سلوفان یا پارامین که برخی از مولکول ها و نه همه آنها را از خود عبور می دهد، غشای نیم تراوا^۸ نام دارد. شکل ۱۲ - ۶، غشایی را نشان می دهد که نسبت به آب تراوست ولی نسبت به ساکارز (قند نیشکر) تراوا نیست و میان آب و محلولی از قند جای داده شده است. در ابتدای آزمایش، ارتفاع آب موجود در بازوی چپ لوله U شکل



(بالا، راست) گلبول‌های قرمز معمولی در یک محلول همفشار. (بالا، چپ) در آب خالص، گلبول‌های قرمز متورم می‌شوند و در اثر این تورم، ممکن است بترکند. (پایین) در محلول قند غلیظ، گلبول‌های قرمز کوچک‌تر و فشرده‌تر می‌شوند.

خون همفشار^۳ باشند (یعنی، فشار اسمزی آنها با فشار اسمزی خون برابر باشد).



کارخانه تهیه آب شیرین

محلول وارد شود، مولکول‌های آب درجهتی خلاف جهت معمولی به حرکت در می‌آیند. این فرایند به اسمز معکوس^۱ مشهور است و برای تهیه آب شیرین از آب نمک‌دار استفاده می‌شود.

بین رفتار مولکول‌های آب در فرایند اسمز و رفتار مولکول‌های گاز در فرایند نفوذ، شباهت‌هایی وجود دارد. در هر دو فرایند مولکول‌ها از نواحی غلیظ به نواحی رقیق‌تر نفوذ می‌کنند. در ۱۸۸۷ یاکوبس وانت هوف^۲ رابطه زیر را کشف کرد:

$$\pi V = nRT \quad (۱۳ - ۱۲)$$

که در آن، π فشار اسمزی (برحسب atm)، n عدد مول‌های ماده حل شده در حجم V (برحسب لیتر)، T دمای مطلق، و R ثابت گازها (برحسب $L \cdot atm / (K \cdot mol)$) است. شباهت بین این معادله و معادله حالت برای یک گاز ایده‌آل، مشخص است. معادله را به صورت زیر نیز می‌توان نوشت،

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT \quad (۱۴ - ۱۲)$$

$$\pi = MRT \quad (۱۵ - ۱۲)$$

که در آن، M مولاریته محلول است. اسمز نقش مهمی در فرایندهای فیزیولوژیکی در گیاهان و جانوران دارد؛ عبور مواد از دیواره‌های نیم‌تراوی سلول زنده، کار کلیه‌ها، و صعود شیره گیاهی در درختان، نمونه‌های آن هستند.

عشای گلبول‌های قرمز خون نیم‌تراواست. اگر گلبول‌های قرمز را در آب خالص قرار دهیم، بر اثر جریان آب به داخل سلول، سیال درون سلولی رقیق می‌شود. در نتیجه سلول متورم شده و ممکن است بترکد. اگر گلبول‌های قرمز در محلول قند غلیظ قرار گیرند، آب موجود در داخل سلول وارد محلول قندی شده و در نتیجه سلول‌ها کوچک‌تر خواهند شد. برای جلوگیری از این دو فرایند محلول‌های به‌کار رفته باید با

مثال ۱۲ - ۱۱

فشار اسمزی خون در دمای معمولی بدن ($37^\circ C$) را پیدا کنید در صورتی‌که محلولی $296M$ از مواد حل شده غیرقابل یونش باشد.

حل

$$\pi = MRT \quad (۱۵ - ۱۲)$$

$$= (0.296 \text{ mol/L})[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](310 \text{ K})$$

$$= 7.53 \text{ atm}$$

مثال ۱۲ - ۱۲

محلولی آبی شامل 8 g پروتئین در 1 L است. فشار اسمزی محلول در $25^\circ C$ ، 2.55 atm 167 است. وزن مولکولی تقریبی پروتئین را به دست آورید.

حل

با استفاده از معادله وانت هوف، تعداد مول‌های پروتئین موجود در محلول را به دست می‌آوریم.

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT \quad (۱۴ - ۱۲)$$

1. Reverse Osmosis

2. Jacobus van't Hoff

3. Isotonic

چون فشار ۱ atm است، دمای آزمایش همان دمای جوش نرمال محلول می‌باشد. فشار جزئی A و B، برابر 0.90 atm و 0.10 atm است. ترکیب اجزای بخار درحال تعادل با این محلول را می‌توان با مقایسه فشار جوش هر یک از اجزای با فشار بخار کل محلول محاسبه کرد. در نتیجه فشار بخار،

$$X_A \text{ بخار} = \frac{0.90 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}} = 0.90 \quad X_B \text{ بخار} = \frac{0.10 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}} = 0.10$$

محلولی که در آن $X_A = 0.90$ است با محلولی که در آن $X_A = 0.90$ بخار، X_A می‌باشد درحال تعادل است. بخار محلول‌های ایده‌آل معمولاً از مادهٔ فُزار (در این مورد A که فشار بخار بالاتری دارد) غنی‌تر است.

در تقطیر محلول A و B، بخاری که خارج می‌شود و متراکم می‌گردد از A غنی‌تر است تا مایع برجای مانده در ظرف تقطیر. با ادامه تقطیر ترکیب اجزای بخار و مایع تغییر می‌کند، و این نتیجه‌گیری در هر زمان معینی درست است. با جمع‌آوری مایعی که از سرد شدن بخار حاصل می‌شود و تقطیر مجدد آن و تکرار پدیدهٔ این کار، سرانجام می‌توان اجزای تشکیل‌دهندهٔ مخلوط اصلی را به‌صورت خالص به‌دست آورد.

در مورد سیستم‌هایی که از قانون راولف پیروی نمی‌کنند، وضع واحدی متفاوت است. انحراف مثبت از قانون راولف ممکن است منجر به پیشینه‌ای (ماکزیمی) در منحنی فشار بخار کل شود (شکل ۱۲ - ۳). این پیشینه به‌محلولی با ترکیب درصد مشخص مربوط است که فشار بخار آن بالاتر از هر یک از اجزای خالص می‌باشد. چنین محلولی را همجوش بادمای جوش کم^۲ نامند و در دمای پایین‌تری نسبت به‌هریک از دو جز دیگر می‌جوشد. اتیل الکل و آب، یک همجوش با دمای جوش کمینه تشکیل می‌دهند که شامل ۴٪ آب و دمای جوش نرمال 78.1°C است. اتیل الکل و آب به ترتیب در 78.3°C و 100°C می‌جوشند. اگر سیستم نسبت به قانون راولف انحراف مثبت نشان دهد (شکل ۱۲ - ۴)، در آن صورت کمینه‌ای در منحنی P خواهد داشت. محلولی که غلظت مربوط به این نقطه کمینه را داشته باشد، فشار بخار آن در هر دمایی کمتر از هر یک از اجزای خالص خواهد بود. چنین محلولی در دمای بالاتری از اجزای خالص می‌جوشد و همجوش با دمای جوش پیشینهٔ نامیده می‌شود. هیدروکلریک اسید و آب چنین همجوشی به وجود می‌آورند که شامل ۲۲٪ HCl و دمای جوش 108.9°C است. دمای جوش HCl خالص 80°C است.

بخار در تعادل با همجوش با دمای جوش کمینه یا پیشینه‌دارای همان غلظت مایع است. در نتیجه، همجوش‌ها نیز مانند مواد خالص بدون تغییر تقطیر می‌شوند. از تقطیر جزء به جزء یک محلول حاوی دو

$$0.0167 \text{ atm} = \left(\frac{n}{1.00 \text{ L}} \right) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})] (298 \text{ K})$$

$$n = 6.83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

چون 0.90 g پروتئین در محلول وجود دارد،

$$\left(\frac{\text{پروتئین}}{30.0 \text{ g}} \right) (\text{پروتئین } 1 \text{ mol}) = \text{پروتئین } ? \text{ g}$$

$$\text{پروتئین } 0.439 \text{ g}$$

وزن مولکولی تقریبی پروتئین، $43,900$ است.

چون پروتئین‌ها دارای وزن مولکولی‌های بالا هستند، غلظت‌های مولال و مولار محلول‌های سیرشدهٔ پروتئین‌ها بسیار پایین است. برای محلول بیان شده در این مثال، اثرهای زیر را می‌توان محاسبه کرد:

$$\text{کاهش فشار بخار } 3.85 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$\text{افزایش دمای جوش } 3.50 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{کاهش دمای انجماد } 1.25 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{فشار اسمزی } 1.67 \text{ atm}$$

روشن است که سه مورد اول بسیار کوچک‌تر از آن هستند که امکان اندازه‌گیری دقیق به ما بدهند. اما فشار اسمزی این محلول سبب ایجاد تفاوت ارتفاع دو ستون در شکل ۱۲ - ۶ به میزان تقریباً 17 cm می‌شود که به آسانی قابل اندازه‌گیری است.^۱

۱۲-۱۰ تقطیر

اجزای تشکیل‌دهندهٔ محلولی از یک مادهٔ حل‌شدهٔ غیرقوار را می‌توان با تقطیر ساده از هم جدا کرد. در این روش محلول را می‌جوشانیم تا حلال فُزار بخار شود و از مادهٔ حل‌شده جدا گردد. بخار حلال را می‌توان با سرد کردن به مایع تبدیل کرد. مادهٔ حل‌شده، پس مانده‌ای است که پس از تقطیر باقی می‌ماند.

اجزای تشکیل‌دهندهٔ محلولی شامل دو جزء فُزار را که از قانون راولف پیروی می‌کند (شکل ۱۲ - ۲)، می‌توان با فرایند تقطیر جزء به جزء از هم جدا کرد. براساس قانون راولف، فشار بخار محلول، مجموع فشاربخار اجزای سازندهٔ آن است و سهم هرجزه برابر با حاصل‌ضرب کسر مولی آن جزء در فشار بخار آن، در حالت خالص P_A^* و P_B^* است:

$$P_{\text{کل}} = X_A P_A^* + X_B P_B^* \quad (12-7)$$

محلولی دو جزئی را در نظر بگیرید که در آن کسر مولی A برابر 0.75 و کسر مولی B برابر 0.25 باشد. فرض کنید در دمای آزمایش، فشاربخار A خالص برابر 1.20 atm و فشاربخار B خالص 0.40 atm است. در نتیجه،

$$(12-7)$$

$$\begin{aligned} P_{\text{کل}} &= X_A P_A^* + X_B P_B^* \\ &= 0.75(1.20 \text{ atm}) + 0.25(0.40 \text{ atm}) \\ &= 0.90 \text{ atm} + 0.10 \text{ atm} \\ &= 1.00 \text{ atm} \end{aligned}$$

۱. فشار اسمزی 1.67 atm و 0.90 g می‌توان به 127 torr (16.6 torr/atm) تبدیل کرد که 12.8 mm جیوه یا 0.51 cm جیوه است. چون چگالی جیوه 13.6 g/cm^3 می‌باشد که 13.6 برابر چگالی آب است، در نتیجه، ستونی از آب به بلند 17.3 cm (1.27 cm) 13.6 لازم است تا فشاری برابر فشار ستون جیوه به‌وجود آورد.

- Minimum boiling azeotrope
- Maximum boiling azeotrope

۲ - الكتروليت‌هاى ضعيف، مواد قطبى كويوالانسي‌اند كه در آب به‌طور ناقص تفكيك مي‌شوند. رسانايي يك محلول ۱m الكتروليت ضعيف كمتر از رسانايي محلول ۱m الكتروليت قوي است.

افزايش دماى جوش و كاهش دماى ذوب محلول‌هاى رقيق الكتروليت‌ها با محلول‌هاى غيرالكتروليت با همان غلظت‌ها تفاوت دارد. چون ۱ mol از NaCl حاوي ۲ mol يون Na^+ و Cl^- (۱ mol Cl^- و ۱ mol Na^+) است و چون خواص كولیگاتيو به تعداد ذرات تفكيك شده بستگي دارد نه به مايمت آنها، مي‌توان انتظار داشت كه كاهش دماى انجماد محلول ۱m NaCl بايد دو برابر يك محلول ۱m يك غيرالكتروليت باشد. همچنين انتظار داريم كه كاهش دماى انجماد محلولي از K_2SO_4 (كه داراي سه مول يون در يك مول K_2SO_4 است) بايد سه برابر محلولي با همان غلظت از يك ماده تفكيك‌ناپذير باشد.

فهرست كاهش دماى انجماد كه در جدول ۱۲ - ۲ آمده‌است، به‌طور تقريبي با اين پيش‌بيني‌ها سازگار است. هرچه محلول‌ها رقيق‌تر باشند سازگاري بين مقادير تجربي و مقادير پيش‌بيني شده بيشتر است. اين نوع داده‌ها همراه با داده‌هاى به‌دست آمده از آزمايش‌هاى مربوط به رسانايي الكتریکي، منجر به پيشنهاد «نظريه شيميايي الكتروليت‌ها» توسط سوانته آرنوسوس^۱ در ۱۸۸۷ ميلادي شد. افزايش دماى جوش محلول‌هاى الكتروليت نسبتاً بالاتر از افزايش دماى جوش محلول‌هاى غيرالكتروليت با همان غلظت است.

۱۲-۱۲ جاذبه‌هاى بين يوني در محلول

ضريب وانته هوف، i ، به‌صورت نسبت ميزان اندازه‌گيري شده^۲ يك خاصيت كولیگاتيو براي يك ماده حل شده در يك محلول به مقدار پيش‌بيني شده براي يك ماده حل‌شونده تفكيك‌ناپذير تعريف مي‌شود. مثلاً در مورد كاهش دماى انجماد،

$$i = \frac{\Delta T_f}{mk_f} \quad (12-16)$$

معادله بالا را مي‌توان به‌صورت زير درآورد

$$\Delta T_f = imk_f \quad (12-17)$$

هنگامي كه يك ماده حل‌شونده تفكيك گردد، بايد مولاليت محلول را براي محاسبات مربوط به خواص كولیگاتيو اصلاح كرد. ضريب i هيمن كار را مي‌كند. چون از تفكيك ۱ mol از NaCl تعداد ۲ mol يون در محلول به‌وجود مي‌آيد (۱ mol Na^+ و ۱ mol Cl^-)، ضريب i براي محلولي از NaCl به صورت نظري برابر ۲ است. اگر فرض كنيم كه هر يون به‌طور مستقل عمل مي‌كند غلظت مؤثر يك محلول ۱m $NaCl$ برابر با ۲m $NaCl$ خواهد بود. به عبارت ديگر، $i = 2$ ، و $m = 0.1m$

$$\Delta T_f = 2(0.001)mk_f$$



سوانته آرنوسوس (۱۸۵۹ تا ۱۹۲۷)

جدول ۱۲ - ۲ كاهش دماى ذوب مشاهده شده براي برخى از محلول‌هاى آبي و مقايسه آن با مقادير محاسبه شده^۳

ماده حل شده	غلظت محلول		
	۱m	۰.۱m	۰.۰۱m
محاسبه شده براي يك غيرالكتروليت در ۱۸۶°C	۱۸۶°C	۱۸۶°C	۱۸۶°C
ساکارز	۱۸۸	۱۸۶	۱۸۶
محاسبه شده براي ۲ يون/فرمول	۲۷۲	۲۷۲	۲۷۲
NaCl	۳۴۸	۳۶۰	۳۶۶
محاسبه شده براي ۳ يون/فرمول	۵۵۸	۵۵۸	۵۵۸
K_2SO_4	۲۲۲	۵۰۱	۵۲۸
محاسبه شده براي ۴ يون/فرمول	۷۴۴	۷۴۴	۷۴۴
$K_4 [Fe (CN)_6]$	۵۳۰	۶۲۶	۷۱۰

* با اين فرض محاسبه شده كه K_4 آب در تمام غلظت‌ها برابر $1.86^\circ C/mol$ باشد، نمك‌ها در محلول به ميزان ۱۰۰٪ يوني هستند و يون‌ها مستقل از هم در دماى انجماد محلول اثر مي‌گذارند.

جزء كه يك همجوش تشكيل مي‌دهند، نهايتاً يك جزء خالص و يك همجوش به دست مي‌آيد، نه هر دو جزء به صورت خالص.

۱۲-۱۱ محلول‌هاى الكتروليت

اگر يك محلول آبي حاوي يون‌هايى باشد جريان الكترسيسته را هدايت خواهد كرد. آب خالص، به ميزان بسيار اندكي يونيده است و رسانايي ضعيفي مي‌باشد:



اگر ماده حل شده در يك محلول آبي، رسانايي بهتري از آب خالص باشد، آنرا الكتروليت گويند. يك الكتروليت به‌طور كامل يا جزئي در آب يونيده مي‌شود. مواد حل‌شونده كويوالانسي كه در محلول به صورت مولكولي باشند و كمكي به رسانايي حلال نكنند، غيرالكتروليت نام دارند؛ ساكارز (قند نيشكر) نمونه‌اي از اين مواد است.

الكتروليت‌ها را به دو گروه مي‌توان تقسيم كرد: الكتروليت‌هاى قوي كه در آب، به‌طور كامل يوني هستند.

جدول ۱۲ - ۴ مشخصات مواد حل شونده

ضرب و انت هوف		ضرب و انت هوف	
برای $n=1$ ، محلول های رقیق با مولالیت m		برای $n=1$ ، محلول های رقیق با مولالیت m	
ماده	فرم ماده - حل شونده	ماده	فرم ماده - حل شونده
حل شونده	در محلول $1m$	حل شونده	در محلول $1m$
غیرالکترولیت	مولکول	غیرالکترولیت	مولکول
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (ساکارز)	$i = 1$	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (ساکارز)	$i = 1$
$CO(NH_2)_2$ (اوره)		$CO(NH_2)_2$ (اوره)	
$C_6H_6(OH)_6$ (گلیسرول)		$C_6H_6(OH)_6$ (گلیسرول)	
الکترولیت های یون	$i \approx n^{\#}$	الکترولیت های یون	$i \approx n^{\#}$
قوی		قوی	
الکترولیت های مولکول یون	$1 < i < n^{\#}$	الکترولیت های مولکول یون	$1 < i < n^{\#}$
ضعیف		ضعیف	
$NaCl$		$NaCl$	
KOH		KOH	
$HC_2H_3O_2$		$HC_2H_3O_2$	
NH_3		NH_3	
$HgCl_2$		$HgCl_2$	

$n^{\#}$ = تعداد مول های یون ها به ازای هر مول از ماده حل شونده

$NaCl$ هریک با یواحد دارند (Cl^- و Na^+). در محلول های متعین همسوز، بر هم کنش های بین یونی قوی ترند.

در جدول ۱۲ - ۴ برخی از ویژگی های مواد حل شونده آمده است. فرمول هایی که ضرب و انت هوف، i ، در آنها وجود دارد، برای محاسبه کاهش دمای ذوب، افزایش دمای جوش، و فشار اسمزی محلول الکترولیت ها به کار می رود:

$$\Delta t_f = imk_f \quad (17-12)$$

$$\Delta t_b = imk_b \quad (18-12)$$

$$\pi = iMRT \quad (19-12)$$

حلال) است. اگر حلال آب باشد، فرایند جاذبه حل شونده - حلال را آب پوشی نامند، و انرژی آزاد شده را نیز آنتالپی آب پوشی.

اصل لوشاتلیه را می توان برای پیش بینی اثر تغییر دما بر انحلال پذیری ماده حل شونده به کار برد. اگر فرایند انحلال گرماگیر باشد، با افزایش دما، انحلال پذیری افزایش خواهد یافت. در صورتی که فرایند گرمازا باشد، با افزایش دما، انحلال پذیری کاهش پیدا خواهد کرد. تغییر فشار معمولاً اثری جزئی بر انحلال پذیری مواد حل شونده مایع و جامد دارد. ولی، انحلال پذیری بک گاز در بک محلول مایع با فشار جزئی گاز بالای محلول متناسب است. (قانون هنری).

غلظت محلول ها برحسب درصد جرمی، کسر مولی (X)، مولالیت (M)، مولالیت (m)، و نرمالیت (N).

فشار بخار یک محلول برابر با مجموع فشارهای جزئی اجزای آن محلول است.

قانون راولن درباره بک جزء قرار بک محلول ایده آل می گوید که فشار جزئی برابر با کسر مولی آن جزء محلول ضرب در فشار بخار جزء خالص است.

جدول ۱۲ - ۳ ضرب و انت هوف، i ، برای محلول الکترولیت های قوی[#]

ماده حل شده	غلظت محلول		
	$0.1m$	$1m$	$10m$
$NaCl$	۱.۹۷	۱.۹۴	۱.۸۷
$MgSO_4$	۱.۸۲	۱.۵۳	۱.۲۱
K_2SO_4	۲.۸۴	۲.۶۹	۲.۳۲
$K_4[Fe(CN)_6]$	۳.۸۲	۳.۳۶	۲.۸۵

[#] از نتایج آزمایش تعیین دمای انجماد

مقادیر i آورده شده در جدول ۱۲ - ۳ نشان می دهد که ضرب i دقیقاً برابر با تعداد یون ها به ازای واحد فرمولی هر یک از الکترولیت های قوی نیست. در نتیجه برای محلول های $0.1m$ ، $1m$ ، $10m$ ضرب i برای $NaCl$ برابر با 1.97 (نه 2)، برای K_2SO_4 برابر 2.84 (نه 3)، و برای $[Fe(CN)_6]^{4-}$ K_4 برابر 3.28 (نه 4) است. علاوه بر این، مقدار i با غلظت محلول تغییر می کند و با رقیق تر شدن محلول، به مقدار پیش بینی شده برای محلول کامل نزدیک می شود.

در محلول الکترولیت ها، بر هم کنش های بین یونی رخ می دهد، و یون ها به طور کامل مستقل از یکدیگر و به شیوه مولکول های حل شده بدون بار، عمل نمی کنند. نیروهای الکتریکی عمل کننده بین یون های دارای بار مخالف، باعث کاهش اثر این یون ها می شود. با رقیق کردن محلول، فاصله بین یون ها بیشتر می شود و اثر آنها بر هم کاهش می یابد، و ضرب i به مقدار حد خود نزدیک می شود. توجه کنید که جاذبه های بین یونی در محلول $MgSO_4$ ، اثری نیرومندتر از محلول های $NaCl$ به وجود می آورد، هرچند هر دو حل شونده حاوی دو مول یون در یک مول از ترکیبند. برای $MgSO_4$ $0.1m$ ، $1m$ ، $10m$ مقدار i است، حال آنکه برای $NaCl$ $0.1m$ ، $1m$ ، $10m$ $i = 1.97$ می باشد. هر دو یون حاصل از $MgSO_4$ دارای بار دو تایی اند (SO_4^{2-} ، Mg^{2+})، حال آنکه یون های

چکیده مطالب

محلول ها، مخلوط های همگن اند. جزئی که بیشترین مقدار را دارد، معمولاً حلال نامیده می شود و سایر اجزاء نیز به حل شونده مشهورند. مقدار ماده حل شده در مقدار مشخص حلال یا حل شده در مقدار معینی از محلول را غلظت محلول گویند. محلول های رقیق غلظت نسبتاً پایینی دارند؛ محلول های غلیظ دارای غلظت نسبتاً بالایی هستند. محلولی که شامل بیشترین مقدار ممکن از ماده حل شونده باشد، محلول سیر شده نام دارد؛ محلول های رقیق تر را محلول های سیر نشده گویند.

ماهیت و قدرت نیروهای جاذبه بین ذرات حل شونده - حل شونده، حلال - حلال، و عامل حلال - حلال، عامل اصلی در تعیین میزان انحلال پذیری یک ماده حل شونده معین در بک حلال هستند. بیشترین انحلال پذیری هنگامی مشاهده می شود که این نیروها مشابه باشند؛ «تغییر در نظریه حل می شود».

آنتالپی محلول، مقدار ΔH مربوط به تهیه بک محلول، نتیجه خالص انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندها و جاذبه های جدید (حل شونده - حلال) و انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندها و جاذبه های جدید (حل شونده - حلال) است.

آن، مولکول‌های حلال از یک غشای نیم‌تراوا که دو محلول را از یکدیگر جدا می‌کند، عبور می‌کنند. جهت این حرکت، به‌سوی غلیظ‌تر است.

الکترولیت‌ها، مواد حل شده یونی (کم و بیش یونی) در محلول آبی‌اند. در نتیجه محلول الکترولیت‌ها، بهتر از آب خالص جریان برق را هدایت می‌کند. الکترولیت‌های قوی تقریباً به‌طور کامل یونی هستند، و الکترولیت‌های ضعیف به‌طور کامل یونیده نمی‌شوند. چون از هر مول الکترولیت حل شده در آب بیش از یک مول ذره (با احتساب یونها) وجود می‌آید. خواص کولیگاتیو محلول الکترولیت‌ها با خواص محلول‌های مواد مولکولی تفاوت دارد.

طبق قانون راولو، برای محلول‌های رقیق حاصل از یک ماده حل‌شونده غیرقربار در یک حلال فرار، فشار بخار محلول برابر با فشار جزئی حلال است. در نتیجه، فشار بخار و دمای انجماد محلول پایین‌تر و دمای جوش بالاتر از مقدار مربوط به حلال خالص است.

خواص کولیگاتیو به غلظت ماده حل‌شونده در محلول بستگی دارند نه به ماهیت آن. این خواص شامل کاهش فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش، و فشار اسمزی است. فشار اسمزی یک محلول برابر با فشار ایجاد شده در فرایندی است که طی

مفاهیم کلیدی

Azeotrope همجوش (بخش ۱۲ - ۱۰). محلولی که فشار بخار آن بالاتر یا پایین‌تر از هر یک از اجزای خالص تشکیل‌دهنده آن باشد، اگر فشار بخار بالاتر باشد، محلول همجوش با دمای جوش کمینه نامند؛ اگر پایین‌تر باشد، محلول را همجوش با دمای جوش بیشینه گویند.

Colligative property خاصیت کولیگاتیو (بخش ۹ - ۹). خاصیت یک محلول که عمدتاً به غلظت ذرات حل شده بستگی دارد نه به ماهیت این ذرات؛ کاهش فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش، و فشار اسمزی.

Distillation تقطیر (بخش ۱۲ - ۱۰). جداسازی یک محلول مایع به اجزای آن با استفاده از تبخیر و تراکم.

Electrolyte الکترولیت (بخش ۱۲ - ۱۱). ماده حل‌شونده‌ای که در آب حل شده و محلولی به وجود می‌آورد که نسبت به آب خالص، رسانایی بهتری برای جریان برق است. رسانایی الکتریکی محلول از یون‌های حل‌شده به وسیلهٔ آب ناشی می‌شود.

Enthalpy of hydration آنتالپی آب‌پوشی (بخش‌های ۱۲ - ۱۲ و ۱۲ - ۴). تغییر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن، یون‌های گازی مقدار معینی از حل‌شونده (معمولاً یک مول) آب‌پوشیده می‌شوند.

Enthalpy of solution آنتالپی انحلال (بخش ۱۲ - ۴). تبخیر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن مقدار معینی از ماده حل‌شونده (معمولاً یک مول) در یک حلال حل می‌شود. این مقدار به غلظت محلول‌نهایی و دما بستگی دارد.

Henry's law قانون هنری (بخش ۱۲ - ۵). هنگامی که گاز بدون انجام واکنش شیمیایی، در یک مایع حل می‌شود، مقدار گاز حل‌شده در مقدار معینی از مایع، با فشار جزئی گاز بالای محلول نسبت مستقیم دارد.

Hydration آب‌پوشی (بخش‌های ۱۲ - ۱۲ و ۱۲ - ۴). فرایندی که در آن، مولکول‌های آب‌پوشیده ذرات ماده حل‌شده جذب می‌شوند و آنها ارفامی‌گیرند.

Ideal solution محلول ایده‌آل (بخش ۱۲ - ۷). محلولی که از قانون

راولو پیروی کند؛ برای محلولی شامل دو جزء A و B، محلول ایده‌آل محلولی است که در آن نیروهای بین مولکولی بی‌ب A و B، و A و B یکسان هستند. **Chatelet's principle** اصل لو شاتلیه (بخش ۱۲ - ۵). هنگامی که شرایط یک سیستم درحال تعادل تغییر داده می‌شود، سیستم چنان عمل می‌کند که با آن تغییر مقابله کند.

Molal boiling-point elevation constant, K_b ثابت افزایش دمای جوش مولی، K_b (بخش ۱۲ - ۸). افزایش دمای جوش یک حلال در اثر حل کردن یک مول از ماده حل‌شونده غیرقربار و تفکیک ناشدنی در 1000g حلال (یک محلول 1m)، مقدار K_b ، ویژهٔ حلال موردنظر است.

Molal freezing-point depression constant, K_f ثابت کاهش دمای انجماد مولی، K_f (بخش ۱۲ - ۸). کاهش دمای انجماد یک حلال در اثر حل شدن یک مول از یک ماده حل‌شده غیرقربار و تفکیک ناشدنی در 1000g حلال (محلولی 1m)، مقدار K_f ، ویژهٔ حلال مورد نظر است.

Molality, m مولالیته، m (بخش ۱۰ - ۶). غلظت محلول؛ عدهٔ مول‌های ماده حل‌شده در یک کیلوگرم از حلال.

Osmosis اسمس (بخش ۱۲ - ۹). فرایندی که طی آن، مولکول‌های حلال از یک غشای نیم‌تراوا عبور می‌کنند؛ حرکت در جهت محلول غلیظ‌تر رخ می‌دهد.

Raoult's law قانون راولو (بخش ۱۲ - ۷). فشار جزئی یک جزء در بخار یک محلول ایده‌آل برابر با کسر مولی آن جزء در محلول ضرب در فشار بخار جزء خالص است.

van't Hoff factor, i ضریب وانت هوف، i (بخش ۱۲ - ۱۲). نسبت، خواص کولیگاتیو اندازه‌گیری شده برای یک محلول (افزایش دمای جوش، کاهش دمای انجماد، یا فشار اسمزی) به مقدار محاسبه شده برای آن خاصیت با فرض غیرالکترولیت بودن ماده حل‌شونده.

مسائل*

فرایند انحلال

۱ - ۱۲ آنتالپی محلول ΔH_{sol} در CCl_4 حدوداً برابر با آنتالپی ذوب ΔH_{fus} خالص است. چرا در مورد انحلال یک ماده یونی در آب نمی‌توان چنین نتیجه‌ای گرفت؟

۲ - ۱۲ چرا انحلال پذیری در BF_3 در CCl_4 بیش از I_2 است؟

۳ - ۱۲ همهٔ عواملی باعث می‌شوند که یک ماده حل‌شده یونی دارای آنتالپی آب‌پوشی بالایی باشد؟

۴ - ۱۲ منحنی برای تشکیل آب‌پوش‌های بلوری به وسیلهٔ آب‌رایبانیکننده

۵ - ۱۲ انتظار دارید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء انحلال‌پذیری بیشتری در آب داشته باشد؟ (الف) CH_3OH یا $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ؛ (ب) CCl_4 یا NaCl ؛ (ج) CH_3F یا CH_2Cl_2 .

۶ - ۱۲ انتظار دارید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء انحلال‌پذیری بیشتری

در آب داشته باشد؟ (الف) NF_3 یا NaF ؛ (ب) N_2O یا N_2 ؛ (ج) NH_3 یا CH_4 .

۷ - ۱۲ انتظار دارید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء به مقدار بیشتری آب‌پوشیده شود؟ (الف) Li^+ یا Na^+ ؛ (ب) Fe^{2+} یا Fe^{3+} ؛ (ج) K^+ یا Ca^{2+} ؛ (د) F^- یا Br^- ؛ (ه) Be^{2+} یا Ba^{2+} .

۸ - ۱۲ انتظار دارید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء به مقدار بیشتری آب‌پوشیده شود؟ (الف) Li^+ یا Be^{2+} ؛ (ب) O^{2-} یا S^{2-} ؛ (ج) Sn^{2+} یا Pb^{2+} ؛ (د) Mg^{2+} یا Al^{3+} ؛ (ه) Co^{2+} یا Co^{3+} .

۹ - ۱۲ کدام مقدار نشان‌دهندهٔ آزادشدن انرژی بیشتری است: آنتالپی

* مسائل مشکل‌تر با علامت * مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست

آخر کتاب آمده است.

آبپوشی تهیه محلولی آب رقیق از یک ماده حل شده یونی یا آنیالی آبپوشی تهیه محلولی آب غلیظ از یک ماده حل شده یونی؟ چرا؟

۱۲ - ۱۰ چرا آنیالی آبپوشی تا این حد برای فرایندی که در آن مواد حل شده یونی در آب حل می‌شوند اهمیت دارد؟

۱۲ - ۱۱ انرژی شبکه $StrCl_2$ برابر kJ/mol ۲۱۵۰ - است. آنیالی آبپوشی $StrCl_2$ (در رقت بی‌نهایت) در $298K$ برابر kJ/mol ۲۲۰۲ - است. آنیالی انحلال $StrCl_2$ برای تهیه محلول‌های بسیار رقیق در $298K$ چقدر است؟

۱۲ - ۱۲ انرژی شبکه $MgCl_2$ برابر kJ/mol ۲۵۲۵ - است. آنیالی آبپوشی $MgCl_2$ (در رقت بی‌نهایت) در $298K$ برابر kJ/mol ۲۶۸۰ - است. آنیالی انحلال $MgCl_2$ برای تهیه محلول‌های رقیق در $298K$ چقدر است؟

۱۲ - ۱۳ آنیالی انحلال KF در $298K$ برای تهیه محلول‌های بسیار رقیق kJ/mol ۱۸۰ - است. انرژی شبکه KF برابر kJ/mol ۸۱۲ - است. آنیالی آبپوشی این ترکیب در $298K$ چقدر است؟ فرایندهایی که این مقدار به آنها مربوط می‌شود را بیان کنید.

۱۲ - ۱۴ آنیالی انحلال KI در $298K$ برای تهیه محلول‌های بسیار رقیق kJ/mol ۲۰ - است. انرژی شبکه KI برابر kJ/mol ۶۲۷ - است. آنیالی آبپوشی این ترکیب در $298K$ چقدر است؟ فرایندهایی که این مقدار به آنها مربوط می‌شود را بیان کنید.

۱۲ - ۱۵ قانون هنری ممکن است به صورت $P = KX$ بیان می‌شود که در آن فشار جزئی گاز بر روی محلول سیر شده، X کسر مولی گاز حل شده در این محلول، و K مقدار ثابت است. برای محلول‌های آبی $N_2O(g)$ در $0^\circ C$ ، K برابر $10^4 \times 9.74 \times 10^5 atm$ است. چقدر مول $N_2O(g)$ در $0^\circ C$ در $27^\circ C$ H_2O حل خواهد شد در صورتی که فشار جزئی $N_2O(g)$ بر روی این محلول $1 atm$ در $0^\circ C$ باشد. چند گرم N_2O در این محلول حل می‌شود؟

۱۲ - ۱۶ قانون هنری ممکن است به صورت $P = KX$ بیان شده که در آن P فشار جزئی گاز بر روی محلول سیر شده، X کسر مولی گاز حل شده در این محلول، و K مقدار ثابت است. برای محلول‌های آبی $CO_2(g)$ در $0^\circ C$ ، K برابر $10^4 \times 3.7 \times 10^5 atm$ است. چقدر مول CO_2 در $0^\circ C$ در $27^\circ C$ H_2O حل خواهد شد در صورتی که فشار جزئی CO_2 بر روی این محلول $1 atm$ در $0^\circ C$ باشد. چند گرم CO_2 در این محلول حل می‌شود؟

غلظت محلول‌ها

۱۲ - ۱۷ کسر مولی اتیل الکل (C_2H_5OH) در محلول آبی 39% جرمی اتیل الکل چقدر است؟

۱۲ - ۱۸ محلولی از فنل (C_6H_5OH) در اتیل الکل (C_2H_5OH) شامل 37% جرمی فنل است. کسر مولی فنل در این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۱۹ کسر مولی نفتان در محلولی از نفتان (C_8H_{18}) در تولوئن (C_6H_6) برابر 70% است. درصد جرمی نفتان در این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۲۰ کسر مولی اوره در یک محلول آبی از اوره (CON_2H_4) 30% است. درصد جرمی اوره در این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۲۱ برای تهیه $250 mL$ محلول $0.06M$ $AgNO_3$ چند گرم $AgNO_3$ باید به کار برد؟

۱۲ - ۲۲ برای تهیه $500 mL$ محلول $0.20M$ $KMnO_4$ چند گرم $KMnO_4$ باید به کار برد؟

۱۲ - ۲۳ HBr غلیظ 48% جرمی است و چگالی آن $1.85 g/mL$ است. (الف) برای تهیه $750 mL$ محلول $1.50M$ HBr چند گرم HBr غلیظ باید به کار برد؟ (ب) برای تهیه این محلول چند میلی‌لیتر HBr غلیظ باید به کار برد؟

۱۲ - ۲۴ HBr غلیظ 47% جرمی است و چگالی آن $1.80 g/mL$ است. (الف) برای تهیه $1.50M$ HBr چند گرم HBr غلیظ باید به کار برد؟ (ب) برای تهیه این محلول چند میلی‌لیتر HBr غلیظ باید به کار برد؟

۱۲ - ۲۵ (الف) - سولریت یک محلول 28% جرمی HF به چگالی

۱۲ - ۲۶ (الف) مولاریته یک محلول $0.1M$ جرمی $AgNO_3$ به چگالی $1.09 g/mL$ چقدر است؟ (ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۲۷ محلول غلیظی از $NaOH$ در 50% جرمی است و چگالی آن $1.45 g/mL$ است. $250 mL$ این محلول را به حجم $750 mL$ برسانیم، مولاریته محلول حاصل چقدر است؟

۱۲ - ۲۸ محلول غلیظی از KOH شامل 45% جرمی KOH می‌باشد و چگالی آن $1.46 g/mL$ است. اگر $125 mL$ از این محلول را به حجم $1.50 L$ برسانیم، مولاریته محلول حاصل چقدر است؟

۱۲ - ۲۹ چگالی یک محلول $23.6M$ فرمیک اسید، $HCHO$ ، $6 g/mL$ است. غلظت این محلول بر حسب درصد جرمی $HCHO$ چقدر است؟

۱۲ - ۳۰ چگالی یک محلول $11.9M$ پسرکلریک اسید، $HClO_2$ ، $6 g/mL$ است. غلظت این محلول بر حسب درصد جرمی $HClO_2$ چقدر است؟

۱۲ - ۳۱ برای تهیه $250 mL$ محلول $0.06M$ $H_2C_2O_4$ چه حجم استیک اسید غلیظ باید به کاربرد؟ جدول ۱ - ببینید.

۱۲ - ۳۲ برای تهیه $370 mL$ محلول $0.10M$ HNO_3 چه حجم نیتریک اسید غلیظ باید به کاربرد؟ جدول ۴ - ببینید.

۱۲ - ۳۳ محلول $250 mL$ محلول H_2PO_4 غلیظ را به حجم $250 mL$ می‌رسانیم. مولاریته محلول حاصل چقدر است؟ جدول ۱ - ۲ ببینید.

۱۲ - ۳۴ $150 mL$ محلول NH_3 غلیظ را به حجم $500 mL$ می‌رسانیم. مولاریته محلول حاصل چقدر است؟ جدول ۴ - ۱ ببینید.

۱۲ - ۳۵ از افزودن مقداری سدیم به آب $50 mL$ گاز هیدروژن (به صورت خشک و در STP) و $175 mL$ محلول $NaOH$ به دست آمده است. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) مولاریته محلول $NaOH$ چقدر است؟

۱۲ - ۳۶ از افزودن مقداری سدیم پراکسید، Na_2O_2 ، به آب $84 mL$ گاز اکسیژن (روزن خشک و در STP) و $175 mL$ محلول $NaOH$ به دست آمده است. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) مولاریته محلول $NaOH$ چقدر است؟

۱۲ - ۳۷ کسر مولی ماده حل شده در یک محلول $0.01M$ را بحلال تولوئن (C_6H_6) چقدر است؟

۱۲ - ۳۸ کسر مولی ماده حل شده در یک محلول $0.01M$ را بحلال سیکلوهازان (C_6H_{10}) چقدر است؟

۱۲ - ۳۹ مولاریته محلول آبی 12.5% جرمی سادائز $(C_{12}H_{22}O_{11})$ چقدر است؟

۱۲ - ۴۰ مولاریته محلول آبی 10% جرمی اوره (CON_2H_4) چقدر است؟

فشار بخار، دمای انجماد، دمای جوش محلول‌ها

۱۲ - ۴۱ متیل الکل، CH_3OH ، و اتیل الکل، C_2H_5OH ، در $50^\circ C$ محلول‌های ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. فشار بخار متیل الکل خاص $29 atm$ در $50^\circ C$ و فشار بخار اتیل الکل خاص $29 atm$ است. فشار بخار محلولی شامل 0.024 متیل الکل و 0.776 اتیل الکل در $50^\circ C$ چقدر است؟

۱۲ - ۴۲ هیتان، C_3H_8 ، و اکتان، C_8H_{18} ، در $80^\circ C$ محلول‌های ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. فشار بخار هیتان خاص $61 atm$ در $80^\circ C$ و فشار بخار اکتان خاص 0.23 است. فشار بخار محلولی شامل 0.8 هیتان و 0.2 اکتان در $80^\circ C$ چقدر است؟

۱۲ - ۴۳ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۲ - ۴۱ کسر مولی متیل الکل را در محلولی شامل متیل الکل و اتیل الکل پیدا کنید، در صورتی که فشار بخار این محلول در $50^\circ C$ برابر $0.30 atm$ باشد.

۱۲ - ۴۴ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۲ - ۴۲ کسر مولی اکتان را در محلولی شامل هیتان و اکتان پیدا کنید، در صورتی که فشار بخار این محلول در $80^\circ C$ برابر $0.23 atm$ باشد.

۱۲ - ۴۵ بزبن، C_2H_2 ، تولوئن، C_6H_6 ، در $90^\circ C$ محلولهای ایده‌آلی تشکیل می‌دهند، فشار بخار بزبن خالص 1.326 atm و فشار بخار تولوئن خالص 0.321 atm است. کسر مولی تولوئن در محلولی که در $90^\circ C$ و فشار 1.000 atm می‌جوشد چقدر است؟

۱۲ - ۴۶ کلروفرم، $CHCl_3$ ، و کربن تتراکلرید، CCl_4 ، در $70^\circ C$ محلولهای ایده‌آلی تشکیل می‌دهند، فشار بخار کلروفرم خالص 1.311 atm و فشار بخار کربن تتراکلرید خالص 0.199 atm است. کسر مولی کلروفرم در محلولی که در $70^\circ C$ و فشار 1.000 atm می‌جوشد چقدر است؟

۱۲ - ۴۷ فشار بخار محلول شامل 100 g متانول و 150 g کلروفرم در $35^\circ C$ برابر 0.329 atm است. در این دما، فشار بخار استون خالص 0.523 atm و فشار بخار کلروفرم خالص 0.388 atm است. (الف) در صورتی که اجزای سازنده این محلول، محلول‌های ایده‌آل تشکیل دهند فشار بخار محلول چقدر خواهد شد؟ (ب) آیا فشار بخار این محلول نسبت به مقدار پیش‌بینی شده با قانون راولف انحراف مثبت دارد یا منفی؟ (ج) به هنگام تهیه این محلول گرما آزاد می‌شود یا جذب؟ (د) آیا استون و کلروفرم همجوشی یا دمای جوش کمینه تشکیل می‌دهند یا بیشینه؟

۱۲ - ۴۸ فشار بخار محلولی شامل 0.250 mol اتیل الکل و 0.375 mol کلروفرم در $35^\circ C$ برابر 0.328 atm است. در این دما، فشار بخار اتیل الکل خالص 0.326 atm و فشار بخار کلروفرم خالص 0.388 atm است. (الف) در صورتی که اجزای سازنده این محلول، محلول‌های ایده‌آل تشکیل دهند فشار بخار محلول چقدر خواهد شد؟ (ب) آیا فشار بخار این محلول نسبت به مقدار پیش‌بینی شده با قانون راولف انحراف مثبت دارد یا منفی؟ (ج) به هنگام تهیه این محلول گرما آزاد می‌شود یا جذب؟ (د) آیا اتیل الکل و کلروفرم همجوشی یا دمای جوش کمینه تشکیل می‌دهند یا بیشینه؟

۱۲ - ۴۹ فشار بخار محلولی که از انحلال 96 g از یک ماده حل‌شدنی غیرقارار، غیرقابل تفکیک در 0.250 mol تولوئن تهیه شده در $60^\circ C$ برابر 0.161 atm است. وزن مولکولی ماده حل‌شدنی چقدر است؟ فشار بخار تولوئن خالص در $60^\circ C$ برابر 0.182 atm است.

۱۲ - ۵۰ فشار بخار محلولی که از انحلال 196 g از یک ماده حل‌شدنی غیرقارار، غیرقابل تفکیک در 0.500 mol آب تهیه شده در $75^\circ C$ برابر 0.312 atm است. وزن مولکولی ماده حل‌شدنی چقدر است؟ فشار بخار آب خالص در $75^\circ C$ برابر 0.380 atm است.

۱۲ - ۵۱ اتیلن گلیکول، $C_2H_4(OH)_2$ ، ضدّ یخی است که معمولاً در رادیاتور اتومبیل‌ها به کار برده می‌شود. چند گرم اتیلن گلیکول باید به 1.00 kg آب افزوده شود تا محلول حاصل در $15^\circ C$ منجمد شود؟

۱۲ - ۵۲ چند گرم گلوکز، $C_6H_{12}O_6$ ، باید به 250 g آب افزوده شود تا محلول حاصل در $20^\circ C$ منجمد شود؟

۱۲ - ۵۳ محلولی شامل 4.22 g نفتالن، $C_{10}H_8$ ، در 150 g اتیلن دی‌برمید در $33^\circ C$ منجمد می‌شود. دمای انجماد فرمال اتیلن دی‌برمید در $9.4^\circ C$ است. ثابت دمای انجماد، R_f ، اتیلن دی‌برمید چقدر است؟

۱۲ - ۵۴ محلولی شامل 14.8 g نفتالن، $C_{10}H_8$ ، در 300 g نیتروبنزن در $30^\circ C$ منجمد می‌شود. دمای انجماد نرمال نیتروبنزن $5.7^\circ C$ است. ثابت دمای انجماد، R_f ، نیتروبنزن چقدر است؟

۱۲ - ۵۵ دمای انجماد محلولی شامل 6.23 g ساکارز، $C_{12}H_{22}O_{11}$ ، در 200 g آب چقدر است؟

۱۲ - ۵۶ دمای انجماد محلولی شامل 0.10 g پرتویزیک اسید، $HC_7H_7O_4$ ، در 125 g کافور چقدر است؟

۱۲ - ۵۷ محلولی شامل 13.2 g ماده حل‌شدنی در 250 g CCl_4 در $33^\circ C$ منجمد می‌شود. وزن مولکولی ماده حل‌شدنی چقدر است؟

۱۲ - ۵۸ محلولی شامل 22.0 g اسکوربیک اسید (ویتامین C) در 100 g آب در $23^\circ C$ منجمد می‌شود. وزن مولکولی اسکوربیک اسید چقدر است؟

۱۲ - ۵۹ دمای جوش محلولی شامل 4.30 g گلیسرول $C_3H_8(OH)_3$ در

۱۰۰ g آب چقدر است؟

۱۲ - ۶۰ دمای جوش محلولی شامل 12.5 g پنتیل، C_5H_{12} ، در 100 g پرموتیزن چقدر است؟ دمای جوش نرمال پرموتیزن $90^\circ C$ و $156^\circ C$ و 0.4 atm است.

۱۲ - ۶۱ محلولی شامل 3.86 g ماده X در 150 g اتیل استات در $78.21^\circ C$ و 0.171 atm است. وزن مولکولی X چقدر است؟ دمای جوش نرمال اتیل استات $77.0^\circ C$ و 0.177 atm است.

۱۲ - ۶۲ لوریل الکل از روغن نارگیل به دست می‌آید و برای تهیه مواد شوینده به کار می‌رود. محلول شامل 50 g در 100 g بزبن در $78.0^\circ C$ برابر 0.878 atm می‌جوشد. وزن مولکولی لوریل الکل چقدر است؟

فشار اسمزی

۱۲ - ۶۳ فشار اسمزی یک محلول آبی شامل 2.00 g گلوکز $(C_6H_{12}O_6)$ در 250 mL محلول در $25^\circ C$ چقدر است؟

۱۲ - ۶۴ فشار اسمزی یک محلول آبی شامل 6.00 g اوره (CON_2H_4) در 200 mL محلول در $20^\circ C$ چقدر است؟

۱۲ - ۶۵ فشار اسمزی محلولی شامل 9.30 g هموگلوبین در 200 mL محلول در $27^\circ C$ برابر 0.171 atm است. وزن مولکولی هموگلوبین چقدر است؟

۱۲ - ۶۶ فشار اسمزی یک محلول آبی 0.157 g پنی سیلین G در 100 mL محلول در $25^\circ C$ برابر 0.15 atm است. وزن مولکولی پنی سیلین G چقدر است؟

۱۲ - ۶۷ فشار اسمزی یک محلول آبی شامل 1.00 g اورتو-کینولین لوریل الکل در $20^\circ C$ برابر 0.228 atm است. وزن مولکولی ماده حل‌شدنی چقدر است؟

۱۲ - ۶۸ فشار اسمزی یک محلول آبی شامل 4.50 g پروتئین در 100 mL محلول در $25^\circ C$ برابر 0.157 atm است. وزن مولکولی این پروتئین چقدر است؟

۱۲ - ۶۹ وزن مولکولی پروتئینی 3000 است. فشار اسمزی محلول سیرشده این پروتئین در آب 0.727 atm است. (الف) در یک لیتر از این محلول سیرشده چند گرم پروتئین حل شده است؟ (ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۷۰ وزن مولکولی کئدین 317 است. فشار اسمزی محلول سیرشده کئدین در آب در $25^\circ C$ برابر 0.441 atm است. (الف) در یک لیتر از این محلول سیرشده چند گرم کئدین حل شده است؟ (ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

محلول‌های الکترولیت

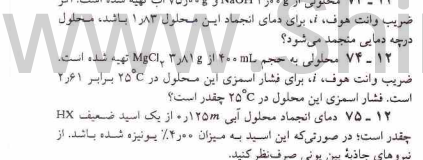
۱۲ - ۷۱ محلولی شامل 2.00 g $CaCl_2$ در 98.0 g آب در $98.0^\circ C$ - منجمد می‌شود. ضریب وانت هوف، i ، برای دمای انجماد این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۷۲ محلولی شامل 2.00 g $NiSO_4$ در 98.0 g آب در $100.0^\circ C$ - منجمد می‌شود. ضریب وانت هوف، i ، برای دمای انجماد این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۷۳ محلولی از 3.0 g $NaOH$ و 75.0 g آب تهیه شده است. اگر ضریب وانت هوف، i ، برای دمای انجماد این محلول 1.84 باشد، محلول درجه دمای منجمد می‌شود؟

۱۲ - ۷۴ محلولی به حجم 400 mL از 3.81 g $MgCl_2$ تهیه شده است. ضریب وانت هوف، i ، برای فشار اسمزی این محلول در $25^\circ C$ برابر 1.61 است. فشار اسمزی این محلول در $25^\circ C$ چقدر است؟

۱۲ - ۷۵ دمای انجماد محلول آبی 250 mL از یک اسید ضعیف HX چقدر است؛ در صورتی که این اسید به میزان $1/30$ یونیزه شده باشد. از نیروهای جاذبه یونی بومی صرف‌نظر کنید.



۱۲ - ۷۶ محلولی 200m مره از یک اسید ضعیف، HY ، در آب در 38.5°C م - منجمد می‌شود. با صرف‌نظر از نیروهای جاذبه بین یونی درسد یوشن این اسید ضعیف را محاسبه کنید.

مسائل طبقه بندی شده

۱۲ - ۷۷ علامت آنالیتی یک محلول چگوتنه اثر تغییر دما را بر انحلال پذیری ماده حل شونده تعیین می‌کند؟

۱۲ - ۷۸ انرژی شبکه LiF برابر 1029 kJ/mol و برای LiCl برابر 298 kJ/mol است. آنالیتی آب‌پوشی برای تهیه یک محلول رقیق از LiF در 298 K برابر 33 kJ/mol و برای LiCl برابر 89 kJ/mol است. آنالیتی انحلال را برای تهیه محلول رقیقی از هر یک از این ترکیبات در 298 K محاسبه کنید. نتیجه این سه محاسبه برای LiF را با نتایج مربوط به LiCl مقایسه کنید. علت تفاوت این مقادیر در چیست؟

۱۲ - ۷۹ در اثر تغییر دمای یک محلول، حجم آن تغییر می‌کند. بنابراین غلظت یک محلول معین در یک دما ممکن است برای همان محلول در دمای دیگر صحیح نباشد. نتایج کدمایک از روش‌های بیان غلظت به دما بستگی داشته و کدمایک به دما بستگی ندارند؟

۱۲ - ۸۰ چگالی یک محلول آبی معین $x\text{ g/mL}$ شامل 6% جرمی از ماده حل شده است. معادله ریاضی مربوط به رابطه مولالیت محلول، M ، به مولالیت محلول، m ، را بیان کنید.

۱۲ - ۸۱ مایع‌های A و B محلول‌های ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. فشار بخار A خالص در دمای جوش محلولی که از 20 mol A و 50 mol B تشکیل شده برابر 700 atm است. فشار بخار B خالص در این دما چقدر است؟

۱۲ - ۸۲ فشاربخار محلولی شامل 20 g مره از یک ماده حل شدنی غیرقوی در دقیقاً 1 mol حلال قوی در 20°C برابر 50 atm است. با افزودن دو مین مول حلال به این مخلوط، فشار بخار محلول حاصل در 20°C به 55 atm رسیده است. (الف) وزن مولکولی ماده حل شده چقدر است؟ (ب) فشار بخار حلال خالص در 20°C چقدر است؟

۱۲ - ۸۳ به‌طور تقریبی 8% حجم هوا را N_2 و 20% آن را O_2 تشکیل می‌دهد. (الف) فشار جزئی N_2 و O_2 در هوا چقدر است در صورتی که فشار کل 1 atm باشد. (ب) قانون هنری ممکن است به‌صورت $P = K \cdot X$ بیان شود که در آن P فشار جزئی گاز بر روی یک محلول سیرشده، K کسر مولی گاز حل شده، و X مقدار ثابت است. در دمای 0°C مقادیر K برای N_2 و O_2 به ترتیب 10^4 atm و $5.2 \times 10^4\text{ atm}$ است. کسر مولی N_2 و O_2 در یک محلول آبی سیرشده در 0°C و فشار 1 atm چقدر است؟ (ب) دمای انجماد این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۸۴ محلولی شامل مقدار معینی X که در 75 g استیک اسید حل شده در 14°C منجمد می‌شود. محلولی شامل همین مقدار X که در 75 g سیکلوهگزان حل شده در 32°C می‌جوشد، دمای انجماد نرمال استیک اسید 6°C و 9°C آن را 3.9°C - دمای جوش، k_f سیکلو هگزان چقدر است؟

۱۲ - ۸۵ محلولی شامل 20 g ماده X در 200 g کلروفرم در دمای 29°C می‌جوشد، وزن مولکولی X چقدر است؟

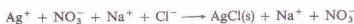
۱۲ - ۸۶ (الف) وزن مولکولی انسولین 5700 است، اما در محلول آبی دیمی با وزن مولکولی 11400 تشکیل می‌دهد. فشار اسمزی محلول آبی شامل 250 g انسولین در 20°C محلول در 2°C چقدر است؟ (ب) فرض کنید که چگالی محلول انسولین 1 g/cm^3 باشد. تفاوت ارتفاع در بازو در دستگاهی مانند دستگاه نشان داده شده در شکل ۱۲ - ۶ چقدر است؟ چون چگالی جیره 13 g/cm^3 و چگالی آب 1 g/cm^3 است، در اندازه‌گیری فشار ارتفاع ستون آب 136 برابر ستون جیره است.

۱۲ - ۸۷ محلولی که از افزودن جرم معینی از یک ماده حل شونده به 20 g مرنه بنزن تهیه شده در 38°C پایین‌تر از دمای انجماد بنزن خالص منجمد می‌شود. دمای انجماد محلولی که از افزودن همان جرم از ماده حل شونده در 20 g مرنه آب تهیه شده 18°C - است. فرض کنید که ماده حل شونده در محلول بنزن غیرقابل تفکیک، اما در محلول آب کاملاً به یون تفکیک می‌شود. از یوشن یک مولکول از این ماده حل شونده در آب چند یون حاصل می‌شود؟

واکنش‌های شیمیایی در محلول آبی

به کار می‌روند.

معادله قبلی را با استفاده از فرمول کامل ترکیبات درگیر می‌نویسیم. اما این محلول‌ها، یونی هستند. محلولی از یک ماده یونی انحلال‌پذیر در آب، شامل یون‌های آب‌پوشیده است. معادله را می‌توان با استفاده از فرمول‌های یونی ترکیبات درگیر نوشت — گرچه فرمول کامل $\text{AgCl}(s)$ انحلال‌پذیر به کار می‌رود:



راستی، چرا این واکنش رخ می‌دهد. برخورد یون‌های Ag^+ و Cl^- منجر به تشکیل AgCl می‌شود که انحلال‌ناپذیر است و از محلول خارج می‌گردد. ترکیب انحلال‌ناپذیری که به این ترتیب تشکیل شود، رسوب، فرایند را رسوب‌گیری می‌نامیم. سدیم نیترات (NaNO_3)، فواردهٔ دیگر واکنش، در آب انحلال‌پذیر است و به صورت یون‌های آب‌پوشیده در محلول باقی می‌ماند.

اگر یون‌های تماشاگر در دو طرف معادله را که در واکنش وارد نمی‌شوند، حذف کنیم، به فرم یونی خالص معادله می‌رسیم:



معادلهٔ بالا کلی‌ترین شکل معادله است. این معادله به ما می‌گوید از مخلوط کردن محلول هر نمک انحلال‌پذیر Ag^+ و محلول هر نمک انحلال‌پذیر Cl^- ، رسوب انحلال‌ناپذیر AgCl تشکیل می‌شود. فرض کنید محلول‌های NaCl و NH_4NO_3 را مخلوط کنیم. معادلهٔ یونی «واکنش» به صورت زیر خواهد بود،



تمام مواد درگیر در «واکنش» در آب انحلال‌پذیرند. اگر یون‌های مشترک را از معادله حذف کنیم، چیزی باقی نخواهد ماند. بنابراین واکنشی رخ نخواهد داد. این رخداد را معمولاً به صورت زیر نمایش می‌دهند.



علاوه بر تشکیل نمک انحلال‌ناپذیر، دلایل دیگری نیز برای انجام واکنش ترانساختی وجود دارد. واکنش ناشی از مخلوط کردن محلول

واکنش‌هایی که در محلول آبی انجام می‌شوند، به چند دلیل سریع هستند. مواد واکنش‌دهنده به صورت اجزای کوچکی در می‌آیند (مواد حل شونده به صورت مولکول و یون هستند نه به صورت تجمعی از آنها). با تهیهٔ محلول، جاذبهٔ بین ذرات مادهٔ حل شوندهٔ خالص (مولکول‌ها یا یون‌ها)، تا حدودی ضعیف می‌شود. این ذرات می‌توانند آزادانه در محلول حرکت کنند و بخشی از برخورد‌های بین ذرات حل‌شونده، منجر به انجام واکنش می‌شود. در این فصل چند نوع واکنش قابل انجام در محلول آبی را مورد بحث قرار می‌دهیم.

۱۳-۱ واکنش‌های ترانساختی

شیمی کلی یک واکنش ترانساختی^۱ به صورت زیر است:



در این واکنش، کاتیون‌ها و آنیون‌های مواد درگیر اجزای خود را مبادله می‌کنند. این نوع واکنش‌ها به‌ویژه در محلول آبی متداولند. فرایند زیر نمونه‌ای از واکنش‌های ترانساختی است.



چون این واکنش‌ها را در آب انجام می‌دهیم، در مثال‌های بعدی نماد (aq) را حذف می‌کنیم. ولی نماد (g) برای گاز و (s) برای جامد، همچنان



حوضچه‌های ته‌نشینی که در آنها متیزیم هیدروکسید از آب دریا ته‌نشینی می‌شود. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ طی واکنش ترانساختی بین یون‌های Mg آب دریا و یون‌های OH^- مربوط به $\text{Ca}(\text{OH})_2$ به آن اضافه شده است، به وجود می‌آید. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ در فرایند تولید فلز Mg به کار می‌رود (بخش ۲۵-۵ را ببینید).

در جدول ۱۳ - ۱ آمده است در مورد ترکیبات حاصل از کاتیون‌های زیر صادق است:

الف. کاتیون‌های Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , $+$
 ب - کاتیون‌های Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , $+$
 ج - کاتیون‌های Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , $+$
 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , $+$

ترکیباتی که در دمای $25^\circ C$ تا حدود 10 g/L در آب حل می‌شوند، انحلال‌پذیر خوانده شده‌اند.

ترکیباتی که انحلال‌پذیری آنها به 1 g/L نمی‌رسد، انحلال‌ناپذیر نامیده شده‌اند. ترکیباتی که انحلال‌پذیری آنها در بین این دو حد قرار دارد اندکی انحلال‌پذیرند (و به وسیله ستاره‌ای در جدول مشخص شده‌اند). این استانداردها متداول، اما اختیاری‌اند. اسیدهای معدنی معمولی در آب انحلال‌پذیرند. این ترکیبات در آب حل می‌شوند و یون‌های $H^+(aq)$ تشکیل می‌دهند (بخش ۱۳ - ۴ را ببینید).

۲. گازها، گازهای که معمولاً در واکنش‌های ترانساختی تشکیل می‌شوند در جدول ۱۳ - ۲ آمده‌اند. واکنش‌هایی که در آنها سه گاز CO_2 ، SO_2 ، و NH_3 تولید می‌شوند را می‌توان شامل موادی دانست که از تجزیه آنها گاز مربوطه و H_2O تولید شده است.

جدول ۱۳ - ۱ انحلال‌پذیری برخی از ترکیبات یونی در آب⁺

عمدتاً انحلال‌پذیر در آب

NO_3^- تمام نیترات‌ها انحلال‌پذیرند
$C_2H_3O_2^-$ تمام استات‌ها انحلال‌پذیرند
ClO_3^- تمام کلرات‌ها انحلال‌پذیرند
Cl^- تمام کلریدها انحلال‌پذیرند بجز $AgCl$ ، Hg_2Cl_2 ، $PbCl_2$.
Br^- تمام برمیدها انحلال‌پذیرند بجز $AgBr$ ، Hg_2Br_2 ، $PbBr_2$ ، و $HgBr_2$.
I^- تمام یدیدها انحلال‌پذیرند بجز AgI ، Hg_2I_2 ، PbI_2 ، و HgI_2 .
SO_4^{2-} تمام سولفات‌ها انحلال‌پذیرند بجز $CaSO_4$ ، $SrSO_4$ ، $BaSO_4$.
Ag_2SO_4 ، Hg_2SO_4 ، $PbSO_4$.

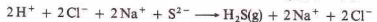
عمدتاً انحلال‌ناپذیر در آب

S^{2-} تمام سولفیدها انحلال‌ناپذیرند بجز سولفیدهای عناصر IA و IIA، $(NH_4)_2S$.
CO_3^{2-} تمام کربنات‌ها انحلال‌ناپذیرند بجز کربنات‌های عناصر IA و II، CO_3^{2-} .
SO_3^{2-} تمام سولفیت‌ها انحلال‌ناپذیرند بجز سولفیت‌های عناصر IA و II، $(NH_4)_2SO_3$.
PO_4^{3-} تمام فسفات‌ها انحلال‌ناپذیرند بجز فسفات‌های عناصر IA و II، $(NH_4)_3PO_4$.
OH^- تمام هیدروکسیدها انحلال‌ناپذیرند بجز هیدروکسیدهای عناصر IA و II، $(NH_4)_2OH$.
$+$ کاتیون‌های زیر مورد توجه بوده‌اند: کاتیون‌های عناصر IA و IIA، NH_4^+ ، Ag^+ ، Al^{3+} ، Cd^{2+} ، Co^{2+} ، Cr^{3+} ، Cu^{2+} ، Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Hg_2^{2+} ، Hg^{2+} ، Mn^{2+} ، Ni^{2+} ، Pb^{2+} ، Sn^{2+} ، Zn^{2+} .
\otimes ترکیبات انحلال‌پذیر، دست کم، تا 10 g/L در $25^\circ C$ حل می‌شوند. ترکیباتی با انحلال‌پذیری اندک (یا \otimes مشخص شده‌اند) از 1 g/L تا 10 g/L در $25^\circ C$ حل می‌شوند.

هیدروکلریک اسید و یک محلول سدیم سولفید را در نظر بگیرید:
 فرمول کامل ترکیبات:



فرمول‌های یونی:



معادله یونی خالص:



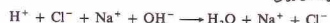
در این واکنش برخورد یون‌های H^+ و S^{2-} منجر به تشکیل گاز H_2S می‌شود که فقط اندکی انحلال‌پذیر است و محلول را ترک می‌کند.

در سومین نوع واکنش ترانساختی، یک الکترولیت ضعیف به وجود می‌آید. الکترولیت‌های ضعیف انحلال‌پذیر، در محلول آبی، به‌طور کامل به یون تفکیک نمی‌شوند. این مواد، عمدتاً به صورت مولکولی باقی می‌مانند. واکنش خنثی‌سازی اسید - باز (بخش ۱۳ - ۴ را ببینید) نمونه‌ای از این نوع واکنش ترانساختی است:

فرمول کامل ترکیبات:



فرمول‌های یونی:



معادله یونی خالص:



علت وقوع این واکنش، تشکیل مولکول‌های H_2O از یون‌های H^+ و OH^- است؛ آب یک الکترولیت ضعیف می‌باشد.

به این ترتیب واکنش ترانساختی در مواردی رخ می‌دهد که یک رسوب، یک گاز یا یک الکترولیت ضعیف تشکیل شود. در معادله‌های یونی این واکنش‌ها،

۱ - یک نمک انحلال‌پذیر به وسیله فرمول یون‌های تشکیل دهنده ترکیب نشان داده می‌شود.

۲ - یک ترکیب انحلال‌ناپذیر تا اندکی انحلال‌پذیر با فرمول کامل ترکیب و نماد (s) مشخص می‌شود.

۳ - یک گاز انحلال‌ناپذیر یا اندکی انحلال‌پذیر، با فرمول مولکولی گاز و نماد (g) نمایش داده می‌شود.

۴ - یک الکترولیت ضعیف، با فرمول مولکولی ترکیب نمایش داده می‌شود. الکترولیت‌های ضعیف، در محلول آبی تا حدودی به یون‌های مربوطه تفکیک می‌شوند، اما عمدتاً به‌صورت مولکولی وجود دارند.

برای نوشتن معادله‌های مربوطه به واکنش‌های ترانساختی، باید این ترکیبات را بشناسیم. برای این کار، قواعد زیر را به کار می‌نندیم:

۱ - قواعد انحلال‌پذیری، طبقه‌بندی مواد یونی براساس انحلال‌پذیری آنها در آب دشوار است. هیچ ترکیبی، به‌طور کامل در آب انحلال‌ناپذیر نیست. میزان انحلال‌پذیری، از یک ترکیب «انحلال‌پذیر» به ترکیب دیگر، بسیار متغیر است. اما نمودار طبقه‌بندی ترکیبات بر مبنای انحلال‌پذیری آنها، هرچند تقریبی باشد، مفید است. قواعدی که

معمولی؛ الکترولیت‌های ضعیفی هستند (H_3PO_4 ، $HC_2H_3O_2$ ، $H_2PO_4^-$ و HNO_2 نمونه‌هایی از اسیدهای ضعیف‌اند).

ب- بازها. هیدروکسیدهای انحلال‌پذیر (هیدروکسیدهای مربوط به عناصر IA و Ba^{2+}) و هیدروکسیدهایی که انحلال‌پذیری خوبی دارند (هیدروکسیدهای مربوط به Ca^{2+} و Sr^{2+}) الکترولیت‌های قوی هستند. اغلب هیدروکسیدهای دیگر، انحلال‌ناپذیرند.
ج- نمک‌ها. اغلب نمک‌های معمولی، الکترولیت‌های قوی هستند.
د- آب، الکترولیت ضعیفی است.

مثال ۱۳-۱

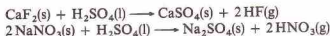
معادله‌های یونی موازنه شده برای واکنش‌های مربوط به مخلوط شدن زوج‌محلول‌های زیر را بسنویسید. تمام مواد (واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها) را به صورت حقیقی‌شان بنویسید:

- (الف) $FeCl_3$ و $(NH_4)_3PO_4$
(ب) Na_2SO_4 و $CuCl_2$
(ج) $ZnSO_4$ و $Ba(OH)_2$
(د) $CaCO_3$ و HNO_3

حل

- (الف) $Fe^{3+} + 3Cl^- + 3NH_4^+ + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4(s) + 3NH_4^+ + 3Cl^-$
(ب) $2Na^+ + SO_4^{2-} + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow N.R.$
(ج) $Zn^{2+} + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2(s) + BaSO_4(s)$
(د) $CaCO_3(s) + 2H^+ + 2NO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2(g) + Ca^{2+} + 2NO_3^-$

واکنش‌های تراساختی تا حدی برگشت‌پذیرند. دربارهٔ این نوع سیستم‌های تعادلی آبی در فصل‌های ۱۷ و ۱۸ بحث شده است. واکنش‌های تراساختی در غیاب آب نیز انجام می‌شوند. به مثال‌های زیر توجه کنید:



با گرم‌کردن مواد واکنش‌دهندهٔ این واکنش‌ها، اسیدهای مربوطه (HF و HNO_3) که در آب انحلال‌پذیرند) به صورت گاز خارج می‌شوند.

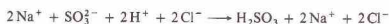
۱۳-۲ عدد اکسایش

واکنش اکسایش-کاهش، واکنش مهمی است که در محلول آبی انجام می‌شود و در بخش بعد مورد بحث قرار خواهد گرفت. پیش از پرداختن به این واکنش‌ها، با مفهوم عدد اکسایش که پیمانی اختیاری و مفید

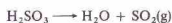
جدول ۱۳-۲ قواعد تشکیل برخی گازهای معمولی با واکنش تراساختی

گاز
H_2S تمام سولفیدها (نمک‌های S^{2-}) در مجاورت اسید، $H_2S(g)$ و نمک به وجود می‌آوردند.
CO_2 تمام کربنات‌ها (نمک‌های CO_3^{2-}) در مجاورت اسید، $CO_2(g)$ ، H_2O و نمک تشکیل می‌دهند.
SO_2 تمام سولفیت‌ها (نمک‌های SO_3^{2-}) در مجاورت اسید، $SO_2(g)$ ، H_2O و نمک تشکیل می‌دهند.
NH_3 تمام نمک‌های آمونیم (نمک‌های NH_4^+) در مجاورت هیدروکسیدهای قوی انحلال‌پذیر، در اثر گرما واکنش می‌دهند و H_2O ، $NH_3(g)$ و نمک به وجود می‌آوردند.

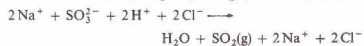
مثلاً واکنش Na_2SO_4 و HCl ، ترکیب H_2SO_4 به دست می‌دهد:



H_2SO_3 ناپایدار است و از تجزیهٔ آن H_2O و SO_2 تولید می‌شود:



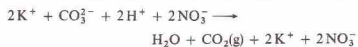
به این ترتیب، معادلهٔ یونی واکنش کامل به قرار زیر است:



معادلهٔ یونی خالص برای واکنش، چنین است:



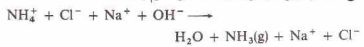
نمونه‌ای از واکنش یک کربنات با اسید به صورت زیر است:



معادلهٔ یونی خالص برای این واکنش به قرار زیر است:



نمک‌های آمونیم و بازهای انحلال‌پذیر قوی به صورت زیر واکنش می‌دهند (به‌ویژه در مواردی که محلول گرم باشد):



معادلهٔ یونی خالص برای واکنش یک نمک آمونیم و یک باز قوی به قرار زیر است:



۳- الکترولیت‌های ضعیف. قواعد سادهٔ زیر در مورد این ترکیبات صادق است (بخش ۱۳-۴ را ببینید):

الف- اسیدها. اسیدهای قوی معمولی عبارتند از $HClO_4$ ، $HClO_3$ ، HCl ، HI ، HBr ، HNO_3 و H_2SO_4 (اولین یونش). سایر اسیدهای

هیدریدهای فلزی (مثلاً CaH_2 ، NaH) که در آنها حالت اکسایش هیدروژن -۱ می‌باشد.

۸ - در ترکیبات دو نافلز (خواه به صورت یون چند اتمی یا مولکول) عدد اکسایش عنصر الکترونگاتیوتر، منفی و برابر بار یون یک اتمی معمولی آن عنصر است. مثلاً در PCl_3 ، عدد اکسایش Cl برابر -۱، و P برابر +۳ است. در CS_2 ، عدد اکسایش S برابر -۲، و C برابر +۴ است.

مثال ۱۳ - ۲

عدد اکسایش P در H_3PO_4 چقدر است؟

حل

جمع جبری اعداد اکسایش مولکول باید صفر شود. بنابراین،

$$0 = (x \text{ عدد اکسایش P}) + (4 \text{ عدد اکسایش O}) + (3 \text{ عدد اکسایش H})$$

اگر عدد اکسایش P را به x اضافه کنیم و به هر H، عدد اکسایش H (قاعده ۷) و به هر O، عدد اکسایش -۲ (قاعده ۶) را نسبت دهیم، خواهیم داشت:

$$0 = 3(+1) + x + 4(-2) \\ x = 5+$$

مثال ۱۳ - ۳

عدد اکسایش Cr در یون دی‌کرومات، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ را به دست آورید.

حل

عدد اکسایش Cr را x اختیار می‌کنیم. مجموع اعداد اکسایش باید برابر با بار یون، یعنی -۲ شود. عدد اکسایش O برابر با -۲ (قاعده ۶) است:

$$-2 = (x \text{ عدد اکسایش Cr}) + (7 \text{ عدد اکسایش O}) \\ -2 = 2x + 7(-2) \\ 2x = 12 + \\ x = 6+$$

توجه کنید که حالت اکسایش یک عنصر بر مبنای یک اتم واحد گزارش می‌شود. اینکه بگوییم عدد اکسایش اکسیژن در H_2O ، -۲ و در SO_4^{2-} ، -۴ می‌باشد گمراه کننده است. عدد اکسایش اتم O در هر دو ترکیب -۲ است.

مثال ۱۳ - ۴

عدد اکسایش Cl در کلسیم پلرکرات، $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ پیدا کنید.

است، آشنا می‌شویم.

عدد اکسایش، عده بارهای مربوط به اتم‌های ترکیب (در مورد ترکیب‌های کووالانسی، بارهای فرضی) بر اساس برخی قواعد اختیاری است. عدد اکسایش یون‌های یک اتمی برابر با بار آن یون‌هاست. مثلاً در NaCl ، عدد اکسایش سدیم در Na^+ برابر +۱ و عدد اکسایش Cl^- برابر -۱ است.

عدد اکسایش اتم‌ها در یک مولکول کووالانسی را می‌توان با دادن الکترون‌های هر پیوند به اتم الکترونگاتیو به دست آورد. برای مولکول



هر دو الکترون پیوند کووالانسی به اتم کلر داده می‌شود، زیرا کلر الکترونگاتیوتر از هیدروژن است. به این ترتیب، عدد اکسایش اتم کلر به علت گرفتن یک الکترون اضافی، برابر با -۱ است. عدد اکسایش اتم هیدروژن، به علت اختصاص یافتن تنها الکترون آن به اتم کلر، برابر با +۱ است.

در مورد پیوندهای غیرقطبی بین اتم‌های یکسان، که در آنها تفاوت الکترونگاتیوی وجود ندارد، الکترون‌های پیوندی به طور مساوی بین اتم‌های تشکیل‌دهنده پیوند تقسیم می‌شوند. به این ترتیب، عدد اکسایش هر دو اتم کلر در مولکول زیر، صفر است.



بر اساس این ایده‌ها قواعد زیر را می‌توان برای تعیین عدد اکسایش بیان کرد:

- ۱ - اتم‌های ترکیب نشده، و اتم‌هایی که عناصر مولکولی را تشکیل داده‌اند، عدد اکسایش صفر دارند.
- ۲ - مجموع اعداد اکسایش اتم‌ها در یک ترکیب صفر است، زیرا ترکیبات از لحاظ الکتریکی خنثی هستند.
- ۳ - عدد اکسایش یون‌های یک اتمی برابر با بار یون است. فلزات گروه IA (K ، Na ، Li ، Rb ، Cs) همیشه در ترکیبات خود دارای عدد اکسایش +۱، و عناصر گروه IIA (Be ، Mg ، Ca ، Sr ، Ba) همیشه دارای عدد اکسایش +۲ هستند.
- ۴ - مجموع اعداد اکسایش اتم‌های تشکیل‌دهنده یک یون چند اتمی برابر با بار آن یون است.
- ۵ - عدد اکسایش فلزور، الکترونگاتیوترین اتم، در تمام ترکیبات فلزوردار -۱ است.
- ۶ - عدد اکسایش اکسیژن در اغلب ترکیب‌های اکسیژن‌دار، -۲ است، ولی چند مورد استثناً نیز وجود دارد:

الف - در پراکسیدها، عدد اکسایش هر یک از اتم‌های اکسیژن، -۱ است. دو اتم اکسیژن در یون پراکسید، O_2^{2-} ، هم‌ارزند. هر یک باید عدد اکسایش -۱ داشته باشند تا مجموع آنها برابر با بار یون گردد.

- ب - در یون سوپراکسید، O_2^- ، عدد اکسایش هر اتم اکسیژن، $-\frac{1}{2}$ است.
- ج - در OF_2 ، عدد اکسایش اکسیژن +۲ است (قاعده ۵ را ببینید).
- ۷ - عدد اکسایش هیدروژن در تمام ترکیبات +۱ است بجز در

$$= 8 (\text{عدد اکسایش O}) + 2 (\text{عدد اکسایش Cl}) + 2 (\text{عدد اکسایش Ca})$$

عدد اکسایش Cl را x اختیار می‌کنیم. چون Ca به گروه IIA تعلق دارد، عدد اکسایش آن $+2$ ، یعنی بار یون Ca^{2+} است. عدد اکسایش O نیز -2 است. به این ترتیب،

$$(2+) + 2x + 8(-2) = 0$$

$$2x = 14 +$$

$$x = 7 +$$

راه دیگری برای حل این نوع مسائل وجود دارد. چون بار یون Ca^{2+} برابر $+2$ است، و به ازای هر یون Ca^{2+} دو یون پرکلرات در ترکیب وجود دارد، بار یون پرکلرات باید -1 باشد. فرمول یون پرکلرات ClO_4^- است. به این ترتیب،

$$1 - (\text{عدد اکسایش O}) + 4 (\text{عدد اکسایش Cl}) = 0$$

$$1 - 4(-2) = 1 -$$

$$x = 7 +$$

این مقادیر با باید با احتیاط تفسیر کرد. بار یونی دارای اهمیت فیزیکی است؛ اعداد اکسایش O و Cl، گرچه اعداد مفیدی می‌باشند، اما صرفاً قراردادی‌اند.

برخی از عناصر، گستره‌ای از اعداد اکسایش را در ترکیبات خود نشان می‌دهند. مثلاً نیتروژن اعداد اکسایش از -3 (در NH_3) تا $+5$ (در HNO_3) نشان می‌دهد.

۱ - بالاترین عدد اکسایش یک عنصر خانواده A برابر با شماره گروه آن عنصر است. تعداد الکترون‌های ظرفیتی یک عنصر خانواده A برابر با شماره گروه آن عنصر است. نمی‌توان انتظار داشت که اتم‌ها بیش از تعداد الکترون‌های ظرفیتی‌شان الکترون از دست بدهند. در نتیجه بالاترین بار ممکن حتی فرضی، برابر با شماره گروه است.

۲ - پایین‌ترین عدد اکسایش یک عنصر خانواده A در ترکیب حاوی آن عنصر برابر با بار یون یک اتمی آن عنصر است.

بالاترین عدد اکسایش گوگرد (عنصری از گروه VI A) برابر $+6$ است (مثلاً در H_2SO_4). پایین‌ترین عدد اکسایش گوگرد -2 است (مثلاً در H_2S و Na_2S). بالاترین عدد اکسایش سدیم (عنصری از گروه IA) با پایین‌ترین عدد اکسایش آن، یعنی $+1$ ، برابر است. البته عدد اکسایش سدیم ترکیب نشده صفر است. ولی استثناهایی بر این قواعد نیز وجود دارد (مثلاً فلزور و اکسیژن).

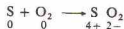
اعداد اکسایش و بارهای قراردادی یکی نیستند. در تعیین بارهای قراردادی اتم‌های یک مولکول کووالانسی، الکترون‌های پیوندی به‌طور مساوی در بین اتم‌های تشکیل دهنده پیوند تقسیم می‌شوند و قطبیت ناشی از تقسیم نابرابر الکترون‌ها در نظر گرفته نمی‌شود. در تعیین اعداد

اکسایش، الکترون‌های پیوندی به اتم الکترونگاتیو تر داده می‌شوند. باید توجه داشت که هر دو مفهوم قراردادی هستند. بارهای قراردادی برای تفسیر ساختار و برخی از خواص مولکول‌های کووالانسی مفیدند. اعداد اکسایش در موارد گوناگونی اهمیت دارند. این اعداد را می‌توان در نوشتن فرمول‌ها، در طبقه‌بندی شیمی عناصر، در شناسایی و سازماندهی پدیده‌های اکسایش - کاهش و در موازنه معادله‌های اکسایش - کاهش به کار گرفت.

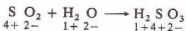
۱۳-۳ واکنش‌های اکسایش - کاهش

واژه اکسایش، ابتدا در مورد واکنش‌هایی به کار گرفته شد که در آنها مواد با اکسیژن ترکیب می‌شدند، و کاهش نیز به صورت حذف اکسیژن از یک ترکیب اکسیژندار تعریف می‌شد. اما معنی این واژه‌ها به تدریج گسترش یافت. امروزه، اکسایش و کاهش بر مبنای تغییر عدد اکسایش تعریف می‌شوند.

اکسایش فرایندی است که در آن عدد اکسایش یک‌اتم افزایش می‌یابد و کاهش فرایندی است که در آن عدد اکسایش یک اتم کاهش می‌یابد. بر این اساس در واکنش زیر با اکسایش - کاهش سرو کار داریم.



عدد اکسایش هر اتم در زیر نماد آن نوشته می‌شود. چون عدد اکسایش اتم گوگرد از صفر به $+4$ افزایش یافته، گوگرد اکسید شده است. عدد اکسایش اتم اکسیژن از صفر به -2 رسیده و اکسیژن کاهشیده شده است. واکنش زیر شامل اکسایش - کاهش نیست،



زیرا تغییری در عدد اکسایش هیچ‌کدام از اتم‌ها به وجود نیامده است.

از شیوه نوشتن اعداد اکسایش چنین برمی‌آید که اکسایش و کاهش به تنهایی نمی‌توانند رخ دهند. علاوه بر این افزایش کل عدد اکسایش باید برابر با کاهش کل عدد اکسایش باشد. در واکنش گوگرد و اکسیژن عدد اکسایش گوگرد به $+4$ افزایش می‌یابد. هر اتم اکسیژن کاهش یافته برابر با 2 دارد. چون دو اتم اکسیژن در معادله وجود دارد، کاهش کل برابر با 4 است.

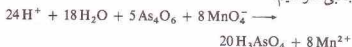
چون کاهش هیچ ترکیبی بدون اکسایش همزمان ترکیب دیگر امکان‌پذیر نیست، ترکیب کاهشدهنده عامل اکسایش است. در نتیجه چنین ترکیبی را عامل اکسیدکننده یا اکسیدان نامند. به علت بستگی متقابل دفرایند، عکس قضیه نیز صادق است. ماده‌ای که خودش اکسید می‌شود عامل کاهش یا کاهشدهنده نام دارد. بنابراین،



کاهشدهنده اکسید شده
عامل اکسایش عامل کاهش

موازنه کردن معادلات واکنش‌های اکسایش - کاهش که معمولاً

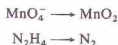
۵ - هنگام جمع‌زدن این معادله‌های جزئی مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن و همچنین الکترون‌ها حذف خواهند شد. اگر معادله را با 6H^+ در سمت چپ و 4OH^- در سمت راست رها کنیم، کار جالبی نکرده‌ایم:



موازنه معادلات مربوط به واکنش‌هایی که در محلول قلیایی انجام می‌شوند، به شیوه‌ای نسبتاً متفاوت با واکنش‌های محلول اسیدی انجام می‌شود. تمام مراحل یکسانند، بجز مرحله دوم؛ برای واکنش‌هایی که در محلول قلیایی انجام می‌شوند نمی‌توان از H^+ برای موازنه کردن استفاده کرد. برای مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید که در محلول قلیایی انجام می‌شود:



۱ - معادله را به دو معادله جزئی تقسیم می‌کنیم:



۲ - برای معادله‌هایی که در محلول قلیایی انجام می‌شوند از OH^- و H_2O برای موازنه کردن اکسیژن و هیدروژن استفاده می‌شود. به‌ازای هر اکسیژن مورد نیاز یک مولکول H_2O به آن طرف معادله جزئی که کمبود اکسیژن دارد اضافه می‌شود. سپس هیدروژن‌ها را موازنه می‌کنیم. به‌ازای هر هیدروژن مورد نیاز یک مولکول H_2O به آن طرف معادله که کمبود H دارد اضافه می‌شود و یک یون OH^- نیز به سمت مقابل افزوده می‌شود. در معادله جزئی اول سمت راست دو اتم اکسیژن کم دارد. در نتیجه $2\text{H}_2\text{O}$ به سمت راست اضافه می‌کنیم:



اکنون سمت چپ معادله جزئی، ۴ اتم هیدروژن کم دارد. برای تأمین این چهار اتم هیدروژن، $2\text{H}_2\text{O}$ به سمت چپ و 4OH^- به سمت راست اضافه می‌کنیم:



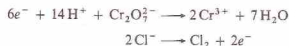
با حذف $2\text{H}_2\text{O}$ از دو طرف معادله جزئی داریم:



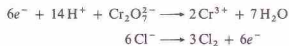
برای موازنه معادله جزئی دوم باید چهار اتم هیدروژن به سمت راست اضافه کنیم. به‌ازای هر اتم هیدروژن مورد نیاز، باید یک H_2O به سمتی که کمبود H دارد و یک OH^- نیز به سمت مقابل اضافه کنیم. در این مورد $2\text{H}_2\text{O}$ به سمت راست و 4OH^- به سمت چپ اضافه می‌کنیم تا چهار اتم H مورد نیاز در سمت راست تأمین شود:



و 6H^+ در سمت راست است. در نتیجه شش الکترون باید به سمت چپ اضافه شود. به این ترتیب بار خالص در دو طرف معادله برابر $6+$ خواهد شد. معادله جزئی دوم را با افزودن دو الکترون به سمت راست می‌توان از لحاظ الکترونی موازنه کرد:



۴ - تعداد الکترون‌های گرفته‌شده باید با تعداد الکترون‌های داده‌شده برابر باشد. در نتیجه معادله جزئی دوم را در ۳ ضرب می‌کنیم.



۵ - با افزودن دو معادله جزئی به یکدیگر، معادله نهایی را به دست می‌آوریم. ضمن این افزایش الکترون‌ها حذف می‌شوند:

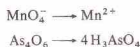


دومین مثال ما واکنش زیر است که در محلول اسیدی انجام می‌شود.

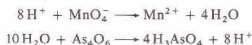


همان مراحل قبلی را برای این واکنش نیز انجام می‌دهیم:

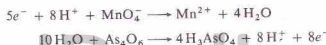
۱ - معادله را به دو معادله جزئی تقسیم می‌کنیم. اتم‌های As موجود در معادله جزئی دوم موازنه می‌کنیم:



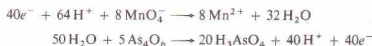
۲ - اولین معادله جزئی را می‌توان با افزودن $4\text{H}_2\text{O}$ به سمت راست و 8H^+ به سمت چپ، موازنه کرد. در معادله جزئی دوم باید $10\text{H}_2\text{O}$ به سمت چپ اضافه شود تا ۱۰ اکسیژن مورد نیاز تأمین گردد. اگر کار را در این مرحله متوقف کنیم، در سمت چپ دارای ۲۰ اتم H و در سمت راست دارای ۱۲ اتم H خواهیم بود. در نتیجه باید 8H^+ به سمت راست اضافه شود:



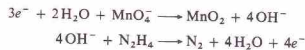
۳ - برای موازنه بار الکترونی خالص الکترون اضافه می‌کنیم:



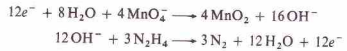
۴ - اولین معادله جزئی را باید دو بار و دومی را در ۵ ضرب کنیم تا شمار الکترون‌های حذف شده در معادله جزئی اکسایش با تعداد الکترون‌های گرفته‌شده در معادله جزئی کاهش برابر شود:



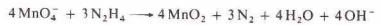
۳- برای موازنه بار الکترونی الکترون اضافه می‌کنیم:



۴- برای موازنه تعداد الکترون‌های گرفته شده و داده شده، معادله جزئی اول را در ۴ و معادله جزئی دوم را در ۳ ضرب می‌کنیم:



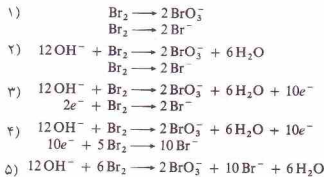
۵- با جمع کردن این معادله‌های جزئی و حذف یون‌های OH^- و مولکول‌های H_2O و همچنین الکترون‌ها معادله نهایی را به دست می‌آوریم:



آخرین مثال ما معادله اسکلتی زیر است که در محلول قلیایی انجام می‌شود:



در این واکنش Br_2 هم اکسید شده و هم کاهش شده است. این واکنش‌ها را تسهیم نامتناصب^۱ یا واکنش‌های خوداکسایشی - کاهش^۲ نامند:



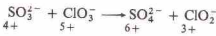
هنگامی که روش یون - الکترون را برای موازنه کردن یک واکنش تسهیم نامتناصب به کار می‌بریم، ضرایب به دست آمده برای معادله حاصل اغلب قابل تقسیم بر عدد مشترکی هستند، زیرا در هر دو معادله جزئی از یک ماده واکنش دهنده استفاده کرده‌ایم. ضرایب این معادله قابل تقسیم بر ۲ هستند و باید به ساده‌ترین صورت آورده شوند:



اغلب معادله‌های اکسایش - کاهش را باید با روش یون - الکترون موازنه کرد که به یوهوه برای واکنش‌های الکتروشیمیایی و واکنش‌های یون‌ها در محلول آبی مناسب است، ولی ذکر چند نکته ضروری است. نیم واکنش‌ها به تنهایی نمی‌توانند رخ دهند و معادله‌های جزئی بیانگر تغییرات شیمیایی کامل نیستند. حتی در پیل‌های الکتروشیمیایی که در آنها دو نیم واکنش در الکترودهای مختلف روی می‌دهند، دو نیم واکنش همواره به‌طور همزمان انجام می‌شوند.

در حالی که معادلات جزئی احتمالاً نمایشگر یک دیدگاه کلی، و نه

تفصیلی، از شیوه انجام یک واکنش اکسایش - کاهش در یک پیل الکتروشیمیایی است، همان واکنش در یک ظرف آزمایشگاهی ممکن است به این شیوه انجام نگیرد، نباید این روش را چنان تفسیر کرد که گویی مکانیسم درست واکنش را به دست خواهد داد. گاهی تشخیص اینکه آیا یک واکنش نمونه‌ای واقعی از واکنش تبادل الکترون هست یا نه، دشوار است، واکنش زیر را در نظر بگیرید:



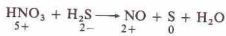
این واکنش به یک واکنش تبادل الکترون شباهت دارد، آنرا می‌توان در یک پیل الکتروشیمیایی انجام داد، و با روش یون - الکترون قابل موازنه است. اما نشان داده شده است که این واکنش با تبادل مستقیم اسیژن (از ClO_3^- به SO_4^{2-}) صورت می‌گیرد، نه با تبادل الکترون.

روش عدد اکسایش برای موازنه کردن معادله‌های کاکس

در روش عدد اکسایش برای موازنه کردن واکنش‌های اکسایش - کاهش، سه مرحله وجود دارد. معادله واکنش نیتریک‌اسید و هیدروژن سولفید را برای نمایش این روش به کار می‌گیریم. معادله موازنه‌نشده واکنش به قرار زیر است.



۱- اعداد اکسایش اتم‌ها در معادله را برای شناسایی اتم‌هایی که دست‌خوش اکسایش یا کاهش می‌شوند، تعیین می‌کنیم. به این ترتیب،

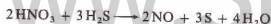


نیتروژن کاهش شده (از ۵ به ۲) کاهش برابر با ۳ و گوگرد اکسید شده (از ۰ به ۲ به صفر، افزایش برابر با ۲).

۲- ضرایب به گونه‌ای اضافه می‌شوند که کاهش کل و افزایش کل در عدد اکسایش برابر شود. افزایش برابر با ۲ و کاهش برابر با ۳ در معادله موازنه‌نشده آمده است. کوچک‌ترین حاصل ضرب مشترک ۳ و ۲ عدد ۶ است. در نتیجه $2HNO_3$ و $3H_2S$ (برای کاهش کل ۶) و $3NO$ و $3S$ (برای افزایش برابر با ۶) به کار می‌گیریم:



۳- با ملاحظه این ارقام موازنه واکنش کامل می‌شود. این روش فقط به مواردی توجه دارد که مستقیماً در تغییر عدد اکسایش دخالت دارند. در این مثال، روش به کار رفته ضریبی برای H_2O به دست نمی‌دهد. اما توجه داریم که اکتون هشت اتم H در سمت چپ معادله داریم. با قراردادن $4H_2O$ در سمت راست، می‌توان به همان تعداد اتم H رسید:

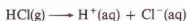


1. Disproportionations

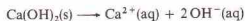
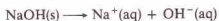
2. Auto-oxidation-reduction reactions

به مولکول H_2O ، یون هیدرونیوم (H_3O^+) و یون Cl^- تولید می‌شوند. در آب، تمام یون‌ها آب‌پوشیده می‌شوند و این پدیده را با نماد (aq) که بعد از فرمول یون قرار می‌گیرد، نشان می‌دهند. این نماد در مورد تعداد مولکول‌های آب مربوط به هر یون، اطلاعاتی به‌دست نمی‌دهد. البته این تعداد در اغلب موارد معلوم نیست و در بسیاری از موارد نیز متغیر است. ولی یون H^+ یک مورد ویژه است. بار مثبت یون H^+ (پروتون) فاقد الکترون است و در مقایسه با سایر یون‌ها، بسیار کوچک می‌باشد. در نتیجه یون H^+ به شدت به وسیلهٔ زوج الکترون یک مولکول H_2O جذب می‌شود.

شواهد تجربی نشان می‌دهد که هر یون H_3O^+ با سه مولکول دیگر آب همراه است و در واقع با یون $H_4O_4^+$ سروکار داریم. شواهد دیگری نشان می‌دهد که چندین نوع یون آب‌پوشیده به‌طور هم‌زمان در محلول آبی وجود دارند. بنابراین برخی از شیمی‌دان‌ها ترجیح می‌دهند که پروتون آب‌پوشیده را به‌صورت $H^+(aq)$ نشان‌دهند. فرایندی که در آن مولکول‌های HCl در آب حل می‌شوند را می‌توان به‌صورت زیر نمایش داد:

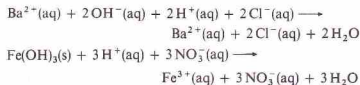


باز در سیستم آرنیوس، ماده‌ای است که دارای یون‌های هیدروکسید، OH^- باشد و یا در اثر حل شدن در آب، یون هیدروکسید آب‌پوشیده، $OH^-(aq)$ تولید کند:



تنها هیدروکسیدهای فلزی انحلال‌پذیر در آب، به عناصر گروه IA و $Ca(OH)_2$ ، $Ba(OH)_2$ ، $Sr(OH)_2$ ، و $Ca(OH)_2$ از گروه IIA تعلق دارند. هیدروکسیدهای انحلال‌ناپذیر یا اسیدها و بازها واکنش می‌دهند.

واکنش یک اسید و یک باز را خنثی شدن نامند. معادله‌های یونی مربوط به دو واکنش خنثی شدن به‌قرار زیر است:

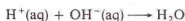


برایلم کلرید ($BaCl_2$) و آهن (III) نیترات ($Fe(NO_3)_3$) تولید شده در این واکنش‌ها را نمک نامند که ترکیباتی یونی هستند و کاتیون آنها از باز و آنیون‌شان از اسید گرفته شده است.

معادله یونی خالص برای هر دو واکنش خنثی شدن به‌قرار زیر است:



که ممکن است به صورت زیر نوشته شود:

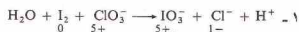


اسیدها را براساس میزان تفکیک آنها در آب به‌صورت قوی یا ضعیف طبقه‌بندی می‌کنند (جدول ۱۳ - ۳ را ببینید). اسید قوی،

معادله موازنه‌شدهٔ نهایی را برای کسب اطمینان از مساوی بودن تعداد اتم‌های هر عنصر در دو طرف معادله باید بررسی کرد. روش عدد اکسایش را می‌توان برای موازنه کردن معادله‌های یونی خالصی که در آنها فقط یون‌ها و مولکول‌هایی که در واکنش شرکت دارند و نمایش داده می‌شوند، نیز به‌کار گرفت. واکنش بین $KClO_3$ و I_2 را در نظر بگیرید:



یون K^+ در واکنش شرکت نمی‌کند و در معادله نشان داده نشده است. مراحل موازنه کردن واکنش به‌قرار زیر است:



۲- هر اتم یازده از صفر به $+5$ (افزایش معادل ۵) می‌رسد، اما دو اتم یازده در I_2 وجود دارد. در نتیجه افزایش عدد اکسایش ۱۰ است. اتم کلر از 0 به -1 رسیده است (کاهش برابر ۱). کوچک‌ترین عدد قابل بخش بر 10 ، 1 ، 2 ، 5 ، 10 ، 30 است. در نتیجه I_2 باید به‌کار رود (افزایش کل برابر با 30) و ClO_3^- 5 لازم خواهد بود (کاهش کل برابر با 30). ضرایب فرآورده‌ها، یعنی IO_3^- و Cl^- از همین ارقام به‌دست خواهد آمد:



۳- اگر H_2O را نادیده بگیریم، در سمت چپ دارای ۱۵ اتم اکسیژن و در سمت راست دارای ۱۸ اتم اکسیژن هستیم. برای جبران سه اتم اکسیژن کسری در سمت چپ باید $3H_2O$ به‌کار بگیریم. سپس به این نتیجه می‌رسیم که ضریب H^+ باید ۶ باشد تا هیدروژن‌های H_2O موازنه شوند:

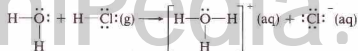


یک معادله یونی، علاوه بر موازنه جرم، باید موازنه بار را نیز نشان دهد. چون جمع جبری بار در سمت چپ (-5) برابر بار در سمت راست (-5) می‌باشد، معادله موازنه است.

۱۳-۲ اسیدها و بازهای آرنیوس

مفاهیم گوناگونی که برای اسیدها و بازها به‌کار برده می‌شوند، موضوع فصل ۱۶ است. مفهوم آرنیوس برای اسیدها و بازها که قدیمی‌ترین آنهاست، در این بخش آمده است.

اسیدها، ماده‌ای است که در آب تفکیک می‌شود و یون‌های H_3O^+ به‌دست می‌دهد که گاهی به صورت $H^+(aq)$ نمایش داده می‌شوند. برای مثال،



گاز HCl خالص شامل مولکول‌های کووالانسی است. در آب، H^+ (که چیزی بیش از یک پروتون نیست) مربوط به مولکول HCl به وسیلهٔ یک زوج الکترون مربوط به اتم اکسیژن H_2O جذب می‌شود. با انتقال پروتون

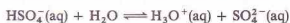
جدول ۱۳ - ۳ برخی اسیدهای معمولی

اسیدها	
ترکیبات دوتایی	
اسیدهای یک پروتونی	اسیدهای چند پروتونی
HF^{\oplus} هیدروفلوئوریک اسید	$\text{H}_2\text{S}^{\oplus}$ هیدروسولفوریک اسید
HCl هیدروکلریک اسید	
HBr هیدروبرمیکیک اسید	
HI هیدرویدیک اسید	
ترکیبات سه تایی	
اسیدهای یک پروتونی	اسیدهای چند پروتونی
HNO_2 نیتریک اسید	$\text{H}_2\text{SO}_3^{\oplus}$ سولفوریک اسید
HNO_3^{\oplus} نیتروسید	$\text{H}_2\text{SO}_4^{\oplus}$ سولفوروسید
HClO_3 پرکلریک اسید	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6^{\oplus}$ فسفریک اسید
HClO_2 کلریک اسید	$\text{H}_2\text{CO}_3^{\oplus}$ کربنیک اسید
HClO_4^{\oplus} کلرواسید	$\text{H}_3\text{BO}_3^{\oplus}$ بوریک اسید
HClO هیپوکلرواسید	
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2^{\oplus}$ استیک اسید	

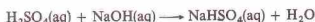
* اسید ضعیف.

** تفکیک دوم ضعیف است.

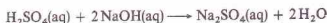
ترکیبات را اسیدهای چندپروتونی گویند. مثلاً یک مولکول سولفوریک اسید می‌تواند دو پروتون از دست بدهد:



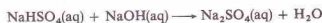
طی واکنش یک مول H_2SO_4 با یک مول NaOH ، فقط یک پروتون خنثی می‌شود:



نمک حاصل یعنی NaHSO_4 را به دلیل دارا بودن یک هیدروژن اسیدی، نمک اسیدی نامند. اگر یک مول H_2SO_4 با ۲ مول NaOH واکنش دهد، در آن صورت هر دو هیدروژن اسیدی خنثی خواهند شد. فرآورده این واکنش نمک نرمال یعنی Na_2SO_4 است:



نمک اسیدی می‌تواند با NaOH واکنش داده و نمک نرمال به دست دهد:



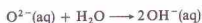
در نتیجه فرآورده‌های حاصل از خنثی‌سازی اسیدهای چند پروتونی به مقدار اسید و باز به کار رفته بستگی دارد.

فسفریک اسید، H_3PO_4 ، دارای سه هیدروژن اسیدی است و می‌تواند سه نمک (دو نمک اسیدی و یک نمک نرمال) تولید کند:



۱۳ - ۵ اکسیدهای اسیدی و بازی

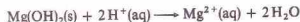
اسید فلزات را اکسید بازی نامند. اسید فلزات گروه IA و همچنین اکسید عناصر Ca، Sr، و Ba در آب انحلال پذیرند و هیدروکسید تولید می‌کنند. همه این اکسیدها یونی‌اند. وقتی یکی از آنها در آب حل می‌شود، یون اسید با آب واکنش می‌دهد:



اکسیدها و هیدروکسیدهای سایر فلزات در آب انحلال‌ناپذیرند. فلز اکسیدها و هیدروکسیدها از لحاظ شیمیایی به هم مربوط هستند. اغلب هیدروکسیدها (بجز هیدروکسیدهای فلزات گروه IA) در اثر گرما به اکسید تبدیل می‌شوند:



فلز اکسیدها و همچنین هیدروکسیدها را می‌توان به وسیله اسیدها خنثی کرد:

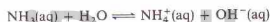


در محلول آبی رقیق به میزان ۱۰۰٪ تفکیک می‌شود. اسیدهای قوی معمولی عبارتند از HCl ، HBr ، HI ، HNO_3 ، H_2SO_4 (فقط تفکیک اولین H^+)، HClO_4 ، HClO_3 ، HClO_2 ، HClO ، سایر اسیدهای معمولی اسیدهای ضعیف به‌شمار می‌روند و میزان تفکیک آنها در محلول آبی رقیق کمتر از ۱۰۰٪ است. برای مثال استیک اسید ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) یک اسید ضعیف است:



پیکان برگشت پذیر (\rightleftharpoons) نشان می‌دهد که این واکنش‌ها در دو جهت انجام می‌گیرند. در محلول ۱ M استیک اسید با تفکیک ۰.۴٪ از $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ به یون‌های مربوطه تعادل برقرار می‌شود.

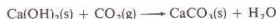
تمام فلز هیدروکسیدهای انحلال‌پذیر بازی‌های قوی هستند. زیرا این ترکیبات در آب خالص به میزان ۱۰۰٪ یونی می‌باشند. تعداد اندکی از بازهای مولکولی ضعیف نیز وجود دارند که آمونیاک، NH_3 ، نمونه‌ای از آنهاست:



در این واکنش، مولکول آمونیاک با پذیرفتن پروتونی از مولکول آب به صورت یون آمونیوم و یون هیدروکسید درآمده است. ولی واکنش تا حدود یونش استیک اسید برگشت پذیر است.

اسیدهایی که به‌ازای هر مولکولشان یک پروتون از دست می‌دهند (مانند HCl ، HClO_4 ، HNO_3) را اسیدهای یک پروتونی نامند. برخی از اسیدها می‌توانند بیش از یک پروتون از دست بدهند؛ این

اولیهٔ ملاط، از خشک شدن آن ناشی می‌شود. اما طی مدت زمان طولانی، ملاط با جذب $\text{CO}_2(\text{g})$ از هوا و تشکیل CaCO_3 انحلال‌ناپذیر، سخت می‌شود:



برخی از اکسیدها دارای خاصیت اسیدی و بازی هستند (برای نمونه، Al_2O_3 و ZnO). این مواد را اکسیدهای آمفوتری (دو خصیتی) نامند و عمدتاً از عناصر مرکزی جدول تناوبی، در نزدیکی خط مرزی بین فلزات و نافلزات، به وجود می‌آیند:



یون آلومینات



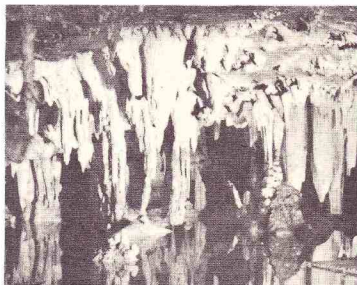
یون زینکات

اکسیدهای اسیدی و بازی مستقیماً واکنش می‌دهند و بسیاری از این واکنش‌ها اهمیت صنعتی دارند. در تولید آهن خام (بخش ۲۵ - ۶)، CaCO_3 (سنگ آهک) به عنوان گدازآور به کار می‌رود. در این فرایند، CaCO_3 در دمای بالای کوره بلند به CaO و CO_2 تجزیه می‌شود. اکسید بازی CaO با اکسید اسیدی SiO_2 موجود در کانه آهن، واکنش می‌دهد و با تولید سر بازهٔ (CaSiO_3) ، SiO_2 ناخواسته را حذف می‌کند:



در فرایند کورهٔ باز برای تولید فولاد از آهن خام، آستر داخلی کوره را از CaO یا MgO (اکسیدهای بازی) می‌پوشانند تا اکسیدهای سیلیسیم، فسفر، و گوگرد (اکسیدهای اسیدی) را که ناخالصی آهن خام هستند، حذف کنند. شیشه ترکیبی از اکسیدهای اسیدی و بازی است. شیشه نرم معمولی، از آهک (CaCO_3) ، سودا (Na_2CO_3) ، و سیلیکا (SiO_2) ساخته می‌شود. اکسیدهای بازی مربوطه عبارتند از CaO و Na_2O ، اکسیداسیدی نیز SiO_2 است. فرآوردهٔ واکنش، مخلوطی از سیلیکات‌های سدیم و کلسیم می‌باشد.

در مواردی این اکسیدها را با اکسیدهای دیگری جایگزین می‌کنند. اگر بوریک‌اکسید که یک اکسید اسیدی است، به جای بخشی از SiO_2 به کار رود، شیشه بوروسیلیکات (پیرکس) تولید خواهد شد. استفاده از PbO به عنوان بخشی از اکسید بازی، شیشهٔ قلیت به دست می‌دهد که در ساخت عدسی به کار می‌رود. با استفاده از اکسیدهای بازی دیگر، می‌توان شیشه‌های رنگی ساخت؛ مثلاً FeO (سیز روشن)، Cr_2O_3 (سیز تیره)، و CoO (آبی).



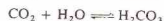
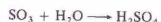
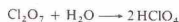
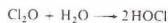
استالاکتیت‌ها (از بالا) و استالاکمیت‌ها (از پایین)، ساختارهای یخ‌گونه حاصل از کلسیم کربنات، CaCO_3 ، هستند که در غارها وجود دارند. این ساختارها در نتیجهٔ تبخیر آب چکه‌های حار کلسیم هیدروژن کربنات، $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ، تولید شده‌اند:



Fe_2O_3 انحلال‌ناپذیر (مانند بسیاری از اکسیدهای انحلال‌ناپذیر) با اسیدها واکنش می‌دهد، ولی با آب واکنش نمی‌دهد و هیدروکسید تولید نمی‌کند:

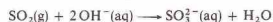


اغلب اکسیدهای نافلزات اکسیدهای اسیدی هستند. اغلب آنها با آب واکنش می‌دهند و اکسی اسیدها را تولید می‌کنند:



در دو مورد آخر، اکسیدها $(\text{SO}_3(\text{g})$ و $\text{CO}_2(\text{g}))$ و اسیدها $(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}))$ در محلول وجود دارند. برخی از اکسیدهای نافلزات (مثلاً CO و N_2O) دارای اسیدهای مربوطه نیستند.

اکسیدنافلزاتی می‌توانند بازها را خنثی کنند. فرآوردهٔ حاصل از واکنش با یک اکسید اسیدی، همان فرآوردهٔ به دست آمده از اسید مربوطه است:



ملاط شامل آهک $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ ، شن (SiO_2) ، و آب است. سخت شدن

۱۳ - ۶ - نامگذاری اسیدها، هیدروکسیدها، و نمک‌ها

در جدول ۱۳ - ۳ برخی از اسیدهای معمولی آمده است. قواعد

نامگذاری این ترکیبات و نمک‌های حاصل از آنها به‌قرار زیر است:
 ۱ - محلول‌های آبی ترکیبات دوتایی که مانند اسیدها عمل می‌کنند، با تغییر ریشه نام عنصری که با هیدروژن ترکیب شده است، نامگذاری می‌شوند. پیشوند هیبرو - و پسوند یک، و در پایان واژه اسید می‌آید:

SO_4^{2-} (از سولفوریک‌اسید) یون سولفات
 OCl^- (از هیپوکلرئیک‌اسید) یون هیپوکلریت
 نام نمک را با افزودن نام کاتیون به نام آنیون به‌دست می‌آورند:

NaNO_3 سدیم‌نیتريت
 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ آهن (III) پرکلرات، یا فربک پرکلرات

HCl ، هیدروکلریک‌اسید
 H_2S ، هیدروسولفوریک‌اسید

۲ - فلز هیدروکسیدها را به شیوه بیان شده در بخش ۷ - ۸ نامگذاری می‌کنیم:

۶ - نام‌گذاری یک نمک اسیدی، تعداد هیدروژن‌های اسیدی حفظ شده به‌وسیله آنیون را باید ذکر کرد. پیشوند مونو را معمولاً حذف می‌کنند.

HPO_4^{2-} ، یون دی هیدروژن فسفات
 H_2PO_4^- ، یون هیدروژن فسفات
 PO_4^{3-} (آنیون نمک نرمال)، یون فسفات

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، منیزیم هیدروکسید
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، آهن (III) هیدروکسید یا فروهیدروکسید

۳ - به نام نمک‌های دوتایی اسیدها، پسوند -ید می‌دهند. نامگذاری آنها مطابق قواعدی که در بخش ۷ - ۸ آمده، انجام می‌گیرد.
 ۴ - اسیدهای سه‌تایی، از سه عنصر تشکیل شده‌اند. هنگامی که عنصر سوم اکسیژن باشد اکسی اسید نامیده می‌شوند.
 الف - اگر عنصری فقط یک اکسی اسید تولید کند با تغییر آخر نام عنصر به یک و افزودن واژه اسید، آن‌را نامگذاری می‌کنند:

در یک سیستم نامگذاری قدیمی، پیشوند بی را به‌جای واژه هیدروژن در نامگذاری آنیون یک نمک اسیدی حاصل از اسید دو پروتونی به‌کار می‌بردند.

HCO_3^- ، یون هیدروژن کربنات یا یون بی‌کربنات
 HSO_3^- ، یون هیدروژن سولفیت یا یون بی‌سولفات

H_3BO_3 ، بوریک‌اسید

۱۳ - ۷ سنجش حجمی

ب - اگر عنصری دارای دو اکسی اسید باشد، پسوند *اُ* (*-ous*) برای نامگذاری اکسی اسیدی به‌کار می‌رود که در آن عنصر در حالت اکسایش پایین‌تر باشد؛ پسوند -یک (*-ic*) برای نشان‌دادن حالت اکسایش بالاتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (جدول ۱۳ - ۳ را ببینید):

سنجش حجمی بر اندازه‌گیری دقیق حجم یک محلول استوار است. در این سنجش از روشی به‌نام تیتتر کردن استفاده می‌شود (شکل ۱۳ - ۱ تا ۱۳ - ۲ را ببینید). در نوعی از تیتتر کردن، محلولی با غلظت معین که محلول استاندارد نام دارد، به حجم معینی از محلول مجهول اضافه می‌شود تا واکنش کامل شود. محلول استاندارد را در یک لوله مدرج موسوم به

HNO_3 ، نیترواسید
 HNO_2 ، نیتریک‌اسید

ج - برای برخی از اکسی اسیدها، دو نام کافی نیست. نام اکسی اسیدهای کلر را در جدول ۱۳ - ۳ ببینید. پیشوند هیپو به نام اسید و (*-ous*) اضافه می‌شود تا حالت اکسایش پایین‌تر از و (*-ous*) عنصر مرکزی را نمایش دهد:

HClO_4 ، کلرواسید (عدد اکسایش کلر + ۳ است)
 HOCl ، هیپوکلرواسید (عدد اکسایش کلر + ۱ است)

پیشوند پر - به نام یک اسید -یک (*-ic*) افزوده می‌شود تا حالت اکسایش بالاتر مهم مرکزی را نسبت به اسید -یک نشان دهد:

HClO_4 ، کلریک اسید (عدد اکسایش Cl، + ۵ است)
 HClO_3 ، پرکلریک اسید (عدد اکسایش Cl، + ۷ است)



۵ - نام آنیون‌های نمک‌های نرمال را از نام اسیدهای تشکیل دهنده نمک‌ها می‌گیرند. پسوند یک به ات، و پسوند اُ به یت تغییر داده می‌شود. پیشوندها، در صورت وجود، حفظ می‌شوند:

شکل ۱۳ - ۱ تیتتر کردن اسید - باز. (الف) بورت حاوی محلول استاندارد است. محلول مجهول و شناساگر در بالن قرار دارند. (ب) محلول داخل بورت به بالن افزوده می‌شود. نقطه هم‌ارز با تغییر رنگ شناساگر فرا می‌رسد.

چون وزن اتمی Cl^- برابر با ۳۵.۴۵ است، می‌توان جرم Cl^- موجود در نمونه را به طریق زیر به دست آورد:

$$0.01124 \text{ g Cl}^- = 3.171 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol AgNO}_3} \right) \left(\frac{35.45 \text{ g Cl}}{1 \text{ mol Cl}^-} \right)$$

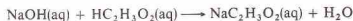
$$= 0.1124 \text{ g Cl}^-$$

جرم Cl^- موجود در نمونه، برابر است با:

$$\left(\frac{0.1124 \text{ g Cl}^-}{10.00 \text{ g نمونه}} \right) 100\% = 1.124\% \text{ Cl}^-$$

مثال ۱۳ - ۶

نمونه‌ای از سرکه به وزن ۲۵.۰۰ g که حاوی استیک اسید ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) است، همراه با چند قطره محلول فنل فتالین (به عنوان شناساگر) در یک بالن قرارداده می‌شود. فنل فتالین، در محلول اسیدی بی‌رنگ است. محلول ۰.۴۶۰۰ M NaOH از بورت اضافه می‌شود و واکنش زیر صورت می‌گیرد:



پس از افزایش ۳۷.۵۰ mL محلول ۰.۴۶۰۰ M NaOH ، فنل فتالین به رنگ صورتی در می‌آید که نشانه پایان تیتر کردن است. جرم استیک اسید موجود در نمونه سرکه را پیدا کنید.

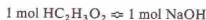
حل

تعداد مول‌های NaOH مصرف‌شده را به صورت زیر می‌توان محاسبه کرد:

$$\text{mol NaOH} = 37.50 \text{ mL محلول} \left(\frac{0.4600 \text{ mol NaOH}}{1000. \text{ mL محلول}} \right)$$

$$= 1.725 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}$$

چون معادله واکنش نشان می‌دهد که



و چون وزن مولکولی $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ برابر ۰.۵۶ است،

$$? \text{ g HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1.725 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH} \left(\frac{1 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{1 \text{ mol NaOH}} \right) \left(\frac{60.05 \text{ g HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{1 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2} \right) = 1.036 \text{ g HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

رصد جرمی $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ در نمونه سرکه براب است، با

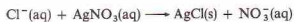
$$\left(\frac{1.036 \text{ g HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{25.00 \text{ g سرکه}} \right) 100\% = 4.144\% \text{ HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \text{ سرکه}$$

بورت قرار می‌دهند. در قسمت پایین بورت شیری قرار دارد تا به کمک آن بتوان حجم معینی از محلول را خارج ساخت. حجم معینی از محلول مجهول با وزن معینی از جامد مجهول را در آب حل کرده و همراه با چند قطره شناساگر در یک بالن قرار می‌دهند. محلول استاندارد را به تدریج از بورت به بالن اضافه می‌کنند تا شناساگر تغییر رنگ دهد، طی افزایش محلول استاندارد، محتویات بالن را به آرامی و به‌طور مستمر به هم می‌زنند. در نقطه هم‌اوز که با تغییر رنگ شناساگر مشخص می‌شود، مقادیر هم‌اوز از دو واکنش‌دهنده مصرف شده است. حجم محلول استاندارد مصرف‌شده از بورت خوانده می‌شود. در برخی از روش‌های تیترکردن حجم معینی از محلول استاندارد یا جرم معینی از یک ماده با درجه خلوص معلوم را در آب حل کرده و در یک بالن قرار می‌دهند. سپس محلول مجهول را از بورت به بالن اضافه می‌کنند تا نقطه هم‌اوز به‌دست آید.

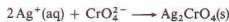
سه روش سنتز حجمی متداول است. این روش‌ها بر واکنش‌های رسوبگیری خنثی‌سازی اسید - باز و واکنش‌های اکسایش - کاهش استوارند. در مثال‌های زیر، با این سه روش آشنا می‌شویم.

مثال ۱۳ - ۵

سپاس یک‌فرایند تولیدی برای اندازه‌گیری مقدار Cl^- آن، اندازه‌گیری شده است. نمونه‌ای به وزن ۰.۰۶ g از پساب، مقداری آب، و چند قطره از محلول رقیق K_2CrO_4 (به عنوان شناساگر) در یک بالن قرارداده می‌شود. محلول ۰.۰۵۰ M AgNO_3 از بورت اضافه می‌شود. واکنش به‌قرار زیر است:



پس از آنکه بخش قابل توجهی از Cl^- به صورت AgCl (رسوب سفید) درآمد، در اثر افزایش مقدار کمی Ag^+ ، رسوب قرمز Ag_2CrO_4 تشکیل خواهد شد:



پیدایش رسوب قرمز، نشانه پایان تیترکردن است و پس از اضافه کردن ۰.۰۳۰ mL محلول ۰.۰۵۰ M AgNO_3 فرا می‌رسد. مقدار Cl^- موجود در پساب چقدر است؟

حل

ابتدا تعداد مول‌های AgNO_3 مصرفی را پیدا می‌کنیم:

$$? \text{ mol AgNO}_3 = 30.20 \text{ mL محلول} \left(\frac{0.1050 \text{ mol AgNO}_3}{1000. \text{ mL محلول}} \right)$$

$$= 3.171 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3$$

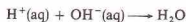
از معادله شیمیایی می‌بینیم که،



دو نوع واکنش که برای آنها هم‌ارز تعریف می‌شود عبارتند از واکنش‌های خنثی شدن و واکنش‌های اکسایش-کاهش. جرم یک هم‌ارز از یک ترکیب را وزن هم‌ارز نامند. به‌طور کلی:

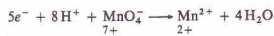
$$(۱-۱۳) \quad \text{وزن فرمولی} = \text{وزن هم‌ارز}$$

که در آن، مقدار a به نوع واکنش بستگی دارد.
۱ - وزن هم‌ارز برای واکنش‌های خنثی شدن بر این واقعیت مبتنی است که یک یون $H^+(aq)$ با یک یون $OH^-(aq)$ واکنش می‌دهد:

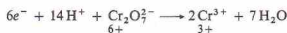


یک وزن هم‌ارز از یک اسید، مقداری از آن اسید است که یک مول یون $H^+(aq)$ بدهد و یک وزن هم‌ارز از یک باز مقداری از آن باز است که یک مول یون $OH^-(aq)$ به‌دست دهد. بنابراین، مقدار a در معادله ۱۳ - ۱ برابر با تعداد مول‌های $H^+(aq)$ حاصل از یک مول اسید با تعداد مول‌های $OH^-(aq)$ حاصل از یک مول باز برای واکنش مورد نظر است.

۲ - در واکنش‌های اکسایش-کاهشی وزن هم‌ارز بر تعداد مول‌های الکترون‌های مبادله‌شده یا بر تغییر عدد اکسایش استوار است. تعداد مول‌های الکترون‌های حذف شده از اکسایش (یا افزایش عدد اکسایش) باید با تعداد مول‌های الکترون‌های گرفته‌شده در کاهش (یا کاهش عدد اکسایش) برابر باشد. در نتیجه a در معادله ۱۳ - ۱ بیانگر تعداد مول‌های حذف شده یا گرفته شده به وسیله یک مول ماده واکنش‌دهنده است. مقدار a را به‌صورت تغییر کل در عدد اکسایش (خواه افزایش، خواه کاهش) مربوط به اتم‌های فرمول می‌توان تعریف کرد. برای نیم‌واکنش زیر:



a برابر ۵ است و وزن هم‌ارز $KMnO_4$ برابر با وزن فرمولی این ترکیب تقسیم بر ۵ می‌باشد. برای نیم واکنش زیر:



a برابر ۶ است و وزن هم‌ارز $K_2Cr_2O_7$ برابر با وزن فرمولی این ترکیب تقسیم بر ۶ می‌باشد. توجه کنید که تغییر عدد اکسایش هر اتم Cr برابر ۳ است که جمعاً تغییری برابر با ۶ برای ترکیب $K_2Cr_2O_7$ به‌دست می‌دهد (که برابر با تعداد مول‌های الکترون‌های گرفته‌شده در معادله جزئی است).

نرمالیه، N ، یک محلول برابر با تعداد گرم هم‌ارزهای وزنی ماده حل‌شده در یک لیتر محلول است. بین نرمالیه یک محلول و مولاریته (M) آن رابطه زیر برقرار است:

$$N = aM \quad (۲-۱۳)$$

تعداد هم‌ارزهای A در نمونه‌ای از محلول A برابر با a_A است که با ضرب کردن حجم نمونه، یعنی V_A (برحسب لیتر)، در نرمالیه محلول،

مثال ۱۳ - ۷

نمونه‌ای از کائوچو آهن به وزن ۰.۴۳×۰.۸ گرم، با اسید حل شده و آهن به حالت Fe^{2+} تبدیل شده است. این محلول، با محلول $۰.۲۴۹۶ M$ پتاسیم پرمنگنات، $KMnO_4$ ، که به‌شش تیره است، تیترو می‌شود. واکنش زیر طی افزایش محلول $KMnO_4$ انجام می‌شود:



فرآورده‌های این واکنش، رنگ شدیدی ندارند و محلول به رنگ زرد روشن در می‌آید. اما پس از واکنش تمام Fe^{2+} ، با افزودن یک قطره اضافی از محلول $KMnO_4$ ، محلول به رنگ صورتی در می‌آید. به این ترتیب نقش شناساگر نیز دارد. در این تیترو کردن ۲۷.۳۵ ml از محلول $۰.۲۴۹۶ M$ $KMnO_4$ مصرف می‌شود. درصد جرمی آهن موجود در کائوچو را به‌دست آورید.

حل

ابتدا تعداد مول‌های $KMnO_4$ مصرف شده را به دست می‌آوریم:

$$\left(\frac{0.02496 \text{ mol } KMnO_4}{1000. \text{ mL}} \right) \text{ محلول } = 27.35 \text{ mL } KMnO_4 \text{ ?}$$

$$= 6.827 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4$$

چون فرمول واکنش می‌گوید



و وزن اتمی Fe نیز ۵۵.۸۵ است،

$$? \text{ g } Fe = 6.827 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4 \left(\frac{5 \text{ mol } Fe}{1 \text{ mol } KMnO_4} \right)$$

$$= 0.1906 \text{ g } Fe$$

این مقدار مقدر آید. موجود در ۰.۴۳×۰.۸ گرم نمونه است. بنابراین،

$$\left(\frac{0.1906 \text{ g } Fe}{0.4308 \text{ g کائوچو}} \right) 100\% = 44.24\%$$

۱۳ - ۸ وزن هم‌ارز و نرمالیه

تمام مسائل ستجش حجمی را به شیوه بیان شده در بخش قبلی، بر مبنای مول و استفاده از مولاریته برای بیان غلظت محلول‌ها حل می‌کنیم. اما روش دیگری نیز وجود دارد که بر هم‌ارزها استوار است و در آن از نرمالیه برای بیان غلظت محلول‌ها استفاده می‌شود. تعریف یک هم‌ارز که مقداری از ماده واکنش‌دهنده است، به نوع واکنش مورد نظر بستگی دارد، اما همواره چنان است که یک هم‌ارز از یک ماده واکنش‌دهنده دقیقاً با یک هم‌ارز از ماده دیگر وارد واکنش می‌شود.

مثال ۱۳ - ۹

نمونه‌ای از سنگ آهن به وزن 430.8 g در اسید حل شده و آهن آن به حالت Fe^{2+} درآمده است. این محلول با محلولی از پتاسیم پرمنگنات وارد واکنش می‌شود. واکنشی که طی آن Fe^{2+} به Fe^{3+} اکسید می‌شود، 27.35 mL از محلول 0.1248 N KMnO_4 را به لازم دارد. درصد جرمی آهن موجود در این کانه چقدر است؟

حل

این مسئله با مثال ۱۳ - ۷ یکی است. اما در اینجا مسئله را با نرمالیت حل می‌کنیم. تعداد هم‌ارزهای KMnO_4 مصرف‌شده را به‌دست می‌آوریم:

$$\begin{aligned} e_A &= V_A N_A \\ &= (0.02735 \text{ L})(0.1248 \text{ equiv/L}) \\ &= 3.413 \times 10^{-3} \text{ equiv} \end{aligned}$$

تعداد هم‌ارزهای KMnO_4 مصرف‌شده برابر با تعداد هم‌ارزهای آهن در نمونه کانه است.

در این واکنش عدد اکسایش آهن به اندازه یک واحد افزایش می‌یابد (از $+2$ به $+3$ می‌رسد). در نتیجه وزن هم‌ارز آهن برابر با وزن اتمی آهن، یعنی 55.85 است:

$$? \text{ g Fe} = 3.413 \times 10^{-3} \text{ equiv Fe} \left(\frac{55.85 \text{ g Fe}}{1 \text{ equiv Fe}} \right) = 0.1906 \text{ g Fe}$$

درصد جرمی Fe در نمونه، برابر است با:

$$\left(\frac{0.1906 \text{ g Fe}}{0.4308 \text{ g کانه}} \right) 100\% = 44.24\% \text{ Fe کانه}$$

یعنی N_A (که برابر با تعداد هم‌ارزهای A در یک لیتر محلول است) محاسبه می‌شود:

$$e_A = V_A N_A \quad (13-3) \quad (\text{برحسب لیتر } V_A)$$

طبق تعریف، $e_A = e_B$ ، در نتیجه،

$$V_A N_A = V_B N_B \quad (13-4)$$

چون در دو طرف معادله $13-4$ عبارات حجم وجود دارد، از هر واحد حجم می‌توان برای بیان V_A و V_B استفاده کرد، به شرط آنکه واحد به کاررفته برای هر دو یکسان باشد.

مثال ۱۳ - ۸

(الف) نرمالیت محلولی از H_2SO_4 را به‌دست آورید که 50.0 mL آن با 37.52 mL از محلول 0.1492 N NaOH به‌طور کامل خنثی می‌شود.

(ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

حل

(الف)

$$V_A N_A = V_B N_B$$

$$(50.00 \text{ mL}) N_A = (37.52 \text{ mL})(0.1492 \text{ N})$$

$$N_A = 0.1120 \text{ N}$$

(ب) چون 1 mol از H_2SO_4 شامل 2 هم‌ارز است، $a = 2$ ، بنابراین،

$$N = aM$$

$$0.1120 \text{ equiv/L} = (2 \text{ equiv/mol})M$$

$$M = 0.05600 \text{ mol/L}$$

چکیده مطالب

واکنش‌های تراستاختی آبی که فرم کلی زیر را دارند:



به علت تشکیل یک رسوب، گاز، یا یک الکترولیت ضعیف، انجام می‌شوند. فرآورده بسیاری از این واکنش‌ها را بر مبنای قواعد انحلال‌پذیری، برخی تعمیم‌های ساده دربارهٔ تشکیل گازهای مین، و رهنمودهای برای شناسایی الکترولیت‌های قوی و ضعیف می‌توان پیش‌بینی کرد.

با استفاده از چند قاعدهٔ اختیاری، عدد اکسایش اتم‌ها را در حالت آزاد و در ترکیبات شیمیایی می‌توان مشخص کرد. واکنش‌های اکسایش-کاهش (یا واکنش‌های کاتد) شامل نوع دیگری از واکنش‌هاست که در محلول‌های آبی انجام می‌شوند. اکسایش آن بخش از نیم واکنش است که در آن الکترون حذف می‌شود (یعنی عدد اکسایش یکی از اتم‌ها زیاد می‌شود). نیم دیگر از واکنش که در آن الکترون‌ها گرفته می‌شوند (به وسیلهٔ اتمی که عدد اکسایش آن کم می‌شود)، کاهش نام دارد. معادلات شیمیایی واکنش‌های کاتد را با روش یون-الکترون، که شامل نیم واکنش‌هاست، یا با روش عدد اکسایش می‌توان موازنه کرد.

در مفهوم آرتیوس، اسید ماده‌ای است که در آب حل شود و یون‌های H_3O^+ [که به صورت یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ نیز نمایش داده می‌شوند] به‌وجود آورد، و باز ماده‌ای است که شامل یون‌های OH^- باشد یا در اثر انحلال آن در آب، یون‌های OH^- تولید شوند. واکنش بین یک اسید و یک باز که در آن آب و یک نمک تولید می‌شود، خنثی‌شدن نام دارد. اکسید فلزات، اکسیدهای بازی هستند. این اکسیدها با آب واکنش داده و نمک تشکیل می‌دهند، و از واکنش برخی دیگر از آنها با آب هیدروکسید تولید می‌شود.

بسیاری از اکسیدهای نافلزات، اکسیدهای اسیدی هستند؛ از واکنش آنها با آب، اکس اسیدها و از واکنش آنها با بازها، نمک تولید می‌شود. شامگناری اسیدها، هیدروکسیدها، و نمک‌ها نیز مرور شده است. واکنش‌های انجام شده در محلول‌های آبی می‌توان اساس روش‌های تجزیه‌ای قرار داد. سه نوع متداول سنجش حجمی (تیتیر کردن) براساس واکنش‌های رسوبگیری، واکنش‌های کاتد، و واکنش‌های خنثی‌سازی استوارند. مسائل سنجش حجمی را می‌توان با استفاده از مولاریته به عنوان واحد غلظت محلول و مول به عنوان مقدار مادهٔ واکنش‌دهنده یا با استفاده از نرمالیت به عنوان واحد غلظت محلول و هم‌ارز برای بیان مقدار مادهٔ واکنش‌دهنده، حل کرد.

مفاهیم کلیدی

اسید (بخش ۱۳ - ۴). ترکیبی که توانایی آن در هیدروژن که در آب تفکیک شده و یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ یا یون‌های H_3O^+ تولید کند.

Acidic oxide اکسید اسیدی (بخش ۱۳ - ۵). اکسیدی از یک نافلز که با آب واکنش داده و اسید تولید کند.

Acid salt نمک اسیدی (بخش ۱۳ - ۴). نمک حاصل از خنثی‌سازی ناقص یک اسید چند پروتون. آبیون این نمک‌ها، یک یا چند اتم هیدروژن قابل یونش اسید مادر را حفظ کرده‌اند.

Amphoteric oxide اکسید آمفوتری (دو خصیصه) (بخش ۱۳ - ۵). اکسیدی که دارای خواص اسیدی و بازی باشد و با اسیدها و بازها ترکیب شود و نمک تولید کند.

Base باز (بخش ۱۳ - ۴) در سیستم آرنیوس، ترکیبی است که در آب تفکیک شود و یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ تولید کند.

Disproportionation تسهیم نامتناسب (بخش ۱۳ - ۳). واکنشی که در آن یک جسم هم اکسد و هم کاهش‌دهنده؛ یک واکنش خود اکسایش - کاهش. **Equivalent point** نقطه هم‌ارز (بخش ۱۳ - ۷). نقطه‌ای در تیتر کردن که در آن مقادیر استوکیومتری هم‌ارز از مواد واکنش‌دهنده اضافه شده باشند.

Equivalent weight وزن هم‌ارز (بخش ۱۳ - ۸). کمیتی که براساس واکنش موردنظر چنان تعریف می‌شود که یک هم‌ارز از یک ماده واکنش‌دهنده، دقیقاً با یک هم‌ارز از ماده دیگر ترکیب شود. برای واکنش خنثی شدن اسید - باز، جرم اسید یا باز نامین کننده یک مول $\text{H}^+(\text{aq})$ یا یک مول $\text{OH}^-(\text{aq})$ است. برای یک واکنش اکسایش - کاهش، وزن فرمولی ماده اکسیدکننده یا کاهش‌دهنده تقسیم بر تعداد مول‌های الکترون‌های حذف شده یا گرفته شده به وسیله یک مول از ماده واکنش‌دهنده یا پارکل در عدد اکسایش برای آن ماده واکنش‌دهنده. **Half reaction** نیم واکنش (بخش ۱۳ - ۳). نیمی از یک واکنش اکسایش - کاهش؛ یک فرایند اکسایش یا کاهش.

Hydronium ion یون هیدرونیم (بخش ۱۳ - ۴). یون تشکیل شده از یک پروتون و یک مولکول آب: H_3O^+ .

Indicator شناساگر (بخش ۱۳ - ۷). ماده‌ای که نشان‌دهنده پایان تیتر کردن به وسیله تغییر رنگ است.

Metathesis reaction واکنش تراکشی (بخش ۱۳ - ۱). واکنشی بین دو جزه که در آن، کاتیون‌ها و آنیون‌ها همراه خود را مبادله می‌کنند.

Monoprotic acid اسید یک پروتونی (بخش‌های ۱۳ - ۴ و ۱۳ - ۶). اسیدی که می‌تواند فقط یک پروتون به‌ازای هر مولکول از دست بدهد.

Net ionic equation معادله یونی خالص (بخش ۱۳ - ۱). یک معادله شیمیایی که یون‌های تماشاگر را نشان نمی‌دهد، بلکه فقط شامل اجزای درگیر در واکنش است.

Neutralization خنثی شدن (بخش ۱۳ - ۴). واکنشی که بین یک اسید و یک باز یا بین اکسیدهای آنها رخ دهد.

مسائل *

Normality نرمالیه (بخش ۱۳ - ۸). غلظت یک محلول؛ تعداد هم‌ارزهای ماده حل شده در یک لیتر محلول.

Normal salt نمک نرمال (بخش ۱۳ - ۴). نمک یک اسید چندپروتونی که با حذف تمام پروتون‌های قابل یونش اسید تولید شود.

Oxidation اکسایش (بخش ۱۳ - ۳). آن بخش از واکنش اکسایش - کاهش که با حذف الکترون یا با افزایش جبری عدد اکسایش مشخص می‌شود.

Oxidation number عدد اکسایش (بخش ۱۳ - ۲). عددی مثبت یا منفی (یا صفر) که براساس قواعد اختیاری مبتنی بر تطبیق پیوندها به هر یک از اتم‌های مولکول نسبت داده می‌شود.

Oxidizing agent عامل اکسیدکننده (بخش ۱۳ - ۳). ماده‌ای که طی یک فرایند شیمیایی، کاهش یابد و به این ترتیب سبب اکسایش ترکیب دیگر شود.

Oxyacid اکسی‌اسید (بخش ۱۳ - ۶). اسید منسکل از سه عنصر که اکسیژن یکی از آن سه است.

Partial equation معادله جزئی (بخش ۱۳ - ۳). معادله شیمیایی یک نیم واکنش که برای نشان‌دادن حذف یا افزایش الکترون نوشته شده.

Polyprotic acid اسید چند پروتونی (بخش‌های ۱۳ - ۴ و ۱۳ - ۶). اسیدی که می‌تواند بیش از یک پروتون به‌ازای هر مولکول از دست بدهد.

Precipitation رسوب‌دادن (بخش ۱۳ - ۱). تشکیل یک ماده انحلال‌ناپذیر (موسوم به رسوب) در یک واکنش آبی.

Reducing agent عامل کاهش (بخش ۱۳ - ۳). ماده‌ای که در یک واکنش شیمیایی اکسیده شود و به این ترتیب ماده دیگری را کاهش دهد.

Reduction کاهش (بخش ۱۳ - ۳). آن بخش از واکنش اکسایش - کاهش که با گرفتن الکترون یا با کاهش جبری عدد اکسایش همراه باشد.

Salt نمک (بخش ۱۳ - ۴). ترکیب حاصل از واکنش یک اسید و یک باز شامل کاتیونی از باز و آنیونی از اسید است.

Spectator ion یون تماشاگر (بخش ۱۳ - ۱). یونی که طی یک واکنش آبی در محیط وجود دارد ولی در واکنش شرکت نمی‌کند.

Standard solution محلول استاندارد (بخش ۱۳ - ۷). محلولی که شامل غلظت معینی از ماده حل شده است.

Strong acids and bases اسیدها و بازهای قوی (بخش ۱۳ - ۴). اسیدها و بازهایی که در محلول آبی دقیق به‌طور کامل یونیده شوند.

Titration تیتر کردن (بخش ۱۳ - ۷). فرایندی که در آن یک محلول استاندارد با محلولی با غلظت نامعلوم واکنش می‌دهد تا به این ترتیب غلظت مجهول تعیین شود.

Volumetric analysis حجمی شیمی (بخش ۱۳ - ۷). نوعی تجزیه شیمیایی که بر اندازه‌گیری حجم یک محلول استوار باشد.

Weak acids and bases اسیدها و بازهای ضعیف (بخش ۱۳ - ۴). اسیدها و بازهایی که فقط به مقدار جزئی در محلول آبی تفکیک شوند.

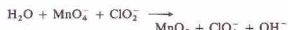
و NiSO_4 (ج) LiClO_4 و AlCl_3 ؛ (د) HCl و ZnSO_4 ؛ (ه) AgNO_3 و CdI_2 ؛
 ۱۳ - ۳ معادلات یونی موازنه‌شده کامل و معادلات یونی خالص را برای
 واکنش بین ترکیبات زیر بنویسید: (الف) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ و H_2PO_4^- ؛
 (ب) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ؛ (ج) SnCl_4 و SO_3 ؛ (د) NH_3 ؛ (ه) Na_2CO_3 و $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ؛
 (و) HCl و ZnS .

* مسائل مشکلی که با علامت ستاره مشخص شده است. همچنین پاسخ مسائل
 فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

واکنش‌های تراکشی
 ۱۳ - ۹ معادلات یونی موازنه‌شده کامل و معادلات یونی خالص را برای
 واکنش‌های سین ترکیبات زیر بنویسید: (الف) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ و H_2PO_4^- ؛
 (ب) HCl و Hg_2Cl_2 ؛ (ج) Na_3PO_4 و BaCl_2 ؛ (د) BaS و ZnSO_4 ؛
 (ه) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و H_2S .

۱۳ - ۲ معادلات یونی موازنه‌شده کامل و معادلات یونی خالص را برای
 واکنش‌های تیترکشی زیر بنویسید: (الف) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ و HNO_3 ؛ (ب) $\text{Sr}(\text{OH})_2$

(الف)



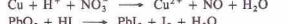
(ب)



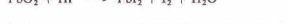
(ج)



(د)



(ه)

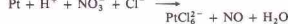


۱۳- ۱۶ واکنش‌های زیر را با استفاده از تغییر عدد اکسایش موازنه کنید:

(الف)



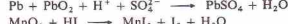
(ب)



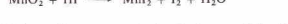
(ج)



(د)



(ه)



۱۳- ۱۷ معادلات زیر را با استفاده از روش یون-الکترون کامل و موازنه کنید:

(الف)



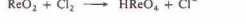
(ب)



(ج)



(د)



(ه)



۱۳- ۱۸ معادلات زیر را با استفاده از روش یون-الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول اسیدی صورت می‌گیرند.

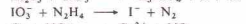
(الف)



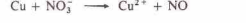
(ب)



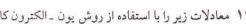
(ج)



(د)

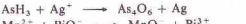


(ه)

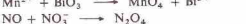


۱۳- ۱۹ معادلات زیر را با استفاده از روش یون-الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول اسیدی صورت می‌گیرند.

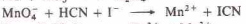
(الف)



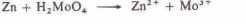
(ب)



(ج)



(د)

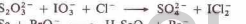


(ه)



۱۳- ۲۰ معادلات زیر را با استفاده از روش یون-الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول اسیدی صورت می‌گیرند.

(الف)



(ب)



(ج)



(د)

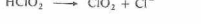


(ه)



۱۳- ۲۱ معادلات زیر را با استفاده از روش یون-الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.

(الف)



۱۳- ۴ معادلات یونی موازنه‌شده کامل و معادلات یونی خالص را برای واکنش بین ترکیبات زیر بنویسید: (الف) Na_2SO_4 و HCl (ب) Na_2SO_4 و Ba(OH)_2 (ج) HCl و Na_2SO_4 (د) HCl و PbCO_3 (ه) HI و Na_2SO_4 (و) Ba(OH)_2 .

۱۳- ۵ معادلات یونی موازنه‌شده کامل و معادلات یونی خالص را برای واکنش بین ترکیبات زیر بنویسید: (الف) $\text{Pb(NO}_3)_2$ و MgSO_4 (ب) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ و HNO_3 (ج) HNO_3 و $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ (د) K_2S و MnCl_2 (ه) K_2S و Ca(ClO)_2 (و) Ca(OH)_2 و $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

۱۳- ۶ معادلات یونی موازنه شده کامل و معادلات یونی خالص را برای واکنش بین ترکیبات زیر بنویسید: (الف) Ag_2S و HCl (ب) HNO_3 و HNO_2 (ج) $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و HCl (د) CaBr_2 و $\text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (ه) ZnSO_4 و K_2S .

اعداد اکسایش

۱۳- ۷ عدد اکسایش عنصر مشخص شده در هر یک از ترکیبات زیر را تعیین کنید: (الف) U در U_2Cl_9 (ب) Bi در BiO^+ (ج) V در Na_3VO_4 (د) Sn در K_2SnO_6 (ه) Ta در Ta_2O_7 (و) Ti در $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ز) B در $\text{Mg(BF}_4)_2$.

۱۳- ۸ عدد اکسایش عنصر مشخص شده در هر یک از ترکیبات زیر را تعیین کنید: (الف) Te در Cs_2TeF_8 (ب) Nb در K_2NbOF_6 (ج) W در K_2WO_4 (د) U در $\text{Li}_4\text{U}_2\text{O}_7$ (ه) Mo در Mo_8O_{27} (و) Zr در K_2ZrO_6 (ز) Ta در Na_2TaF_7 .

۱۳- ۹ عدد اکسایش عنصر مشخص شده در هر یک از ترکیبات زیر را تعیین کنید: (الف) N در N_3H_4 (ب) N در NH_4OH (ج) S در $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (د) U در Mg_2UO_7 (ه) P در $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (و) N در CaN_2O_4 (ز) V در Ca_2VO_4 .

۱۳- ۱۰ عدد اکسایش عنصر مشخص شده در هر یک از ترکیبات زیر را تعیین کنید: (الف) Cl در Cl_2O (ب) Sb در Sb(OH)_3^+ (ج) Xe در CaXeF_6 (د) U در $\text{Li}_4\text{U}_2\text{O}_7$ (ه) Br در BrF_3 (و) Bi در Bi_2O_7 .

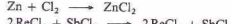
۱۳- ۱۱ عدد اکسایش عنصر مشخص شده در هر یک از ترکیبات زیر را تعیین کنید: (الف) Xe در XeO_3 (ب) Ta در TaO_3 (ج) U در UO_2^+ (د) Sb در $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (ه) Mo در $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (و) B در B_2Cl_4 .

۱۳- ۱۲ عدد اکسایش عنصر مشخص شده در هر یک از ترکیبات زیر را تعیین کنید: (الف) B در CaB_2O_7 (ب) V در VO^+ (ج) S در SO_2F_2 (د) Te در TeO_3 (ه) P در P_2O_5 (و) P در OPF_2 .

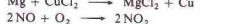
واکنش‌های اکسایش-کاهش

۱۳- ۱۳ در هر یک از واکنش‌های زیر مواد اکسیدشده، مواد کاهش‌دهنده، عامل اکسند و عامل کاهنده را مشخص کنید:

(الف)



(ب)



(ج)



(د)

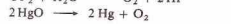


(ه)



۱۳- ۱۴ در هر یک از واکنش‌های زیر مواد اکسید شده، مواد کاهش‌دهنده، عامل اکسند و عامل کاهنده را تعیین کنید:

(الف)



(ب)



(ج)



(د)



(ه)

۱۳- ۱۵ واکنش‌های زیر را با استفاده از تغییر عدد اکسایش موازنه کنید:

بنویسید: (الف) KOH ; (ب) Ca(OH)_2 ; (ج) Al(OH)_3 . فرض کنید فرایند خنثی‌شدن کامل است.

۱۳ - ۳۰ معادله شیمیایی واکنش بین NaOH را با هر یک از ترکیبات زیر بنویسید: (الف) HClO_4 ; (ب) H_2SO_4 ; (ج) H_3PO_4 . فرض کنید فرایند خنثی‌شدن کامل است.

۱۳ - ۳۱ معادلات شیمیایی واکنش بین KOH و H_3PO_4 را که منجر به تولید ترکیبات زیر می‌شود را بنویسید: (الف) KH_2PO_4 ; (ب) K_2HPO_4 ; (ج) K_3PO_4 .

۱۳ - ۳۲ معادلات شیمیایی واکنش NaOH را با هر یک از ترکیبات زیر بنویسید: (الف) NaHSO_4 ; (ب) NaH_2PO_4 ; (ج) H_2AsO_4 . فرض کنید مقدار اضافی از NaOH به کار برده شده است.

۱۳ - ۳۳ معادله شیمیایی واکنش ترکیبات زیر را با آب بنویسید: (الف) Cl_2 ; (ب) CaO ; (ج) N_2O_5 ; (د) CO_2 ; (ه) CaO .

۱۳ - ۳۴ معادله شیمیایی ترکیبات زیر را با آب بنویسید: (الف) SO_3 ; (ب) BaO ; (ج) Na_2O ; (د) P_2O_5 ; (ه) Cl_2O .

۱۳ - ۳۵ فرمول انیدرید ترکیبات زیر را به‌دست آورید: (الف) HClO_4 ; (ب) HNO_3 ; (ج) H_2SO_4 ; (د) H_3BO_3 ; (ه) Al(OH)_3 .

۱۳ - ۳۶ فرمول انیدرید ترکیبات زیر را به‌دست آورید: (الف) Zn(OH)_2 ; (ب) KOH ; (ج) HIO_3 ; (د) Fe(OH)_3 ; (ه) H_2SeO_4 .

۱۳ - ۳۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) HBrO_3 ; (ب) HNO_3 ; (ج) H_2SO_4 ; (د) KHSO_4 ; (ه) K_2SO_4 ; (و) $\text{Cu(ClO}_4)_2$.

۱۳ - ۳۸ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) NaBr ; (ب) NaBr ; (ج) HBr(aq) ; (د) NaNO_2 ; (ه) NaHCO_3 ; (و) H_3BO_3 .

۱۳ - ۳۹ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) آهن (III) فسفات؛ (ب) منیزیم سولفات؛ (ج) پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات؛ (د) سرب (II) سولفات؛ (ه) آهن (II) نیتريت؛ (و) نیکل (II) نترات.

۱۳ - ۴۰ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) هیدروید اسید؛ (ب) یدیک اسید؛ (ج) هیدرویدیک اسید؛ (د) منیزیم هیدروژن کربنات؛ (ه) کلسیم فسفات؛ (و) آهن (III) نترات.

سنجش حجمی

۱۳ - ۴۱ در صورتی‌که برای خنثی‌سازی کامل ۲۵۰ mL محلول H_2SO_4 ۱۰۰ mL ۳۲٪ محلول ۰.۰۰۰ M NaOH مورد نیاز باشد، مولاریته محلول اسید چقدر است؟

۱۳ - ۴۲ در صورتی‌که برای خنثی‌سازی کامل ۲۵۰ mL محلول Ba(OH)_2 ۱۵۰ mL ۰.۰۰۰ M HCl مورد نیاز باشد، مولاریته محلول باز چقدر است؟

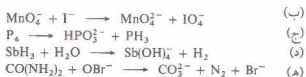
۱۳ - ۴۳ برای خنثی‌سازی ۱۲۵۰ g نمونه ناخالص Mg(OH)_2 ۲۹۰.۰۰ mL ۰.۰۰۰ M HCl مورد نیاز است. اگر ناخالصی موجود در این ترکیب MgCl_2 باشد، درصد جرمی Mg(OH)_2 در این نمونه ناخالص چقدر است؟

۱۳ - ۴۴ یک نمونه ۰.۰۰۰ گرمی از ایزوالیک اسید ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ناخالص به‌طور کامل با ۲۷.۰۰ mL محلول ۰.۰۰۰ M NaOH خنثی می‌شود. درصد جرمی $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ در این نمونه چقدر است؟

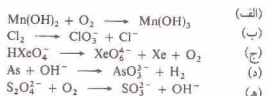
۱۳ - ۴۵ پتاسیم هیدروژن فثالات، KHC_2O_4 ، به‌عنوان یک اسید تک پروتونی عمل می‌کند. اگر برای خنثی‌سازی ۰.۰۰۰ M KHC_2O_4 ناخالصی، ۲۳.۰۰ mL NaOH ۰.۰۰۰ M مورد نیاز باشد، چند درصد KHC_2O_4 در این ماده وجود دارد؟

۱۳ - ۴۶ پتاسیم هیدروژن فثالات، KHC_2O_4 ، به‌عنوان یک اسید تک پروتونی عمل می‌کند. برای خنثی‌سازی ۰.۰۰۰ M KHC_2O_4 ناخالصی، ۲۷.۰۰ mL محلول NaOH مورد نیاز است. مولاریته محلول KHC_2O_4 چقدر است؟

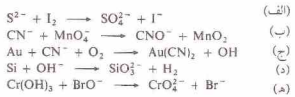
۱۳ - ۴۷ در یک نمونه ۰.۰۰۰ M NaOH مقدار NaCl به‌صورت ناخالصی وجود دارد. برای رسوب‌دادن کامل کلرید موجود در این محلول



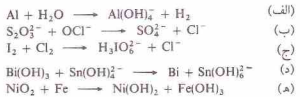
۱۳ - ۲۲ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.



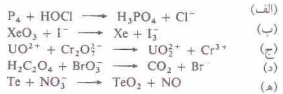
۱۳ - ۲۳ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.



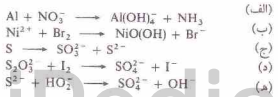
۱۳ - ۲۴ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.



۱۳ - ۲۵ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول اسیدی صورت می‌گیرند.



۱۳ - ۲۶ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.



اسیدها و بازها؛ اکسیدهای اسیدی و بازی

۱۳ - ۲۷ اکسید آمفوتری (دو خصی) چیست؟ فرمول یون‌های حاصل از ZnO را در محلول اسیدی و در محلول قلیایی تعیین کنید.

۱۳ - ۲۸ نمونه‌های از اسیدهای یک پروتون و چند پروتونی، نمک‌های معمولی و نمک‌های اسیدی بیان کنید.

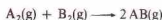
۱۳ - ۲۹ معادله شیمیایی واکنش HNO_3 را با هر یک از ترکیبات زیر

سینتیک شیمیایی

$$A_2 \text{ سرعت ناپدیدشدن} = \frac{-\Delta[A_2]}{\Delta t}$$

چون غلظت A_2 کوچک تر می شود، $\Delta[A_2]$ مقداری منفی است. علامت منها در این عبارت می آید تا مقدار سرعت مثبت شود.

سرعت بر مبنای افزایش غلظت AB از لحاظ عددی با سرعت بر اساس غلظت A_2 برابر نخواهد بود. فرض کنید که در یک لحظه معین غلظت A_2 به اندازه 2 mol/L در 2 ثانیه کاهش یابد. در نتیجه، سرعت کاهش غلظت A_2 برابر با 1 mol/(L.s) خواهد بود. معادله شیمیایی زیر،



نشان می دهد که دو مول از AB به ازای مصرف هر مول از A_2 تولید می شود. در همان فاصله زمانی که غلظت A_2 به اندازه 2 mol/L در 2 ثانیه کاهش می یابد، غلظت AB باید 4 mol/L در 2 ثانیه افزایش یابد. به این ترتیب، سرعت افزایش غلظت AB برابر با 2 mol/(L.s) است. این دو مقدار، یعنی سرعت ناپدید شدن A_2 ، 1 mol/(L.s) و سرعت پیدایش AB، 2 mol/(L.s) در 2 ثانیه، بیانگر سرعت یک واکنش در یک فاصله زمانی هستند. سرعت یک واکنش را می توان براساس سرعت ناپدید شدن یک ماده واکنش دهنده یا بر اساس پیدایش یک فرآورده بیان کرد، ولی اساس اندازه گیری سرعت باید مشخص شود.

سرعت یک واکنش، معمولاً، با پیشرفت آن تغییر می کند. در شکل ۱۴-۱، غلظت AB و A_2 بر حسب زمان رسم شده است. اگر غلظت اولیه B_2 یا غلظت اولیه A_2 یکسان باشد، در آن صورت منحنی $[B_2]$ بر حسب زمان با منحنی نشان داده شده برای $[A_2]$ بر حسب زمان یکسان خواهد بود.

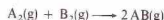
در شکل ۱۴-۱، غلظت فرآورده، یعنی AB، از صفر شروع می شود و در آغاز واکنش سرعت افزایش می یابد. طی این فاصله زمانی غلظت ماده واکنش دهنده یعنی A_2 ، به سرعت کاهش می یابد. ولی هر دو منحنی نشان می دهند که با پیشرفت واکنش، تغییر غلظت آهسته تر می شود. سرعت اغلب واکنش های شیمیایی به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی دارد. با مصرف شدن این مواد، از سرعت واکنش کاسته می شود. سرعت در ابتدای واکنش را سرعت اولیه می نامند.

سرعت کاهش غلظت A_2 در هر زمان معین را می توان از شیب منحنی $[A_2]$ در نقطه مربوط به زمان مورد نظر به دست آورد. در شکل

سینتیک شیمیایی، مطالعه تندی، یا سرعت واکنش های شیمیایی است. شمار اندکی از عوامل، در تعیین سرعت وقوع یک واکنش دخالت دارند. مطالعه این عوامل، سر نخ هایی درباره چگونگی تبدیل مواد واکنش دهنده به فرآورده ها در واکنش های شیمیایی به دست می دهد. شرح تفصیلی چگونگی انجام یک واکنش براساس رفتار اتم ها، مولکول ها، و یون ها را مکانیسم واکنش گویند. اغلب تغییرات شیمیایی با مکانیسم هایی صورت می گیرند که شامل چند مرحله اند. هیچگاه نمی توانیم مطمئن شویم که یک مکانیسم پیشنهادی بیانگر واقعیت یک واکنش است - مکانیسم، فقط حدس سنجیده ای بر مبنای مطالعات سینتیکی است.

۱۴-۱ سرعت واکنش ها

واکنش فرضی زیر را در نظر بگیرید:



طی زمانی که واکنش رخ می دهد، A_2 و B_2 به تدریج مصرف می شوند. غلظت این دو ماده، که معمولاً بر حسب مول در لیتر بیان می شود، کاهش می یابد. چون در همان زمان، AB تولید می شود، غلظت AB افزایش می یابد. سرعت واکنش، میزان سرعت انجام این تغییرات است.

نماد غلظت هر یک از مواد، شامل فرمول شیمیایی آنهاست که در داخل کروشه قرار داده می شود. مثلاً، نماد $[AB]$ بیانگر غلظت AB است. به این ترتیب، نماد $\Delta[AB]$ ، بیانگر تغییر غلظت AB می باشد.

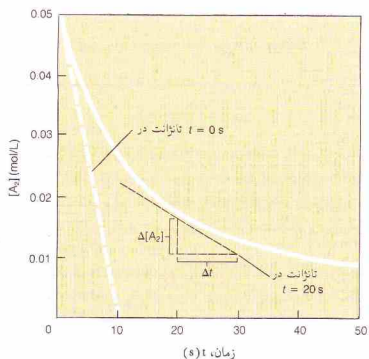
سرعت واکنش بین A_2 و B_2 را می توان بر حسب $\Delta[AB]$ نشان داد، یعنی افزایش غلظت AB در فاصله زمانی معین، Δt :

$$\text{سرعت پیدایش AB} = \frac{\Delta[AB]}{\Delta t}$$

اگر غلظت AB بر حسب mol/L و زمان بر حسب ثانیه بیان شود، سرعت واکنش دارای واحدهای زیر خواهد بود،

$$\frac{\text{mol/L}}{s} = \text{mol/(L.s)}$$

سرعت واکنش را می توان بر حسب کاهش غلظت A_2 یا B_2 در یک فاصله زمانی معین نیز بیان کرد. مثلاً، سرعت براساس غلظت A_2 ، به صورت زیر خواهد بود:



شکل ۱۴ - ۲ تعیین سرعت واکنش با رسم تانژانت برای منحنی مربوط به $[A_2]$ بر حسب زمان

برای هر واکنش شیمیایی، معادله‌ای ریاضی به نام معادله سرعت یا قانون سرعت می‌توان نوشت که غلظت مواد واکنش دهنده را به سرعت واکنش مربوط می‌سازد. برای واکنش



معادله سرعت زیر را می‌توان نوشت:

$$\text{سرعت} = k[N_2O_5]$$

این معادله به ما می‌گوید که سرعت واکنش با غلظت N_2O_5 رابطه مستقیم دارد. اگر غلظت دو برابر شود، سرعت دو برابر می‌گردد. اگر غلظت سه برابر شود، سرعت نیز سه برابر می‌گردد. ثابت تناسب، یعنی k را ثابت سرعت نامند. فرم معادله سرعت و مقدار k را باید به طور تجربی به دست آورد. مقدار عددی k به دما و عبارت‌هایی که سرعت بر مبنای آنها بیان می‌شود بستگی دارد.

سرعت واکنش



با غلظت NO_2 و ضروب در غلظت HCl متناسب است:

$$\text{سرعت} = k[NO_2][HCl]$$

دو برابر کردن غلظت NO_2 ، سرعت واکنش را دو برابر می‌کند. دو برابر کردن غلظت HCl نیز سرعت واکنش را به دو برابر می‌رساند. اگر غلظت هر دو ماده واکنش دهنده را به طور همزمان دو برابر کنیم، سرعت واکنش چهار برابر می‌شود.

۱۴ - ۲، تانژانت منحنی در $t = 0.8$ رسم شده است. تانژانت را می‌توان چنان گسترش داد که به روشنی بتوان تغییر $[A_2]$ به میزان $0.05 \text{ mol/L} (\Delta[A_2])$ را در فاصله زمانی 10 s مشاهده کرد (Δt):

$$\begin{aligned} A_2 \text{ سرعت ناپدید شده} &= \frac{-\Delta[A_2]}{\Delta t} \\ &= \frac{-(-0.05 \text{ mol/L})}{10 \text{ s}} = 0.005 \text{ mol/(L.s)} \end{aligned}$$

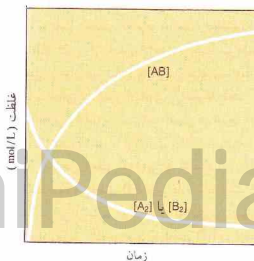
این مقدار، سرعت اولیه واکنش بر حسب ناپدید شدن A_2 است. در $t = 20 \text{ s}$ ، سرعت کاهش یافته است. توجه کنید که تانژانت منحنی در $t = 20 \text{ s}$ به اندازه 0.006 mol/L - برای فاصله زمانی 10 s کاهش یافته است:

$$A_2 \text{ سرعت ناپدید شده} = \frac{-(-0.006 \text{ mol/L})}{10 \text{ s}} = 0.0006 \text{ mol/(L.s)}$$

به دست آوردن داده‌های لازم برای رسم منحنی غلظت، معمولاً دشوار است. غلظت باید در زمان‌های مشخص، در طی انجام واکنش و بدون اختلال اندازه‌گیری شود. بهترین روش برای این اندازه‌گیری‌ها، بر اندازه‌گیری پیوسته یک خاصیت که با انجام واکنش تغییر می‌یابد، استوار است. تغییر فشار، رنگ (پیدایش یا ناپدید شدن مواد رنگی)، قدرت اسیدی، رسانایی، حجم، گرمازوی مورد استفاده قرار گرفته است.

۱۴ - ۲ غلظت و سرعت واکنش‌ها

سرعت واکنش‌ها معمولاً، به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی دارد. برای اغلب واکنش‌ها، بالا بردن غلظت مواد واکنش دهنده به معنی بالا بردن سرعت واکنش است. این اثر را بر مبنای نظریه برخورد می‌توان تبیین کرد (بخش ۱۴ - ۳ را ببینید). غلظت بالا به این معنی است که تعداد زیادی از مولکول‌ها در حجم معینی جمع شده‌اند. در این شرایط، برخورد‌های بین مولکول‌های واکنش دهنده که منجر به تبدیل آنها به فرآورده می‌شود، نسبتاً بالاست و در نتیجه واکنش سریع است.



شکل ۱۴ - ۱ منحنی‌های نشان‌دهنده تغییرات غلظت بر حسب زمان برای واکنش $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$

برای واکنش



معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

سرعت واکنش با مربع غلظت NO ضرب در غلظت H_2 نسبت مستقیم دارد. اگر غلظت NO دو برابر شود، سرعت چهار برابر می‌شود (2^2 برابر با ۴ است). یا دو برابر شدن غلظت H_2 ، سرعت به دو برابر می‌رسد. اگر غلظت NO و H_2 هر دو، دو برابر شود سرعت هشت برابر می‌گردد (زیرا $2 \times 2 = 4$).

مرتبه یک واکنش، مجموع توان‌های عبارت‌های غلظت در معادله سرعت است. تجزیه N_2O_5 ، مرتبه اول است، زیرا توان $[\text{N}_2\text{O}_5]$ در معادله سرعت ۱ است:

$$\text{سرعت} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

واکنش بین NO_2 و HCl، نسبت به NO_2 مرتبه اول، نسبت به HCl مرتبه اول، و به طور کلی، مرتبه دوم است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}_2] [\text{HCl}]$$

واکنش بین NO و H_2 ، نسبت به NO مرتبه دوم، نسبت به H_2 مرتبه اول، و به طور کلی، مرتبه سوم است.

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

معادله سرعت یک واکنش، و در نتیجه مرتبه واکنش، باید به صورت تجربی تعیین شود. این ویژگی‌ها را نمی‌توان از معادله شیمیایی واکنش به دست آورد. مرتبه یک واکنش ممکن است عدد صحیح نباشد. واکنش‌هایی با مرتبه کسری و همچنین صفر، شناخته شده‌اند. تجزیه استالدهید (CH_3CHO),

در 45°C ، معادله سرعت زیر را دارد،

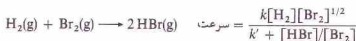
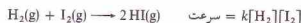
$$\text{سرعت} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

در نتیجه، مرتبه واکنش برابر با $3/2$ است.

تجزیه $\text{N}_2\text{O(g)}$ بر روی سطح طلا در فشار نسبتاً بالای N_2O برابر با صفر است:



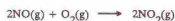
وقتی فشار N_2O بالا باشد، تجزیه به سرعت یکنواختی انجام می‌شود که به غلظت N_2O بستگی ندارد. واکنش‌های شیمیایی مشابه، ضرورتاً معادله سرعت یکسان ندارند. دو واکنش زیر را در نظر بگیرید:



مثال آخر، نشان می‌دهد که برخی از واکنش‌ها مرتبه ساده‌ای ندارند. توجه کنید که این معادله سرعت شامل عبارتی برای غلظت محصول (یعنی HBr) است.

مثال ۱۴ - ۱

ارقام داده شده در جدول، در دمای 25°C برای واکنش زیر به دست آمده است:



فرد معادله سرعت و مقدار ثابت سرعت، k ، را به دست آورید.

آزمایش	غلظت اولیه		سرعت اولیه
	O_2 mol/L	NO mol/L	
A	1×10^{-3}	1×10^{-3}	7×10^{-6}
B	2×10^{-3}	1×10^{-3}	14×10^{-6}
C	3×10^{-3}	1×10^{-3}	21×10^{-6}
D	3×10^{-3}	2×10^{-3}	84×10^{-6}
E	3×10^{-3}	3×10^{-3}	189×10^{-6}

حل

فرد معادله سرعت و مقدار ثابت سرعت، چنین است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

داده‌های جدول را برای پیدا کردن ناهای k و O_2 به کار می‌گیریم.

در سه آزمایش اول (A، B، C)، غلظت NO ثابت است و غلظت O_2 تغییر یافته است. بنابراین هر تغییری که در سرعت این واکنش‌ها مشاهده شود به تغییر غلظت O_2 مربوط است. غلظت O_2 در آزمایش B دو برابر غلظت آن در آزمایش A است و سرعت مشاهده شده در آزمایش B نیز دو برابر سرعت آزمایش A می‌باشد. مقایسه داده‌های آزمایش C با داده‌های آزمایش A نشان می‌دهد که سه برابر شدن غلظت O_2 ، موجب سه برابر شدن سرعت شده است. در نتیجه مقدار O_2 برابر با ۱ است. یعنی، سرعت واکنش با توان اول $[\text{O}_2]$ نسبت مستقیم دارد.

در سه آزمایش آخری (یعنی D، E)، غلظت O_2 (در 3×10^{-3}) ثابت نگه داشته شده و غلظت NO تغییر داده شده است. افزایش سرعت مشاهده شده در این آزمایش‌ها، ناشی از افزایش غلظت NO است. غلظت NO در آزمایش D، دو برابر غلظت NO در آزمایش A است. ولی، سرعت مشاهده شده در آزمایش D، چهار برابر سرعت مشاهده شده در آزمایش C است. چنین به نظر می‌رسد که مربع $[\text{NO}]$ باید در معادله سرعت ظاهر شود زیرا 2^2 برابر با ۴ است.

$$\frac{\Delta[A]}{t} = k[A] \quad (۱۴-۱)$$

با تغییر آرایش معادله، داریم:

$$-\frac{\Delta[A]}{[A]} = k \Delta t \quad (۱۴-۲)$$

که فرم دیفرانسیلی آن، چنین است:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt \quad (۱۴-۳)$$

با انتگرال‌گیری معادله ۱۴-۳، داریم:

$$\log\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۱۴-۴)$$

که در آن، $[A]_0$ غلظت اولیه A (غلظت در زمان صفر)، $[A]$ غلظت A در زمان t ، و k ثابت سرعت است.

چون:

$$\log(a/b) = \log a - \log b$$

اولین عبارت معادله ۱۴-۴ را می‌توان به صورت زیر در آورد:

$$\log\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = \log[A]_0 - \log[A]$$

به این ترتیب معادله ۱۴-۴ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\log[A] = -\frac{kt}{2.303} + \log[A]_0 \quad (۱۴-۵)$$

معادله ۱۴-۵، فرم کلی معادله یک خط راست:

$$y = mx + b$$

با $y = \log[A]$ ، $x = t$ ، $m = -k/2.303$ ، $b = \log[A]_0$. در نتیجه اگر $\log[A]$ را بر حسب t رسم کنیم، یک خط راست با شیب (m) برابر با $-k/2.303$ و برخوردگاه (b) برابر با $\log[A]_0$ به دست می‌آوریم.

منحنی‌های نمونه برای واکنش‌های مرتبه اول در شکل‌های ۱۴-۳ و ۱۴-۴ نمایش داده شده است. در شکل ۱۴-۳، غلظت واکنش دهنده بر حسب زمان رسم شده است (A) بر حسب t . در شکل ۱۴-۴، $\log[A]$ بر حسب t برای همان واکنش، رسم شده است. توجه کنید که شکل اخیر، خطی راست با شیب $-k/2.303$ به دست می‌دهد. اگر برای یک واکنش معین، با ترسیم لگاریتم غلظت ماده



زمان، t

شکل ۱۴-۳ نمودار غلظت ماده واکنش دهنده، $[A]$ بر حسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه اول که برای آن، k سرعت است.

با مقایسه داده‌های آزمایش E با آزمایش C، می‌توان این نتیجه‌گیری را بررسی کرد. غلظت NO سه برابر شده است:

$$\frac{3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 3$$

سرعت ۹ برابر شده است:

$$\frac{189 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}}{21 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}} = 9$$

چون 3^2 برابر ۹ است، نمای x باید ۲ باشد؛ عبارت غلظت NO به توان ۲ می‌رسد. معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{NO}_2 \text{ سرعت پیدایش } k = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

مقدار k را با استفاده از داده‌های هر یک از آزمایش‌ها نیز می‌توان به دست آورد. مقدار به دست آمده برای k در هر یک از آزمایش‌ها، یکسان خواهد بود. با استفاده از داده‌های آزمایش A، مقدار k را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

$$(7 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}) = k(1 \times 10^{-3} \text{ mol/L})^2(1 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$$

$$(7 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}) = k(1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3)$$

$$k = \frac{7 \times 10^{-6} \text{ (mol/L.s)}}{1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3}$$

$$k = 7 \times 10^3 \text{ L}^2/(\text{mol}^2.\text{s})$$

۱۴-۳ غلظت و زمان

سرعت واکنش (یا قانون سرعت) یک واکنش شیمیایی عبارت است از یک معادله ریاضی که سرعت واکنش را به غلظت مواد واکنش دهنده ربط می‌دهد. با محاسبات ساده‌ای می‌توان این معادله سرعت را به رابطه بین غلظت و زمان تبدیل کرد. در این بخش، استفاده از نوع اخیر معادله را برای سه نوع واکنش ساده، مورد بحث قرار می‌دهیم.

واکنش‌های مرتبه اول

تجزیه N_2O_5 :



نمونه‌ای از یک واکنش مرتبه اول است. معادله سرعت برای این واکنش به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

با نمایش غلظت واکنش دهنده با نماد $[A]$ ، می‌توان معادله کلی زیر را نوشت:

$$\text{سرعت} = k[A]$$

این معادله سرعت را می‌توان بر مبنای سرعت کاهش غلظت A نوشت:

حل

چون پرسش‌های مسئله بر حسب دقیقه است نه ثانیه، باید مقدار k به دست آمده در مثال ۱۴ - ۲ را از «/s» به «/min» تبدیل کنیم.

$$k = \left(\frac{1.35 \times 10^{-4}}{1 \text{ s}} \right) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 8.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

(الف) معادله ۱۴ - ۴ را به کار می‌بریم:

$$\log \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} \right) = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log \left(\frac{0.0300 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \right) = \frac{(8.10 \times 10^{-3} / \text{min})(30.0 \text{ min})}{2.303}$$

$$= 0.1055$$

$$\frac{0.0300 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \text{antilog } 0.1055$$

$$= 1.275$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{0.0300 \text{ mol/L}}{1.275}$$

$$= 0.0235 \text{ mol/L}$$

(ب) معادله ۱۴ - ۴ را مجدداً به کار می‌بریم:

$$\log \left(\frac{0.0300 \text{ mol/L}}{0.0200 \text{ mol/L}} \right) = \frac{(8.10 \times 10^{-3} / \text{min})t}{2.303}$$

$$2.303 \log 1.50 = (8.10 \times 10^{-3} / \text{min})t$$

$$t = \frac{2.303 \log 1.50}{8.10 \times 10^{-3} / \text{min}}$$

$$= \frac{2.303(0.176)}{8.10 \times 10^{-3} / \text{min}}$$

$$= 50.0 \text{ min}$$

(ج) این نوع مسئله را می‌توان با روش به کار رفته در بخش (ب)، حل کرد. چون هر ۹٪ از N_2O_5 تجزیه شده است، $[\text{N}_2\text{O}_5]$ برابر با «۰٫۱» غلظت اولیه، یعنی $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ است:

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

$$= 0.100(0.0300 \text{ mol/L})$$

$$= 0.00300 \text{ mol/L}$$

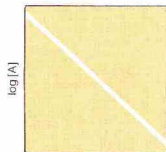
پس، این مقدار را به شیوه قسمت (ب) در معادله ۱۴ - ۴ قرار می‌دهیم. راه دیگر برای حل مسئله این است که به معادله‌های زیر توجه کنیم:

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0}$$

$$= 10.0$$

معادله ۱۴ - ۳ را دوباره به کار می‌بریم:



زمان، t

شکل ۱۴ - ۴ نمودار لگاریتم غلظت ماده واکنش دهنده، $\log[A]$ ، بر حسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه اول که به صورت یک خط راست با شیب $-k/2.303$ است.

واکنش دهنده بر حسب زمان، یک خط راست به دست آید، واکنش مرتبه اول است. علاوه بر این، مقدار ثابت سرعت، یعنی k را از شیب خط می‌توان به دست آورد.

مثال ۱۴ - ۲

برای واکنش:



وقتی $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$ بر حسب t رسم می‌شود، یک خط راست به دست می‌آید. شیب این خط را از داده‌های واکنشی که در 35°C انجام شده، برابر با $1.0 \times 10^{-6} / \text{s}$ - ۵٫۸۶ شده است. مقدار ثابت سرعت، k ، برای این واکنش مرتبه اول را به دست آورید.

حل

براساس معادله ۱۴ - ۵، شیب خط برابر است با:

$$\text{شیب} = -k/2.303$$

بنابراین،

$$-k/2.303 = -5.86 \times 10^{-6} / \text{s}$$

$$k = 1.35 \times 10^{-4} / \text{s}$$

مثال ۱۴ - ۳

در مطالعه تجزیه $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ در 35°C ، غلظت اولیه $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ ، یعنی $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ ، برابر با 0.300 mol/L - ۳٫۰۰هـ اختیار شده است. با استفاده از ثابت سرعت به دست آمده در مثال ۱۴ - ۲، (الف) غلظت $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ پس از ۳٫۰۰ دقیقه را به دست آورید، (ب) پس از چند دقیقه، غلظت $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ برابر با 0.200 mol/L - ۲٫۰۰هـ می‌رسد، (ج) پس از چند دقیقه، هر ۹٪ از $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ تجزیه می‌شود؟

مثال ۱۴ - ۵

نیمه عمر تجزیه $N_2O_5(g)$ در $65^\circ C$ برابر 2.38 min است. مقدار ثابت سرعت، k ، این واکنش را در دمای $65^\circ C$ به دست آورید.

حل

از معادله ۱۴ - ۷ داریم،

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$$= \frac{0.693}{2.38 \text{ min}}$$

$$= 0.291/\text{min}$$

منحنی نشان داده شده در شکل ۱۴ - ۵، نمودار $[A]$ بر حسب t برای واکنش مرتبه اول، مشابه با منحنی نشان داده شده در شکل ۱۴ - ۳ است. ولی، در شکل ۱۴ - ۵، نیمه عمر واکنش نشان داده شده است.

در آغاز واکنش ($t = 0$)، غلظت A برابر با $[A]_0$ می باشد که در شکل ۱۴ - ۵ مشخص شده است. پس از گذشتن یک نیمه عمر، غلظت A به نصف غلظت اولیه، یعنی $[A]_0 / 2$ می رسد. با فرا رسیدن دومین نیمه عمر، یعنی $t = 2t_{1/2}$ در شکل ۱۴ - ۵، غلظت A دوباره نصف می شود و به $[A]_0 / 4$ کاهش می یابد. این کاهش منظم غلظت، از ویژگی های واکنش های مرتبه اول است.



شکل ۱۴ - ۵ نمودار غلظت ماده واکنش دهنده، $[A]$ ، بر حسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه اول. سه نیمه عمر و غلظت های مربوطه، بر روی منحنی مشخص شده اند.

$$\log \left(\frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]} \right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۴ - ۱۴)$$

$$\log 10 = \frac{(8.10 \times 10^{-3}/\text{min})t}{2.303}$$

$$t = \frac{2.303(\log 10)}{8.10 \times 10^{-3}/\text{min}}$$

$$= 284 \text{ min}$$

زمان لازم برای اینکه نصف ماده واکنش دهنده وارد واکنش شود را نیمه عمر آن واکنش، $t_{1/2}$ نامند. اگر نصف غلظت اولیه واکنش دهنده ناپدید شود،

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \quad (۶ - ۱۴)$$

با قرار دادن معادله ۱۴ - ۶ در معادله ۱۴ - ۴ داریم:

$$\log \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۴ - ۱۴)$$

$$\log \left(\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} \right) = \frac{kt_{1/2}}{2.303}$$

$$\log 2 = \frac{kt_{1/2}}{2.303}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303(\log 2)}{k}$$

$$(۷ - ۱۴)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

توجه کنید که نیمه عمر هر واکنش مرتبه اول، ثابتی مستقل از غلظت ماده واکنش دهنده است.

مثال ۱۴ - ۴

نیمه عمر تجزیه $N_2O_5(g)$ در $35^\circ C$ چقدر است؟ ثابت سرعت این واکنش در این دما، $1.0 \times 10^{-3}/\text{min}$ است.

حل

معادله را با قرار دادن ارقام در معادله ۱۴ - ۷ حل می کنیم:

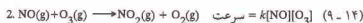
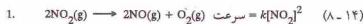
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (۷ - ۱۴)$$

$$= \frac{0.693}{8.10 \times 10^{-3}/\text{min}}$$

$$= 85.6 \text{ min}$$

واکنش‌های مرتبه دوم

فراوندهای زیر نمونه‌هایی از واکنش‌های مرتبه دوم هستند. معادله‌های سرعت نیز در کنار معادلات شیمیایی آمده است.



به این ترتیب، دو عبارت کلی برای معادله سرعت واکنش‌های مرتبه دوم می‌توان نوشت:

$$(۱۰-۱۲) \quad \text{سرعت} = k[A]^2$$

$$(۱۱-۱۲) \quad \text{سرعت} = k[A][B]$$

در اینجا، فقط نوع اول معادله سرعت [معادله ۱۲-۱۰] که از نظر ریاضی ساده‌تر است، را بحث می‌کنیم. این معادله را برای توصیف معادلات سرعت واکنش‌های مرتبه دوم که در آنها فقط یک ماده واکنش‌دهنده (مانند آنچه که در معادله ۱۲-۸ نشان داده شده است) وجود دارد، می‌توان به کار برد. این معادله را همچنین برای مواردی که در آنها دو ماده واکنش‌دهنده (مانند معادله ۱۲-۹) اما با غلظت مساوی وجود دارند، می‌توان مورد استفاده قرار داد.

فرم دیفرانسیلی معادله سرعت (معادله ۱۲-۱۰) به صورت زیر است:

$$(۱۲-۱۲) \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

این معادله را با عملیات ساده ریاضی می‌توان به صورت زیر در آورد:

$$(۱۳-۱۲) \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

که در آن $[A]$ غلظت اولیه A (غلظت در زمان $t=0$)، $[A]$ غلظت در زمان t ، و k ثابت سرعت است. معادله ۱۲-۱۳ را به صورت زیر می‌توان درآورد:

$$(۱۴-۱۲) \quad \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

مقایسه معادله ۱۲-۱۴ با معادله کلی خط راست،

$$y = mx + b$$

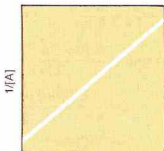
نشان می‌دهد که منحنی حاصل از ترسیم $\frac{1}{[A]}$ برحسب t ، یک خط مستقیم با شیب k و برخوردگاه $\frac{1}{[A]_0}$ است (شکل ۱۲-۶ را ببینید).

معادله نیمه عمر یک واکنش مرتبه دوم را به صورت زیر می‌توان به دست آورد، چون نصف مقدار اولیه A در $t_{1/2}$ مصرف شده است:

$$(۱۵-۱۲) \quad [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

در نتیجه، از معادله ۱۲-۱۴ داریم:

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$



شکل ۱۲-۶

شکل ۱۲-۶ - نمودار $1/[A]$ برحسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه دوم که در آن، $[A] = k t^2$ سرعت، برای این نوع از واکنش‌های نوع دوم، نمودار $1/[A]$ برحسب t ، به صورت خط راست است.

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

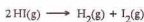
$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (۱۶-۱۲)$$

توجه کنید که نیمه عمر این واکنش، مستقل از غلظت واکنش‌دهنده نیست. نیمه عمر یک واکنش معین مرتبه اول، صرف‌نظر از غلظت اولیه واکنش، یکسان است، ولی، نیمه عمر یک واکنش معین مرتبه دوم بر حسب غلظت اولیه ماده واکنش‌دهنده، متفاوت است.

مثال ۱۲-۶

تجزیه $\text{HI}(\text{g})$

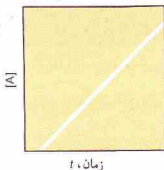


یک واکنش مرتبه دوم است و ثابت سرعت آن در 410°C برابر با $1.0 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ است. در آزمایش انجام شده در 410°C ، غلظت اولیه $\text{HI}(\text{g})$ برابر 36 mol/L بوده است. (الف) غلظت HI پس از گذشت ۱۲ دقیقه چقدر است؟ (ب) پس از چند دقیقه غلظت HI به 25 mol/L می‌رسد؟ (ج) نیمه عمر این سیستم چقدر است؟

حل

مانند مثال پیش، بهتر است واحد زمان را به جای ثانیه، دقیقه بگیریم. مقدار k را از واحدهای $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ، به واحدهای $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ تبدیل می‌کنیم.

$$k = \left(\frac{5.1 \times 10^{-4}}{1 \text{ (mol}\cdot\text{s)}} \right) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$$



شکل ۱۴ - ۷ نمودار غلظت واکنش دهنده، $[A]$ ، بر حسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه صفر که برای آن، سرعت = k ، است. این نوع نمودارها برای واکنش‌های مرتبه صفر، خط راست هستند.



فرم دیفرانسیلی معادله سرعت واکنش مرتبه صفر به صورت زیر است:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (۱۴ - ۱۹)$$

که قابل تبدیل به معادله زیر است:

$$[A]_0 - [A] = kt \quad (۱۴ - ۲۰)$$

یا

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (۱۴ - ۲۱)$$

مقایسه معادله ۱۴ - ۲۱ با معادله یک خط مستقیم:

$$y = mx + b$$

نشان می‌دهد که ترمیم $[A]$ بر حسب t برای یک واکنش مرتبه صفر، خطی راست با شیب $-k$ و برخوردگاه $[A]_0$ به دست می‌دهد (شکل ۱۴ - ۷ را ببینید).

معادله نیمه عمر واکنش مرتبه صفر را با توجه به اینکه در $t_{1/2}$ ، $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ است می‌توان از معادله ۱۴ - ۲۰ به دست آورد. به این ترتیب:

$$kt_{1/2} = [A]_0 - \frac{1}{2}[A]_0 \quad (۱۴ - ۲۲)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

جدول ۱۴ - ۱ ویژگی‌های واکنش‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، و مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

مثال ۱۴ - ۷

از مطالعه تجزیه $\text{NOCl}(\text{g})$ در 200°C :

(الف) معادله ۱۴ - ۱۴ را مورد استفاده قرار می‌دهیم:

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = kt + \frac{1}{[\text{HI}]_0}$$

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = [3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})][12 \text{ min}] + \frac{1}{0.36 \text{ mol/L}}$$

$$= 0.367 \text{ L/mol} + 2.78 \text{ L/mol}$$

$$= 3.15 \text{ L/mol}$$

$$[\text{HI}] = 0.32 \text{ mol/L}$$

(ب) با استفاده از معادله ۱۴ - ۱۳:

$$kt = \frac{1}{[\text{HI}]} - \frac{1}{[\text{HI}]_0}$$

$$[3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})]t = \frac{1}{0.25 \text{ mol/L}} - \frac{1}{0.36 \text{ mol/L}}$$

$$= 4.00 \text{ L/mol} - 2.78 \text{ L/mol}$$

$$= 1.22 \text{ L/mol}$$

$$t = 40 \text{ min}$$

(ج) نیمه عمر واکنش را از معادله ۱۴ - ۱۶ به دست می‌آوریم:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{HI}]_0}$$

$$= \frac{1}{[3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})][0.36 \text{ mol/L}]}$$

$$= 91 \text{ min}$$

توجه کنید که این نیمه عمر فقط در موردی صادق است که غلظت اولیه HI برابر با $3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ باشد. برای سایر مقادیر $[\text{HI}]$ ، مقدار $t_{1/2}$ متفاوت است.

واکنش‌های مرتبه صفر

سرعت یک واکنش مرتبه صفر، مستقل از غلظت واکنش دهنده است، به طور کلی،

$$\text{سرعت} = k[\text{A}]^0 \quad (۱۴ - ۱۷)$$

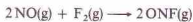
و چون $[\text{A}]^0 = 1$ ،

$$\text{سرعت} = k \quad (۱۴ - ۱۸)$$

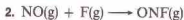
تجزیه گازهای معین بر روی سطح کاتالیزورهای جامد، نمونه‌هایی از واکنش‌های مرتبه صفرند. در واکنش‌های شیمیایی، کاتالیزور را بر روی پیکان واکنش می‌نویسند:



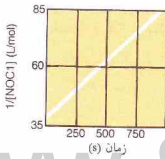
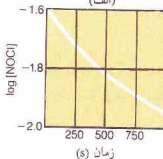
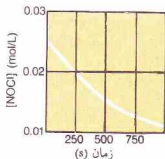
خود ممکن است واکنش دهنده مرحله بعدی باشد. مثلاً، تشکیل تیتروزیل فلئورید (ONF) را در نظر بگیرید:



این واکنش مکانیسم دو مرحله‌ای دارد:



توجه کنید که معادله شیمیایی واکنش کلی شامل مجموع معادلات مراحل مکانیسم است. اتم‌های F تولید شده در مرحله اول، در مرحله دوم به مصرف می‌رسند، در نتیجه ضمن جمع زدن معادلات حذف می‌شوند. اتم‌های F، حد واسطه‌های واکنش‌اند، یعنی موادی که طی واکنش تولید می‌شوند و به مصرف می‌رسند، در نتیجه نه ماده واکنش دهنده و نه فرآورده واکنش هستند. ولی برخی واکنش‌ها در یک مرحله انجام می‌شوند. واکنش بین متیل برمید (CH₃Br) و سدیم



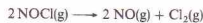
شکل ۱۴-۸ نمودار داده‌های سینتیکی به دست آمده از مطالعه واکنش



در ۲۰۰°C. (الف) [NOCl] بر حسب z، (ب) log[NOCl] بر حسب z، (ج) 1/[NOCl] بر حسب z. چون نمودار (ج) خطی است، واکنش مرتبه دوم می‌باشد (جدول ۱۴-۱ را ببینید).

جدول ۱۴-۱ ویژگی‌های برخی واکنش‌ها

مرتبه	معادله	رابطه	نمودار	نیمه عمر
صفر	$k = \text{سرعت}$	$[\text{A}]_t - [\text{A}]_0 = kt$	[A] بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{[\text{A}]_0}{k}$
یک	$k[\text{A}] = \text{سرعت}$	$\log \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -\frac{kt}{2.303}$	log[A] بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
دو	$k[\text{A}]^2 = \text{سرعت}$	$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = kt$	1/[A] بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}$



اطلاعات زیر به دست آمده است:

زمان (s)	[NOCl] (mol/L)
۰	۰.۲۵۰
۲۰۰	۰.۲۰۲
۴۰۰	۰.۱۶۹
۷۰۰	۰.۱۳۶
۹۰۰	۰.۱۲۰

مرتبه این واکنش نسبت به NOCl، صفر، اول، یا دوم است؟

حل

جدول زیر را تنظیم می‌کنیم:

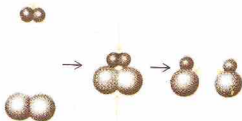
t (s)	[NOCl] (mol/L)	log [NOCl]	1/[NOCl] (L/mol)
۰	۰.۲۵۰	-۱.۶۰۰	۴.۰۰
۲۰۰	۰.۲۰۲	-۱.۶۹۰	۴.۹۵
۴۰۰	۰.۱۶۹	-۱.۷۷۰	۵.۹۲
۷۰۰	۰.۱۳۶	-۱.۸۷۰	۷.۳۵
۹۰۰	۰.۱۲۰	-۱.۹۲۰	۸.۳۳

داده‌های این جدول را برای تهیه سه نمودار به کار می‌بریم: [NOCl] بر حسب t، log[NOCl] بر حسب t، و 1/[NOCl] بر حسب t. در شکل ۱۴-۸ می‌بینیم که نمودار 1/[NOCl] بر حسب t خطی است. در نتیجه واکنش نسبت به NOCl مرتبه دوم می‌باشد (جدول ۱۴-۱ را ببینید).

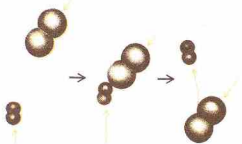
$$\text{سرعت} = k[\text{NOCl}]^2$$

۱۴-۲ واکنش‌های یک مرحله‌ای

معادله شیمیایی یک واکنش، رابطه استوکیومتری بین مواد واکنش دهنده اولیه و فرآورده‌های نهایی را به دست می‌دهد. اما اغلب مکانیسم یک واکنش شامل چندین مرحله است. فرآورده یک مرحله



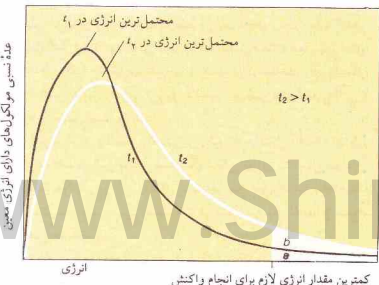
شکل ۱۴ - ۹. برخورد بین یک مولکول A_۲ و یک مولکول B_۲ که منجر به یک واکنش می‌شود.



شکل ۱۴ - ۱۰. برخورد بین یک مولکول A_۲ و یک مولکول B_۲ که منجر به انجام واکنش نمی‌شود.

اثر در مورد واکنش‌های گرمازا و گرماگیر مشاهده می‌شود. افزایش دما به میزان °C ۱۰، در نزدیکی دمای متعارفی، اغلب موجب افزایش سرعت به میزان ۱۰۰٪ تا ۳۰۰٪ می‌شود. حرکت سریع‌تر مولکول‌ها در اثر افزایش دما، موجب افزایش تعداد برخوردهای مولکولی در واحد زمان می‌شود. اما این عامل به تنهایی نمی‌تواند افزایش سرعت را تبیین کند. افزایش دما از °C ۲۵ به °C ۳۵ سبب افزایش تعداد برخوردهای مولکولی به میزان ۲٪ می‌شود. روشن است که افزایش دما، تعداد برخوردهای مولکولی مؤثر را افزایش می‌دهد، و این عامل باید مهم‌تر از دو عامل دیگر باشد.

با بررسی شکل ۱۴ - ۱۱، می‌توان علت زیاده‌تر بودن برخوردهای



شکل ۱۴ - ۱۱. توزیع انرژی مولکولی در دماهای T_۱ و T_۲.

هیدروکسید در اتیل الکل آبی به عنوان حلال،



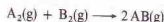
و واکنش زیر که در فاز گازی انجام می‌شود



نمونه‌هایی از واکنش‌های یک مرحله‌ای اند. در این بخش چگونگی انجام این نوع واکنش‌ها را بررسی خواهیم کرد. بحث ما در مورد چگونگی انجام یک مرحله از یک مکانیسم چند مرحله‌ای نیز صادق است.

نظریه برخورد

نظریه برخورد در مورد سرعت واکنش‌ها، واکنش‌ها را براساس برخوردهای بین مولکول‌های واکنش‌دهنده توصیف می‌کند. فرض کنید که واکنش فاز گازی زیر:



همان‌طور که در شکل ۱۴ - ۹ نشان داده شده است، در اثر برخوردهای بین مولکول‌های A_۲ و B_۲ انجام گیرد. یک مولکول A_۲ و یک مولکول B_۲ با هم برخورد می‌کنند. پیوندهای A—A و B—B شکسته می‌شوند و دو پیوند جدید A—B تشکیل می‌دهند و دو مولکول AB صحنه برخورد را ترک می‌کنند. سرعت واکنش با تعداد برخوردهایی که در یک فاصله زمانی معین صورت می‌گیرند، متناسب است.

ولی محاسبات نشان می‌دهد که تعداد برخوردهای مولکولی در واحد زمان در چنین وضعیتی بسیار زیاد است. در دمای متعارفی و فشار ۱atm، حدود ۱۰^{۳۱} برخورد در لیتر، طی یک ثانیه رخ می‌دهد. اگر هر برخورد بین یک مولکول A_۲ و یک مولکول B_۲ منجر به یک واکنش شود، فرایند طی کسری از ثانیه انجام می‌شود. اغلب واکنش‌ها، چنین سریع نیستند.

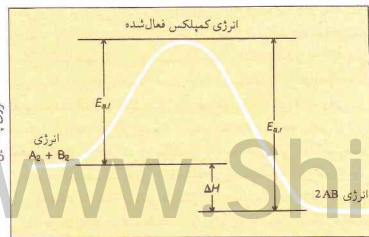
البته تمام برخوردهای بین A_۲ و B_۲ به انجام واکنش ختم نمی‌شود. تعداد برخوردهایی که به واکنش می‌انجامند، یعنی برخوردهای مؤثر، بخش بسیار کوچکی از کل برخوردهای بین مولکول‌های A_۲ و B_۲ است. دو دلیل برای نامؤثر بودن یک برخورد وجود دارد. نخست مولکول‌ها ممکن است جهت‌گیری مناسب نداشته باشند (شکل ۱۴ - ۱۰) یا ببینند. ثانیاً، برخورد ممکن است چنان آرام باشد که مولکول‌ها بدون تغییر بمانند. البته ابر الکترونی یک مولکول، بار منفی دارد. وقتی دو مولکول کند به یکدیگر نزدیک شوند، به علت دافعه ناشی از ابر الکترونی شان، از کنار هم رد می‌شوند. اما مولکول‌هایی که با سرعت زیاد در حرکت هستند، بر این دافعه غلبه می‌کنند؛ ضربه ناشی از برخورد بین آنها منجر به انجام واکنش می‌شود. برای یک برخورد مؤثر، مجموع انرژی مولکول‌های برخوردکننده، باید برابر یا، با بیشتر از یک مقدار کمینه باشد.

اثر دما بر سرعت واکنش این دیدگاه را تقویت می‌کند. تقریباً، سرعت تمام واکنش‌های شیمیایی در اثر افزایش دما زیاد می‌شود. این



لامپ فلاش، پیش و پس از روشن شدن. لامپ حاوی سیم منیزیم در جو اکسیژن خالص است. با عبور جریان الکتریکی ضعیفی از سیم منیزیم، سیم گرم می‌شود و به این ترتیب انرژی فعال‌سازی واکنش تأمین می‌گردد. با انجام یک واکنش سریع، منیزیم اکسید، گرما و نور تولید می‌شود.

این صورت واکنشی انجام نمی‌شود. اگر کمپلکس چنان گسسته شود که دو مولکول AB به وجود آید، انرژی نشان داده شده با نماد E_{arr} برای روی شکل ۱۴ - ۱۲، به صورت انرژی جنبشی به مولکول‌های AB می‌رسد. تفاوت بین انرژی جذب شده، E_{arr} ، و انرژی آزاد شده، E_{ar} را تغییر آنتالپی، ΔH ، واکنش نامند:



مختصات واکنش

شکل ۱۴ - ۱۲ نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش فرضی

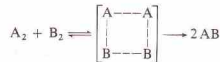


مولکولی در دمای بالاتر نسبت به دمای پایین‌تر دریاقت. دو منحنی توزیع انرژی مولکولی، یکی برای دمای T_1 و دیگری برای دمای بالاتر یعنی T_2 ، نشان داده شده است. کمترین مقدار انرژی لازم برای واکنش، در شکل ۱۴ - ۱۱ مشخص شده است. تعداد مولکول‌هایی که در T_1 دارای انرژی برابر یا بیشتر از این انرژی کمینه هستند، متناسب با مساحت، a ، زیر منحنی مربوط به T_1 است.

منحنی مربوط به دمای T_2 فقط اندکی در جهت انرژی بالاتر جا به جا شده است. ولی در T_2 ، تعداد مولکول‌هایی که دارای انرژی کافی برای واکنش موفقیت‌آمیز در اثر برخورد دارند، بیشتر است و متناسب با مساحت $a + b$ می‌باشد. به این ترتیب افزایش سرعت واکنش در اثر بالا بردن دما، در اصل به علت افزایش تعداد برخوردهای مؤثر است. افزایش تعداد کل برخوردها در واحد زمان فقط یک عامل جزئی است. تحلیل ریاضی اثر دما بر سرعت واکنش‌ها در بخش ۱۴ - ۷ آمده است.

نظریه حالت گذار

نظریه حالت گذار، انرژی لازم برای انجام یک برخورد موفق را به صورتی نسبتاً متفاوت بیان می‌کند. اجازه بدهید دوباره به سراغ واکنش بین A_2 و B_2 برویم. در یک برخورد آرام، مولکول‌های A_2 و B_2 بر اثر یار مربوط به ایز الکترونی‌شان از یکدیگر دور می‌شوند و هیچگاه چنان به هم نزدیک نمی‌شوند که پیوندها $A-B$ وجود آیند. ولی در یک برخورد موفقیت‌آمیز، مولکول‌های پرنرژی A_2 و B_2 کمپلکس فعال‌شده کوتاه عمری مانند A_2B_2 تشکیل می‌دهند. کمپلکس A_2B_2 ممکن است گسسته شود و مولکول‌های AB تولید کند یا دوباره به صورت مولکول‌های A_2 و B_2 برآید:

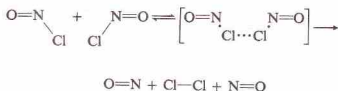


کمپلکس فعال‌شده را معمولاً در داخل گروه‌ها نشان می‌دهند، زیرا مولکولی نیست که بتوان آن را جدا ساخت یا شناسایی کرد. بلکه آرایشی ناپایدار از اتم‌هاست که فقط در یک لحظه وجود دارد. گاهی حالت گذار نیز نامیده می‌شود. در کمپلکس فعال‌شده، پیوندهای $A-A$ و $B-B$ ضعیف شده و تا حدودی گسسته‌اند، و پیوندهای $A-B$ نیز به میزان جزئی تشکیل شده‌اند. کمپکس فعال‌شده، حالتی با انرژی پتانسیل نسبتاً بالاست.

نمودار انرژی پتانسیل واکنش بین A_2 و B_2 در شکل ۱۴ - ۱۲ نمایش داده شده است. این شکل نمایشگر نقش انرژی پتانسیل مواد در تغییرات واکنش در طی واکنش است. فواصل مربوط به مختصات واکنش بسیارکو می‌زان پیشرفت در تولید فرآورده‌ها از مواد واکنش‌دهنده است.

تفاوت انرژی پتانسیل مواد واکنش‌دهنده، A_2 و B_2 ، و انرژی پتانسیل کمپلکس فعال‌شده، A_2B_2 ، را انرژی فعال‌سازی نامند و با نماد E_{arr} به صورت انرژی جنبشی به مولکول‌های A_2 و B_2 می‌رساند. در

N_2O کشیده و ضعیف شده و پیوند جدیدی بین اتم O و اتم N در مولکول NO وجود جزئی، به وجود آمده است. انرژی فعال‌سازی واکنش $2NO$ برابر با 9×10^4 kJ/mol و ΔH واکنش $138 - 1$ است. واکنش گرمایی که در شکل ۱۴-۱۳ نمایش داده شده به صورت زیر است:



پیوندهای N-Cl هر دو مولکول ONCl در کمپلکس فعال شده، در شرف گسستن‌اند و پیوند جدید Cl-Cl در شرف تشکیل است. انرژی فعال‌سازی برای این واکنش 98 kJ/mol و ΔH برابر با $76 \text{ kJ/mol} +$ است.

۱۴-۵ - معادلات سرعت برای واکنش‌های یک مرحله‌ای

مولکولاریته یک مرحله از یک واکنش به عدهٔ مولکول‌های شرکت‌کننده در آن مرحله اشاره دارد. به این ترتیب مرحله‌ای از یک مکانیسم را برحسب آنکه یک دو، یا سه مولکول در آن مرحله شرکت داشته باشند، می‌توان یک مولکولی، دو مولکولی، یا سه مولکولی نامید. اغلب واکنش‌ها در یک مرحله انجام نمی‌شوند، بلکه طی چند مرحله صورت می‌گیرند. هر مرحله را براساس مولکولاریته می‌توان توصیف کرد، ولی چنین توصیفی در مورد یک واکنش شامل بیش از یک مرحله صادق نیست.

مولکولاریته یک واکنش یک مرحله‌ای، تعیین‌کنندهٔ مرتبهٔ واکنش است. ضرایب معادلهٔ شیمیایی برای هر مرحله، به صورت‌نمایی در معادلهٔ سرعت ظاهر می‌شوند، مثلاً،



$$\Delta H = E_{a,f} - E_{a,r}$$

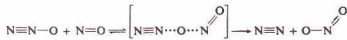
چون در این مثال، $E_{a,r}$ بزرگ‌تر از $E_{a,f}$ است، ΔH منفی و واکنش گرمازا است.

انرژی فعال‌سازی، یک سد انرژی پتانسیل بین واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌هاست. گرچه انرژی مولکول‌های واکنش‌دهنده بالاتر از انرژی مولکول‌های فرآورده است، سیستم باید بیش از آنکه بتواند به حالت کم انرژی‌تر برسد، از تپهٔ انرژی پتانسیل بالا رود. وقتی مولکول‌های A_p و B_p که انرژی جنبشی نسبتاً کمی دارند به یکدیگر نزدیک شوند، انرژی آنها برای تولید کمپلکس فعال شده کافی نخواهد بود. در این مورد انرژی پتانسیل مولکول‌ها فقط برای بالا رفتن از دامنهٔ تپه کافی است. سپس با دفع یکدیگر، به پایین آمده و بدون تغییر از هم جدا می‌شوند.

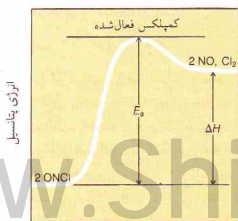
اگر واکنش نمایش داده شده، در شکل ۱۴-۱۲ برگشت‌پذیر می‌بود، واکنش معکوس را می‌توانستیم خواندن شکل از راست به چپ تفسیر کنیم. انرژی فعال‌سازی برای واکنش معکوس برابر با $E_{a,r}$ ، و انرژی آزاد شده در اثر تشکیل فرآورده‌ها (در این مورد A_p و B_p) از کمپلکس فعال شده برابر با $E_{a,r}$ خواهد بود. تغییر آنتالپی برای واکنش معکوس به قرار زیر است:

$$\Delta H = E_{a,r} - E_{a,f}$$

تغییر آنتالپی مثبت است، زیرا $E_{a,r}$ بزرگ‌تر از $E_{a,f}$ می‌باشد. در نتیجه واکنش معکوس گرمایی است. در شکل ۱۴-۱۳، دو نمودار انرژی پتانسیل نمایش داده شده است - یکی برای واکنش یک مرحله‌ای گرمازا و دیگری برای واکنش یک مرحله‌ای گرماگیر. واکنش گرمازا بین N_2O و NO را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:

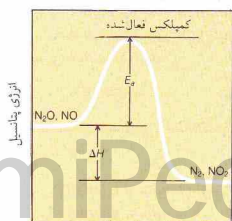


نمودار کمپلکس فعال شده نشان می‌دهد که پیوند O-N در مولکول



مختصات واکنش

(ب)



مختصات واکنش

(الف)

چون سرعت واکنش با تعداد کل برخوردها در ثانیه متناسب است،

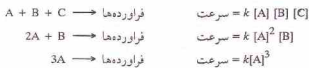
$$n^2 \propto \frac{1}{2} n^2 \text{ سرعت}$$

تعداد مولکول‌های موجود در ظرف واکنش، یعنی n ، تعیین‌کننده غلظت A است؛ بنابراین n^2 متناسب با $[A]^2$ است. ثابت $1/2$ را می‌توان در ثابت تناسب، یعنی k ، منظور کرد. در نتیجه،

$$k[A]^2 = \text{سرعت}$$

به این ترتیب نظریه برخورد را می‌توان برای توجیه این واقعیت تجربی که مولکولاریته یک مرحله تعیین‌کننده مرتبه واکنش است، به کار گرفت.

۳ - مراحل سه مولکولی. از لحاظ نظری سه نوع واکنش سه مولکولی وجود دارد:



مراحل سه مولکولی در مکانیسم واکنش‌ها مطرح می‌شوند. ولی چندان متداول نیستند، زیرا شامل برخورد همزمان بین سه جسم‌اند. چنین برخوردهایی که در آنها باید سه جسم به طور همزمان با یکدیگر برخورد کنند، نادر است.

مراحلی که در فهرست بالا آمده فقط بیانگر انواع احتمالات در مکانیسم واکنش‌هاست. مراحل مکانیسمی شامل مولکولاریته بالاتر از سه، هیچ‌گاه مطرح نشده است. شانس برخورد مؤثر و همزمان چهار جسم، چنان اندک است که هیچ‌گاه چنین برخوردی به عنوان بخشی از مکانیسم یک واکنش پیشنهاد نشده است.

۱۴-۶ مکانیسم واکنش‌ها

معادله سرعت یک واکنش باید به صورت تجربی تعیین شود. براساس این معادله سرعت و شواهد تجربی دیگر (مانند شناسایی یک حد واسط واکنش)، مکانیسمی برای آن واکنش پیشنهاد می‌شود. به این ترتیب، مکانیسم فقط یک فرضیه است.

معادله سرعت زیر برای تشکیل نیتروزیل فلئورید به صورت تجربی به دست آمده است:



مکانیسم‌های پیشنهادی و معادلات سرعت دو مولکولی مربوطه عبارتند از:



مجموع دو مرحله، واکنش کلی را به دست می‌دهد که در آن، اتم‌های F حد واسط واکنش‌اند. فرض می‌کنیم که مرحله اول بسیار آهسته‌تر از مرحله دوم باشد. مرحله ۱، به آهستگی اتم‌های F را تولید می‌کند. این

ضریب (۲) مربوط به A در معادله شیمیایی، نمای $[A]$ در معادله سرعت است؛ ضریب B نیز نمای $[B]$ می‌باشد. چون در این واکنش سه مولکول درگیرند، سه مولکولی است و معادله سرعت، به طور کلی، مرتبه سوم می‌باشد. این روش به دست آوردن معادلات سرعت را نمی‌توان در مورد تمام معادلات شیمیایی به کار برده فقط در صورتی به کار برده می‌شود که معادله شیمیایی به یک واکنش یک مرحله‌ای مربوط باشد. انواع مراحل زیر را در نظر می‌گیریم:

۱ - مراحل یک مولکولی. یک واکنش یک مرحله‌ای، مرتبه اول است:



چنین واکنشی، هنگامی رخ می‌دهد که یک مولکول پر انرژی A به مولکول‌های کوچکتری شکسته شود یا ساختار مولکولی جدیدی پیدا کند. سرعت واکنش، متناسب با غلظت مولکول‌های A است.

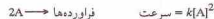
۲ - مراحل دو مولکولی. دو نوع مرحله دو مولکولی وجود دارد. نوع اول، چنین است:



این واکنش، در اثر برخورد بین مولکول‌های A و B رخ می‌دهد. سرعت واکنش متناسب با تعداد برخوردهای بین A و B در ثانیه است. اگر غلظت A را دو برابر کنیم، سرعت نیز دو برابر خواهد شد، زیرا تعداد مولکول‌های A در یک حجم معین، و تعداد برخوردهای بین A و B در یک ثانیه، به دو برابر خواهد رسید. اگر غلظت A را سه برابر کنیم، تعداد برخوردها در ثانیه سه برابر خواهد شد. هر تغییری در غلظت A ، در سرعت واکنش بازتاب پیدا می‌کند. در نتیجه سرعت واکنش با توان اول $[A]$ متناسب است.

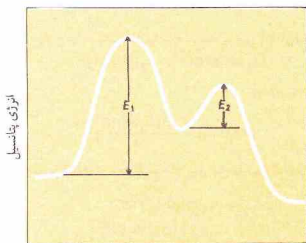
به همین ترتیب تغییر غلظت B تغییرات مشابهی در تعداد برخوردهای بین A و B در ثانیه به وجود می‌آورد. سرعت واکنش با توان اول $[B]$ نیز متناسب است. در نتیجه واکنش نسبت به A ، مرتبه اول و نسبت به B نیز مرتبه اول و به طور کلی همان‌طور که در معادله سرعت نشان داده شده مرتبه دوم است.

دومین نوع مرحله دو مولکولی به صورت زیر است:



این مرحله در اثر برخورد بین دو مولکول A انجام می‌شود. فرض کنید که عدد مولکول‌های A در ظرف واکنش n باشد. تعداد برخوردها برای یک مولکول A در ثانیه متناسب با تعداد بقیه مولکول‌های A ، یعنی $n - 1$ است. تعداد کل برخوردها n مولکول در ثانیه را می‌توان به غلط انتظار داشت که متناسب با n ضرب دو $(n - 1)$ باشد. ولی با $(n - 1) \times n / 2$ متناسب است. ضریب $1/2$ به این دلیل وارد شده است که یک برخورد دوبار به حساب نیاید - یکبار برای برخورد مولکول ۱ به مولکول ۲ و بار دیگر برای برخورد مولکول ۲ به مولکول ۱.

چون n عدد بسیار بزرگی است، $(n - 1)$ عملاً برابر با n می‌باشد. می‌توان گفت که تعداد کل برخوردها در ثانیه متناسب با $1/2 n^2$ است.



مختصات واکنش

شکل ۱۴-۱۴ نمودار انرژی پتانسیل برای یک مکانیسم دو مرحله‌ای که در آن مرحله اول، مرحله تعیین‌کننده سرعت است.

نمایندهای معادله سرعت تجربی با ضرایب معادله شیمیایی یکسان‌اند. یک مکانیسم سه مولکولی یک مرحله‌ای، با این معادله سرعت سازگار است. ولی واکنش طی چند مرحله که هیچ‌کدام از آنها شامل برخورد سه مولکولی نیست، انجام می‌شود. تصور می‌شود که مرحله سوم آهسته‌ترین مرحله باشد:

- $CH_3OH + H^+ \rightarrow CH_3OH_2^+$ ۱ سرعت = $k_1 [CH_3OH] [H^+]$
 - $CH_3OH_2^+ \rightarrow CH_3OH + H^+$ ۲ سرعت = $k_2 [CH_3OH_2^+]$
 - $Br^- + Cl_3OH_2^+ \rightarrow CH_3Br + H_2O$ ۳ سرعت = $k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$
- طی مرحله اول حد واسط واکنش، یعنی $CH_3OH_2^+$ تشکیل می‌شود. این حد واسط می‌تواند به CH_3OH و H^+ تجزیه شود (مرحله ۲) یا با Br^- واکنش دهد و فرآورده‌ها را به وجود آورد (مرحله ۳). چون مرحله سوم، تعیین‌کننده سرعت است، سرعت کلی به آن بستگی دارد:

$$[Br^-] [CH_3OH_2^+] = k_3 \text{ سرعت } ۳ = \text{سرعت}$$

آسا این معادله شامل عبارتی برای غلظت حد واسط واکنش $[CH_3OH_2^+]$ است. برای حذف این عبارت، فرض می‌کنیم که غلظت حد واسط واکنش $CH_3OH_2^+$ پس از گذشتن مدتی از شروع واکنش ثابت بماند. یعنی حد واسط واکنش، به محض تولید، بی‌درنگ به مصرف برسد. حد واسط در مرحله ۱ تولید می‌شود:

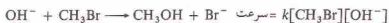
$$[CH_3OH_2^+] [H^+] = k_1 [CH_3OH] \text{ سرعت پیدایش}$$

در مراحل ۲ و ۳ مصرف می‌شود:

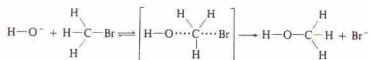
$$[Br^-] [CH_3OH_2^+] = k_2 [CH_3OH_2^+] + k_3 [CH_3OH_2^+] \text{ سرعت ناپدید شدن}$$

چون مرحله سوم بسیار آهسته‌تر از مرحله دوم است، $k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$ از $k_1 [CH_3OH] [H^+] [Br^-]$

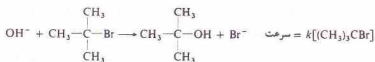
اتماها، به محض تولید، به سرعت در مرحله ۲ مصرف می‌شوند. به این ترتیب مرحله ۳، به مثابه «در تنگ بطری» برای واکنش است؛ واکنش کلی نمی‌تواند سریع‌تر از این مرحله باشد. چون مرحله ۱، سرعت کلی را کنترل می‌کند، مرحله تعیین‌کننده سرعت نام دارد. به همین دلیل معادله سرعت مرحله ۱، معادله سرعت برای تغییر کلی، با $k = k_1$ است. براساس معادله سرعت، نمی‌توان گفت که واکنش مورد نظر یک مرحله‌ای است یا چند مرحله‌ای. دو واکنش مشابه زیر را در نظر بگیرید. واکنش متیل برمید، CH_3Br ، و یون OH^- مرتبه دوم است:



مکانیسمی یک مرحله‌ای با این معادله سرعت سازگار است. واکنش از طریق حالت گذاری انجام می‌شود که در آن، یون OH^- ، از سمت مقابل اتم Br به اتم C نزدیک می‌شود:



واکنش بین تری‌سری - بوتیل برمید، $(CH_3)_3CBr$ ، و یون OH^- ، از لحاظ شیمیایی با واکنش بالا مشابه است، اما مرتبه اول می‌باشد:



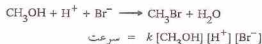
در این واکنش، راه نزدیک شدن OH^- به اتم C مرکزی به وسیله گروه‌های CH_3 بسته شده است و مکانیسم متفاوتی با مکانیسم CH_3Br و OH^- دارد. این واکنش طی دو مرحله انجام می‌شود:

- $(CH_3)_3CBr \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$ ۱ سرعت = $k_1 [(CH_3)_3CBr]$
- $(CH_3)_3C^+ + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH$ ۲ سرعت = $k_2 [(CH_3)_3C^+] [OH^-]$

مرحله اول، مرحله‌ای یک مولکولی شامل یونش مولکول $(CH_3)_3CBr$ ، مرحله تعیین‌کننده سرعت است. بنابراین معادله سرعت کلی، به معادله سرعت یک مولکولی مرحله ۱ مربوط می‌شود.

هر یک از مراحل یک مکانیسم چند مرحله‌ای دارای یک حالت گذار و یک انرژی فعال‌سازی است. نمودار یک مکانیسم دو مرحله‌ای که در آن، مرحله اول، تعیین‌کننده سرعت باشد، مانند واکنش اخیر یا واکنش NO و F_2 ، مانند شکل ۱۴-۱۴ است. انرژی فعال‌سازی مرحله اول، یعنی E_1 (نمودار را ببینید)، بالاتر از انرژی فعال‌سازی برای مرحله دوم، یعنی E_2 ، می‌باشد. بنابراین، سرعت کلی، به سرعت عبور مولکول‌های واکنش‌دهنده از اولین سد انرژی پتانسیل بستگی دارد.

راستی، در مورد مکانیسمی چند مرحله‌ای که در آن مرحله اول، تعیین‌کننده سرعت نباشد، چه باید کرد؟ واکنش زیر را در نظر بگیرید.



صرف نظر کرد، زیرا بسیار کوچک تر از عبارت $k_1[\text{CH}_3\text{OH}^+]$ است:

$$\text{سرعت ناپدید شدن } \text{CH}_3\text{OH}_2^+ = \text{سرعت پیدایش } \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \\ k_1 [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+] = k_2 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+]$$

بنابراین،

$$[\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+]}{k_2}$$

با قراردادن این مقدار در معادله سرعت برای مرحله سوم، داریم:

$$\text{سرعت} = k_3 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] [\text{Br}^-]$$

$$\text{سرعت} = k_3 \left(\frac{k_1 [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+]}{k_2} \right) [\text{Br}^-]$$

$$\text{سرعت} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+] [\text{Br}^-]$$

ثابت‌های معادله را می‌توان به صورت یک ثابت در آورد:

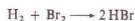
$$\text{سرعت} = k [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+] [\text{Br}^-]$$

که همان معادله سرعت تعیین شده با روش‌های تجربی است. توجه کنید که

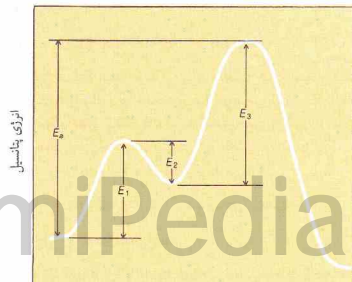
$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

نمودار واکنش برای یک مکانیسم سه مرحله‌ای مانند مکانیسم پیش را می‌توان به صورت شکل ۱۴ - ۱۵ نمایش داد. انرژی فعال‌سازی مراحل (E_1, E_2, E_3) ، بر روی نمودار مشخص شده است. توجه کنید که مرحله ۲ عکس مرحله ۱ است.

واکنش بین گاز H_2 و بخار Br_2 در دمای حدود 200°C ، نمونه‌ای از نوع مهمی از مکانیسم واکنش‌ها به نام مکانیسم زنجیری است:



مکانیسم این واکنش را در چهار بخش می‌توان توصیف کرد:



مختصات واکنش

شکل ۱۴ - ۱۵ نمودار انرژی پتانسیل برای یک مکانیسم سه مرحله‌ای که در آن، مرحله سوم، تعیین‌کننده سرعت است.

۱ - مرحله آغاز زنجیر. برخی از مولکول‌های Br_2 به اتم‌های برم تفکیک می‌شوند:



۲ - مرحله انتشار زنجیر. اتم‌های Br ، حدواسط‌های واکنش‌پذیری به نام حاملان زنجیر هستند. یک اتم Br با یک مولکول H_2 واکنش می‌دهد:



این واکنش، یک مولکول محصول، یعنی HBr ، یک حامل زنجیر، و یک اتم H تولید می‌کند. اتم H با مولکول Br_2 واکنش می‌دهد:

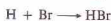


به این ترتیب یک مولکول دیگر HBr و حامل زنجیر اولیه، یعنی یک اتم Br ، تولید می‌شود. اتم Br با مولکول دیگری از H_2 واکنش می‌دهد و چرخه واکنش از نو شروع می‌شود. این دو مرحله همواره تکرار می‌شود. ۳ - بازسازی زنجیر. اگر یک اتم H با یک مولکول HBr برخورد کند واکنش انجام شده مانع ادامه واکنش کلی می‌شود:



چون یک مولکول از فرآورده (HBr) به مصرف می‌رسد و یک مولکول از ماده واکنش‌دهنده (H_2) تولید می‌شود، این مرحله باعث آهسته شدن واکنش کلی می‌گردد. ولی منجر به شکستن زنجیر یا متوقف کردن واکنش نمی‌شود، زیرا یک حامل زنجیر (HBr) نیز به وجود می‌آید.

۴ - مرحله پایانی واکنش زنجیری. با پیوستن دو حامل زنجیر به هم، در زنجیر از میان می‌روند:



واکنش H_2 و Cl_2 (g) مکانیسم مشابهی دارد. مخلوطی از این دو گاز در دمای متعارفی را می‌توان برای مدتی طولانی در تاریکی نگهداری کرد. اگر این مخلوط در معرض نور قرار گیرد، یک واکنش بسیار شدید انجام خواهد شد. نوره، با تفکیک برخی از مولکول‌های Cl_2 و تولید اتم‌های کلر، واکنش زنجیر را آغاز می‌کند. واکنش H_2 و Br_2 نیز به نور حساس است، اما سرعت واکنش در دمای متعارفی کمتر است.

بسیاری از واکنش‌ها با مکانیسم زنجیری انجام می‌شوند. واکنش‌های زنجیری معمولاً بسیار سریع هستند؛ برخی از آنها انفجاری می‌باشند.

۱۴ - ۷ - معادلات سرعت و دما

تغییر ثابت سرعت، یعنی k ، با دما، به وسیله معادله زیر بیان می‌شود:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (14-23)$$

که در آن، A ثابت ویژه واکنش مورد مطالعه، E_a پایه لگاریتم طبیعی

که قابل تبدیل به معادله زیر است

$$2.303 \log k = 2.303 \log A - \frac{E_a}{RT} \quad (۱۴ - ۲۵)$$

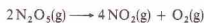
یا

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (۱۴ - ۲۶)$$

برای یک واکنش معین، دو متغیر k و T در این معادله وجود دارد. اگر معادله را به صورت زیر در آوریم:

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T} \right) + \log A \quad (۱۴ - ۲۷)$$

می‌توانیم ببینیم که معادله به صورت معادله یک خط راست ($y=mx+b$) است. نمودار $\log k$ بر حسب $(1/T)$ ، خطی راست با شیب $-E_a/2.303R$ و برخوردگاه $\log A$ برابر با $\log A$ است (شکل ۱۴ - ۱۶). اگر مقادیر k در چند دما به دست آید و داده‌ها به همین شیوه ترسیم شود، مقدار E_a برای واکنش را از شیب منحنی می‌توان محاسبه کرد. همچنین A را با گرفتن آنتی‌لگاریتم از برخوردگاه $\log A$ می‌توان به دست آورد. منحنی شکل ۱۴ - ۱۶ مربوط به یک واکنش مرتبه اول است:

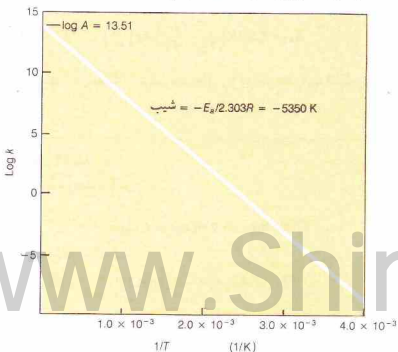


شیب منحنی برابر با $K = 5350$ است که از آن می‌توان مقدار E_a را به دست آورد:

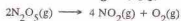
$$-\frac{E_a}{2.303R} = -5350 K$$

$$E_a = (5350 K)(2.303)[8.31 J/(K \cdot mol)] \\ = 102,000 J/mol = 102 kJ/mol$$

برخوردگاه $\log A$ برابر ۱۳.۵۱ است، در نتیجه،



شکل ۱۴ - ۱۶ نمودار $\log k$ بر حسب $1/T$ برای واکنش



$(\infty, 2.718...)$ ، E_a انرژی فعال‌سازی واکنش (بر حسب J/mol)، R ثابت مولی گاز $[8.314 J/(K \cdot mol)]$ ، و T دمای مطلق است. این معادله نخستین بار توسط سوخته آرتیوس در ۱۸۸۹ پیشنهاد شد و به معادله آرتیوس مشهور است.

برای یک واکنش یک مرحله‌ای، ضریب $e^{-E_a/RT}$ بیانگر کسری از مولکول‌هاست که دارای انرژی فعال‌سازی لازم برای یک واکنش موفقیت‌آمیزند (شکل ۱۴ - ۱۱ در بخش ۱۴ - ۴ را ببینید). ثابت A ، که به ضریب فرکانس مشهور است، در برگزیده سایر عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، مانند فرکانس برخوردهای مولکولی و شرایط هندسی لازم برای جهت‌گیری مولکول‌های برخوردکننده می‌باشد. معادله آرتیوس فقط یک معادله تقریبی است، ولی در اغلب موارد تقریب بسیار خوبی است.

معادله آرتیوس همچنین برای واکنش‌های چند مولکولی نیز معتبر است. برای واکنشی که از مکانیسمی مانند مکانیسم شکل ۱۴ - ۱۴ پیروی می‌کند، پارامترهای آرتیوس، مانند A و E_a همان پارامترهای مرحله اول (A_1 و E_1) هستند، زیرا مرحله اول، مرحله تعیین‌کننده سرعت است. ولی، در اغلب واکنش‌های چند مرحله‌ای، A و E_a ترکیبی از مقادیر مراحل جداگانه‌اند.

در واکنش سه مرحله‌ای بخش پیش که در آن مرحله سوم، مرحله تعیین‌کننده سرعت بود (شکل ۱۴ - ۱۵ را ببینید)،

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

ثابت سرعت هر مرحله را می‌توان براساس معادله آرتیوس بیان کرد (معادله ۱۴ - ۲۳ را ببینید). بنابراین،

$$k = \frac{A_1 e^{-E_1/RT} A_2 e^{-E_2/RT} A_3 e^{-E_3/RT}}{A_2 e^{-E_2/RT}}$$

یا

$$k = \frac{A_1 A_3}{A_2} e^{-(E_1 + E_3 - E_2)/RT}$$

در نتیجه پارامترهای آرتیوس برای ثابت سرعت کلی عبارتند از:

$$A = \frac{A_1 A_3}{A_2}$$

و

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

با بررسی این عبارت‌های انرژی در شکل ۱۴ - ۱۵ (E_1 ، E_2 ، E_3 به اضافه E_a)، می‌توان دید که انرژی فعال‌سازی کل در این مورد (در شکل با E_a نشان داده شده است) برابر با پهنای سد انرژی پتانسیل مرحله سوم از انرژی پتانسیل واکنش دهنده‌های آغازین است.

اگر از معادله آرتیوس لگاریتم طبیعی بگیریم، داریم،

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (۱۴ - ۲۴)$$

حل

اجازه بدهید،

$$T_1 = 300. \text{ K}$$

$$T_2 = 400. \text{ K}$$

$$k_1 = 2.6 \times 10^{-8} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$k_2 = 4.9 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

مقدار R برابر با $8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ، و با قراردادن داده‌ها در معادله ۱۴ - ۳۳، داریم،

$$(33 - 12)$$

$$\begin{aligned} E_a &= 2.30R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \\ &= 2.30 [8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})] \left(\frac{300. \text{ K}(400. \text{ K})}{400. \text{ K} - 300. \text{ K}} \right) \log \left(\frac{4.9 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})}{2.6 \times 10^{-8} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})} \right) \\ &= [19.1 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})] (1200 \text{ K}) \log (1.88 \times 10^4) \\ &= (22.900 \text{ J}/\text{mol})(4.28) \\ &= 98.000 \text{ J}/\text{mol} = 98.0 \text{ kJ}/\text{mol} \end{aligned}$$

مثال ۱۴ - ۹

با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴ - ۸، مقدار k را در 500 K محاسبه کنید.

حل

اجازه بدهید،

$$T_1 = 400. \text{ K}$$

$$T_2 = 500. \text{ K}$$

$$k_1 = 4.9 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$k_2 = \text{مجهول}$$

$$E_a = 9.8 \times 10^4 \text{ J}/\text{mol}$$

با استفاده از معادله ۱۴ - ۳۳:

$$\begin{aligned} \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) &= \frac{E_a}{2.30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ &= \frac{9.8 \times 10^4 \text{ J}/\text{mol}}{2.30 [8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]} \left(\frac{500. \text{ K} - 400. \text{ K}}{(400. \text{ K})(500. \text{ K})} \right) \\ &= (5.13 \times 10^3 \text{ K})(5.00 \times 10^{-4} \text{ K}) \\ &= 2.57 \end{aligned}$$

بنابراین،

$$\frac{k_2}{k_1} = \text{antilog } 2.57 = 3.7 \times 10^2$$

یا

$$\begin{aligned} k_2 &= (3.7 \times 10^2) k_1 \\ &= (3.7 \times 10^2) [4.9 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})] \\ &= 0.18 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

$$\log A = 13.51$$

$$A = 3.2 \times 10^{13} / \text{s}$$

مقادیر E_a و A برای یک واکنش را می‌توان از ثابت‌های سرعت در دو دمای متفاوت نیز به دست آورد. اگر ثابت سرعت در T_1 برابر با k_1 و در T_2 برابر با k_2 باشد، در آن صورت،

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \quad (28 - 14)$$

و

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad (29 - 14)$$

با کم کردن معادله ۱۴ - ۲۹ از معادله ۱۴ - ۲۸، داریم:

$$\log k_2 - \log k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad (30 - 14)$$

چون $\log x - \log y = \log(x/y)$ است،

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (31 - 14)$$

یا

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (32 - 14)$$

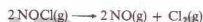
با حل این معادله برای به دست آوردن انرژی فعال‌سازی، E_a ، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_a = 2.303R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \quad (33 - 14)$$

استفاده از دو معادله اخیر، در مثال‌های زیر نمایش داده شده است.

مثال ۱۴ - ۸

معادله سرعت واکنش



به صورت زیر است:

$$\text{Cl}_2 = k[\text{NOCl}]^2$$

ثابت سرعت، k ، برابر با $1.0^{-8} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ در 270 K و $1.0^{-7} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ در 300 K است. انرژی فعال‌سازی، E_a ، را برای این واکنش به دست آورید.

می‌توان MnO_2 را بدون تغییر بازیابی کرد.

حضور یک کاتالیزور، اثر حتمی بر سرعت واکنش ندارد. یک واکنش کاتالیز شده دارای مسیر یا مکانیسم ویژه‌ای است که با واکنش کاتالیز نشده تفاوت دارد. مثلاً فرض کنید که واکنش کاتالیز نشده، با برخورد بین مولکول‌های X و Y صورت گیرد.



واکنش کاتالیز شده ممکن است مکانیسمی دو مرحله‌ای داشته باشد،

1. $X + C \longrightarrow XC$
2. $XC + Y \longrightarrow XY + C$

که در آن C کاتالیزور است. توجه کنید که کاتالیزور در مرحله اول به مصرف می‌رسد و در مرحله دوم دوباره تولید می‌شود. در نتیجه به طور مکرر به کار گرفته می‌شود. به این ترتیب فقط مقدار اندکی از کاتالیزور لازم است تا کار را انجام دهد. بنابراین کاتالیزور با گشودن مسیر جدیدی برای انجام واکنش، کار خود را انجام می‌دهد. مسیر کاتالیز شده دارای انرژی فعال‌سازی کلی کمتری نسبت به مسیر کاتالیز نشده است (شکل ۱۴ - ۱۷ را ببینید)؛ این امر سریع‌تر بودن واکنش کاتالیز شده را تبیین می‌کند. شکل ۱۴ - ۱۷، دو نکته دیگر را نیز بیان می‌کند:

۱ - تغییر ΔH ، برای واکنش کاتالیز شده برابر با ΔH برای واکنش کاتالیز نشده است.

۲ - برای واکنش‌های برگشت پذیر، اثر کاتالیزور بر مسیر رفت واکنش با اثر آن بر مسیر برگشت یکسان است. انرژی فعال‌سازی واکنش برگشت، $E_{a,r}$ به همان میزان به وسیله کاتالیزور کاهش می‌یابد که انرژی فعال‌سازی مرحله رفت، $E_{a,f}$.

یک کاتالیزور همگن، با مواد واکنش دهنده در یک فاز قرار دارد. اگر گاز کلر بر تجزیه گاز دی‌نیتروژن اکسید، نمونه‌ای از کاتالیز همگن در فاز گازی است. دی‌نیتروژن اکسید، N_2O_4 ، در دمای متعارفی، نسبتاً واکنش ناپذیر است، اما در دمای نزدیک به $60^\circ C$ بر اساس معادله زیر تجزیه می‌شود:

چون رابطه بین T و k ، نمایی است، هر تغییر کوچکی در T ، سبب تغییر نسبتاً بزرگی در k می‌شود. البته هر تغییری در ثابت سرعت، در سرعت واکنش بازنات پدما می‌کند. برای واکنش مربوط به مثال‌های ۱۴ - ۸ و ۱۴ - ۹، افزایش دما به میزان 100° ، اثرهای زیر را خواهد داشت:

$300^\circ K$ به $400^\circ K$ سرعت را 18800 برابر می‌کند
 $500^\circ K$ به $400^\circ K$ سرعت را 367 برابر می‌کند

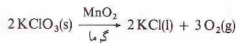
اثر شدید افزایش دما، آشکار است. ولی توجه کنید که سرعت واکنش در دمای پایین بیشتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد تا در دمای بالا.

انرژی فعال‌سازی بسیاری از واکنش‌ها، بین 60 kJ/mol تا 250 kJ/mol است که این مقادیر در حدود انرژی پیوندهای شیمیایی قرار دارند. با افزایش دما به میزان 10° از $300^\circ K$ به $310^\circ K$ ، تغییر سرعت واکنش با انرژی فعال‌سازی به صورت زیر است:

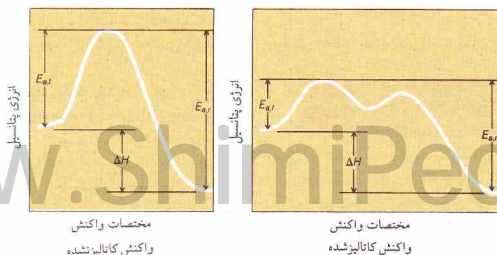
سرعت تقریباً دو برابر می‌شود $E_a = 60 \text{ kJ/mol}$
 سرعت تقریباً ۲۵ برابر می‌شود $E_a = 250 \text{ kJ/mol}$

۱۲ - ۸ کاتالیزورها

کاتالیزور جسمی است که سرعت یک واکنش شیمیایی را بدون آنکه در واکنش مصرف شود، زیاد می‌کند. کاتالیزور را می‌توان بدون تغییر، در پایان واکنش بازیابی کرد. با گرم کردن پتاسیم کلرات ($KClO_3$)، می‌توان اکسیژن به دست آورد. با استفاده از مقدار کمی منگنز دی‌اکسید (MnO_2) به عنوان کاتالیزور نیز می‌توان این واکنش را انجام داد. واکنش، در مجاورت MnO_2 بسیار سریع است و تجزیه $KClO_3$ با سرعت خوبی در دمای پایین انجام می‌شود:



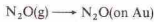
در واکنش‌های شیمیایی، کاتالیزور را بر روی پیکان می‌نویسند، زیرا کاتالیزور بر استوکیومتری کلی واکنش اثری ندارد. در پایان واکنش،



شکل ۱۴ - ۱۷ نمودار انرژی پتانسیل برای یک واکنش، در مجاورت یک کاتالیزور و در غیاب آن

وسیله پیوندهایی که از لحاظ قدرت با پیوندهای موجود در ترکیبات شیمیایی مشابه‌اند، به سطح پیوسته‌اند. پس از تشکیل این پیوندها، مولکول‌های جذب‌شده به طریق شیمیایی، دستخوش تغییراتی از لحاظ آرایش الکترونی می‌شوند. برخی از پیوندهای این مولکول‌ها ممکن است کشیده و ضعیف شوند و در مواردی هم بشکنند. مثلاً مولکول‌های هیدروژن، به صورت اتم هیدروژن بر سطح پلاتین، پالادیم، نیکل، و سایر فلزات جذب می‌شوند. بنابراین، لایه‌ای از مولکول‌ها یا اتم‌ها که به طریق شیمیایی جذب شده باشند، نقش حد واسط و واکنش در یک واکنش کاتالیز شده بر روی سطح را بازی می‌کنند. تجزیه N_2O ، به وسیله طلا کاتالیز می‌شود. مکانیسم پیشنهاد شده برای این تجزیه کاتالیز شده به وسیله طلا در شکل ۱۴ - ۱۸ نمایش داده شده است. مراحل مکانیسم به قرار زیر است:

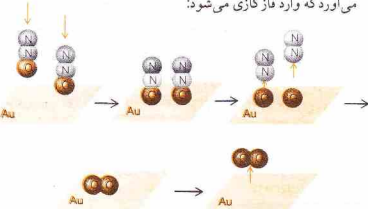
۱ - مولکول‌های $N_2O(g)$ به طریق شیمیایی بر سطح طلا جذب می‌شوند:



۲ - پیوند بین اتم O و اتم N مجاور در مولکول N_2O با پیوستن اتم O به طلا، ضعیف می‌شود. با شکستن این پیوند $N-O$ ، یک مولکول N_2 خارج می‌شود:



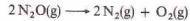
۳ - دو اتم O بر سطح طلا به هم پیوسته و یک مولکول O_2 به وجود می‌آورد که وارد فاز گازی می‌شود:



شکل ۱۴ - ۱۸ شیوه پیشنهادی برای تجزیه N_2O بر روی Au

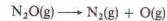


منظوره سطح مقطع یک مدبل کاتالیزوری که در اتومبیل‌ها به کار می‌رود، دور موتور که از سمت راست وارد می‌شود، به قسمت فوقانی مدبل هدایت می‌شود و پیش از خارج شدن از قسمت پایین و به سمت چپ، با فشار از روی بستر دوتایی دانه‌های کاتالیزوری عبور داده می‌شود. این دانه‌ها شامل Rh و Pt و Pd هستند و چندان طراحی شده‌اند که اکسایش CO و هیدروکربن‌ها به CO_2 و همچنین، تبدیل اکسیدهای نیتروژن را به N_2 و O_2 کاتالیز کنند.



واکنش کاتالیز شده، با مکانیسم پیچیده‌ای که شامل مراحل زیر است، تجزیه می‌شود:

۱ - برخی از مولکول‌های N_2O ، در اثر برخورد بین مولکول‌های N_2O ، انرژی کافی برای گسسته شدن پیدا می‌کنند:



۲ - اتم‌های اکسیژن، بسیار واکنش‌پذیرند و به آسانی با مولکول‌های N_2O واکنش می‌دهند:



فراورده‌های پایانی واکنش، N_2 و O_2 هستند. اتم O یک حد واسط و واکنش است نه یک فراورده نهایی. انرژی فعال‌سازی واکنش کاتالیز شده، حدود 240 kJ/mol است.

مقدار بسیار کمی گاز کلر، این واکنش را کاتالیز می‌کند. مسیر پیشنهاد شده برای واکنش کاتالیز شده، شامل مراحل زیر است:

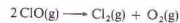
۱ - در دمای تجزیه، به ویژه در مجاورت نور، برخی از مولکول‌های کلر به اتم‌های کلر تجزیه می‌شوند:



۲ - اتم‌های کلر به آسانی با مولکول‌های N_2O واکنش می‌دهند:



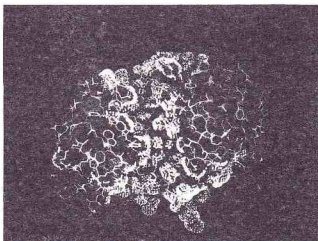
۳ - مولکول‌های ناپایدار ClO به صورت زیر تجزیه می‌شوند:



توجه کنید که در مرحله آخر، کاتالیزور به حالت اولیه‌اش در می‌آید. فراورده‌های پایانی واکنش کاتالیز شده (O_2 و N_2) با فراورده‌های واکنش کاتالیز شده یکسانند. Cl و ClO، فراورده واکنش نیستند، زیرا پس از تولید شدن، طی مراحل بعدی، به مصرف می‌رسند. انرژی فعال‌سازی واکنش کاتالیز شده به وسیله کلر، حدود 140 kJ/mol است که به میزان قابل ملاحظه‌ای پایین‌تر از E_a برای واکنش کاتالیز شده (240 kJ/mol) می‌باشد.

در کاتالیز ناهمگن، مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزور در فازهای مختلف قرار دارند. در این فرایندها، مولکول‌های واکنش‌دهنده بر سطح کاتالیزور جذب می‌شوند و واکنش در همان سطح انجام می‌شود. جذب سطحی، فرایندی است که در آن مولکول‌ها بر سطح جامد می‌چسبند. مثلاً ذغال موجود در ماسک‌ها، گازهای خطرناک را به طور سطحی جذب می‌کند. در جذب فیزیکی معمولی، مولکول‌ها به وسیله نیروهای لندن بر روی سطح نگاهداشته می‌شوند.

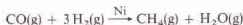
اما، کاتالیز ناهمگن، معمولاً از طریق جذب سطحی شیمیایی (یا جذب شیمیایی) صورت می‌گیرد که در آن، مولکول‌های جذب شده به



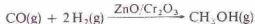
الگوی یک آنزیم

می‌کند. در این موارد، هر دو واکنش امکان‌پذیرند و فرآورده‌های به‌دست آمده به واکنش سریع تر تعلق دارند. بر حسب نوع کاتالیزور و شرایط واکنش، کربن مونوکسید و هیدروژن می‌توانند با هم ترکیب شده و فرآورده‌های گوناگونی تولید کنند.

در صورت استفاده از یک کاتالیزور کبالت یا نیکل، از H_2 و CO مخلوطی از هیدروکربن‌ها به دست می‌آید. مثلاً، یکی از هیدروکربن‌های تولید شده، متان (CH_4)، است:

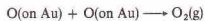


از سوی دیگر در مجاورت مخلوطی از اکسیدهای روی و کرومیک به عنوان کاتالیزور، متانول فرآورده عمدهٔ واکنش CO و H_2 است:



مبدل کاتالیزوری مورد استفاده در اگزوز اتومبیل‌ها، کاربرد جدیدی از کاتالیز سطحی است. کربن مونوکسید و هیدروکربن‌های حاصل از سوخت‌های نوساخته موجود در دود موتور اتومبیل، از آلاینده‌های خطرناک هوا هستند. گازهای خارج شده از اگزوز اتومبیل همراه با مقداری هوا از روی کاتالیزوری که شامل فلز اکسیدهاست عبور داده می‌شود. گاز CO و هیدروکربن‌ها به CO_2 و H_2O تبدیل می‌شوند که نسبتاً بی‌خطرند و در هوا رها می‌شوند. چون این کاتالیزور به وسیله سرب مسموم می‌شود، در اتومبیل‌های مجهز به این مبدل‌های کاتالیزوری باید بترین بدون سرب مصرف شود.

بسیاری از فرایندهای شیمیایی با روش‌های کاتالیزوری انجام می‌شوند، اما کاتالیزورهای طبیعی، موسوم به آنزیم‌ها اهمیت بیشتری برای بشر دارند. این مواد بسیار پیچیده، فرایندهای حیاتی مانند هضم، تنفس و سنتز سلولولی را کاتالیز می‌کنند. انبوه واکنش‌های شیمیایی پیچیده‌ای که در بدن انجام می‌شوند، برای ادامه حیات ضروری‌اند، در دمای نسبتاً پایین بدن، در اثر آنزیم‌ها امکان‌پذیر می‌شوند. هزاران آنزیم شناخته شده است، و هر یک از آنها نقش ویژه‌ای دارد. تحقیق دربارهٔ ساختار و کارکرد آنزیم‌ها می‌تواند به درک ژرف‌تری از علت بیماری‌ها و مکانیسم رشد منجر شود.



انرژی فعال‌سازی برای تجزیهٔ کاتالیز شده بر سطح طلا، حدود 120 kJ/mol است که پایین‌تر از E_a برای تجزیهٔ کاتالیز نشده (240 kJ/mol) یا تجزیهٔ کاتالیز شده به وسیلهٔ کالر (140 kJ/mol) است. دومین مرحله از مکانیسم تجزیه کاتالیز شده با طلا، مرحله تعیین‌کنندهٔ سرعت است. سرعت این مرحله با کسری از سطح طلا که مولکول‌های N_2O را به طریق شیمیایی جذب می‌کند، متناسب است. اگر نصف سطح پوشیده شود، مرحله ۲ سریع‌تر از زمانی است که فقط یک ربع سطح اشغال شده باشد. این کسر یا فشار $N_2O(g)$ نسبت مستقیم دارد. اگر فشار کم باشد، سطح پوشیده شده کوچک خواهد بود. در نتیجه سرعت واکنش متناسب با غلظت $N_2O(g)$ است و تجزیه، مرتبه اول می‌باشد:

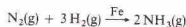
$$r = k[N_2O]$$

اگر فشار N_2O زیاد باشد، سطح طلا کاملاً پوشیده می‌شود؛ و کسر برابر ۱ می‌شود. در این شرایط مرتبهٔ واکنش صفر می‌شود؛ یعنی تغییر غلظت $N_2O(g)$ بر سرعت واکنش اثر ندارد:

$$r = k$$

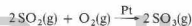
سطح طلا با بیشترین تعداد ممکن از مولکول‌های N_2O پیوند ایجاد می‌کند و فشار $N_2O(g)$ برای اشباع کردن سطح کافی است. تغییرات کوچک در فشار $N_2O(g)$ ، اثری بر سرعت تجزیهٔ مولکول‌های N_2O جذب شده بر سطح طلا ندارد.

ساختار الکترونی و آرایش اتم‌ها بر سطح یک کاتالیزور، تعیین‌کنندهٔ فعالیت آن است. نقص شبکهٔ بلوری و بی‌نظمی‌های آن، احتمالاً، مواضع فعال برای کاتالیز هستند. سطح برخی از کاتالیزورها را با افزودن موادی به نام پانی که فعالیت کاتالیزوری را افزایش می‌دهند، می‌توان تغییر داد. در سنتز آمونیاک،



با افزودن مقادیر بسیار اندک پتاسیم یا وانادیم به کاتالیزور آهن اثر آن را افزایش می‌دهند.

مسموم کاتالیزوری موادی هستند که مانع از فعالیت کاتالیزورها می‌شوند. مثلاً مقادیر کمی از آرسنیک، قدرت کاتالیزوری پلاتین برای کاتالیز کردن تولید گوگرد تیروکسید از گوگرد دی‌اکسید را از بین می‌برد:



احتمالاً، با تشکیل پلاتین آرسنید بر سطح پلاتین، فعالیت کاتالیزوری آن از بین می‌رود.

کاتالیزورها اغلب از نظر نوع فعالیت، به طور بسیار ویژه‌ای عمل می‌کنند. در برخی از موارد، یک جسم معین سنتز دسته‌ای از فرآورده‌ها را از واکنش‌های معینی کاتالیز می‌کند، در حالی که جسم دیگر به عنوان کاتالیزور سنتز مواد متفاوتی از همان واکنش‌دهنده‌ها عمل

چکیده مطالب

سرعت یک واکنش را می‌توان بر اساس کاهش غلظت یک ماده واکنش‌دهنده در واحد زمان یا افزایش غلظت یک فرآورده در واحد زمان بیان کرد. سرعت واکنش معمولاً با غلظت مواد واکنش‌دهنده که به توان‌های گوناگونی (از جمله صفر) رسیده باشند، تناسب مستقیم دارد. رابطه ریاضی بین سرعت واکنش و غلظت مواد واکنش‌دهنده را معادله سرعت با قانون سرعت نامند. ثابت تناسب در معادله سرعت، یعنی k ، را ثابت سرعت گویند. مرتبه یک واکنش برابر با مجموع نمایان (توان‌های) عبارات‌های غلظت در معادله سرعت است. فرم معادله سرعت را با اندازه‌گیری سرعت‌های اولیه دسته‌ای از واکنش‌ها که در آنها غلظت‌های اولیه مواد واکنش‌دهنده تغییر داده می‌شود، تعیین می‌کنند.

معادلات سرعت (که سرعت و غلظت را به هم ربط می‌دهند) را می‌توان به صورت عبارات‌های ریاضی که غلظت را به زمان ربط می‌دهند، در آورد. این عبارات‌ها را می‌توان برای پیدا کردن غلظت در هر زمان یا برای شناسایی مرتبه واکنش به کار برد (جدول ۱۴-۱ و ۱۴-۲).

نیمه عمر یک واکنش، زمان لازم برای تبدیل نصف ماده واکنش‌دهنده به فرآورده‌هاست. برای واکنش‌های مرتبه اول، نیمه عمر مستقل از غلظت‌های اولیه واکنش‌دهنده‌هاست. برای سایر مرتبه‌های واکنش، نیمه عمر با غلظت اولیه تغییر می‌کند.

نظریه برخورد، بیانگر سرعت یک واکنش شیمیایی براساس برخوردهای بین مولکول‌های واکنش‌پذیر است. یک برخورد مؤثر (برخوردی که منجر به واکنش شود)، باید انرژی کافی داشته باشد و مولکول‌های برخوردکننده به

مفاهیم کلیدی

Activated complex کمپلکس فعال‌شده (بخش ۱۴-۴). آرایه ناپایدار از اتم‌ها که فقط برای لحظه‌ای، طی یک واکنش شیمیایی وجود دارد. حالت گذار نیز نامیده می‌شود.

Arrhenius equation معادله آرنیوس (بخش ۱۴-۷). معادله‌ای که بیانگر چگونگی تغییر ثابت سرعت یک واکنش شیمیایی با دما و با انرژی فعال‌سازی است.

Catalyst کاتالیزور (بخش ۱۴-۱۳). ماده‌ای که بدون مصرف شدن در واکنش شیمیایی، سرعت آنرا افزایش می‌دهد.

Chain mechanism مکانیسم زنجیری (بخش ۱۴-۶). مکانیسمی چندمرحله‌ای برای یک واکنش که در آن، پس از یک مرحله اولیه، دو مرحله همواره تکرار می‌شوند. فرآورده اولین مرحله از این دو مرحله، ماده واکنش‌دهنده در مرحله دوم است، و فرآورده مرحله دوم نیز نقش ماده واکنش‌دهنده برای مرحله اول را دارد.

Chemical adsorption جذب سطحی شیمیایی (بخش ۱۴-۸). فرایندی که آنرا کاتالیزورهای جامد و نامحکم عمل می‌کنند. مولکول‌های واکنش‌دهنده‌ای که به صورت سطح جذب شده باشند، به وسیله پیوندهایی که از نظر قدرت به پیوندهای شیمیایی شباهت دارند، به سطح کاتالیزور متصل می‌شوند و طی فرایندی، این مولکول‌های جذب شده سطحی فعال می‌گردند.

Chemical kinetics سینتیک شیمیایی (مقدمه). مطالعه سرعت و مکانیسم واکنش‌های شیمیایی.

Collision theory نظریه برخورد (بخش ۱۴-۴). نظریه‌ای که واکنش‌ها را براساس برخوردهای بین ذرات واکنش‌دهنده (اتم‌ها، مولکول‌ها یا یون‌ها) توضیح می‌دهد.

Effective collision برخورد مؤثر (بخش ۱۴-۴). برخوردی بین دو ذره (اتم‌ها، مولکول‌ها یا یون‌ها) که منجر به انجام یک واکنش شود.

Energy of activation انرژی فعال‌سازی (بخش ۱۴-۴). تفاوت انرژی

صورت مناسبی جهت‌گیری کرده باشند.

نظریه حالت‌گذار، یک مرحله از واکنش شیمیایی را براساس دارا شدن یک حالت گذار (یا یک کمپلکس فعال‌شده) بیان می‌کند. با استفاده از یک نمودار انرژی پتانسیل می‌توان انرژی پتانسیل مواد واکنش‌دهنده، کمپلکس فعال‌شده، و فرآورده‌ها را نشان داد. انرژی فعال‌سازی، تفاوت بین انرژی پتانسیل واکنش‌دهنده و انرژی پتانسیل کمپلکس فعال‌شده، سد انرژی پتانسیل بین واکنش‌دهنده و فرآورده‌هاست. هر چه انرژی فعال‌سازی پایین‌تر باشد، واکنش سریع‌تر خواهد بود.

مکانیسم واکنش‌ها که ممکن است شامل یک یا چند مرحله باشد، بیانگر چگونگی انجام واکنش در سطح اتمی، مولکولی، یا یونی است. مولکولاریته یک مرحله از مکانیسم واکنش، تعیین‌کننده مرتبه آن واکنش است. معادلات سرعت مربوط به مراحل یک مکانیسم پیشنهادی باید چنان با هم سازگار باشند که معادله سرعت تعیین شده تجربی را برای واکنش به دست دهند.

انرژی دما سبب افزایش کسری از مولکول‌های دارای انرژی بالاتر از انرژی فعال‌سازی می‌شود. به این ترتیب سرعت واکنش افزایش می‌یابد. معادله آرنیوس، ثابت سرعت، k (که با افزایش دما افزایش می‌یابد)، انرژی فعال‌سازی، E_a ، و دمای مطلق، T ، را به هم ربط می‌دهد.

سرعت واکنش‌ها در افزایش کاتالیزور نیز افزایش می‌یابد. مکانیسم یک واکنش کاتالیز شده با مکانیسم واکنش کاتالیز نشده تفاوت دارد. مسیر کاتالیز شده انرژی فعال‌سازی پایین‌تری دارد که بیانگر سریع‌تر بودن واکنش است.

بین انرژی پتانسیل کمپلکس فعال‌شده در یک واکنش.

Enzyme آنزیم (بخش ۱۴-۸). یک کاتالیزور طبیعی که در فرایند‌های زیست شیمیایی (مانند هضم غذا، تنفس، یا سنتز سلولی) مؤثر است.

First-order reaction واکنش مرتبه اول (بخش‌های ۱۴-۲ و ۱۴-۳). واکنشی که در آن مجموع توان‌های (نمایان) عبارات‌های غلظت در معادله سرعت برابر ۱ می‌باشد. معادله سرعت دارای فرم کلی $k[A]$ است.

Half-life نیمه عمر (بخش ۱۴-۳). زمان لازم برای آنکه نصف ماده واکنش‌دهنده برآرد واکنش شود. برای واکنش‌های مرتبه اول، نیمه عمر مستقل از غلظت اولیه مواد واکنش‌دهنده است. برای واکنش‌های که مرتبه‌های دیگر داشته باشند، نیمه عمر به غلظت اولیه مواد واکنش‌دهنده بستگی دارد.

Heterogeneous catalyst کاتالیزور ناهمگن (بخش ۱۴-۸). کاتالیزوری که در فازی متفاوت با فاز مواد واکنش‌دهنده باشد.

Homogeneous catalyst کاتالیزور همگن (بخش ۱۴-۸). کاتالیزوری که با مواد واکنش‌دهنده در یک فاز باشد.

Molecularity مولکولاریته (بخش ۱۴-۵). تعداد ذرات واکنش‌پذیر (اتم‌ها، مولکول‌ها، یا یون‌ها) که درگیر باشند ممکن است یک مولکولی، دو مولکولی یا سه مولکولی باشد.

Order of a chemical reaction مرتبه یک واکنش شیمیایی (بخش ۱۴-۲). مجموع توان‌های (نمایان) عبارات‌های غلظت در معادله سرعت یک واکنش.

Rate constant ثابت سرعت (بخش ۱۴-۲). ثابت تناسب در یک معادله سرعت.

Rate-determining step مرحله تعیین‌کننده سرعت (بخش ۱۴-۵). آهسته‌ترین مرحله در مکانیسم یک واکنش چند مرحله‌ای؛ مرحله‌ای که سرعت واکنش کلی را تعیین می‌کند.

در معادله سرعت برابر با ۲ باشد: قلمولی این معادله در صورت
 $A^2 = k [A] [B]$ = سرعت، k = سرعت، است.

Third-order reaction واکنش مرتبه سوم (بخش ۱۴-۲). واکنشی که در آن مجموع توان‌های (نماهای) عبارتهای غلظت در معادله سرعت برابر با ۳ باشد؛ فرم کلی معادله سرعت برای این واکنش‌ها به صورت $A^3 = k [A]^3 [B]$ = سرعت، یا $k [A] [B]^2 C$ = سرعت، است.

Transition state theory نظریه حالت گذار (بخش ۱۴-۴). نظریه‌ای که براساس آن، ذرات واکنش دهنده (پیش از آنکه بتوانند فرآورده‌های واکنش را تشکیل دهند، پابندی درازی و ویژه، موسوم به حالت گذار، دارند.

Zero-order reaction واکنش مرتبه صفر (بخش‌های ۱۴-۲ و ۱۴-۳) واکنشی که در آن، سرعت یک مقدار ثابت و مستقل از غلظت است؛ معادله سرعت برای یک واکنش مرتبه صفر شامل عبارت غلظت نیست (عبارت غلظت می‌تواند تاوان با نامی صفر نیز داشته باشد) و فرم کلی آن به صورت، $k =$ سرعت، است.

Rate equation معادله سرعت (بخش ۱۴-۲). معادله‌ای ریاضی که سرعت یک واکنش شیمیایی را به غلظت واکنش دهنده‌ها مربوط می‌کند.
Reaction intermediate حد واسط واکنش (بخش ۱۴-۴). ماده‌ای که ماده یک واکنش شیمیایی تولید می‌شود و به مصرف می‌رسد، و به این ترتیب، نه ماده واکنش دهنده است و نه فرآورده واکنش.

Reaction mechanism مکانیسم واکنش (بخش ۱۴-۵). توصیف مفصل شیوه انجام یک واکنش که بر رفتار آنها، مولکول‌ها، یا یونها استوار است و می‌تواند بیشتر از یک مرحله داشته باشد.

Reaction rate سرعت واکنش (بخش ۱۴-۱). سرعت انجام یک واکنش که براساس افزایش غلظت یک فرآورده در واحد زمان یا کاهش غلظت یک ماده واکنش دهنده در واحد زمان بیان می‌شود؛ مقدار سرعت واکنش، طی انجام واکنش تغییر می‌کند.

Second-order reaction واکنش مرتبه دوم (بخش‌های ۱۴-۲ و ۱۴-۳). واکنشی که برای آن مجموع توان‌های (نماهای) عبارتهای غلظت

مسائل *

سرعت واکنش، معادله سرعت

۱۴-۱ در واکنشی که A و B، ماده C را تشکیل می‌دهند، داده‌های زیر از سه آزمایش به دست آمده‌اند:

[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	سرعت تشکیل C (mol/Ls)
۰.۳	۰.۱۵	7×10^{-3}
۰.۶	۰.۳	2.8×10^{-2}
۰.۳	۰.۳	1.4×10^{-2}

(الف) معادله سرعت این واکنش چیست؟ (ب) مقدار عددی ثابت سرعت، k ، چقدر است؟

۱۴-۲ در واکنشی که A و B تشکیل ماده C را می‌دهند، داده‌های زیر از سه آزمایش به دست آمده‌اند.

[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	سرعت تشکیل C (mol/Ls)
۰.۳	۰.۳	7×10^{-3}
۰.۶	۰.۶	1.4×10^{-2}
۰.۶	۰.۹	2.1×10^{-2}

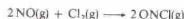
(الف) معادله سرعت این واکنش چیست؟ (ب) مقدار عددی ثابت سرعت، k ، چقدر است؟

۱۴-۳ معادله سرعت واکنش $A + B \rightarrow C$ به صورت زیر بیان می‌شود:
 $A^2 = k$ [A]^x سرعت مصرف شدن A

مقدار ثابت سرعت، k ، برابر 10^6 (واحد مشخص نیست) و $mol/L \cdot s = 5 \times 10^{-6}$ است. واحد k و سرعت واکنش بر حسب $mol/L \cdot s$ چقدر است در صورتی که واکنش (الف) نسبت به A مرتبه صفر؛ (ب) نسبت به A مرتبه یک؛ (ج) نسبت به B مرتبه دوم، باشد.

۱۴-۴ معادله سرعت واکنش $A + B \rightarrow C$ فقط بر حسب غلظت بیان شده است. سرعت از بین رفتن A، هنگامی که $mol/L = 0.2 = [A]$ باشد، $mol/L \cdot s = 8 \times 10^{-6}$ است. مقدار k را به دست آورید، در صورتی که واکنش، (الف) نسبت به A مرتبه صفر باشد؛ (ب) نسبت به A مرتبه اول باشد؛ (ج) نسبت به A مرتبه دوم باشد.

۱۴-۵ واکنش



نسبت به $NO(g)$ از مرتبه دوم، نسبت به $Cl_2(g)$ از مرتبه اول، و در کل مرتبه سوم است. سرعت آغازین واکنش مخلوطی از $2mol$ در $NO(g)$ و $1mol$ در $Cl_2(g)$ را در یک ظرف یک لیتری با مقادیر زیر مقایسه کنید: (الف) سرعت واکنش هنگامی که نیمی از $NO(g)$ مصرف شده باشد؛ (ب) سرعت واکنش هنگامی که نیمی از $Cl_2(g)$ مصرف شده باشد؛ (ج) سرعت واکنش هنگامی که دو سوم $NO(g)$ مصرف شده باشد؛ (د) سرعت آغازین مخلوطی از $2mol$ در $NO(g)$ و $1mol$ در $Cl_2(g)$ در یک ظرف یک لیتری؛ (ه) سرعت آغازین مخلوطی از $2mol$ در $NO(g)$ و $1mol$ در $Cl_2(g)$ در یک ظرف نیم لیتری.

۱۴-۶ واکنش تک مرحله‌ای



بسرگشت‌پذیر است؛ $E_{اف} = 28.9 kJ$ و $E_{باز} = 41.8 kJ$ است. نمودار انرژی پتانسیل این واکنش را رسم کنید. $E_{اف}$ ، $E_{باز}$ و ΔH را در روی نمودار مشخص کنید.

۱۴-۷ چربی‌خوری در برخوردی بین مولکول‌های واکنش دهنده مؤثر نیست؟
 ۱۴-۸ یکی از خطاهای معمول و بسیار مهم در تعیین معادله سرعت یک واکنش، فرض این مطلب است که معادله سرعت یک واکنش را می‌توان با قراردادن ضرایب معادله شیمیایی به صورت n در معادله سرعت به دست آورد. چرا معادله سرعت را به این طریق نمی‌توان به دست آورد؟

غلظت و زمان

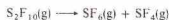
۱۴-۹ واکنش



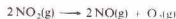
نسبت به C_2H_5Cl از مرتبه اول است. ثابت سرعت برای این واکنش در $650K$ برابر $5 \times 10^{-5} s^{-1}$ است. در مطالعه تجربی C_2H_5Cl غلظت اولیه آن $mol/L = 1.6 \times 10^{-2}$ بوده است. (الف) غلظت C_2H_5Cl پس از ۱۲۵ ساعت چقدر است؟ (ب) چند ساعت طول می‌کشد تا غلظت C_2H_5Cl به $mol/L = 0.1$ برسد؟ (ج) چند ساعت طول می‌کشد تا 75% C_2H_5Cl تجزیه شود؟

* مسائل مشکل‌تر با * مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در بیوست آخر کتاب آمده است.

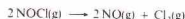
۱۴ - ۱۰ واکنش



نیست به $S_2F_{10}(g)$ از مرتبه اول است. ثابت سرعت این واکنش در $448K$ برابر $8 \times 10^{-7} s^{-1}$ است. در مطالعه تجزیه $S_2F_{10}(g)$ غلظت اولیه آن $3.25 \times 10^{-3} mol/L$ بوده است. (الف) غلظت $S_2F_{10}(g)$ پس از 2.75 ساعت چند خواهد بود؟ (ب) چند ساعت طول می‌کشد تا غلظت $S_2F_{10}(g)$ به $0.230 mol/L$ برسد؟ (ج) چند ساعت طول می‌کشد تا $9\% / 2.75$ $S_2F_{10}(g)$ تجزیه شود؟
 ۱۴ - ۱۱ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴ نیمه عمر (بر حسب ساعت) تجزیه $C_2H_4Cl(g)$ را در $650 K$ تعیین کنید.
 ۱۴ - ۱۲ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴ - ۱۰ نیمه عمر تجزیه $S_2F_{10}(g)$ را در $448K$ تعیین کنید.
 ۱۴ - ۱۳ تجزیه $NO_2(g)$



یک واکنش مرتبه دوم است. و ثابت سرعت این واکنش در $323K$ برابر $6.7 \times 10^5 L/(mol \cdot s)$ است. در یک آزمایش در $323K$ غلظت اولیه $NO_2(g)$ $6.50 \times 10^{-2} mol/L$ بوده است. (الف) غلظت $NO_2(g)$ پس از گذشت 125 چند خواهد بود؟ (ب) چند ثانیه طول می‌کشد تا غلظت $NO_2(g)$ به $0.10 mol/L$ برسد؟ (ج) تجزیه $NO_2(g)$



یک واکنش مرتبه دوم است و ثابت سرعت این واکنش در $300^\circ C$ برابر $1.7 \times 10^4 L/(mol \cdot s)$ است. در یک آزمایش در $300^\circ C$ غلظت اولیه $NOCl(g)$ $0.30 mol/L$ بوده است. (الف) غلظت $NOCl(g)$ پس از گذشت 15 دقیقه چند خواهد بود؟ (ب) چند دقیقه طول می‌کشد تا غلظت $NOCl(g)$ به $0.15 mol/L$ برسد؟
 ۱۴ - ۱۵ نیمه عمر تجزیه $NO_2(g)$ آورده شده در مسئله ۱۴ - ۱۳ را تعیین کنید.
 ۱۴ - ۱۶ نیمه عمر تجزیه $NOCl(g)$ آورده شده در مسئله ۱۴ - ۱۲ را تعیین کنید.
 ۱۴ - ۱۷ تجزیه $N_2O_5(g)$



یک واکنش مرتبه اول است. نیمه عمر این واکنش در $45^\circ C$ برابر 21.8 دقیقه است. ثابت سرعت این واکنش (بر حسب s^{-1}) در این دما چند است؟
 ۱۴ - ۱۸ تجزیه سیکنوبوتان $C_4H_{10}(g)$



یک واکنش مرتبه اول است. نیمه عمر این واکنش در $700 K$ برابر 1.75 ساعت است. ثابت سرعت این واکنش (بر حسب s^{-1}) در این دما چند است؟
 ۱۴ - ۱۹ در مطالعه تجزیه $SO_2Cl_2(g)$ در $320^\circ C$

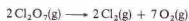


داده‌های زیر به دست آمده است:

زمان (دقیقه)	$[SO_2Cl_2]$ (mol/L)
۰	۴۰۰
۱۰۰	۳۹۶
۲۰۰	۳۹۵
۳۰۰	۳۹۲
۵۰۰	۳۹۳
۷۰۰	۱۷۹

با استفاده از این داده‌ها و با رسم نمودار تعیین کنید که آیا این واکنش نسبت به

SO_2Cl_2 از مرتبه صفره اول یا دوم است؟
 ۱۴ - ۲۰ در مطالعه تجزیه $Cl_2O_7(g)$ در $100^\circ C$:



داده‌های زیر به دست آمده است:

زمان (دقیقه)	$[Cl_2O_7]$ (mol/L)
۰	۶۰۰
۱۵	۲۸۲
۳۵	۲۲۱
۵۰	۲۹۵
۶۰	۲۵۶
۷۲.۵	۲۱۴

با استفاده از این داده‌ها و با رسم نمودار تعیین کنید که آیا این واکنش نسبت به Cl_2O_7 از مرتبه صفره اول یا دوم است؟

مکانیسم واکنش‌ها، کاتالیزورها

۱۴ - ۲۱ واکنش:

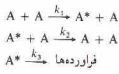


در دمای بالاتر از $200^\circ C$ نسبت به $ICl(g)$ و $H_2(g)$ از مرتبه اول است. یک مکانیسم دو مرحله‌ای برای آن پیشنهاد کنید که مرحله اول تعیین‌کننده سرعت و بیانگر معادله سرعت باشد.

۱۴ - ۲۲ واکنش:



نسبت به $NO_2Cl(g)$ از مرتبه اول است. مکانیسمی دو مرحله‌ای برای آن پیشنهاد کنید که مرحله اول تعیین‌کننده سرعت و توجیهی برای معادله سرعت باشد.
 ۱۴ - ۲۳ براساس نظریه برخورد، تجزیه مرتبه اول (فراورده‌ها $A \longrightarrow$) طی مراحل زیر صورت می‌گیرد:



در مرحله ۱، دو مولکول با هم برخورد می‌کنند، انرژی منتقل شده و یک مولکول (با علامت A^*) به حالت پرا انرژی می‌رسد. برخورد بعدی A^* می‌تواند سبب معکوس شدن این فرایند شود (مرحله ۲). به هر حال، برخی از مولکول‌های A^* تجزیه شده و در مرحله تعیین‌کننده سرعت فراورده‌هایی را تشکیل می‌دهند. از روی این مکانیسم معادله سرعت واکنش را بنویسید یا فرض اینکه $[A^*]$ پس از گذشت مدتی ثابت خواهد شد (به این معنا که سرعت مصرف و تولید A^* یکسان خواهد شد). به خاطر داشته باشید چون مرحله ۳ آهسته است، k_3 بسیار کوچکتر از k_1 خواهد بود.

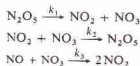
۱۴ - ۲۴ در واکنش



معادله سرعت به صورت زیر است

$$\text{سرعت مصرف شدن } N_2O_5 = \frac{k_1 k_2 [N_2O_5][NO]}{k_3 [NO_2] + k_2 [NO]}$$

مکانیسم پیشنهاد شده به صورت زیر است:



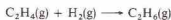
۴ برابر 1×10^{11} و 2.5×10^5 برابر E_p است. معادله سرعت نسبت به NO و N_2O در مرتبه اول است. ثابت سرعت این واکنش، در 1000 K چقدر است؟
۱۴ - ۳۱ واکنش



نسبت به NO(g) مرتبه دوم است. ثابت سرعت واکنش در 1400 K برابر $1.4 \times 10^7 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ و در 1500 K برابر $5.9 \times 10^7 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ است. انرژی فعالسازي این واکنش چقدر است؟
۱۴ - ۳۲ واکنش



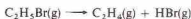
نسبت به هر یک از واکنش دهندگان از مرتبه اول و در کل از مرتبه دوم است. ثابت سرعت این واکنش در 430 K برابر $1.7 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ و در 450 K برابر $1 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ است. انرژی فعالسازي این واکنش چقدر است؟
۱۴ - ۳۴ واکنش



نسبت به H_2 و C_2H_4 از مرتبه اول و در کل از مرتبه دوم است. انرژی فعالسازي این واکنش 181 kJ/mol و k آن در 700 K برابر $1.3 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ است. مقدار k این واکنش در 730 K چقدر است.
۱۴ - ۳۴ واکنش



نسبت به هر یک از واکنش دهندگان از مرتبه اول و در کل از مرتبه دوم است. انرژی فعالسازي این واکنش 209 kJ/mol و k آن در 950 K برابر $7.7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ است. مقدار k این واکنش در 1000 K چقدر است؟
۱۴ - ۳۵ واکنش



نسبت به $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ از مرتبه اول است. ثابت سرعت، در 650 K برابر $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ و انرژی فعالسازي، E_p آن 226 kJ/mol است. در چه دمایی ثابت سرعت برابر $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ می شود؟
۱۴ - ۳۶ واکنش



نسبت به N_2O_5 از مرتبه اول است. ثابت سرعت، در 650 K برابر $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ و انرژی فعالسازي، E_p آن 226 kJ/mol است. در چه دمایی ثابت سرعت برابر $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ می شود؟
۱۴ - ۳۷ واکنش معینی در 400 K در مدت ۵ دقیقه ۵۰٪/کامل شده است. همان واکنش در 430 K در ۵ دقیقه و ۵۰٪/کامل شده است. انرژی فعالسازي این واکنش را محاسبه کنید.
۱۴ - ۳۸ انرژی فعالسازي واکنشی که با افزایش دما از 300 K به 310 K سرعت آن ۱۰ برابر می شود، چقدر است؟

مسائل طبقه بندی نشده

۱۴ - ۳۹ معادله سرعت واکنش



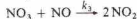
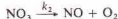
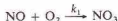
نسبت به NO(g) از مرتبه دوم و نسبت به $\text{H}_2(g)$ از مرتبه اول است. (الف) معادله سرعت تشکیل $\text{N}_2(g)$ را بنویسید. (ب) اگر غلظت ها بر حسب mol/L بیان شده باشند، واحد ثابت سرعت، k ، چه خواهد بود؟ (ج) معادله سرعت

فرض کنید $[\text{NO}]$ پس از مدتی ثابت شود (به این معنا که سرعت مصرف و تولید NO یکسان شود). نشان دهید که این مکانیسم به همان معادله سرعت منتهی می شود.

۱۴ - ۲۵ معادله سرعت واکنش



نسبت به NO از مرتبه دوم و نسبت به O_2 از مرتبه اول است. مکانیسم زیر برای آن پیشنهاد شده است:



مرحله سوم این مکانیسم تعیین کننده سرعت است. فرض کنید $[\text{NO}]$ پس از مدتی ثابت می شود (به این معنا که سرعت مصرف و تولید NO یکسان می شود). نشان دهید که این مکانیسم به همان معادله سرعت منتهی می شود. به خاطر داشته باشید k_3 بسیار کوچکتر از k_1 یا k_2 است.



به طور تجربی به صورت زیر تعیین شده است:



مکانیسم زیر برای تجزیه آوزون در نظر گرفته شده است:



مرحله سوم این مکانیسم تعیین کننده سرعت است. فرض کنید $[\text{O}]$ پس از مدتی ثابت می شود (به این معنا که سرعت مصرف و تولید O یکسان می شود). نشان دهید این مکانیسم به همان معادله سرعت منتهی می شود. به خاطر داشته باشید k_3 بسیار کوچکتر از k_1 یا k_2 است.

۱۴ - ۲۷ با استفاده از نمودارهای انرژی پتانسیل چگونگی عمل کاتالیزور را توضیح دهید. آیا کاتالیزور بر روی مقدار ΔH واکنش اثر می گذارد؟ آیا یک کاتالیزور می تواند سرعت واکنش را کم کند؟ آیا یک کاتالیزور فقط می تواند بر روی واکنش رفت یک واکنش برگشت پذیر تأثیر بگذارد؟ هر یک از پاسخ های خود را تبیین کنید.

۱۴ - ۲۸ در مکانیسم تجزیه آوزون در مسئله ۱۴ - ۲۶، انرژی های فعالسازي در نظر گرفته شده برای سه مرحله عبارتند از 100 kJ ، 4 kJ ، 22 kJ . مقدار ΔH واکنش کلی 285 kJ است. نمودار انرژی پتانسیل این واکنش را رسم کنید.

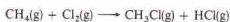
معادلات سرعت و دما

۱۴ - ۲۹ در واکنش



برابر 8.3×10^8 و E_p برابر 28.9 kJ/mol است. معادله سرعت نسبت به NO_2Cl و NO از مرتبه اول است. ثابت سرعت این واکنش، در 500 K چقدر است؟
۱۴ - ۳۰ در واکنش



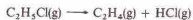


مکانیسم زنجیری دارد. عوامل انتشار زنجیر اتم‌های Cl و رادیکال‌های CH_3 هستند و شواهد نشان می‌دهند که اتم‌های H در این مکانیسم درگیر نیستند. معادلات مربوط به مکانیسم این واکنش را نوشته و مراحل آغازی، انتشار و پایانی آن را مشخص کنید.

۱۴ - ۴۳ تفاوت بین کاتالیزور ناهمگن و همگن چیست؟ شیوه عمل هر نوع از این کاتالیزورها را توصیف کنید.

۱۴ - ۴۴ سنتز پرمات‌ها در سال‌های اخیر ممکن شده است. بهترین روش تهیه آنها شامل اکسایش برمات‌ها به وسیله فلورین در محلول قلیایی است. علت مشکل بودن سنتز پرمات‌ها چیست؟ قدرت اکسیدکنندگی پرمات‌ها در چه حد است؟

مصرف شدن $\text{NO}(\text{g})$ را بنویسید. آیا مقدار عددی k در این معادله با مقدار آن در معادله قسمت (الف) یکسان است؟
۱۴ - ۴۵ واکنش



نسبت به $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ از مرتبه اول است. ثابت سرعت این واکنش در 600 K برابر $3.0 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ و در 650 K برابر $1.6 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ است. انرژی فعال‌سازی این واکنش چقدر است؟

۱۴ - ۴۱ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴ - ۴۰ نیمه عمر تجزیه $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ را در (الف) 600 K ؛ (ب) 650 K محاسبه کنید.
۱۴ - ۴۲ واکنش

تعداد شیمیایی

با گذشت زمان سرعت واکنش رفت کاهش می‌یابد و سرعت واکنش برگشت افزایش می‌یابد، تا جایی که دو سرعت برابر می‌شوند. در این لحظه، تعادل شیمیایی برقرار می‌شود. شرایط تعادل، شرایطی پویا (دینامیک) است که در آن دو تغییر مخالف با سرعت برابر رخ می‌دهند.

در حالت تعادل، غلظت تمام مواد ثابت است. غلظت AB ثابت است، زیرا AB طی واکنش رفت تولید می‌شود و با همان سرعت، در واکنش برگشت به مصرف می‌رسد. همین‌طور، A_p و B_p طی واکنش برگشت تولید می‌شوند و با همان سرعت در واکنش رفت به مصرف می‌رسند. باید توجه کرد که علت ثابت بودن غلظت‌ها، مساوی بودن سرعت واکنش‌های رفت و برگشت است، نه متوقف شدن تمام فعالیت‌ها. در شکل ۱۵ - ۱ داده‌های تجربی به صورت نمودار ترسیم شده است. در زمان t_e ، تعادل فرا می‌رسد.

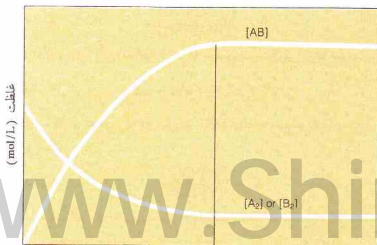
اگر فرض کنیم که واکنش‌های رفت و برگشت با مکانیسم‌های یک مرحله‌ای ساده انجام می‌شوند، سرعت واکنش رفت چنین خواهد بود:

$$B_2 \rightarrow k_f [A_p] [B_2] = \text{سرعت}$$

و سرعت واکنش برگشت به صورت زیر است،

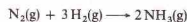
$$k_r [AB]^2 = \text{سرعت}$$

در حالت تعادل، این دو سرعت برابر می‌شوند، بنابراین،

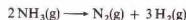


شکل ۱۵ - ۱ منحنی‌های مربوط به تغییرات غلظت مواد نسبت به زمان برای واکنش $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ ، در زمان t_e فرا می‌رسد.

نیترژن و هیدروژن، در شرایط مناسب، با هم ترکیب می‌شوند و آمونیاک تولید می‌کنند:



از سوی دیگر، آمونیاک در دمای بالا تجزیه می‌شود و نیترژن و هیدروژن به دست می‌دهند:



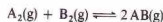
این واکنش برگشت‌پذیر است و معادله واکنش را به صورت زیر می‌توان نوشت:



پیکان دو تایی (\rightleftharpoons) نشان می‌دهد که واکنش را از هر طرف می‌توان خواند. تمام فرایندهای برگشت‌پذیر، میل رسیدن به تعادل دارند. یک واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر، پس از مساوی شدن سرعت واکنش رفت با واکنش برگشت، به حالت تعادل می‌رسد. سیستم‌های تعادلی که شامل واکنش‌های شیمیایی برگشت باشند، موضوع این فصل هستند.

۱۵ - ۱ واکنش‌های برگشت‌پذیر و تعادل شیمیایی

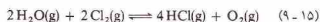
یک واکنش برگشت‌پذیر فرضی در نظر بگیرید:



این معادله را از هر دو طرف رفت و برگشت می‌توان خواند. اگر A_p و B_p مخلوط شوند، از واکنش بین آنها، AB تولید می‌شود. از سوی دیگر، نمونه خالصی از AB، تجزیه شده و A_p و B_p به دست می‌دهد.

فرض کنید مخلوطی از A_p و B_p را در ظرفی قرار می‌دهیم. از واکنش بین آنها، AB تولید می‌شود، و با پیشرفت واکنش رفت، غلظت آنها کاهش می‌یابد (شکل ۱۵ - ۱ را ببینید). با کاهش غلظت A_p و B_p ، سرعت واکنش رفت کاهش می‌یابد.

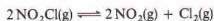
در آغاز آزمایش واکنش برگشت نمی‌تواند انجام شود، زیرا هنوز AB تولید نشده است. ولی به تدریج با تولید AB طی واکنش رفت، مقداری AB تولید می‌شود و واکنش برگشت آغاز می‌گردد. شروع واکنش برگشت آهسته است (به علت پایین بودن غلظت AB) و به تدریج سرعت می‌گیرد.



و معادلهٔ مربوط به ثابت تعادل، چنین است:

$$K = \frac{[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{Cl}_2]^2} \quad (۱۰-۱۵)$$

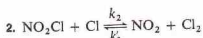
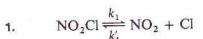
برای آسان شدن کار، فرض می‌کنیم که واکنش‌های رفت و برگشت با مکانیسم‌های یک مرحله‌ای انجام می‌شوند. آیا قانون تعادل شیمیایی برای واکنش‌های دارای بیش از یک مرحله نیز صادق است؟ پاسخ مثبت است.
واکنش زیر را در نظر بگیرید،



که معادلهٔ ثابت سرعت آن به قرار زیر است،

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NO}_2\text{Cl}]^2} \quad (۱۱-۱۵)$$

این واکنش با مکانیسمی دو مرحله‌ای انجام می‌شود:



نماد ثابت‌های سرعت در بالا و پایین پیکان‌های این معادله‌ها نشان داده می‌شوند. نماد k برای ثابت‌سرعت واکنش رفت، و k' برای واکنش برگشت به کار می‌رود. اندیس‌های پایین این نمادها، مشخص‌کنندهٔ مراحل‌اند.

چون واکنش کلی برگشت‌پذیر است، هر یک از مراحل مکانیسم نیز باید برگشت‌پذیر باشد. وقتی واکنش کلی به تعادل می‌رسد، هر یک از مراحل مکانیسم باید در تعادل باشد. بنابراین،

$$K_1 = \frac{k_1}{k'_1} = \frac{[\text{NO}_2][\text{Cl}]}{[\text{NO}_2\text{Cl}]} \quad (۱۲-۱۵)$$

و

$$K_2 = \frac{k_2}{k'_2} = \frac{[\text{NO}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{NO}_2\text{Cl}][\text{Cl}]} \quad (۱۳-۱۵)$$

حاصل ضرب این معادله‌ها (یعنی معادلهٔ ۱۵- ۱۲ ضرب در معادلهٔ ۱۳- ۱۵) برابر است با

$$K_1 K_2 = \frac{k_1 k_2}{k'_1 k'_2} = \frac{[\text{NO}_2][\text{Cl}]}{[\text{NO}_2\text{Cl}]} \frac{[\text{NO}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{NO}_2\text{Cl}][\text{Cl}]} = \frac{[\text{NO}_2]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NO}_2\text{Cl}]^2}$$

که با معادلهٔ ثابت تعادل به دست آمده از معادلهٔ تغییر کلی (یعنی معادلهٔ ۱۱- ۱۵) برابر است. در این مورد، ثابت تعادل مربوط به تغییر کلی برابر با حاصل ضرب ثابت‌های تعادل هر یک از مراحل است:

$$K = K_1 K_2$$

سرعت f = سرعت r

$$k_f[A_2][B_2] = k_r[AB]^2$$

این معادله را می‌توان به صورت زیر تغییر داد،

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$$

ثابت‌سرعت واکنش رفت، یعنی k_f ، تقسیم بر ثابت‌سرعت واکنش برگشت، یعنی k_r ، برابر با ثابت سوم است که ثابت تعادل، K خوانده می‌شود.

$$\frac{k_f}{k_r} = K \quad (۱-۱۵)$$

بنابراین

$$K = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$$

مقدار عددی K با دما تغییر می‌کند. شمار ترکیب‌های غلظتی مربوط به سیستم‌های تعادلی برای این واکنش، نامحدود است. اما غلظت‌های A ، B ، AB ، و B_2 برای هر سیستم در حال تعادل در یک دمای معین، به صورت پیش‌بینی می‌شود و برابر با همان مقدار K است.
به‌طور کلی برای هر واکنش برگشت‌پذیر،



در تعادل،

$$K = \frac{[Y]^y[Z]^z}{[W]^w[X]^x} \quad (۳-۱۵)$$

طبق قرارداد، عبارات‌های مربوط به غلظت مواد سمت راست، در صورت کسر بیان‌کننده ثابت تعادل نوشته می‌شوند.

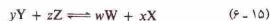
به عنوان مثال، واکنش برگشت‌پذیر زیر را در نظر بگیرید،



معادلهٔ ثابت تعادل برای این واکنش شیمیایی به قرار زیر است:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]} \quad (۵-۱۵)$$

اگر معادلهٔ کلی (معادلهٔ ۱۵- ۲) به صورت معکوس نوشته شود:



معادلهٔ ثابت تعادل (که به صورت K' نشان داده می‌شود) به‌صورت زیر است:

$$K' = \frac{[W]^w[X]^x}{[Y]^y[Z]^z} \quad (۷-۱۵)$$

توجه کنید که K' (در معادله ۱۵- ۷)، عکس K (در معادله ۱۵- ۳) است:

$$K' = \frac{1}{K} \quad (۸-۱۵)$$

در مثال (معادلهٔ ۱۵- ۴)، فرم معکوس معادلهٔ شیمیایی به‌صورت زیر است:

حل

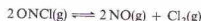
$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$= \frac{(1.41 \times 10^{-2} \text{ mol/L})^2}{(4.27 \times 10^{-2} \text{ mol/L})}$$

$$= 4.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

مثال ۱۵ - ۲

در $K = ۰.۰۰۵$ mol، ۱.۰ g از ONCl (g) وارد یک ظرف یک لیتری می‌شود. در حالت تعادل، ۹% ONCl (g) تفکیک می‌شود:



مقدار K_p برای تعادل برقرار شده در $K = ۰.۰۵$ به‌دست آورید.

حل

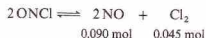
با توجه به حجم دقیق یک لیتری نمونه، مسئله را ساده می‌کنیم، زیرا تعداد مول‌های گاز برابر با غلظت آن گاز (برحسب mol/L) است. چون ONCl (g) فقط به میزان ۹% تفکیک شده است،

$$\text{ONCl} = 0.090 \text{ mol} (1.00 \text{ mol}) = 0.0900 \text{ mol}$$

این مقدار را باید از عدهٔ مول‌های ONCl اولیه کم کنیم. به این ترتیب غلظت ONCl در تعادل برابر است با،

$$[\text{ONCl}] = 1.00 \text{ mol/L} - 0.090 \text{ mol/L} = 0.91 \text{ mol/L}$$

ONCl تفکیک شده، به NO و Cl_2 تبدیل می‌شود. مقدار این مواد را از ضرایب معادله شیمیایی می‌توان به دست آورد:

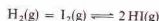


چون ۲ از مول ONCl ، مقدار ۲ مول NO به‌دست می‌آید، ۰.۰۹۰ mol از ONCl فقط ۰.۰۹۰ mol از NO تولید می‌کند. معادله نشان می‌دهد که ۲ مول از ONCl فقط یک مول Cl_2 به‌دست می‌دهد؛ بنابراین ۰.۰۴۵ mol Cl_2 به‌دست می‌آید.

۱. در کسرها، دقیقاً ثابت‌های تعادل به‌دست آمده از استخراج‌های ترمودینامیکی را نباید به‌کار برد (بخش ۱۹ - ۷). این ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی را برحسب فعالیت بیان می‌کنند نه برحسب غلظت (برحسب mol/L برای K_p ، بخش ۱۵ - ۲) یا فشار (برحسب atm برای K_p ، بخش ۱۵ - ۳). ولی در غلظت‌های پایین و در فشار چگد جزئی، غلظت‌ها و فشارهای جزئی را با دقت معقولی می‌توان به‌کار برد. بحث کامل فعالیت فراتر از برنامۀ این کتاب است. ولی یادآور می‌شویم که فعالیت دارای واحد نیست، زیرا نسبت غلظت یا فشار حقیقی به غلظت یا فشار ماده در حالت استاندارد است. در نتیجه ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی مقادیر بدون واحد هستند. به‌عنوان مثال مقدمه‌ای در موضوع تعادل شیمیایی. در این فصل واحدهایی برای K_p و K_c به‌کار می‌بریم. در برخی موارد (مثلاً تعادل HI)، K_p به علت حذف شدن واحدها، بدون واحد است.

۱۵ - ۲ ثابت تعادل K_p

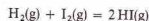
ثابت تعادلی که در آن غلظت مواد برحسب مول در لیتر بیان شده باشد، معمولاً با K_c نمایش داده می‌شود^۱. برای واکنش:



مقدار K_p برای سیستم‌های تعادلی در ۴۲۵°C برابر است با:

$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 54.5$$

مقدار عددی ثابت تعادل باید به‌صورت تجربی تعیین شود. اگر غلظت (برحسب mol/L) مواد درگیر در هر مخلوط تعادلی در ۴۲۵°C را در معادله K_p قرار دهیم نتیجه ۵۴.۵ می‌شود (جدول ۱۵ - ۱ را ببینید). یک مخلوط تعادلی را می‌توان از مواد ظاهر شده در سمت راست معادله شیمیایی مربوطه، از مواد نوشته شده در سمت چپ، یا از ترکیبی از این مواد، تهیه کرد. در آزمایش‌های مذکور در جدول ۱۵ - ۱، مخلوط‌های تعادلی واکنش زیر:



از تجزیه HI خالص (آزمایش ۱)، مخلوط کردن H_2 و I_2 (آزمایش ۲)، مخلوط کردن H_2 و HI (آزمایش ۳)، به مخلوط کردن هر سه ماده (آزمایش ۴) تهیه شده‌اند. از نظر غلظت، هیچ‌کدام از مخلوط‌های تعادلی که در این جدول آمده است به هم شباهت ندارند؛ اما غلظت همه آنها وقتی در معادله K_p قرار داده شوند، مقدار ثابتی برای K_p به‌دست می‌آید.

مثال ۱۵ - ۱

برای واکنش زیر



غلظت مواد موجود در مخلوط تعادلی در ۲۵°C عبارت است از

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 4.27 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2] = 1.41 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

مقدار K_p را برای این دما به‌دست آورید.

جدول ۱۵ - ۱ سیستم‌های تعادلی برای واکنش زیر در ۴۲۵°C :



ثابت تعادل $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$	غلظت‌های تعادلی (mol/L)			غلظت‌های اولیه (mol/L)		
	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$
۵۲.۲	۰.۰۱۱۸	۰.۰۰۱۶۰	۰.۰۰۱۶۰	—	—	—
۵۲.۸	۰.۰۱۳۵	۰.۰۰۱۲۰	۰.۰۰۲۵۷	—	۰.۰۰۸۵	۰.۰۲۲۰۲
۵۲.۸	۰.۰۱۲۱	۰.۰۰۱۲۰	۰.۰۰۲۲۲	—	—	۰.۰۱۲۰۳
۵۲.۸	۰.۰۰۸۸۶	۰.۰۰۱۲۰	۰.۰۰۱۲۰	۰.۰۰۳۷۵	۰.۰۰۳۷۵	۰.۰۰۳۷۵

تعداد، NO عمدتاً به N_2 و O_2 تفکیک شده است. واکنش برگشت (به سمت چپ) تقریباً کامل است.

پیش‌بینی برای یک واکنش
برای واکنش



در $250^\circ C$ ،

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = 0.0415 \text{ mol/L}$$

فرض کنید مخلوطی از 0.100 mol از $PCl_5(g)$ و 0.050 mol از $PCl_3(g)$ و 0.030 mol از $Cl_2(g)$ در یک ظرف 1.0 L قرار داده شده است. آیا این سیستم، درحالت تعادل است؛ یا واکنش مشخصی در جهت رفت یا برگشت صورت می‌گیرد؟

اگر این مخلوط، یک مخلوط تعادلی باشد، غلظت سه ماده، هنگامی که در معادله K_c قرار داده شوند، برابر K_c خواهد بود. مقدار به‌دست آمده با قراردادن غلظت‌های اولیه در معادله ثابت تعادل را بهر یا خارج قسمت می‌نامیم و با نماد Q نمایش می‌دهیم. برای مثال مورد بحث ما،

$$Q = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0.0500 \text{ mol/L})(0.0300 \text{ mol/L})}{(0.100 \text{ mol/L})} = 0.0150 \text{ mol/L}$$

در این مورد، Q کوچک‌تر از K_c (0.0150 mol/L در مقابل 0.0415 mol/L) است. بنابراین سیستم درحالت تعادل نیست. واکنش از چپ به راست جریان دارد. غلظت اجسامی که در صورت کسر مربوط به Q قرار دارند (سمت راست معادله شیمیایی) افزایش می‌یابد، و غلظت موادی که در مخرج Q قرار دارند (سمت چپ معادله شیمیایی) افزوده می‌شود. به این ترتیب مقدار Q برابر با K_c شده و تعادل برقرار می‌شود. به‌طور کلی، بین مقدار Q و مقدار K_c مربوطه، ممکن است یکی از سه رابطه زیر برقرار باشد:

۱- $K_c < Q$. در این مورد واکنش از چپ به‌راست می‌رود (واکنش رفت) تا به تعادل برسد. به این ترتیب، Q تا جایی افزایش می‌یابد که با K_c برابر شود.

۲- $K_c = Q$. سیستم در حالت تعادل است.

۳- $K_c > Q$. در این مورد واکنش از راست به چپ (جهت برگشت) می‌رود تا به تعادل برسد. به این ترتیب، Q تا جایی کاهش می‌یابد که با K_c برابر شود.

از ONCl مقدار 0.45 mol از Cl_2 تولید می‌کند. غلظت‌های تعادلی عبارتند از:

$$[ONCl] = 0.91 \text{ mol/L}$$

$$[NO] = 0.090 \text{ mol/L}$$

$$[Cl_2] = 0.045 \text{ mol/L}$$

روش تنظیم این داده‌ها شامل تهیه جدولی از غلظت‌های اولیه، تغییرات آنها، و بالاخره، غلظت‌های تعادلی است. استوکیومتری واکنش، هنگام استخراج مقادیر مربوط به سطر دوم (تحت تغییر) به کار می‌آید.

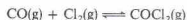
	2 ONCl	\rightleftharpoons	2 NO	+	Cl_2
در آغاز:	1.00 mol/L		—		—
تغییر:	-0.090 mol/L		0.090 mol/L	+	0.045 mol/L
در تعادل:	0.91 mol/L		0.090 mol/L		0.045 mol/L

بنابراین،

$$K = \frac{[NO]^2 [Cl_2]}{[ONCl]^2} = \frac{(0.090 \text{ mol/L})^2 (0.045 \text{ mol/L})}{(0.91 \text{ mol/L})^2} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

K_c و موقعیت تعادل

بزرگی مقدار ثابت تعادل، نشانه‌ای از موقعیت تعادل به‌دست می‌دهد. به یاد بیاورید که عبارت‌های غلظت مواد در سمت راست تعادل، در صورت کسر مربوط به ثابت تعادل آورده می‌شوند. برای واکنش

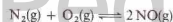


در $100^\circ C$

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} = 4.57 \times 10^9 \text{ mol}$$

از این مقدار نسبتاً بزرگ K_c می‌توان نتیجه گرفت که غلظت‌های تعادلی CO و Cl_2 در $100^\circ C$ کوچک هستند و سنتر $COCl_2$ تقریباً کامل است. به بیان دیگر، در حالت تعادل، واکنش رفت (به سمت راست) تقریباً کامل است.

برای واکنش



در $1700^\circ C$

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = 3.52 \times 10^{-4}$$

از مقدار بسیار کوچک K_c در $1700^\circ C$ نتیجه می‌گیریم که در حالت

مثال ۱۵-۳

برای واکنش

دمای تعادل، ثابت است. مقدار K_p در دمای دیگر، متفاوت خواهد بود.

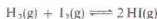
۴ - بزرگی مقدار K_p برای یک تعادل معین، بیانگر موقعیت تعادل است. یک مقدار بزرگ برای K_p نشان می‌دهد که واکنش در جهت راست (رفت) تقریباً کامل است. یک مقدار کوچک، K_p نشان از کامل بودن واکنش در جهت چپ دارد. اگر مقدار K_p نه بسیار بزرگ باشد و نه بسیار کوچک، نشان‌دهنده وضعیت حد وسط است.

تعیین غلظت‌های تعادلی با استفاده از K_p

مثال‌های زیر بیانگر چگونگی استفاده از معادله‌های K_p برای پیدا کردن غلظت‌های تعادلی هستند.

مثال ۱۵ - ۴

مقدار K_p برای تعادل HI در 425°C برابر 54.5 است:



مقداری HI در یک ظرف 1.00 L قرار داده می‌شود در 425°C . به حالت تعادل در می‌آید. غلظت $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{I}_2(\text{g})$ در تعادلی شامل 0.50 mol/L از HI (g) چقدر است.

حل

غلظت‌های $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{I}_2(\text{g})$ باید برابر باشند، زیرا به مقادیر مساوی، طی تجزیه HI (g) تولید می‌شوند. بنابراین اجازه بدهید،

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = x$$

می‌دانیم که غلظت تعادلی HI برابر است با

$$[\text{HI}] = 0.50\text{ mol/L}$$

این مقادیر را در معادله مربوط به ثابت تعادل قرار می‌دهیم و آن را برای x حل می‌کنیم:

$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 54.5$$

$$\frac{(0.50\text{ mol/L})^2}{x^2} = 54.5$$

$$54.5x^2 = 0.25\text{ mol}^2/\text{L}^2$$

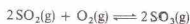
$$x^2 = 0.00456\text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$x = 0.068\text{ mol/L}$$

غلظت‌های تعادلی عبارتند از،

$$[\text{HI}] = 0.50\text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.068\text{ mol/L}$$



در 827°C ، K_p برابر با 36.9 L/mol است. اگر 0.500 مول $\text{SO}_2(\text{g})$ ، 0.300 مول $\text{O}_2(\text{g})$ ، و 0.250 مول $\text{SO}_3(\text{g})$ در دمای 827°C ، در یک ظرف یک لیتری مخلوط شود، واکنش در چه جهتی پیش می‌رود؟

حل

$$Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$$= \frac{(0.125\text{ mol/L})^2}{(0.0500\text{ mol/L})^2(0.0300\text{ mol/L})} = 208\text{ L/mol}$$

چون Q (208 L/mol) بزرگ‌تر از K_p (36.9 L/mol) است، واکنش از راست به چپ می‌رود (SO_3 تشکیل می‌شود).

تعادل‌های ناهمگن

تعادل بین مواد موجود در دو یا چند فاز را تعادل ناهمگن گویند. غلظت یک ماده جامد خالص یا یک مایع خالص در فشار و دمای ثابت، ثابت است. به این ترتیب، در یک تعادل ناهمگن، مقدار غلظت مواد جامد یا مایع دیگر، در مقدار K_p منظور می‌شوند و عبارات‌های مربوط به غلظت این اجسام به‌طور مشخص در معادله ثابت تعادل ظاهر نمی‌شود. مثلاً برای واکنش



مقدار غلظت CaO و CaCO_3 در مقدار K_p منظور می‌شوند، و معادله ثابت تعادل به‌صورت زیر است،

$$K_p = [\text{CO}_2]$$

در نتیجه در یک دمای ثابت، غلظت تعادلی CO_2 بر روی مخلوطی از جامدات، مقدار معینی است. ثابت تعادل واکنش



به صورت زیر بیان می‌شود:

$$K_p = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

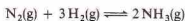
برخی از واقعیت‌های تجربی مربوط به ثابت‌های تعادل را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

- ۱ - عبارات‌های غلظت اجسامی که در سمت راست معادله شیمیایی قرار دارند، در صورت معادله K_p نوشته می‌شوند. عبارات‌های غلظت موادی که در سمت چپ هستند، در مخرج کسر آمده‌اند.
- ۲ - عبارات‌های مربوط به غلظت جامدات و مایعات خالص منظور نمی‌شوند. مقدار K_p شامل این عبارات‌هاست.
- ۳ - مقدار K_p برای یک تعادل معین در صورت ثابت‌ماندن

ثابت تعادل بر حسب فشار جزئی،

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

برای تعادل زیر،



مقدار K_p برابر است با،

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{H}_2})^3}$$

بین K_p یک واکنش و ثابت تعادل به دست آمده از غلظت، رابطه ساده‌ای برقرار است، واکنش زیر را در نظر بگیرید



اگر همه این مواد، گازی باشند،

$$K_p = \frac{(p_Y)^y (p_Z)^z}{(p_W)^w (p_X)^x} \quad (۱۵-۱۵)$$

فرض کنید که همه این گازها از قانون گاز ایده‌آل پیروی کنند

$$PV = nRT$$

در آن صورت، فشار جزئی هر گاز، یعنی p ، برابر است با

$$p = \frac{n}{V} RT$$

غلظت یک گاز بر حسب mol/L برابر با n/V است. در نتیجه، برای گاز W،

$$p_W = [W]RT \quad (۱۶-۱۵)$$

$$(p_W)^w = [W]^w (RT)^w \quad (۱۷-۱۵)$$

اگر معادله‌هایی مانند معادله ۱۵-۱۷ را به جای عبارت‌های فشار جزئی

در معادله K_p (معادله ۱۵-۱۵) قرار دهیم، داریم

$$K_p = \frac{[Y]^y (RT)^y [Z]^z (RT)^z}{[W]^w (RT)^w [X]^x (RT)^x} \quad (۱۸-۱۵)$$

$$= \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x} (RT)^{y+z-w-x}$$

عبارت کسری معادله آخر، برابر با K_c است:

$$K_p = K_c (RT)^{y+z-w-x} \quad (۱۹-۱۵)$$

اگر معادله شیمیایی واکنش را به صورت زیر بخوانیم



بر حسب مقادیر مولی،

عده مول‌های گازهای سمت راست $y+z$

عده مول‌های گازهای سمت چپ $w+x$

مثال ۱۵-۵

برای واکنش



مقدار K_c در دمای 750°C ، برابر با ۰٫۷۷۱ است. اگر 100 mole از H_2 و 100 mole از CO_2 در یک ظرف یک لیتری، در 750°C ، مخلوط شوند، غلظت مواد موجود در تعادل را به دست آورید.

حل

چون حجم ظرف یک لیتر است، مقادیر عددی غلظت‌ها (برحسب mol/L) برابر با تعداد مول‌های به کار رفته است. اگر x mol از H_2 با x mol از CO_2 واکنش دهد، x mol از H_2O و x mol از CO تولید می‌شود. در نتیجه،

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+	$\text{CO}(\text{g})$
در آغاز:	0.0100 mol/L		0.0100 mol/L		—		—
تغییر:	-x		-x		+x		+x
در تعادل:	(0.0100 mol/L - x)		(0.0100 mol/L - x)		x		x

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = 0.771$$

$$K = \frac{x^2}{(0.0100 \text{ mol/L} - x)^2} = 0.771$$

با گرفتن جذر از دو طرف معادله، داریم:

$$\frac{x}{(0.0100 \text{ mol/L} - x)} = 0.878$$

$$x^2 = 0.0878 \text{ mol/L} - 0.878x$$

$$x = 0.00468 \text{ mol/L}$$

بنابراین، در حالت تعادل،

$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 0.0100 \text{ mol/L} - 0.00468 \text{ mol/L} = 0.0053 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = 0.00468 \text{ mol/L}$$

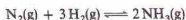
۱۵-۳ ثابت تعادل K_p

فشار جزئی یک گاز، بیانگر غلظت آن است. بنابراین غلظت‌های تعادلی برای واکنش‌های گازی را می‌توان بر حسب فشار جزئی گازهای واکنش دهنده نوشت. چنین ثابت تعادلی را با نماد K_p نشان می‌دهند. برای تعادل کلسیم کربنات



مثال ۱۵ - ۷

مقدار K_p را برای واکنش زیر



در 500°C به دست آورید؛ در صورتی که مقدار K_p در این دما، $1.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^2$ باشد.

حل

در سمت چپ معادله شیمیایی، چهار مول گاز و در سمت راست آن دو مول گاز وجود دارد. در نتیجه،

$$\Delta n = -2$$

دمای 500°C برابر است با

$$T = 773 \text{ K}$$

بنابراین،

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

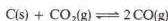
$$(1.50 \times 10^{-5} / \text{atm}^2) = K_c \{ [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})] (773 \text{ K}) \}^{-2}$$

$$(1.50 \times 10^{-5} / \text{atm}^2) = \frac{K_c}{(63.5 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol}^2)}$$

$$K_c = \frac{(1.50 \times 10^{-5} / \text{atm}^2)(63.5 \times 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{atm}^2 / \text{mol}^2)}{6.04 \times 10^{-2} \text{ L}^2 / \text{mol}^2}$$

مثال ۱۵ - ۸

برای واکنش



مقدار K_p در دمای 1000°C برابر با 1.67 atm است. فشار جزئی $\text{CO}(\text{g})$ در یک سیستم تعادلی که در آن، فشار جزئی $\text{CO}_2(\text{g})$ برابر با 4.10 atm باشد، چقدر است؟

حل

$$K_p = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} = 167.5 \text{ atm}$$

$$\frac{(P_{\text{CO}})^2}{0.100 \text{ atm}} = 167.5 \text{ atm}$$

$$(P_{\text{CO}})^2 = 16.8 \text{ atm}^2$$

$$P_{\text{CO}} = 4.10 \text{ atm}$$

مثال ۱۵ - ۹

مقدار K_p برای تعادل



اگر Δn برابر با تغییر تعداد مول‌های گازها هنگام خواندن معادله از چپ به راست باشد:

$$\Delta n = (y + z) - (w + x) = +y + z - w - x \quad (20-15)$$

بنابراین

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (21-15)$$

فشار جزئی بر حسب جی، غلظت بر حسب مول بر لیتر، R برابر با $0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ ، و T دمای مطلق بر حسب K است.

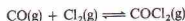
برای واکنش



مقدار Δn برابر ۱+ است. در نتیجه،

$$K_p = K_c(RT)^{+1}$$

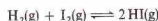
برای واکنش



مقدار $\Delta n = -1$ است. بنابراین،

$$K_p = K_c(RT)^{-1} \quad \text{یا} \quad K_p = \frac{K_c}{(RT)}$$

برای واکنش

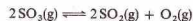


مقدار $\Delta n = 0$ است. بنابراین،

$$K_p = K_c(RT)^0 \quad \text{یا} \quad K_p = K_c$$

مثال ۱۵ - ۶

برای واکنش



در 1100 K ، مقدار K_c برابر با 1.71 mol/L است. مقدار K_p در این دما را به دست آورید.

حل

از دو مول $\text{SO}_3(\text{g})$ ، جمعاً ۳ مول گاز تولید می‌شود. بنابراین،

$$\Delta n = +1$$

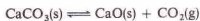
$$K_p = K_c(RT)^{+1} = (0.0271 \text{ mol/L}) \{ [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})] (1100 \text{ K}) \} = 2.45 \text{ atm}$$

و با افزودن H_2 بیشتر به سیستم، غلظت H_2 را افزایش می‌دهیم. تعادل به هم می‌خورد، و سیستم چنان رفتار می‌کند که غلظت H_2 را کاهش دهد. این کار را با مصرف مقداری از H_2 (و همچنین مقداری از I_2) و تشکیل تعادل جدید برقرار می‌شود، غلظت HI بالاتر از مقدار اولیه آن می‌گردد. در این حالت گفته می‌شود که موقعیت تعادل به سمت راست جا به جا شده است.

اگر با افزایش HI به سیستم، غلظت HI را افزایش دهیم، موقعیت تعادل به سمت چپ جا به جا می‌شود. به این ترتیب مقداری از HI به مصرف می‌رسد. پس از برقراری تعادل جدید، غلظت H_2 و I_2 بالاتر از مقدار اولیه می‌شود.

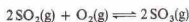
حذف یکی از مواد از یک سیستم در حال تعادل نیز موجب جا به جا شدن موقعیت تعادل می‌شود. مثلاً اگر HI را بتوان حذف کرد، موقعیت تعادل به سمت چپ جا به جا می‌گردد. مقادیر بیشتری تولید می‌شود و غلظت H_2 و I_2 نیز کاهش می‌یابد.

با حذف مستمر یک فرآورده می‌توان برخی از واکنش‌های برگشت پذیر را «کامل» کرد. در دمای نسبتاً بالا، تبدیل کامل $CaCO_3(s)$ به $CaO(s)$:

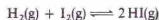


را می‌توان با حذف گاز CO_2 به محض تولید آن، عملی ساخت.

۲- تغییرات فشار. اصل لوشاتلیه را برای انجام پیش‌بینی‌های کیفی در مورد اثر تغییرات فشار بر سیستم‌ها در حال تعادل نیز به کاربورد. اثر افزایش فشار بر یک مخلوط در حال تعادل از SO_2 ، O_2 ، و SO_3 را در نظر بگیرید:



در واکنش رفت، دو مولکول گاز (YSO_2) در اثر ناپدید شدن سه مولکول گاز ($YSO_2 + O_2$) تولید می‌شود. فشار اعمال شده به وسیله دو مولکول گاز به اندازه فشار سه مولکول گاز نیست. وقتی فشار وارد شده بر یک مخلوط در حال تعادل افزایش یابد (با حجم سیستم کاهش یابد)، موقعیت تعادل به سمت راست جا به جا می‌شود. به این ترتیب، سیستم با تغییر وارد شده بر آن مقابله می‌کند. از سوی دیگر، کاهش فشار (یا افزایش حجم) سبب جا به جا شدن موقعیت این تعادل به چپ می‌شود. برای واکنش‌هایی که $n \Delta S = 0$ آنها، n است، تغییر فشار اثری بر موقعیت تعادل ندارد. تعادل‌های مربوط به سیستم‌های



تحت تأثیر تغییر فشار قرار نمی‌گیرند، زیرا تفاوتی در حجم کل، نه در جهت رفت و نه در جهت برگشت، وجود ندارد.

برای سیستمی که فقط شامل مایعات و جامدات باشد، اثر فشار بر موقعیت تعادل، ناچیز است و در اغلب موارد از تغییرات معمولی فشار

در $1000^\circ C$ برابر با 4×10^3 است. اگر $CO_2(g)$ در فشار 1000 atm ، و $FeO(s)$ اضافی در دمای $1000^\circ C$ از طرفی برقرار داده شوند، فشار $CO_2(g)$ و $CO(g)$ در حالت تعادل چقدر است؟

حل

فشار جزئی CO_2 پس از برقرار شدن تعادل از x می‌گیریم. چون به ازای هر مول CO مصرف شده، یک مول CO_2 تولید می‌شود، فشار جزئی CO_2 برابر با کاهش فشار CO است:

	$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$
در آغاز:	1.000 atm —
تغییر:	—x +x
در تعادل:	1.000 atm - x x

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 0.403$$

$$\frac{x \text{ atm}}{1.000 \text{ atm} - x} = 0.403$$

$$x = P_{CO_2} = 0.287 \text{ atm}$$

$$1.000 - x = P_{CO} = 0.713 \text{ atm}$$

۱۵-۳ اصل لوشاتلیه

راستی، تغییر در یکی از شرایط آزمایش (مانند فشار یا دما)، سبب چه تغییری در یک سیستم در حال تعادل می‌شود؟ اثر این تغییرات، در ۱۸۸۴ میلادی توسط هائری لوشاتلیه بررسی شد. اصل لوشاتلیه می‌گوید که یک سیستم در حال تعادل، در مقابل فشارهای وارد شده بر آن، مقابله می‌کند و حالت تعادلی جدیدی به وجود می‌آورد. کاربرد این تعمیم مهم، بسیار ساده است:

۱- تغییرات غلظت. اگر غلظت جسم افزایش یابد، تعادل چنان تغییر می‌کند که غلظت جسم اضافه شده کاهش یابد. فرض کنید که یک سیستم در حال تعادل داریم:



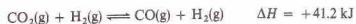
هائری لوشاتلیه (۱۸۵۰ تا ۱۹۳۶)

جدول ۱۵ - ۲ تغییر ثابت‌های تعادل با دما

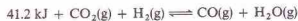
واکنش رفت، گرمازا	
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad \Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ}$	
دما (°C)	$K_c (L^2/mol^2)$
۳۰۰	۰.۰۹۶
۴۰۰	۰.۰۵۰
۵۰۰	۰.۰۳۰
۶۰۰	۰.۰۱۴
واکنش رفت، گرماگیر	
$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \quad \Delta H^\circ = +41.2 \text{ kJ}$	
دما (°C)	$K_c = K_p$
۷۰۰	۰.۰۶۳
۸۰۰	۰.۰۹۳
۹۰۰	۱.۲۹
۱۰۰۰	۱.۶۶

به سمت چپ جا به جا می‌گردد، یعنی در جهتی که گرما جذب می‌شود. اگر مخلوط سرد شود، تعادل به سمت راست، یعنی در جهتی که گرما تولید می‌شود، جا به جا می‌گردد. بالاترین بازده NH_3 در پایین‌ترین دما به دست می‌آید. متأسفانه اگر دما بسیار پایین باشد، واکنش بی‌نهایت آهسته می‌شود. در این فرآیند صنعتی، افزایش‌های بالا و دماهایی در حدود $500^\circ C$ استفاده می‌شود.

واکنش زیر را در نظر بگیرید



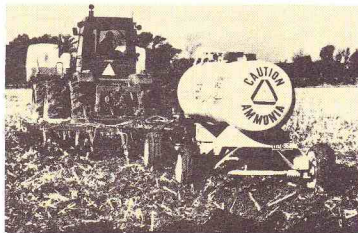
واکنش رفت، به دلیل مثبت بودن ΔH ، گرماگیر است. معادله زیر را می‌نویسیم.



افزایش دما، همواره با تغییرات گرماگیر و کاهش دما همواره با تغییرات گرمازا سازگار است. در این مورد، با افزایش دما، واکنش به سمت راست رانده می‌شود. کاهش دما موجب جا به جا شدن موقعیت تعادل به چپ می‌گردد.

مقدار عددی ثابت تعادل در اثر تغییر دما، تغییر می‌کند. در جدول ۱۵ - ۲، داده‌های مربوط به دو سیستم تعادلی آمده است. واکنش بین N_2 و H_2 برای تشکیل NH_3 ، در جهت رفت گرمازاست و در اثر افزایش دما به سمت چپ جا به جا می‌شود. به این ترتیب، غلظت مواد موجود در سمت چپ (یعنی $[N_2]$ و $[H_2]$)، که در مخرج K_c قرار دارد (افزایش می‌یابد). غلظت ماده سمت راست این معادله (یعنی $[NH_3]$) که صورت کسر K_c را تشکیل می‌دهد، کاهش می‌یابد. در نتیجه افزایش دما سبب کاهش مقدار K_c می‌شود.

واکنش بین CO_2 و H_2 در جهت رفت گرماگیر است و با افزایش دما به سمت راست جا به جا می‌شود. غلظت مواد سمت راست (صورت

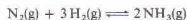


تولید آمونیاک یکی از مهم‌ترین فرایندهای صنعتی است. این عکس نشان‌دهنده یکی از موارد مصرف آن به عنوان کود شیمیایی است.

صرف‌نظر می‌شود. ولی تغییرات بزرگ فشار می‌تواند چنین تعادل‌هایی را به صورت قابل ملاحظه‌ای تغییر دهد؛ و در مواردی، حتی تغییرات جزئی در این تعادل‌ها، جالب توجه هستند. مثلاً موقعیت تعادل



با افزایش فشار به راست جا به جا می‌شود، زیرا حجم مقدار معینی از آب مایع، کمتر از حجم آن در حالت جامد است (چگالی آن در حالت مایع بالاتر است). تغییرات فشار اثر شدیدی بر تعادل‌های شامل مواد گازی دارد. مثلاً فشار زیاد موجب تولید مقدار بیشتری آمونیاک طی تعادل زیر می‌شود:



به این ترتیب اصل لوشاتلیه اهمیت عملی فراوانی در تعیین شرایط مناسب واکنش‌ها برای تولید یک فرآورده مورد نظر دارد. در تعادل‌های ناهمگن اثر فشار را می‌توان با شمارش تعداد مول‌های گاز در دو طرف واکنش پیش‌بینی کرد. مثلاً تغییر فشار بر موقعیت تعادل



اثر ندارد، زیرا در هر طرف معادله، چهار مولکول گاز وجود دارد. ۳- تغییرات دما. برای پیش‌بینی اثر تغییر دما بر یک سیستم در حال تعادل، ماهیت اثر گرمایی مربوط به واکنش باید شناخته شده باشد. در $25^\circ C$ ، معادله گرماشیمیایی مربوط به سنتز آمونیاک به صورت زیر است:



چون مقدار ΔH منفی است، طی واکنش رفت، گرما آزاد می‌شود. می‌توان معادله را به صورتی نوشت که گرما را به عنوان یک فرآورده نشان دهد:



واکنش رفت، گرمازا و واکنش برگشت گرماگیر است. به بیان دیگر، واکنش رفت، گرما تولید می‌کند، و واکنش برگشت گرما را به مصرف می‌رساند. اگر گرما اضافه شود (دمای سیستم بالا رود)، موقعیت تعادل

K_p افزایش می‌یابد، غلظت مواد سمت چپ (مخرج K_p) کاهش می‌یابد، و مقدار K_p زیاد می‌شود.
۴ - افزایش کاتالیزور. حضور کاتالیزور، اثری بر موقعیت یک

چکیده مطالب

اگر موادی را که در یک واکنش برگشت‌پذیر شرکت می‌کنند در ظرف مخلوط کنیم، چنان‌تنه‌ای می‌کنیم که یک حالت تعادل برپا می‌ماند (یک بوی وجود دارد). در حالت تعادل، سرعت واکنش رفت برابر با سرعت واکنش برگشت است. بنابراین، غلظت تمام مواد درگیر در تعادل، ثابت است. این غلظت‌ها را می‌توان برای به دست آوردن کسری موسوم به ثابت تعادل، K_c ، به کار برد. برای واکنش کلی زیر، داریم:



$$K_c = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x}$$

مقدار عددی K_c به دما بستگی دارد. ولی با تغییر مقدار مواد به کار رفته برای ایجاد تعادل، تغییرات فشار، یا حضور یک کاتالیزور، تغییری نمی‌کند. ثابت تعادلی که در آن، غلظت‌ها بر حسب مول بر لیتر بیان شوند، با K_c نشان داده می‌شود. اگر یک یک عدد بزرگ باشد، واکنش رفت، نسبتاً کامل است. اگر K_c عددی کوچک باشد، واکنش برگشت، نسبتاً کامل است.

پهر با خارج قسمت واکنش، Q ، دارای همان فرم K_c است اما برای تعیین چگونگی واکنش مستعدی از مواد و ایجاد تعادل بین آنها به کار می‌رود. اگر Q کوچک‌تر از K_c باشد، واکنش برگشت‌پذیر به سمت راست می‌رود تا به تعادل

مفاهیم کلیدی

Chemical equilibrium تعادل شیمیایی (بخش ۱۵ - ۱). حالتی که در آن، سرعت واکنش در جهت رفت با سرعت واکنش در جهت برگشت، برابر می‌شود. **Equilibrium constant, K_c** ثابت تعادل، K_c (بخش‌های ۱۵ - ۱، ۱۵ - ۳). ثابت مربوط به یک سیستم در حال تعادل که برابر با کسری است که صورت آن را حاصل ضرب غلظت‌های مواد سمت راست معادله شیمیایی، هر یک به توان ضرب خود در معادله شیمیایی رسیده باشد، و مخرج آن را حاصل ضرب غلظت‌های مواد سمت چپ معادله شیمیایی، هر یک به توان ضرب خود در معادله شیمیایی رسیده باشد، تشکیل می‌دهد. مقدار به دست آمده با بیان غلظت‌ها بر حسب مول بر لیتر بر نام K_c (بخش ۱۵ - ۲) نشان می‌دهند؛ مقدار نوشته شده بر حسب فشار جزئی بر حسب جو K_p (بخش ۱۵ - ۳) نمایش داده می‌شود (بخش ۱۵ - ۳).

تعادل شیمیایی ندارد، زیرا کاتالیزور، به طور یکسان، بر سرعت واکنش رفت و واکنش برگشت اثر می‌گذارد (بخش ۱۴ - ۷ را ببینید). ولی یک کاتالیزور می‌تواند سیستمی را زودتر به حالت تعادل برساند.

برسد. اگر Q بزرگ‌تر از K_c باشد، واکنش به سمت چپ می‌رود. تعادل‌های بین مواد موجود در دو یا چند فاز را تعادل‌های ناهمگن گویند. در معادله K_p مربوط به این نوع سیستم‌ها، عبارتهای مربوط به جامدات و مایعات خالص منظور نمی‌شوند. ثابت تعادل واکنش‌های شامل گاز را می‌توان بر حسب فشار جزئی گازها (بر حسب جو، atm) نوشت و با K_p نمایش داده می‌شوند. بین دو ثابت K_p و K_c رابطه $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ عبارت Δn عبارت است از تغییر در مقدار مول‌های گازها، هنگامی که واکنش از چپ به راست خوانده می‌شود. ثابت‌های K_p و K_c را می‌توان برای پیدا کردن غلظت‌های تعادلی به کار برد. اصل لوشاتلیه، پاسخ یک سیستم در حال تعادل به تغییرات شرایط آزمایش را پیش‌بینی می‌کند. افزایش غلظت یک گاز، سبب جا به جاشدن تعادل در جهت تولید آن جسم می‌شود. افزایش فشار، سبب جا به جاشدن تعادل در جهت کاهش عدد مول‌های گاز می‌شود. افزایش دما، منجر به جا به جاشدن تعادل در جهت تغییر گرماگیر می‌شود و مقدار عددی K_c و K_p را تغییر می‌دهد. افزودن یک کاتالیزور، سیستم را سریع‌تر به حالت تعادل می‌رساند، ولی موقعیت تعادل را تغییر نمی‌دهد.

Heterogeneous equilibrium تعادل ناهمگن (بخش ۱۵ - ۲). حالت تعادل بین مواد موجود در بیش از یک فاز، مانند تعادل بین جامدات و گازها. **Homogeneous equilibrium** تعادل همگن (بخش ۱۵ - ۳). حالت تعادل بین موادی که همه آنها در یک فاز باشند. **Le Chatelier's principle** اصل لوشاتلیه (بخش ۱۵ - ۴). یک سیستم در حال تعادل، به تغییر شرایط پاسخ می‌دهد و با ایجاد حالت تعادلی جدیدی، با تغییر اعمال شده مقابله می‌کند. **Reaction quotient, Q** پهر واکنش (بخش ۱۵ - ۲). مقدار به دست آمده با قرار دادن غلظت مواد در معادله ثابت تعادل، K_c . اگر $Q = K_c$ باشد، سیستم در حالت تعادل خواهد بود. اگر $Q < K_c$ باشد، واکنش به سمت راست می‌رود و اگر $Q > K_c$ باشد، واکنش به سمت چپ می‌رود.

مسائل*

تعادل شیمیایی؛ اصل لوشاتلیه

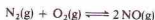
- ۱ - ۱۵ در هر یک از واکنش‌های زیر، رابطه ثابت تعادل، K_c ، را بنویسید:
- (الف) $2\text{H}_2\text{S}(g) + \text{CH}_4(g) \rightleftharpoons \text{CS}_2(g) + 4\text{H}_2(g)$
 (ب) $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$
 (ج) $2\text{Pb}_3\text{O}_4(s) \rightleftharpoons 6\text{PbO}(s) + \text{O}_2(g)$
 (د) $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$
 (ه) $2\text{NO}(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + \text{O}_2(g)$

- ۲ - ۱۵ در هر یک از واکنش‌های زیر، رابطه ثابت تعادل را بنویسید:
- (الف) $\text{Ni}(s) + 4\text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4(g)$

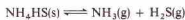
- (ب) $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$
 (ج) $2\text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g)$
 (د) $2\text{Ag}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons 4\text{Ag}(s) + \text{O}_2(g)$
 (ه) $4\text{NH}_3(g) + 5\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 4\text{NO}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g)$
- ۳ - ۱۵ هر یک از تعادل‌هایی که در مسئله ۱ - ۱۵ آمده است در اثر افزایش

* مسائل مشکل‌تر یا مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

در K_c در 1500°C برابر $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ است. اگر 2.0 مول $\text{CH}_4(\text{g})$ ، 6.0 مول $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ، 3.0 مول $\text{CO}(\text{g})$ و 5.0 مول $\text{H}_2(\text{g})$ در یک ظرف یک لیتری با هم مخلوط شوند، واکنش به کدام سمت پیش می‌رود؟
 در 1500°C برابر 1.0×10^{-2} است.



در K_c در 1800°C برابر 1.0×10^{-2} است. اگر 6.0 مول $\text{N}_2(\text{g})$ ، 7.5 مول $\text{O}_2(\text{g})$ ، 2.5 مول $\text{NO}(\text{g})$ در 1800K در یک ظرف یک لیتری با هم مخلوط شوند، واکنش به کدام سمت پیش می‌رود؟
 در 1600°C برابر 1.0×10^{-2} است.



در K_c در 24°C برابر $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ است. اگر 1.58×10^{-2} مول $\text{NH}_3(\text{g})$ ، 0.750 مول $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ، مقدار زیادی NH_4HS جامد در 24°C در یک ظرف یک لیتری با هم مخلوط شوند، واکنش به کدام سمت پیش می‌رود؟

ثابت تعداد K_c

۱۷ - مقدار K_c سیستم تعادلی زیر را

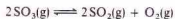


در 395°C با غلظت‌های تعادلی $[\text{H}_2] = 0.062 \text{ mol/L}$ ، $[\text{I}_2] = 0.001 \text{ mol/L}$ و $[\text{HI}] = 0.20 \text{ mol/L}$ محاسبه کنید:

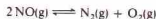
۱۸ - 2.0 مول $\text{PCl}_5(\text{g})$ در دمای معینی در یک ظرف یک لیتری وارد شده و تعادل زیر برقرار شده است.



غلظت تعادلی $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر 0.50 mol/L است. (الف) غلظت‌های تعادلی $\text{PCl}_3(\text{g})$ و $\text{Cl}_2(\text{g})$ چقدر است؟ (ب) مقدار K_c در دمای آزمایش چقدر است؟
 ۱۹ - اگر 6.0 مول $\text{SO}_3(\text{g})$ در 1000K در یک ظرف یک لیتری قرار داده شود، به هنگام برقراری تعادل 73.7% $\text{SO}_3(\text{g})$ تفکیک می‌شود:



(الف) غلظت‌های تعادلی $\text{SO}_3(\text{g})$ ، $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ چقدر است؟ (ب) مقدار K_c این تعادل در 1000K چقدر است؟
 ۲۰ - 2.0 مول $\text{NO}(\text{g})$ در 2600K در یک ظرف یک لیتری قرار داده شود، به هنگام برقراری تعادل 22% $\text{NO}(\text{g})$ تفکیک شده است:

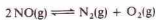


(الف) غلظت‌های تعادلی $\text{NO}(\text{g})$ ، $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ چقدر است؟ (ب) مقدار K_c این تعادل در 2600K چقدر است؟

۲۱ - در تعادل:



در 225°C برابر $1.07 \text{ L}^2/\text{mol}^2$ است. غلظت $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ در تعادل با 0.750 mol/L $\text{CO}(\text{g})$ و 0.60 mol/L $\text{H}_2(\text{g})$ را پیدا کنید.
 ۲۲ - 1.5 در تعادل:



در 1800K برابر 1.0×10^{-2} است. غلظت $\text{NO}(\text{g})$ در تعادل با

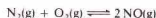
فشار به کدام قسمت جا به جا می‌شوند.

۴ - هر یک از تعادل‌هایی که در مسئله ۱۵ - آمده است، در اثر افزایش فشار به کدام سمت جا به جا می‌شوند؟

۵ - در هر یک از واکنش‌هایی که در مسئله ۱۵ - آمده است، معادله ثابت تعادل K_c را بنویسید. در هر مورد معادله‌ای به دست آورید که بیانگر رابطه بین K_c و K_p باشد.

۶ - در هر یک از واکنش‌هایی که در مسئله ۱۵ - آمده است، معادله ثابت تعادل K_c را بنویسید. در هر مورد معادله‌ای به دست آورید که بیانگر رابطه بین K_c و K_p باشد.

۷ - در تعادل:



در 2000K برابر 1.0×10^{-3} و در 4000K برابر 3.0×10^{-3} است. آیا واکنش به صورتی که نوشته شده گرمایا گرماگیر؟
 ۸ - در تعادل:



در 936K برابر 1.0×10^3 و در 1125K برابر 1.58×10^3 است. آیا واکنش به صورتی که نوشته شده گرمایا گرماگیر؟
 ۹ - واکنش:



از چپ به راست گرماگیر است. اعمال هر یک از تغییرات زیر بر این سیستم تعادلی چه تأثیری بر موقعیت تعادل دارد؟ (الف) افزایش دما؛ (ب) افزودن $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ؛ (ج) حذف $\text{CS}_2(\text{g})$ ؛ (د) افزایش فشار؛ (ه) افزودن کاتالیزور.

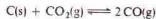
۱۰ - واکنش:



از چپ به راست گرمازا است. اعمال هر یک از تغییرات زیر بر این سیستم تعادلی چه تأثیری بر موقعیت تعادل دارد؟ (الف) افزایش دما؛ (ب) کاهش فشار (ج) افزودن $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ؛ (د) حذف $\text{HCl}(\text{g})$ ؛ (ه) افزایش کاتالیزور.
 ۱۱ - واکنش:



از چپ به راست گرمازا است. اعمال هر یک از تغییرات زیر بر این سیستم تعادلی چه تأثیری بر موقعیت تعادل دارد؟ (الف) کاهش دما؛ (ب) کاهش فشار (ج) افزودن $\text{NiO}(\text{s})$ ؛ (د) افزودن $\text{CO}(\text{g})$ ؛ (ه) حذف $\text{CO}_2(\text{g})$.
 ۱۲ - در تعادل:



از چپ به راست گرماگیر است. اعمال هر یک از تغییرات زیر بر این سیستم تعادلی چه تأثیری بر موقعیت تعادل دارد؟ (الف) افزودن $\text{CO}_2(\text{g})$ ؛ (ب) حذف $\text{C}(\text{s})$ ؛ (ج) افزایش دما؛ (د) کاهش فشار؛ (ه) حذف $\text{CO}(\text{g})$.
 ۱۳ - در تعادل:

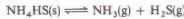


در 400°C برابر 889L/mol است. اگر 2.0 مول $\text{HCl}(\text{g})$ ، 2.0 مول $\text{O}_2(\text{g})$ ، 8.0 مول $\text{Cl}_2(\text{g})$ و 7.0 مول $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ در یک ظرف یک لیتری با هم مخلوط شوند، واکنش به کدام سمت پیش می‌رود؟

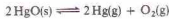
۱۴ - در تعادل:



$\text{COCl}_2(\text{g})$ و $\text{Cl}_2(\text{g})$ در مخلوط تعادلی چقدر است؟ (ب) مقدار K_p این تعادل در 400°C چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۱ NH_4HS جامد در 24°C به یک ظرف تخلیه شده وارد شده است. به هنگام برقراری تعادل:



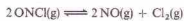
فشار کل (مربوط به گازهای NH_3 و H_2S با هم) 1.4 atm غره است. مقدار K_p این تعادل در 24°C چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۲ HgO جامد در 450°C به یک ظرف تخلیه شده وارد شده است. به هنگام برقراری تعادل:



فشار کل (مربوط به گازهای Hg و O_2 با هم) 1.7 atm است. مقدار K_p این تعادل در 450°C چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۳ مخلوطی شامل 1 mol CO و 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ در 800 K در یک ظرف 1 liter لیتری قرار داده شده است. در حالت تعادل، 65% $\text{CO}_2(\text{g})$ و 65% $\text{H}_2(\text{g})$ وجود دارد:



(الف) غلظت‌های تعادلی هریک از این چهار گاز چقدر است؟ (ب) مقدار K_p این تعادل در 800 K چقدر است؟ (ج) مقدار K_p این تعادل در 800 K چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۴ در 585 K و فشار کل 1.0 atm $\text{ONCl}(\text{g})$ به میزان 0.564% تفکیک شده است:



فرض کنید پیش از تفکیک 1 mol $\text{ONCl}(\text{g})$ در ظرف وجود داشته است. (الف) در حالت تعادل چند مول $\text{ONCl}(\text{g})$ ، $\text{NO}(\text{g})$ و $\text{Cl}_2(\text{g})$ وجود دارد؟ (ب) شمار کل مول‌های گاز موجود در حالت تعادل چقدر است؟ (ج) فشار جزئی این سه گاز در حالت تعادل چقدر است؟ (د) مقدار عددی K_p این تعادل در 585 K چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۵ در 250°C ، $\text{PCl}_5(\text{g})$ به طرف تخلیه شده‌ای وارد شده تا فشار آن به 1.0 atm برسد و رسیده است. به هنگام برقراری تعادل:



فشار داخلی ظرف 1.14 atm است. (الف) فشار جزئی $\text{PCl}_3(\text{g})$ و $\text{PCl}_5(\text{g})$ و $\text{Cl}_2(\text{g})$ در مخلوط تعادلی چقدر است؟ (ب) مقدار K_p این تعادل در 250°C چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۶ در 55°C ، $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ به طرف تخلیه شده‌ای وارد شده تا فشار آن به 0.5 atm برسد و رسیده است. به هنگام برقراری تعادل:



فشار داخلی ظرف 0.98 atm است. (الف) فشار جزئی $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ در مخلوط تعادلی چقدر است؟ (ب) مقدار K_p این تعادل در 55°C چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۷ در تعادل:



در 240°C برابر 1.8 mol/L است. مقدار K_p این تعادل در 240°C چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۸ در تعادل:

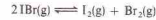


در 1500°C براساس 5.6 mol/L این تعادل در 1500°C چقدر است؟

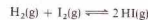
$\text{O}_2(\text{g})$ را پیدا کنید.
 ۱۵ - ۲۳ در تعادل:



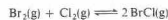
در 750°C برابر 1.30 است. اگر 600 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و 600 mol $\text{CO}(\text{g})$ در 750°C در یک ظرف یک لیتری قرار داده شوند، غلظت هر چهار ترکیب به هنگام برقراری تعادل چقدر است؟
 ۱۵ - ۲۴ در تعادل:



در 150°C برابر 10^{-3} $\times 8$ است. اگر 600 mol $\text{IBr}(\text{g})$ در 150°C در یک ظرف یک لیتری قرار داده شوند، غلظت هر یک از این سه گاز به هنگام برقراری تعادل چقدر است؟
 ۱۵ - ۲۵ در تعادل:



در 425°C برابر 54.8 است. اگر 1000 mol $\text{H}_2(\text{g})$ و 1000 mol $\text{I}_2(\text{g})$ در 425°C در 225°C در یک ظرف یک لیتری قرار داده شوند، غلظت هر یک از این سه گاز به هنگام برقراری تعادل چقدر است؟
 ۱۵ - ۲۶ در تعادل:



در 400 K برابر 7 است. اگر 45 mol $\text{Br}_2(\text{g})$ و 45 mol $\text{Cl}_2(\text{g})$ و 45 mol $\text{BrCl}(\text{g})$ در 400 K در یک ظرف لیتری قرار داده شوند، غلظت هر یک از این سه گاز به هنگام برقراری تعادل چقدر است؟
 ۱۵ - ۲۷ در تعادل:



در 1000°C برابر 4.3 است. (الف) اگر 500 mol $\text{CO}(\text{g})$ و مقدار زیادی FeO جامد در 1000°C در یک ظرف یک لیتری قرار داده شوند، غلظت $\text{CO}(\text{g})$ و $\text{CO}_2(\text{g})$ به هنگام برقراری تعادل چقدر است؟ (ب) جرم $\text{Fe}(\text{s})$ به هنگام تعادل چقدر است؟
 ۱۵ - ۲۸ در تعادل:



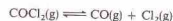
در 900°C برابر 8.5 است. (الف) اگر 500 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و مقدار زیادی Fe جامد در 900°C در یک ظرف یک لیتری قرار داده شوند، غلظت $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{H}_2(\text{g})$ به هنگام برقراری تعادل چقدر است؟ (ب) جرم $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ به هنگام تعادل چقدر است؟

ثابت تعادل K_p

۱۵ - ۲۹ در 1000°C کربن جامد وارد ظرف پر از گاز $\text{H}_2(\text{g})$ در 1000 atm شده است به هنگام برقراری تعادل:



فشار جزئی $\text{CH}_4(\text{g})$ در مخلوط تعادلی 1.38 atm است. (الف) فشار جزئی $\text{H}_2(\text{g})$ در مخلوط تعادلی چقدر است؟ (ب) مقدار K_p این تعادل در 1000°C چقدر است؟
 ۱۵ - ۳۰ در 300°C $\text{COCl}_2(\text{g})$ با فشار 600 atm غره وارد ظرفی شده است. به هنگام برقراری تعادل:



فشار جزئی $\text{CO}(\text{g})$ در مخلوط تعادلی 1.4 atm است. (الف) فشار جزئی

افزایش فشار موقعیت تعادل چگونه تغییر پیدا می‌کند؟ (ج) در این تعادل رابطه بین K_p و K_c چیست؟

۱۵ - ۴۸ واکنش $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ به صورتی که نوشته شده گرماتر است. فرض کنید سیستم تعادلی برقرار شده است. در هر یک از موارد زیر غلظت $C(g)$ چگونه تغییر می‌کند؟ (الف) افزایش دما؛ (ب) افزایش فشار؛ (ج) افزودن $A(g)$ ؛ (د) افزودن کاتالیزور؛ (ه) حذف $B(g)$. در موارد زیر مقدار عددی K_c چگونه تغییر می‌کند؟ (و) افزایش دما؛ (ز) افزایش فشار؛ (ح) افزودن کاتالیزور؛ (ط) افزایش $A(g)$ ؟

۱۵ - ۴۹ مقداری $CaCO_3$ جامد در 800 K به یک ظرف تخلیه شده وارد شده و تعادل زیر برقرار شده است:



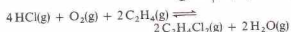
فشار تعادلی CO_2 برابر $2.2 \times 10^{-2}\text{ atm}$ است. مقدار K_c این تعادل در 800 K چقدر است؟

۱۵ - ۵۰ K_c تعادل زیر در 425°C برابر 1.0×10^{-2} است:



فرض کنید این تعادل در 425°C فقط با افزودن $HI(g)$ به بالن واکنش برقرار شده باشد. (الف) غلظت‌های $H_2(g)$ و $I_2(g)$ در تعادل با $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ چه $HI(g)$ چقدر است؟ (ب) غلظت اولیه $HI(g)$ پیش از برقراری تعادل چقدر است؟ (ج) در حالت تعادل چند درصد $HI(g)$ افزوده شده تفکیک شده است؟

۱۵ - ۵۱ در سیستم تعادلی:



معادلهای بنویسید که بیانگر ارتباط بین K_p و K_c باشد. $15 - ۵۲$ در تعادل:



K_p در یک دمای معین برابر 2.75 atm است. مقداری $PCl_5(g)$ در دمای استاندارد به یک بالن تخلیه شده وارد شده است. به هنگام برقراری تعادل فشار جزئی $PCl_5(g)$ برابر 5.75 atm است. (الف) فشار جزئی $PCl_3(g)$ و $Cl_2(g)$ در حالت تعادل چقدر است؟ (ب) فشار اولیه $PCl_5(g)$ پیش از تفکیک شدن به $PCl_3(g)$ و $Cl_2(g)$ چقدر بوده است؟ (ج) در این سیستم در حالت تعادل چند درصد مولی $PCl_5(g)$ تفکیک شده است؟

$15 - ۵۳$ تعادل زیر در دمای معینی برقرار شده است:



در مخلوط تعادل، فشار جزئی $N_2O_4(g)$ برابر 0.5 atm و فشار جزئی $NO_2(g)$ برابر 0.5 atm است. (الف) مقدار K_p در این دما چقدر است؟ (ب) اگر فشار کل از 1.0 atm به 2.0 atm برسد و دما ثابت نگهداشته شود، فشار جزئی هر یک از اجزاء در مخلوط تعادل چقدر است؟ توجه کنید که برای حل این مسئله باید از یک معادله درجه ۲ استفاده کنید.

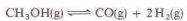
۱۵ - ۳۹ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۵ - ۳۷ و K_p تعادل زیر را در 480°C تعیین کنید.



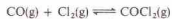
۱۵ - ۴۰ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۵ - ۳۸ و K_p تعادل زیر را در 1500°C تعیین کنید.



۱۵ - ۴۱ در تعادل:

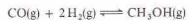


K_p در 275°C برابر $1.0 \times 10^{-3}\text{ atm}^{-2}$ است. این تعادل در 275°C چقدر است؟ $15 - ۴۲$ در تعادل:

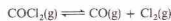


K_p در 100°C برابر $1.0 \times 10^9\text{ atm}$ است. این تعادل در 100°C چقدر است؟

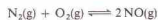
۱۵ - ۴۳ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۵ - ۴۱ و K_p تعادل زیر را در 275°C تعیین کنید.



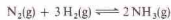
۱۵ - ۴۴ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۵ - ۴۲ و K_p تعادل زیر را در 100°C تعیین کنید.



۱۵ - ۴۵ در تعادل:



K_p در 2400 K برابر 1.0×10^{-3} است. در مخلوطی از دو گاز O_2 و N_2 فشار جزئی هر یک برابر 5.0 atm است. فشار جزئی $NO(g)$ به هنگام برقراری تعادل چقدر است؟ $15 - ۴۶$ در تعادل:



K_p در 350°C برابر $1.0 \times 10^{-4}\text{ atm}^{-2}$ است. (الف) اگر در یک مخلوط تعادلی در 350°C ، فشار جزئی $N_2(g)$ ، $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ برابر 2.8 atm باشد، فشار جزئی $NH_3(g)$ چقدر است؟ (ب) فشار کل چقدر است؟ (ج) کسر مولی $NH_3(g)$ موجود چقدر است؟

مسائل طبقه بندی نشده

۱۵ - ۴۷ یک سیستم تعادلی در نظر بگیرید که به وسیله معادله‌ای شیمیایی $\Delta n = 0$ توصیف شده باشد. (الف) واحد K_c چیست؟ (ب) یا

www.ShimiPedia.ir

پیوست‌ها

پیوست الف

دستگاه بین‌المللی واحدها (SI)

واحدهای اصلی SI		
نماد	واحد	سنجش
m	متر	طول
kg	کیلوگرم	جرم
s	ثانیه	زمان
A	آمپر	جرمیان الکتریسته
K	کلوین	دما*
mol	مول	مقدار جسم
cd	کاندلا (شمع)	شدت روشنایی

* دما را برحسب درجه سلسیوس (نماد °C) نیز می‌توان بیان کرد.

واحدهای تکمیلی SI		
واحد SI		سنجش
نماد	نام	
rad	رادیان	زاویه مسطح
sr	استرادیان	زاویه جسم

پیشوندهای SI		
نماد	پیشوند	ضریب
T-	تترا -	۱ ۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰
G-	گیگا -	۱ ۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰
M-	مگا -	۱ ۰۰۰ ۰۰۰
k-	کیلو -	۱ ۰۰۰
h-	هکتا -	۱۰۰
da-	دکا -	۱۰
d-	دسی -	از*
c-	سنتی -	۱/۱۰
m-	میلی -	۱/۱۰۰
μ-	میکرو -	۱/۱۰۰۰
n-	نانو -	۱/۱۰۰۰۰
p-	پیکو -	۱/۱۰۰۰۰۰
f-	فمتو -	۱/۱۰۰۰۰۰۰
a-	آتو -	۱/۱۰۰۰۰۰۰۰

مقادیر برخی ثابت‌ها و ضرایب تبدیل

مقدار	نماد	ثابت
$6.02205 \times 10^{23}/\text{mol}$	N	عدد آووگادرو
$5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$	a_0	شعاع بوهر
$9.10938 \times 10^{-31} \text{ g}$	m_e	جرم الکترون ساکن
$5.485803 \times 10^{-27} \text{ u}$		
$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$	e	بار الکترونیکی (واحد بار)
$9.64846 \times 10^4 \text{ C}$	F	فاراده
$8.2057 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{K}\cdot\text{mol})$	R	ثابت گاز ایده‌آل
$8.31447 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$		
22.4138 L	—	حجم مولی، گاز ایده‌آل در STP
$1.67492 \times 10^{-24} \text{ g}$	—	جرم نوترون ثابت
$1.67492 \times 10^{-24} \text{ u}$		
$6.62618 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	h	ثابت پلانک
$6.62618 \times 10^{-34} \text{ g}$	—	جرم پروتون ساکن
$1.67262 \times 10^{-24} \text{ u}$		
$1.67262 \times 10^{-24} \text{ u}$		
$2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$	c	سرعت نور در خلأ

تعریف یا هم‌ارز	نماد	واحد
$10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^8 \text{ nm} = 10^8 \text{ pm}$	\AA	آنگستروم
10^5 Pa (یا N/m^2) ، 760 torr (یا mm جیوه)	atm	جیوه
4.184 J	cal	کالری
As	C	کولن
$3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	Ci	کوری
$1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$	eV	الکترون ولت
$3.123564 \times 10^{-10} \text{ C}$	esu	واحد الکترواستاتیکی
10^{-7} J	erg	ارگ
$\text{N}\cdot\text{m} = \text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = \text{V}\cdot\text{C}$	J	ژول
10^7 erg		
$\text{K} = ^\circ\text{C} + 273.15$	K	مقیاس دمای کلوین
نقطه سه‌تایی آب (0.01°C) 273.15 K است. دمای انجماد آب برابر 273.15 K است (0°C).		
$\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$	N	نیوتون
$\text{N}/\text{m}^2 = \text{kg}/(\text{s}^2\cdot\text{m})$	Pa	پاسکال
$1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$	torr	تور (یا mm جیوه)
$1.31222 \times 10^7 \text{ Pa}$		
$1.660566 \times 10^{-24} \text{ g}$	u	واحد جرم اتمی همگانی
931.5 MeV		
$\text{J/C} = \text{kg}\cdot\text{m}^2/(\text{A}\cdot\text{s}^2)$	V	ولت

یادآوری محاسبات ریاضی

ج ۱ - نماها

نما، اندیس بالای (بالاوند) اضافه شده به یک پایه است. نما، بیانگر نوعی عمل ریاضی است که باید بر روی پایه انجام گیرد. در عبارت a^n ، a نما و n پایه است. نماهای زیر متداولند.

۱ - نما، عددی صحیح و مثبت است. در عبارت a^n ، n عبارتست از تعداد دفعاتی که پایه a به صورت ضرب بسط داده می شود. به این ترتیب، تعداد دفعاتی که پایه در خودش ضرب می شود برابر با $(n - 1)$ است. در نتیجه،

$$a^n = a \times a \times a \times a$$

۲ - نما، عددی صحیح و منفی است. عبارت a^{-n} ، عکس a^n است. مثلاً

$$a^{-2} = \frac{1}{a^2} = \frac{1}{a \times a \times a \times a}$$

۳ - نما، کسری از نوع $1/n$ است. مقدار n ، فرجه ریشه پایه است. به این ترتیب،

$$a^{1/2} = \sqrt{a}$$

$$a^{1/3} = \sqrt[3]{a}$$

۴ - نما، کسری از نوع m/n است. این نما بیانگر دو عمل ریاضی است (عملیات ۱ و ۳). در نتیجه، $a^{m/n}$ برابر است با $\sqrt[n]{a^m}$ و

$$a^{3/2} = \sqrt{a^3} = \sqrt{a \times a \times a}$$

۵ - نما، صفر است. در صورتی که پایه صفر نباشد، مقدار عبارت برابر با ۱ می شود. به این ترتیب،

$$a^0 = 1 \quad (a \neq 0)$$

در معادله های زیر، برخی از خواص نماها خلاصه شده است.

- ۱) $a^m a^n = a^{m+n}$ بنابراین $a^3 a^2 = a^5$
- ۲) $(a^m)^n = a^{mn}$ بنابراین $(a^3)^2 = a^6$
- ۳) $(ab)^n = a^n b^n$ بنابراین $(ab)^2 = a^2 b^2$
- ۴) $a^m / a^n = a^{m-n}$ بنابراین $a^5 / a^2 = a^3$; $a^3 / a^5 = a^{-2} = 1/a^2$
- ۵) $a^n / a^n = 1$ بنابراین $a^3 / a^3 = 1$

ج ۲ - نشانه گذاری علمی

در مطالعات علمی، اغلب با اعداد بسیار بزرگ و بسیار کوچک سوکار داریم. مثلاً، سرعت سیر نور در خلأ، $299,979,000,000$ cm/s و فاصله بین مراکز اتم های هیدروژن در مولکول H_2 .

75×10^6 cm است. از نشانه گذاری علمی برای ساده کردن این مقادیر دردرس آفرین استفاده می شود. با استفاده از نشانه گذاری علمی، مقادیر را به صورت زیر نمایش می دهیم:

$$a \times 10^n$$

که در آن، a ، یعنی بخش اعشاری، عددی با یک رقم در سمت چپ ممیز و بقیه ارقام در سمت راست ممیز است، و n ، نمای 10 ، عددی صحیح مثبت یا منفی یا صفر است.

هر عددی را می توان با حرکت دادن ممیز به سمت چپ، تا رسیدن به یک رقم غیر صفر در سمت چپ آن، به این صورت درآورد. برای هر رقمی که ممیز به چپ حرکت می کند، یک واحد به n اضافه می شود. به ازای هر رقمی که ممیز به سمت راست حرکت کند، یک واحد از n کم خواهد شد. مثلاً،

$$29,979,000,000 \text{ cm/s} = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

$$0.000000075 \text{ cm} = 7.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

عملیات ریاضی مربوط به این اعداد به صورت زیر انجام می شود.

۱ - ضرب. بخش های اعشاری در هم ضرب می شوند و نماهای 10 نیز با هم جمع می شوند:

$$(3.0 \times 10^5) (2.0 \times 10^2) = (3.0 \times 2.0) \times 10^{5+2}$$

$$= 6.0 \times 10^7$$

$$(4.0^2 \times 10^4) (5.0 \times 10^{-7}) = (4.0 \times 5.0) \times 10^{4+(-7)}$$

$$= 2.0 \times 10^1$$

$$= 2.0 \times 10^0$$

۲ - تقسیم. بخش های اعشاری برهم تقسیم می شوند، و نمای 10 مخرج به صورت جبری از نمای 10 صورت کم می شود:

$$\frac{6.89 \times 10^{-7}}{3.76 \times 10^3} = \left(\frac{6.89}{3.76}\right) \times 10^{(-7)-3}$$

$$= 2.5 \times 10^{-10}$$

۳ - جمع و تفریق. باید همه اعداد با توان 10 یکسان بیان شوند. پاسخ که دارای همین توان 10 است، با جمع زدن یا کم کردن بخش های اعشاری به دست می آید:

$$(6.25 \times 10^3) + (3.0 \times 10^2) = (6.25 \times 10^3) + (0.30 \times 10^3)$$

$$= 6.55 \times 10^3$$

۴ - ریشه گیری (جذرگیری). هنگام جذر گرفتن، عدد را چنان

به دست آورد. عدد را با شیوه نشانه گذاری علمی بیان می کنیم. مثلاً عدد زیر را در نظر بگیرید،

$$3.740 \times 10^{12}$$

چون لگاریتم، نما است و $a^m = a^{m+n}$ ، لگاریتم این مقدار را با افزودن لگاریتم 3.740×10^{12} به دست می آوریم. به این ترتیب،

$$\begin{aligned} \log(3.740 \times 10^{12}) &= \log 3.740 + \log 10^{12} \\ &= 0.5729 + 12 \\ &= 12.5729 \end{aligned}$$

مثال دیگر،

$$\begin{aligned} \log(2.00 \times 10^{-5}) &= \log 2.00 + \log 10^{-5} \\ &= 0.301 + (-5) \\ &= -4.699 \end{aligned}$$

توجه کنید که تعداد ارقام بعد از ممیز در لگاریتم به دست آمده، برابر با تعداد ارقام با معنی در مقدار اولیه است.

گاهی اوقات لازم است آنتی لگاریتم، یعنی عدد مربوط به یک لگاریتم را به دست آوریم. در این موارد، روش لگاریتم گیری را عکس می کنیم. لگاریتم داده شده را در دو بخش می نویسیم: یک بخش اعشاری (موسوم به ماننسیس) و یک عدد صحیح مثبت یا منفی (موسوم به مقبیر). مثلاً،

$$(3.740) = (0.740) + (3) \text{ آنتی لگاریتم}$$

آنتی لگاریتم ماننسیس (0.740) را با پیدا کردن عدد مربوط به این لگاریتم در جدول (یعنی 5.740) به دست می آوریم، و آنتی لگاریتم مفسر یعنی 3 نیز آن است. بنابراین،

$$10^{3.740} = 5.740 \times 10^3$$

یا

$$3.740 = \log(5.740 \times 10^3)$$

تمام ماننسیس هایی که در جدول لگاریتم آمده است، مثبت اند. هنگام پیدا کردن آنتی لگاریتم یک مقدار منفی، باید به این واقعیت توجه کرد. مثلاً، برای گرفتن آنتی لگاریتم از -3.158 ، باید این عدد را چندان بنویسیم که ماننسیس مثبت شود. به این ترتیب،

$$\begin{aligned} (4 - 3.158) \text{ آنتی لگاریتم} &= (0.842) \text{ آنتی لگاریتم} \\ &= 6.95 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

یا

$$-3.158 = \log(6.95 \times 10^{-4})$$

چون لگاریتم ها، نما هستند، عملیات ریاضی مربوط به آنها نیز تابع

می نویسیم که نمای 10 کاملاً بر 2 بخش پذیر باشد. پاسخ را با گرفتن جذر از قسمت اعشاری و بخش کردن توان 10 بر 2 به دست می آید:

$$\begin{aligned} \sqrt{2.721 \times 10^{-7}} &= \sqrt{2721 \times 10^{-8}} \\ &= 51.7 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

هنگام گرفتن ریشه سوم (یا کعب)، ریشه سوم بخش اعشاری را گرفته و نمای 10 را بر 3 تقسیم می کنیم:

$$\begin{aligned} \sqrt[3]{1.86 \times 10^8} &= \sqrt[3]{186 \times 10^6} \\ &= 5.71 \times 10^2 \end{aligned}$$

5- به توان رساندن، هنگامی که یک عدد به توان 2 می رسد، بخش اعشاری به توان 2 می رسد و نمای 10 نیز در 2 ضرب می شود:

$$\begin{aligned} (1.736 \times 10^2)^2 &= (1.736)^2 \times 10^{(2 \times 2)} \\ &= 3.01 \times 10^4 \end{aligned}$$

موقمی که عددی به توان 3 می رسد، بخش اعشاری به توان 3 می رسد و نمای 10 نیز در 3 ضرب می شود:

$$\begin{aligned} (2.06 \times 10^{-5})^3 &= (2.06)^3 \times 10^{(-5 \times 3)} \\ &= 8.74 \times 10^{-15} \end{aligned}$$

به طور کلی،

$$(a \times 10^n)^p = a^p \times 10^{(p \times n)}$$

ج- 3 لگاریتم

لگاریتم یک عدد، عددی است که اگر پایه را به توان آن برسانیم، عدد اولیه به دست آید. در لگاریتم معمولی (با نماد log نمایش داده می شود)، از پایه 10 استفاده می شود. اگر

$$a = 10^n$$

$$\log a = n$$

و به این ترتیب،

$$\log 10^3 = \log 1000 = 3$$

$$\log 10^{-2} = \log 0.01 = -2$$

لگاریتم پایه 10 یک عدد، برابر با عددی است که اگر 10 را به توان آن برسانیم، عدد اولیه به دست آید. بنابراین، لگاریتم عددی مانند 3.740 را می توان به آسانی به دست آورد. لگاریتم اعداد 1 تا 10 را از جدول لگاریتم که در پیوست D آمده است، می توان به دست آورد. در این جدول، از ممیزها صرف نظر شده است. بعد از نخستین رقم هر یک از اعداد، ممیز وجود دارد. هر یک از لگاریتم ها نیز دارای یک ممیز قبل از اولین رقم هستند. لگاریتم 3.740 برابر با 0.5729 است. لگاریتم اعداد بزرگ تر از 10 یا کوچک تر از 10 را به روش زیر می توان

$$e^n = \frac{n}{2.73 \times 3}$$

مثلاً، مقدار $e^{2.09}$ را می‌توان به روش زیر محاسبه کرد:

$$e^{2.09} = 9.۵۹۰ \text{، آنتی لگاریتم } \frac{2.09}{2.73 \times 3} \text{ آنتی لگاریتم}$$

$$= ۹.۱۰۰$$

ج-۴ معادله‌های درجه دوم

عبارت جبری زیر

$$ax^2 + bx + c = 0$$

را یک معادله درجه دوم نسبت به یک متغیر نامند. این معادله‌ها دارای دو جواب‌اند که از فرمول درجه دوم زیر به دست می‌آید.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

هنگام استفاده از فرمول درجه دوم برای پیدا کردن پاسخ یک مسئله شیمیایی، دو جواب به دست می‌آید. ولی یکی از آنها را باید کنار گذاشت زیرا از نظر فیزیکی امکان ندارد.

فرض کنید x در معادله زیر

$$x^2 + ۰.۵۰x - ۰.۱۵ = 0$$

برابر با عدد مول‌های یک گاز باشد که در شرایط معینی تفکیک می‌شوند. مقدار ضرایب عبارتند از: $a = 1$ ، $b = ۰.۵۰$ ، $c = -۰.۱۵$ و

$$x = \frac{-0.50 \pm \sqrt{(0.50)^2 - 4(1)(-0.15)}}{2(1)}$$

$$x = \frac{-0.50 \pm 0.92}{2}$$

$$x = +۰.۲۱ - ۰.۷۱$$

جواب $۰.۷۱ -$ را کنار می‌گذاریم، زیرا مقدار منفی یک جسم از لحاظ فیزیکی غیرممکن است.

قواعد استفاده از نماهاست. موقع انجام هر یک از عملیات زیر، لگاریتم مقدار مربوطه را پیدا می‌کنیم، لگاریتم‌ها را به صورتی که نشان داده شده در می‌آوریم، و در پایان، آنتی لگاریتم نتیجه محاسبه را می‌گیریم.

۱- ضرب $\log(ab) = \log a + \log b$

۲- تقسیم $\log(a/b) = \log a - \log b$

۳- جذرگیری $\log(a^{1/n}) = \frac{1}{n} \log a$

۴- به توان رساندن $\log(a^n) = n \log a$

لگاریتم پایه e را لگاریتم معمولی گویند. در لگاریتم طبیعی (با \ln نمایش داده می‌شود) از پایه e استفاده می‌شود، که

$$e = ۲.۷۱۸۲۸ \dots$$

رابطه بین لگاریتم‌های معمولی و طبیعی به صورت زیر است،

$$\ln a = 2.303 \log a$$

به این ترتیب، برای پیدا کردن لگاریتم ۶.۴۰ ، لگاریتم معمولی ۶.۴۰ را در 2.303 ضرب می‌کنیم:

$$\ln 6.40 = 2.303 \log 6.40$$

$$= 2.303 (0.80618)$$

$$= 1.85986$$

لگاریتم را برای بیان عبارت‌هایی مانند e^m که در آن، e پایه لگاریتم طبیعی است، نیز می‌توان به کار برد. از آنجا که

$$\ln a = 2.303 \log a$$

$$\log a = \frac{\ln a}{2.303}$$

و چون

$$\ln e^n = n$$

$$\log e^n = \frac{n}{2.303}$$

بنابراین،

پتانسیل الکترودهای استاندارد در ۲۵°C

محلول اسیدی	
نیم واکنش	ϕ° (ولت)
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+ ۰٫۷۹۹۱
$\frac{1}{2} NO_3^- + \frac{1}{2} H^+ + \frac{1}{2} e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} N_2O + \frac{1}{2} H_2O$	+ ۰٫۸۰۳
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+ ۰٫۸۵۲
$\frac{1}{2} Hg_2^{2+} + \frac{1}{2} e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} Hg_2^{+}$	+ ۰٫۹۲۰
$NO_2^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+ ۰٫۹۶
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+ ۱٫۰۶۵۲
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ ۱٫۲۲۹
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ ۱٫۲۳
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	+ ۱٫۲۵
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ ۱٫۳۳
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ ۱٫۳۵۹۵
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+ ۱٫۴۰۲
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+ ۱٫۴۵۵
$Au^{3+} + e^- \rightleftharpoons Au^{2+}$	+ ۱٫۴۹۸
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+ ۱٫۵۱
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ ۱٫۵۱
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+ ۱٫۶۱
$2HIOCl + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$	+ ۱٫۶۳
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+ ۱٫۶۸۲
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+ ۱٫۶۹۱
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ ۱٫۶۹۵
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ ۱٫۷۷۶
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+ ۱٫۸۰۸
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ ۲٫۰۱
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+ ۲٫۰۷
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+ ۲٫۸۷
محلول قلیایی	
نیم واکنش	ϕ° (ولت)
$Al(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Al + 3OH^-$	- ۲٫۳۳
$Zn(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	- ۱٫۲۱۵
$Fe(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Fe + 2OH^-$	- ۰٫۸۷۷
$\frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{2} e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} OH^-$	- ۰٫۸۲۸۶
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Cd + 2OH^-$	- ۰٫۸۱۹
$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	- ۰٫۴۷۷
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	- ۰٫۱۳
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	- ۰٫۱۰
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	- ۰٫۴۰۱
$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH^-$	- ۰٫۴۹۰
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$	+ ۰٫۸۷۸

محلول اسیدی	
نیم واکنش	ϕ° (ولت)
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	- ۳٫۰۴۵
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	- ۲٫۹۲۵
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	- ۲٫۹۲۵
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	- ۲٫۹۲۳
$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra$	- ۲٫۹۱۶
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	- ۲٫۹۰۶
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	- ۲٫۸۸۸
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	- ۲٫۸۶۶
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	- ۲٫۷۱۴
$Ce^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ce$	- ۲٫۴۸۳
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	- ۲٫۳۶۳
$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	- ۱٫۸۲۷
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	- ۱٫۶۶۲
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	- ۱٫۱۸۰
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	- ۰٫۷۶۲۸
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	- ۰٫۷۴۴
$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$	- ۰٫۵۲۹
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	- ۰٫۴۴۰۲
$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr^{+}$	- ۰٫۴۰۸
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	- ۰٫۴۰۲۹
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	- ۰٫۳۵۸۸
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	- ۰٫۳۳۶۳
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	- ۰٫۲۷۷
$H_2PO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + H_2O$	- ۰٫۲۷۶
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	- ۰٫۲۵۰
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	- ۰٫۱۳۶
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	- ۰٫۱۲۶
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	- ۰٫۰۰۰
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+ ۰٫۱۴۲
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ ۰٫۱۵
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + 2H_2O$	+ ۰٫۱۷۲
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+ ۰٫۲۲۲
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+ ۰٫۳۳۷
$H_2SO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons S + 2H_2O$	+ ۰٫۴۵۰
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+ ۰٫۵۲۱
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+ ۰٫۳۵۵
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+ ۰٫۵۶۴
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+ ۰٫۶۸۵۴
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ ۰٫۷۷۱
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+ ۰٫۷۸۸

برمیدها	
PbBr _۲	۳۶ × ۱۰ ^{-۶}
Hg _۲ Br _۲	۱۳ × ۱۰ ^{-۲۲}
AgBr	۵ × ۱۰ ^{-۱۳}
کربنات‌ها	
BaCO _۳	۳۶ × ۱۰ ^{-۹}
CdCO _۳	۵۲ × ۱۰ ^{-۱۲}
CaCO _۳	۴۷ × ۱۰ ^{-۹}
CuCO _۳	۲۵ × ۱۰ ^{-۱۰}
FeCO _۳	۲۱ × ۱۰ ^{-۱۱}
PbCO _۳	۱۵ × ۱۰ ^{-۱۵}
MgCO _۳	۱ × ۱۰ ^{-۵}
MnCO _۳	۸ × ۱۰ ^{-۱۱}
Hg _۲ CO _۳	۹ × ۱۰ ^{-۱۷}
NiCO _۳	۱۳ × ۱۰ ^{-۷}
Ag _۲ CO _۳	۸۲ × ۱۰ ^{-۱۲}
SrCO _۳	۷ × ۱۰ ^{-۱۰}
ZnCO _۳	۲ × ۱۰ ^{-۱۰}
کلریدها	
PbCl _۲	۱۶ × ۱۰ ^{-۵}
Hg _۲ Cl _۲	۱۱ × ۱۰ ^{-۱۸}
AgCl	۱۷ × ۱۰ ^{-۱۰}
کرومات‌ها	
BaCrO _۴	۸ × ۱۰ ^{-۱۱}
PbCrO _۴	۲ × ۱۰ ^{-۱۶}
Hg _۲ CrO _۴	۲ × ۱۰ ^{-۹}
Ag _۲ CrO _۴	۱۹ × ۱۰ ^{-۱۲}
SrCrO _۴	۳ × ۱۰ ^{-۵}
فلوئوریدها	
BaF _۲	۲ × ۱۰ ^{-۵}
CaF _۲	۳۹ × ۱۰ ^{-۱۱}
PbF _۲	۴ × ۱۰ ^{-۸}
MgF _۲	۸ × ۱۰ ^{-۸}
SrF _۲	۷۹ × ۱۰ ^{-۱۰}
هیدروکسیدها	
Fe(OH) _۲	۱ × ۱۰ ^{-۱۵}
Fe(OH) _۳	۶ × ۱۰ ^{-۳۸}
Pb(OH) _۲	۲ × ۱۰ ^{-۱۵}
Mg(OH) _۲	۸ × ۱۰ ^{-۱۲}
Mn(OH) _۲	۲ × ۱۰ ^{-۱۳}
Hg(OH) _۲ (HgO)	۳ × ۱۰ ^{-۲۶}

K _a	اسیدهای یک پروتونی	
۱٫۸ × ۱۰ ^{-۵}	HC _۲ H _۳ O _۲ ⇌ H ⁺ + C _۲ H _۳ O _۲ ⁻	استیک
۶ × ۱۰ ^{-۵}	HC _۳ H _۵ O _۲ ⇌ H ⁺ + C _۳ H _۵ O _۲ ⁻	بنزویک
۱٫۱ × ۱۰ ^{-۲}	HClO _۲ ⇌ H ⁺ + ClO _۲ ⁻	کلرو
۱٫۲ × ۱۰ ^{-۲}	HOCN ⇌ H ⁺ + OCN ⁻	سیانیک
۱٫۸ × ۱۰ ^{-۲}	HCHO ⇌ H ⁺ + CHO ⁻	فرمیک
۱٫۹ × ۱۰ ^{-۵}	HN _۳ ⇌ H ⁺ + N _۳ ⁻	هیدرازوبیک
۲ × ۱۰ ^{-۱۰}	HCN ⇌ H ⁺ + CN ⁻	هیدروسیانیک
۶٫۷ × ۱۰ ^{-۲}	HF ⇌ H ⁺ + F ⁻	هیدروفلوریک
۲٫۱ × ۱۰ ^{-۹}	HOBr ⇌ H ⁺ + OBr ⁻	هیپو برم
۳٫۲ × ۱۰ ^{-۸}	HOCl ⇌ H ⁺ + OCl ⁻	هیپو کلرو
۳٫۵ × ۱۰ ^{-۴}	HNO _۲ ⇌ H ⁺ + NO _۲ ⁻	نیترو

اسیدهای چند پروتونی		
K _{a1} = ۲٫۵ × ۱۰ ^{-۲}	H _۲ AsO _۴ ⇌ H ⁺ + H _۲ AsO _۴ ⁻	آرسنیک
K _{a2} = ۵٫۶ × ۱۰ ^{-۸}	H _۲ AsO _۴ ⁻ ⇌ H ⁺ + HAsO _۴ ^{۲-}	
K _{a3} = ۳ × ۱۰ ^{-۱۲}	HAsO _۴ ^{۲-} ⇌ H ⁺ + AsO _۴ ^{۳-}	
K _{a1} = ۴٫۲ × ۱۰ ^{-۷}	CO _۳ + H _۲ O ⇌ H ⁺ + HCO _۳ ⁻	کربنیک
K _{a2} = ۴٫۸ × ۱۰ ^{-۱۱}	HCO _۳ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO _۳ ^{۲-}	
K _{a1} = ۱٫۱ × ۱۰ ^{-۷}	H _۲ S ⇌ H ⁺ + HS ⁻	هیدروسولفوریک
K _{a2} = ۱ × ۱۰ ^{-۱۲}	HS ⁻ ⇌ H ⁺ + S ^{۲-}	
K _{a1} = ۵٫۹ × ۱۰ ^{-۲}	H _۲ C _۲ O _۴ ⇌ H ⁺ + HC _۲ O _۴ ⁻	اگزالیک
K _{a2} = ۶٫۲ × ۱۰ ^{-۵}	HC _۲ O _۴ ⁻ ⇌ H ⁺ + C _۲ O _۴ ^{۲-}	
K _{a1} = ۷٫۵ × ۱۰ ^{-۲}	H _۲ PO _۴ ⇌ H ⁺ + H _۲ PO _۴ ⁻	فسفریک
K _{a2} = ۶٫۲ × ۱۰ ^{-۸}	H _۲ PO _۴ ⁻ ⇌ H ⁺ + HPO _۴ ^{۲-}	
K _{a3} = ۱ × ۱۰ ^{-۱۲}	HPO _۴ ^{۲-} ⇌ H ⁺ + PO _۴ ^{۳-}	
K _{a1} = ۱٫۶ × ۱۰ ^{-۲}	H _۲ PO _۴ ⇌ H ⁺ + H _۲ PO _۴ ⁻	فسفو
K _{a2} = ۷ × ۱۰ ^{-۷}	H _۲ PO _۴ ⁻ ⇌ H ⁺ + H _۲ PO _۴ ^{۲-}	(دو پروتونی)
قوی	H _۲ SO _۴ ⇌ H ⁺ + HSO _۴ ⁻	سولفوریک
K _{a2} = ۱٫۳ × ۱۰ ^{-۲}	HSO _۴ ⁻ ⇌ H ⁺ + SO _۴ ^{۲-}	
K _{a1} = ۱٫۳ × ۱۰ ^{-۲}	SO _۳ + H _۲ O ⇌ H ⁺ + HSO _۳ ⁻	سولفورو
K _{a2} = ۵٫۶ × ۱۰ ^{-۸}	HSO _۳ ⁻ ⇌ H ⁺ + SO _۳ ^{۲-}	

K _b	بازها	
۱٫۸ × ۱۰ ^{-۵}	NH _۳ + H _۲ O ⇌ NH _۴ ⁺ + OH ⁻	آمونیاک
۲٫۶ × ۱۰ ^{-۱۰}	C _۲ H _۵ NH _۲ + H _۲ O ⇌ C _۲ H _۵ NH _۳ ⁺ + OH ⁻	آلیلیک
۷٫۲ × ۱۰ ^{-۲}	(CH _۳) _۲ NH + H _۲ O ⇌ (CH _۳) _۲ NH _۳ ⁺ + OH ⁻	متیل آلیلیک
۹٫۸ × ۱۰ ^{-۷}	N _۲ H _۴ + H _۲ O ⇌ N _۲ H _۵ ⁺ + OH ⁻	هیدرازین
۵ × ۱۰ ^{-۲}	CH _۳ NH _۲ + H _۲ O ⇌ CH _۳ NH _۳ ⁺ + OH ⁻	متیل آمین
۱٫۵ × ۱۰ ^{-۹}	C _۲ H _۵ N + H _۲ O ⇌ C _۲ H _۵ NH _۳ ⁺ + OH ⁻	پریدین
۷٫۲ × ۱۰ ^{-۵}	(CH _۳) _۳ N + H _۲ O ⇌ (CH _۳) _۳ NH _۳ ⁺ + OH ⁻	تری‌متیل آمین

متفرقه	
NaHCO_3	1.2×10^{-3}
KClO_4	8.9×10^{-3}
$\text{K}(\text{PtCl}_6)$	1.4×10^{-6}
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7$	2.3×10^{-3}
AgCN	1.6×10^{-12}
AgCNS	1.0×10^{-12}

و- ۳ ثابت‌های تاپایداری

AlF_6^{3-}	1.2×10^{-20}
$\text{Al}(\text{OH})_3^-$	1.3×10^{-33}
$\text{Al}(\text{OH})_4^+$	7.1×10^{-10}
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7.0×10^{-8}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	1.2×10^{-19}
$\text{Cr}(\text{OH})_3^{3+}$	5×10^{-11}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	1.3×10^{-50}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.2×10^{-22}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	1.2×10^{-11}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.7×10^{-15}
$\text{Cu}(\text{NH})_2^+$	1×10^{-16}
$\text{Cu}(\text{OH})_2^+$	1×10^{-8}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1×10^{-20}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1×10^{-22}
$\text{Pb}(\text{OH})_2^+$	1.0×10^{-8}
HgBr_4^{2-}	2.3×10^{-22}
HgCl_4^{2-}	1.1×10^{-16}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	2×10^{-22}
Hg_2^{2+}	5.3×10^{-21}
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	1×10^{-8}
$\text{Ni}(\text{NH})_2^+$	1.8×10^{-9}
$\text{Ag}(\text{NH})_2^+$	6.0×10^{-8}
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1.8×10^{-19}
$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^-$	5×10^{-11}
$\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{2-}$	9.9×10^{-15}
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	3.4×10^{-10}
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	1.2×10^{-18}
$\text{Zn}(\text{OH})_2^-$	3.6×10^{-16}
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	3.1×10^{-50}

$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1.6×10^{-16}
$\text{AgOH}(\text{Ag}_2\text{O})$	2.0×10^{-8}
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	3.2×10^{-2}
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	3×10^{-17}
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	5.0×10^{-17}
یادها	
PbI_2	8.3×10^{-9}
Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
AgI	8.5×10^{-17}
اکزالات‌ها	
BaC_2O_4	1.5×10^{-8}
CaC_2O_4	1.3×10^{-9}
PbC_2O_4	8.3×10^{-12}
MgC_2O_4	8.6×10^{-50}
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.1×10^{-11}
SrC_2O_4	5.6×10^{-8}
فسفات‌ها	
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	6×10^{-39}
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.3×10^{-32}
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	1×10^{-52}
Ag_3PO_4	1.8×10^{-18}
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	1×10^{-21}
سولفات‌ها	
BaSO_4	1.5×10^{-9}
CaSO_4	2.4×10^{-50}
PbSO_4	1.3×10^{-8}
Ag_2SO_4	1.2×10^{-50}
SrSO_4	5.7×10^{-57}
سولفیدها	
Bi_2S_3	1.6×10^{-72}
CdS	1.0×10^{-28}
CoS	5×10^{-22}
CuS	8×10^{-37}
FeS	4×10^{-19}
PbS	7×10^{-29}
MnS	7×10^{-16}
HgS	1.6×10^{-52}
NiS	3×10^{-21}
Ag_2S	5.0×10^{-51}
SnS	1×10^{-26}
ZnS	2.5×10^{-22}

داده‌های ترمودینامیکی (۲۵°C)

ترکیب	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K mol)	ترکیب	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K mol)
Ag(s)	0.0	0.0	42.72	HgS(s)	-58.16	-48.82	77.8
AgBr(s)	-99.50	-93.98	10.71	I ₂ (s)	0.0	0.0	116.7
AgCl(s)	-127.0	-109.70	96.11	K(s)	0.0	0.0	63.6
AgI(s)	-62.38	-66.32	114.2	KBr(s)	-392.2	-379.2	96.44
Ag ₂ O	-30.6	-10.8	121.7	KCl(s)	-435.89	-428.32	82.68
Al(s)	0.0	0.0	28.3	KClO ₃ (s)	381.2	-289.9	142.96
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	-1576.4	51.00	KF(s)	-562.6	-533.1	66.57
Ba(s)	0.0	0.0	67	KNO ₃ (s)	-492.7	-383.1	132.93
BaCl ₂ (s)	-860.06	-810.9	126	La(s)	0.0	0.0	57.3
BaCO ₃ (s)	-1218.8	-1138.9	112	Li(s)	0.0	0.0	28.0
BaO(s)	-583.1	-528.4	70.3	Li ₂ CO ₃ (s)	-1215.6	-1132.4	90.37
BaSO ₄ (s)	-1465.2	-1353.1	132.2	LiOH(s)	-487.2	-443.9	90
Br ₂ (l)	0.0	0.0	182.3	Mg(s)	0.0	0.0	32.51
Cl ₂ (g)	+186	+2.89	2.43	MgCl ₂ (s)	-641.8	-592.33	89.54
Cl ₂ (graphite)	0.0	0.0	5.89	MgCO ₃ (s)	-1113.	-1029.	65.99
CCl ₄ (l)	-139.3	-68.5	214.4	MgO(s)	-601.8	-569.6	26.8
CF ₄ (g)	-879.9	-635.1	262.3	Mg(OH) ₂ (s)	-824.7	-833.7	63.14
CH ₄ (g)	-74.85	-59.79	186.2	Mn(s)	0.0	0.0	31.8
C ₂ H ₂ (g)	+226.7	+209.20	200.8	MnO(s)	-384.9	-363.2	60.2
C ₂ H ₄ (g)	+52.3	+68.12	219.5	MnO ₂ (s)	-520.9	-466.1	53.1
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.89	229.5	N ₂ (g)	0.0	0.0	191.5
C ₂ H ₆ (l)	-49.04	-129.66	159.8	NH ₃ (g)	-46.19	-16.7	192.5
CH ₃ COOH(l)	-487.0	-392.5	159.8	NH ₄ Cl(s)	-315.4	203.9	84.6
CH ₃ Cl(g)	-62.0	-58.6	234.2	NO(g)	-90.36	-86.69	210.6
CHCl ₃ (l)	-132.0	-71.5	202.9	NO ₂ (g)	-33.8	-51.84	240.5
CH ₃ NH ₂ (g)	-28.0	-27.6	241.5	N ₂ O(g)	+181.55	+103.60	220.0
CH ₃ OH(g)	-201.2	-161.9	237.7	N ₂ O ₄ (g)	+9.87	+99.28	304.3
CH ₃ OH(l)	-238.6	-166.2	126.8	NOCl(g)	-92.58	-65.36	263.6
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.63	-174.77	160.7	Na(s)	0.0	0.0	51.0
CO(g)	-110.5	-137.28	197.9	NaCl(s)	411.0	364.05	72.56
CO ₂ (g)	-393.5	-394.39	213.6	Na ₂ CO ₃ (s)	-1130.9	-1047.7	136.0
COCl ₂ (g)	-223.0	-210.5	289.2	NaF(s)	-569.0	-541.0	55.6
CS ₂ (l)	-87.86	+63.6	151.0	NaHCO ₃ (s)	-947.7	-851.9	102.1
Ca(s)	0.0	0.0	41.6	NaNO ₃ (s)	-424.8	-365.9	116.3
CaCl ₂ (s)	-795.0	-750.2	113.8	NaOH(s)	-426.7	377.1	52.3
CaCO ₃ (s)	-1206.9	-1128.76	92.9	Ni(s)	0.0	0.0	30.1
CaO(s)	-635.5	-604.2	39.8	NiO(s)	-244.3	-216.3	38.6
Ca(OH) ₂ (s)	-986.56	-896.76	76.1	O ₂ (g)	0.0	0.0	205.03
CaSO ₄ (s)	-1432.7	-1320.3	106.7	P ₂ O ₅ (white)	0.0	0.0	44.4
CaI ₂ (g)	0.0	0.0	223.0	PO ₄ ³⁻ (g)	-306.4	-286.3	51.7
Co(s)	0.0	0.0	28.5	PCl ₃ (g)	-398.9	-324.6	352.7
Cr(s)	0.0	0.0	23.8	PH ₃ (g)	+19.25	+19.24	210.0
Cr ₂ O ₃ (s)	-1128.4	-1046.8	81.2	POCl ₃ (l)	-592.0	-545.2	324.6
Cu(s)	0.0	0.0	33.3	Pb(s)	0.0	0.0	64.9
CuO(s)	-155.2	-127.2	43.5	PbBr ₂ (s)	-277.0	-260.4	161.5
Cu ₂ O(s)	-166.7	-148.4	100.8	PbCl ₂ (s)	-359.2	-314.0	136.4
CuS(s)	-48.5	-49.0	86.5	PbCO ₃ (s)	700.0	626.3	131.0
CuSO ₄ (s)	-789.9	-661.9	113.4	PbO(s)	-217.9	-188.5	69.5
F ₂ (g)	0.0	0.0	203.3	PbO ₂ (s)	276.6	219.0	76.6
Fe(s)	0.0	0.0	27.2	Pb ₃ O ₄ (s)	-734.7	-617.6	211.3
FeO(s)	-271.9	-265.2	60.75	PbSO ₄ (s)	-518.4	-481.2	147.5
Fe ₂ O ₃ (s)	-822.2	-741.0	90.0	S(rhombic)	0.0	0.0	31.9
Fe ₃ O ₄ (s)	-1117.1	-1014.2	146.4	SO ₂ (g)	-296.9	-300.37	248.5
H ₂ (g)	0.0	0.0	130.6	SO ₃ (g)	395.2	370.4	256.2
HBr(l)	-36.2	-63.22	196.5	S(s)	0.0	0.0	18.7
HCl(g)	-92.30	-85.27	186.7	SiO ₂ (s)	642.2	-572.8	239.3
HCN(g)	+130.5	+120.1	201.79	SiF ₄ (g)	-1548	-1506	288.5
HF(g)	-269	-270.7	173.5	SiO ₂ (s, quartz)	-859.4	-805.0	41.8
HI(g)	+25.9	+130	206.3	Sn(s)	0.0	0.0	91.5
HNO ₃ (l)	-173.2	-79.91	155.6	SnCl ₄ (l)	-545.2	-474.0	258.6
H ₂ O(l)	-241.8	-228.81	188.7	SnO(s)	-286.2	-257.3	86.5
H ₂ O ₂ (l)	-285.9	-237.19	69.96	SnO ₂ (s)	-580.7	-518.7	52.3
H ₂ S(g)	-20.2	-20	205.6	Zn(s)	0.0	0.0	41.6
H ₂ SO ₄ (l)	-811.32	-667.5	156.9	ZnO(s)	-348.0	-318.19	43.9
Hg(l)	0.0	0.0	77.4	ZnS(s)	-202.9	-188.3	57.7
HgO(s)	-90.7	-58.5	72.0	Zn ₂ SO ₄ (s)	-978.6	-871.6	124.7

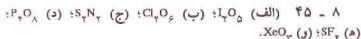
www.ShimiPedia.ir

انرژی پیوند متوسط (kJ/mol)*

پیوند	انرژی پیوند متوسط	پیوند	انرژی پیوند متوسط
Br—Br	193	I—I	151
Br—Cl	216	N—Br	243
Br—F	249	N—Cl	201
Br—I	175	N—F	283
C—Br	285	N—H	389
C—C	347	N—N	159
C=C	619	N=N	418
C≡C	812	N≡N	941
C—Cl	326	N—O	201
C—F	485	N=O	607
C—H	414	O—Br	201
C—I	213	O—Cl	205
C—N	293	O—F	184
C=N	616	O—H	463
C≡N	879	O—I	201
C—O	335	O—O	138
C=O	707	O ₂ **	494
C≡O	1072	P—Cl	326
C—S	272	P—H	318
C=S	573	S—Br	217
Cl—Cl	243	S—Cl	276
Cl—F	249	S—F	285
Cl—I	208	S—H	339
F—F	155	S—S	213
H—Br	364	Si—Cl	301
H—Cl	431	Si—C	381
H—F	565	Si—F	565
H—H	435	Si—H	323
H—I	297	Si—O	368
I—F	278	Si—Si	226

* واکنش‌دهندها و فراوردهها در حالت گازی

** پیوند دوگانه اکسیژن مولکولی.



۸ - ۴۷ الف) دی‌سولفور دی‌فلوئورید (ب) تتراسفرو هیتاسولفید؛ ج) ید-پنتاfluورین (د) سلنیم تتراسرید؛ هـ) نیتروژن تری‌فلوئورید؛ و) گزنون تترافلورید.

فصل ۹ شکل هندسی مولکول: اوربیتال‌های مولکولی

۹ - ۱ شماره الکترون‌های ظرفیتی مولکول NO فرد است (۱۱ الکترون).
اتم P در مولکول PCl_5 در تراز ظرفیتی خود ۱۰ الکترون ظرفیتی دارد (با ۵ اتم Cl پیوند تشکیل می‌دهد). اتم N فقط ۴ اوربیتال در تراز ظرفیتی است (۲s و ۲p) و بنابراین حداکثر می‌تواند ۴ پیوند تشکیل دهد. از سوی دیگر، اتم P در تراز ظرفیتی خود دارای ۹ اوربیتال است (۳s، ۳p، ۳d).

۹ - ۳ AB_۳ خطی، AB_۲ مسطح مثلثی، AB_۲E_۱ زاویه‌ای؛ AB_۳E_۱ چهاروجهی؛ AB_۲E_۲ هرمی مثلث‌القاعده، AB_۲E_۳ زاویه‌ای؛ AB_۳E_۲ دو هرمی مثلث‌القاعده؛ AB_۲E_۳ چهاروجهی نامنتظم، AB_۳E_۳ T شکل، AB_۲E_۳ خطی؛ و ۸ هشت وجهی؛ AB_۲E_۳ هرم مربع‌القاعده، AB_۳E_۳ مسطح مربعی.

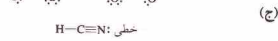
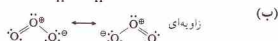
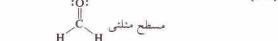
۹ - ۵ الف) AB_۲، AB_۳؛ ب) هر می مثلث‌القاعده؛ ج) هر مربع‌القاعده؛ د) AB_۳، AB_۲، AB_۳E_۱، AB_۲E_۲؛ هـ) AB_۳E_۱، AB_۲E_۲؛ ز) AB_۳E_۲، AB_۲E_۳؛ ح) هر مربع‌القاعده؛ ی) هر مثلث‌القاعده؛ ک) هر مثلث‌القاعده.

۹ - ۷ الف) AB_۲ خطی؛ ب) AB_۲E_۱ مسطح مثلثی؛ ج) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ د) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ هـ) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ ز) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ ح) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ ط) هر مربع‌القاعده؛ ی) هر هشت وجهی؛ ک) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ د) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ هـ) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ ز) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ ح) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ ط) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ ی) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛ ک) AB_۲، AB_۳، AB_۲E_۱؛

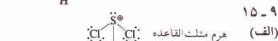
۹ - ۱۱ الف) sp^3 ؛ ب) sp^3 ؛ ج) sp^3 ؛ د) sp ؛ هـ) d^2sp^3 ؛ و) d^2sp^3 ؛ ز) d^2sp^3 ؛ ح) sp^3 ؛ ط) sp^3 ؛ ی) sp^3 ؛ ک) sp^3 ؛ د) sp^3 ؛ هـ) d^2sp^3 ؛ و) d^2sp^3 ؛ ز) d^2sp^3 ؛ ح) sp^3 ؛ ط) sp^3 ؛ ی) sp^3 ؛ ک) sp^3 ؛

۹ - ۱۳

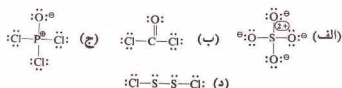
الف) H_2O



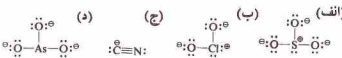
۹ - ۱۵



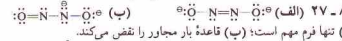
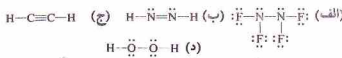
۸ - ۲۱



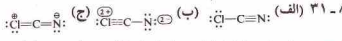
۸ - ۲۳



۸ - ۲۵



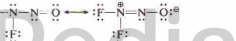
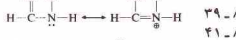
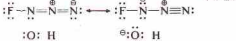
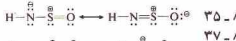
الف) فرم مهم‌تری است (بار قراردادی ندارد)، (ب) اهمیت کمتری دارد زیرا در (ب) یک بار قراردادی مثبت بر اتم الکترونگاتیوتر تحمل شده است.



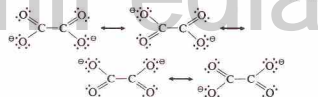
الف) مهم‌ترین فرم است (بار قراردادی ندارد)، (ب) کمترین اهمیت را دارد (بیشترین مقدار بار را دارد)، در (ب) و (ج) الکترونگاتیوترین اتم، بار قراردادی مثبت دارد.

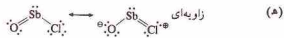
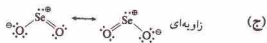
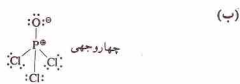
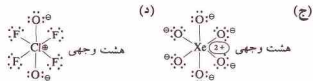
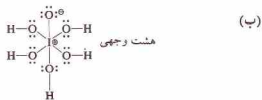


طول پیوند در یون نیترونیوم، NO^+ کوتاه‌تر، (۱۱۵ pm) از یون نیتريت، NO_2^- ، (۱۲۴ pm) است. در NO_2^+ پیوندهای N به O دوگانه‌اند؛ NO_2^- یک هیبریدزناسی با درجه پیوند N به O تقریباً ۱٫۳ است.

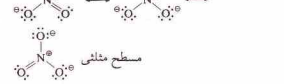
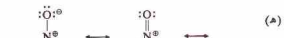
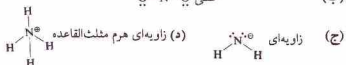
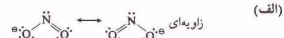


۸ - ۴۳

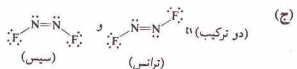
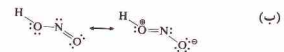
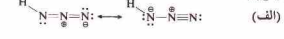




۱۷ - ۹



۱۹ - ۹

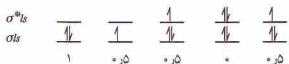


۲۱ - ۹

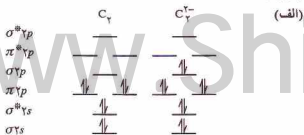


(الف)

۳۱ - ۹ He⁺ (ا) He⁺ (ب) H⁺ (ج) HHe (د) H₂ (ه) H₃ (الف)



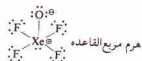
درجه پیوند: ۳۳ - ۹



(ب) درجه پیوند C_2 برابر ۲ و برای C_2^{2-} برابر ۳ است، (ج) C_2^{2-} با C_2 هم الکترون است.



(الف)



۲۱ - ۹

(الف)

فصل ۱۲ محلول‌ها

۱۲ - ۱ برای ذوب $I_2(s)$ یا حل کردن آن در CCl_4 باید با افزودن انرژی بر نیروهای جاذبه بین مولکول‌های $I_2(s)$ غلبه کرد. نیروهای بین مولکول‌های I_2 در I_2 مایع و نیروهای بین مولکول‌های I_2 و CCl_4 در محلول از لحاظ قدرت و ماهیت مشابهند. هنگامی که یک ترکیب یونی در آب حل می‌شود، انرژی نسبتاً بالای مورد نیاز برای ذوب بلور (انرژی شبکه) به صورت جرمی با کاملاً به‌وسیله انرژی آزاد شده از آب‌پوشی یونها جبران می‌شود. هنگامی که یک بلور یونی ذوب می‌شود، هیچ‌کدام از اثرات انرژی دیگری، قابل مقایسه با انرژی آب‌پوشی نیستند.

۱۲ - ۳ یون‌های کوچک و یون‌های دارای باز زیاد.
 ۱۲ - ۵ (الف) CH_3OH (ب) $NaCl$ (ج) CH_3F .
 ۱۲ - ۷ (الف) Li^+ (ب) Fe^{3+} (ج) Ca^{2+} (د) F^- (ه) Be^{2+} .
 ۱۲ - ۹ هنگامی که ماده حل شدنی در یک محلول تقریباً سیر شده حل شود، آنتالپی آب‌پوشی آن کمتر از مقداری است که در یک محلول بسیار رقیق حل می‌شود. در محلول غلیظ یک یون با مولکول‌های آب کمتری نسبت به محلول رقیق آب‌پوشیده شده‌اند.

۱۲ - ۱۱ 52 kJ/mol .
 ۱۲ - ۱۳ 130 kJ/mol . آنتالپی آب‌پوشی انرژی آزاد شده به هنگام آب‌پوشی یون‌های گازی ماده حل شدنی است. این تغییر آنتالپی در واقع مجموع دو تغییر آنتالپی است: انرژی مورد نیاز برای شکستن برخی پیوندهای هیدروژنی بین برخی مولکول‌های آب و انرژی آزاد شده از آب‌پوشی یونها به‌وسیله این مولکول‌های آب.

۱۲ - ۱۵ $1.0 \times 10^3 \text{ mol}$.
 ۱۲ - ۱۷ $2.0 \times 10^3 \text{ mol}$.
 ۱۲ - ۱۸ $1.8 \times 10^3 \text{ mol}$.
 ۱۲ - ۲۱ 25 g AgNO_3 .
 ۱۲ - ۲۳ (الف) 1.96 g HBr غلیظ؛ (ب) 126 mL HBr غلیظ.
 ۱۲ - ۲۵ (الف) 218 mL HF ؛ (ب) 26.2 mL HF .
 ۱۲ - ۲۷ 27 g NaOH ؛ 42 g .
 ۱۲ - ۲۹ 4 g HCHO ؛ 9 g .
 ۱۲ - ۳۱ $85 \text{ mL H}_2\text{O}$ غلیظ.
 ۱۲ - ۳۳ $3.6 \text{ g H}_2\text{PO}_4^-$ ؛ 1.6 g .
 ۱۲ - ۳۵ 1.6 g .

(الف) $2 \text{ Na(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{ NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$
 (ب) 25 g NaOH ؛ 82 g .
 ۱۲ - ۳۷ 82 g .
 ۱۲ - ۳۹ $1.18 \times 10^3 \text{ g}$.
 ۱۲ - ۴۱ 94 atm ؛ 3 g .
 ۱۲ - ۴۳ 56 g .
 ۱۲ - ۴۵ 11 g .
 ۱۲ - ۴۷ (الف) 14 atm ؛ (ج) متصاعد می‌شود؛ (د) همجوشی با بالاترین دمای جوش.
 ۱۲ - ۴۹ 4 g .
 ۱۲ - ۵۱ 50 g .
 ۱۲ - ۵۳ 11 g .
 ۱۲ - ۵۵ 1 g .
 ۱۲ - ۵۷ 2 g .
 ۱۲ - ۵۹ 20 g .
 ۱۲ - ۶۱ 6 g .
 ۱۲ - ۶۳ 9 g .
 ۱۲ - ۶۵ 10 g .
 ۱۲ - ۶۷ 7 g .
 ۱۲ - ۶۹ (الف) 33 g ؛ (ب) 112 g .

۱۲ - ۷۱ $257 \text{ }^\circ\text{C}$.
 ۱۲ - ۷۳ $37 \text{ }^\circ\text{C}$.
 ۱۲ - ۷۵ $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

فصل ۱۳ واکنش‌های شیمیایی در محلول آبی

۱ - ۱۳ (الف) $\text{Fe(OH)}_3(s) + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4(s) + 3 \text{H}_2\text{O}$
 (ب) $\text{Hg}_2\text{CO}_3(s) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(g)$

(ج) واکنش نمی‌دهد
 (د) $\text{Ba}^{2+} + \text{S}^{2-} + \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4(s) + \text{ZnS}(s)$
 (ه) $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + \text{HS}^- \rightarrow \text{PbS}(s) + 2 \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
 واکنش خالص

۱۳ - ۳ (الف) $3 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{Br}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{Na}^+ + 3 \text{Br}^-$
 واکنش خالص
 (ب) $3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
 (ج) $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2(s) + \text{Ba}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$
 واکنش خالص
 (د) $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2(s)$
 (ه) $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{N.R.}$
 واکنش نمی‌دهد

(الف) $3 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{Sr}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrCO}_3(s) + 3 \text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$
 واکنش خالص
 (ب) $\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SrCO}_3(s)$
 واکنش خالص
 (ج) $\text{ZnS}(s) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{S}(g)$
 (د) $\text{ZnS}(s) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}(g)$

۱۳ - ۵ (الف) $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + \text{Mg}^{2+} + \text{NO}_3^-$
 واکنش خالص
 (ب) $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4(s)$
 (ج) $\text{Fe}_3(\text{CO}_3)_2(s) + 6 \text{H}^+ + 6 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{NO}_3^- + 3 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}$
 واکنش خالص
 (د) $\text{Fe}_3(\text{CO}_3)_2(s) + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}$
 (ه) $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{ClO}_4^- + 2 \text{K}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS}(s) + 2 \text{K}^+ + 2 \text{ClO}_4^-$
 واکنش خالص
 (د) $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{N.R.}$
 واکنش نمی‌دهد
 (ه) $2 \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CaSO}_4(s) + 2 \text{NH}_3(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$

۱۳ - ۷ (الف) $5 + (ب) 2 + (ج) 5 + (د) 2 + (ه) 3$.
 (ز) $2 + (ج) 3$.
 ۱۳ - ۹ (الف) $9 - (ب) 2 - (ج) 1 - (د) 6 + (ه) 5 + (ز) 1 + (ح) 4$.
 ۱۳ - ۱۱ (الف) $18 + (ب) 5 + (ج) 6 + (د) 5 + (ه) 6 + (ز) 2 + (ح) 4$.
 ۱۳ - ۱۳ اکسید شده (عامل کاهش‌دهنده): (الف) Zn ؛ (ب) SbCl_5 ؛ (ج) Mg ؛ (د) NO ؛ (ه) H_2 . کاهش‌دهنده (عامل اکسید کننده): (الف) Cl_2 ؛ (ب) ReCl_6 ؛ (ج) CuCl_2 ؛ (د) I_2 ؛ (ه) WO_3 .
 ۱۳ - ۱۵ (الف) $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_3^- \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_4^- + 2 \text{OH}^-$

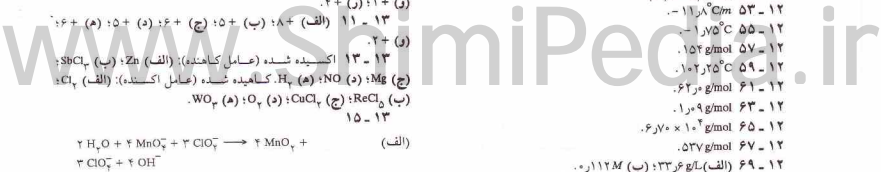
(الف) $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_3^- \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_4^- + 2 \text{OH}^-$

(الف) $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_3^- \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_4^- + 2 \text{OH}^-$

(الف) $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_3^- \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_4^- + 2 \text{OH}^-$

(الف) $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_3^- \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_4^- + 2 \text{OH}^-$

(الف) $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_3^- \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{ClO}_4^- + 2 \text{OH}^-$



۱۵ - ۵

$$\frac{(PCS_2)(PH_4)}{(PH_4S)^2(PCH_3)} = K_p, K_p = K_c(RT)^{+2} \quad \text{(الف)}$$

$$\frac{(PN_2O_4)}{(PN_2O)^2} = K_p, K_p = K_c(RT)^{-1} \quad \text{(ب)}$$

$$PO_2 = K_p, K_p = K_c(RT)^{+1} \quad \text{(ج)}$$

$$\frac{(PCO)^2}{(PCO_2)} = K_p, K_p = K_c(RT)^{-1} \quad \text{(د)}$$

$$\frac{(PO)^2}{(PO_2)} = K_p, K_p = K_c(RT)^{-1} \quad \text{(ه)}$$

۷ - ۱۵ گرماگیر

۱۵ - ۹ (الف) راست؛ (ب) راست؛ (ج) راست؛ (د) چپ؛ (ه) بدون تغییر.

۱۵ - ۱۱ (الف) راست؛ (ب) بدون تغییر؛ (ج) بدون تغییر؛ (د) راست؛ (ه) راست.

۱۳ - ۱۵ چپ.

۱۵ - ۱۵ راست.

۱۷ - ۱۵ ۶۱.

۱۹ - ۱۵ (الف) $[SO_2] = 0.22 \text{ mol/L}$, $[SO_3] = 0.38 \text{ mol/L}$

$[O_2] = 0.11 \text{ mol/L}$ (ب) $3.39 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

۲۱ - ۱۵ 0.28 mol/L

۲۳ - ۱۵ $[H_2O] = [CO] = 0.28 \text{ mol/L}$

$[H_2] = [CO_2] = 0.32 \text{ mol/L}$

۲۵ - ۱۵ (الف) $[H_2] = [I_2] = 0.319 \text{ mol/L}$, $[HI] = 2.362 \text{ mol/L}$

۲۷ - ۱۵ (الف) $[CO] = 0.256 \text{ mol/L}$, $[CO_2] = 0.144 \text{ mol/L}$

(ب) 0.84 g Fe

۲۹ - ۱۵ (الف) 0.774 atm (ب) 0.263 atm

۳۱ - ۱۵ 0.922 atm^2

۳۳ - ۱۵ (الف) $[CO] = [H_2O] = 0.335 \text{ mol/L}$

0.665 mol/L $[H_2] = [CO_2] = 0.335 \text{ mol/L}$ (ب) 0.335 mol/L (ج) 0.335 mol/L

۳۵ - ۱۵ $P_{PCl_5} = P_{PCl_3} = 0.114 \text{ atm}$, $P_{PCl_2} = 0.286 \text{ atm}$

$K_p = 1.78 \text{ atm}$

۳۷ - ۱۵ 1.474 atm

۳۹ - ۱۵ $K_p = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_p = 0.694 \text{ atm}$

۴۱ - ۱۵ 0.63 mol/L^2

۴۳ - ۱۵ $K_p = 1.78 \text{ L/mol}^2$, $K_p = 8.97 \times 10^{-2} \text{ atm}^2$

۴۵ - ۱۵ 0.24 atm

از جمله آن‌ها $[NO]$ $[NO_2]$ (K_p) ممکن است صرف‌نظر کرد چون K_p کوچک است.

$$[NO_2] = (K_p/K_c) [NO] [O_2]$$

چون مرحله ۳ تعیین‌کننده سرعت است:

$$[NO] [NO_2] = K_p = \text{سرعت}$$

با قراردادن عبارت مربوط به غلظت NO_2 در معادله سرعت:

$$[O_2] [NO]^2 = (K_p/K_c) = \text{سرعت}$$

۱۴ - ۲۷ شکل ۱۴ - ۱۷ را ببینید. کاتالیزور مسیر جدیدی را برای واکنش

فراهم می‌کند. در این مکانیسم انرژی فعال‌سازی کمتر است چون کسر بیشتری

از برخورد‌ها مؤثر بوده و واکنش سریع‌تر است. مقدار ΔH به‌وسیله کاتالیزور

تغییر نمی‌کند. تغییر آنتالپی مستقل از ارتفاع E_a بین واکنش‌دهنده‌ها بر

فراورده‌هاست و فقط به ترازهای انرژی آنها بستگی دارد. چون مسیر کاتالیزور

همواره برای واکنش باز است، کاتالیزور نمی‌تواند با افزایش E_a سبب

آهسته شدن واکنش شود. E_a و E_p به یک اندازه تحت تأثیر کاتالیزور

قرار می‌گیرند در نتیجه واکنش‌های رفت و برگشت به یک میزان تحت تأثیر

قرار می‌گیرند.

۲۹ - ۱۴ $2.9 \times 10^5 \text{ L/mol}$

۳۱ - ۱۴ 2.67 kJ/mol

۳۳ - ۱۴ $2.7 \times 10^{-2} \text{ L/mol}$

۳۵ - ۱۴ $35 \text{ (یا } 35^\circ \text{C)}$

۳۷ - ۱۴ 0.273 kJ/mol

فصل ۱۵ تعادل شیمیایی

۱ - ۱۵

$$\frac{[NO_2]}{[NO]^2} = K_c \quad \text{(ب)}$$

$$\frac{[CS_2][H_2]^2}{[H_2S]^2[CH_4]} = K_c \quad \text{(الف)}$$

$$\frac{[N_2][O_2]}{[NO]^2} = K_c \quad \text{(ه)}$$

$$\frac{[CO]^2}{[CO_2]} = K_c \quad \text{(د)}$$

$$[O_2] = K_c \quad \text{(ج)}$$

۱۵ - ۳ (الف) چپ؛ (ب) راست؛ (ج) چپ؛ (د) چپ؛ (ه) بدون تغییر.

Sublimation	تصعید	Reaction quotient, Q	بهر واکنش، Q	Normality	نرمالیه
Subshell	لایه فرعی	Radioactivity	پرتوایی، رادیو اکتیویته	Nucleon	هستک، نوکلئون
Subsidiary quantum number	عدد کوانتومی فرعی	Raoult's law	قانون راول	Nucleus	هسته
Substance	جسم، ماده	Rate - determining step	مرحله تعیین کننده سرعت	Orbit	مدار، اوربیت
Surface tension	کشش سطحی	Rate constant	ثابت سرعت	Orbital	اوربیتال
Temperature	دما	Rate equation	معادله سرعت	Order of chemical reaction	مرتبه یک واکنش شیمیایی
Theoretical yield	بازده نظری	Reactant	(ماده) واکنش دهنده، ماده اولیه	Osmosis	اسمز
Thermochemistry	گرماشیمی، شیمی گرمایی، ترموشیمی	Reaction intermediate	حد واسط واکنش	Oxidation	اکسایش
Third - order reaction	واکنش مرتبه سوم	Reaction mechanism	مکانیسم واکنش	Oxidation number	عدد اکسایش
Titration	تیتراژ کردن	Reaction rate	سرعت واکنش	Oxidizing agent	عامل اکسیدکننده
Transition element	عنصر واسطه	Reducing agent	عامل کاهشده	Oxidizing agent	عامل اکسیدکننده
Transition state theory	نظریه حالت گذار	Reduction	کاهش	Oxyacid	اکسی اسید
Triple point	نقطه سه تایی	Representative elements	عنصر نمائنده، عنصر نماینده	Paramagnetic substance	ماده پارامغناطیسی، جسم پارامغناطیسی
torr	تور	Resonance	رزونانس، تشدید	Partial equation	معادله جزئی
		Root - mean - square speed	جذر میانگین مجذور سرعت	Partial ionic character	خصیصه یونی جزئی
Uncertainty principle	اصل عدم قطعیت	SI unit	واحد SI	Partial pressure	فشار جزئی
Unit cell	سلول واحد	STP molar volume	حجم مولی STP	Pascal	پاسکال
Unit electrical charge, e	واحد بار الکتریکی، e	Salt	نمک	Percent yield	درصد بازده
Valence - bond theory	نظریه پیوند ظرفیتی	Second - order reaction	واکنش مرتبه دوم	Period	تناوب، پروید
Valence - shell electron - pair repulsion theory	نظریه دافعه زوج الکترون لایه ظرفیتی	Semimetal	شبه فلز	Periodic law	قانون تناوبی
Valence electrons	الکترون های ظرفیتی، الکترون های والانس	Shielding	حفاظت، پوشاندن	Phase	فاز
Vapor pressure	فشار بخار	Sigma bond	پیوند ساده، پیوند سیگما	Phase diagram	نمودار فاز
Viscosity	گرانروی، ویسکوزیته	Significant figures	ارقام با معنی	Photon	فوتون
Volumetric analysis	سنجش حجمی، آنالیز حجمی	Simple cubic unit cell	سلول واحد مکعبی ساده	Pi bond	پیوند پی
van der Waals equation	معادله وان دروالس	S ²⁺ ion	یون S ²⁺	Polar covalent bond	پیوند کووالانسی قطبی
van't Hoff factor	ضریب وانث هوف	Solute	ماده حل شده، ماده حل شونده	Polyatomic ion	یون چند اتمی
Wave function	تابع موجی	Solution	محلول	Polyatomic molecule	مولکول چند اتمی
Wave length	طول موج	Solvent	حلال	Polyprotic acid	اسید چند پروتونی
Weak acids and bases	اسیدها و بازهای ضعیف	Specific heat	گرمای ویژه	Positive rays	اشعه مثبت، پرتوهای مثبت
Weight	وزن	Spectator ion	یون تماشاگر	pπ - dπ bond	پیوند pπ - dπ
X - ray diffraction	پراش پرتو - X، پراش اشعه - X	Spectrum	طیف	Precipitation	رسوب دادن، رسوب کردن
		Speed of light	سرعت نور	Pressure	فشار
		S ²⁺ p ⁶ ion	یون S ²⁺ p ⁶	Principal quantum number	عدد کوانتومی اصلی
		Standard solution	محلول استاندارد	Product	فراورده، محصول
		Standard temperature and pressure (STP)	دما و فشار استاندارد	Proton	پروتون
		Stoichiometry	استوکیومتری	Quantum	کوانتوم، کوانتومی
		Strong acids and bases	اسیدها و بازهای قوی		
Zero - order reaction	واکنش مرتبه صفر	Structural formula	فرمول ساختاری		

Limiting reactant	واکنش دهنده محدودساز	Heat	گرما	Element	عنصر
London forces	نیروهای لندن	Heat capacity	ظرفیت گرمایی	Empirical formula	فرمول تجربی
Long pair of electrons	زوج الکترونهای آزاد	Henry's law	قانون هنری	Endothermic reaction	واکنش گرماگیر
Magnetic orbital quantum number	عدد کوانتومی مغناطیسی اوربیتال	Heterogeneous catalyst	کاتالیزور ناهمگن	Energy	انرژی
Magnetic spin quantum number	عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین	Heterogeneous equilibrium	تعادل ناهمگن	Exc. γ level	تراز انرژی
Mass	جرم	Homogeneous catalyst	کاتالیزور همگن	Energy of activation	انرژی فعالساز
Mass number	عدد جرمی	Homogeneous series	سری‌های همگن	Energy shell	لایه انرژی
Mass spectrometer	طیف‌سنج جرمی	Hund's rule	قاعده هوند	Enthalpy	آنالتپی
Matter	ماده	Hybridization	هیبرید شدن	Enthalpy of condensation	آنالتپی تراکم (میعان)
Maxwell - Boltzmann distribution	توزیع ماکسول - بولتزمان	Hydration	آب‌پوشی	Enthalpy of crystallization	آنالتپی تبلور
Mean free path	مسافت آزاد میانگین	Hydrogen bond	پیوند هیدروژنی	Enthalpy of formation	آنالتپی تشکیل
Melting point	دمای ذوب	Hydronium ion	یون هیدرونیوم	Enthalpy of fusion	آنالتپی ذوب (گداز)
Metal	فلز	Ideal gas constant	ثابت گاز ایده‌آل	Enthalpy of hydration	آنالتپی آب‌پوشی
Metalloid	شبه‌فلز	Ideal gas law	قانون گاز ایده‌آل	Enthalpy of solution	آنالتپی انحلال
Metathesis reaction	واکنش تراستختی	Ideal solution	محلول ایده‌آل	Enthalpy of sublimation	آنالتپی تصعید
Metric system	دستگاه متریک	Indicator	شناساگر	Enthalpy of vaporization	آنالتپی تبخیر
Mixture	مخلوط	Inner - transition element	عنصر واسطه درونی	Enzyme	آنزیم
Molal boiling - point elevation constant	ثابت افزایش دمای جوش مولی	Instantaneous dipole	دوقطبی لحظه‌ای	Equilibrium	تعادل
Molal freezing - point depression constant	ثابت کاهش دمای انجماد مولی	Intermolecular forces	نیروهای بین مولکولی	Equilibrium constant	ثابت تعادل
Molality	مولالیته	Internal energy	انرژی درونی	Equivalence point	نقطه هم‌رزنی
Molarity	مولاریته	Interstitial position	موقعیت درون شبکه‌ای	Equivalent weight	وزن هم‌ارز
Mole	مول	Ion	یون	Evaporation	تبخیر
Mole fraction	کسر مولی	Ionic bonding	پیوند یونی	Exacted state	حالت برانگیخته
Molecular formula	فرمول مولکولی	Ionic compound	ترکیب یونی	Exclusion principle of Pauli	اصل طرد پاولی
Molecular orbital	اوربیتال مولکولی	Ionic radius	شعاع یونی	Exothermic reaction	واکنش گرمازا
Molecular weight	وزن مولکولی	Ionic reaction	واکنش یونی	Face - centered cubic unit cell	سلول واحد مکعبی مرکز وجوه پر
Molecularity	مولکولاریته	Ionization energy	انرژی یونش	First - order reaction	واکنش مرتبه اول
Molecule	مولکول	Isoelectronic	ایزوالکترون	Formal charge	بار قراردادی
Monatomic ion	یون یک اتمی	Isotope	ایزوتوپ	Formula weight	وزن فرمولی
Monoprotic acid	اسید یک پروتونی	Joule	ژول	Freezing point	دمای انجماد
Net - ionic reaction	واکنش یونی خالص	Kelvin temperature scale	مقیاس دمای کلوین	Frequency	فرکانس
Neutralization	خنثی‌سازی	Kinetic theory of gases	نظریه جنبشی گازها	Fahrenheit temperature scale	مقیاس دمای فارنهایت
Neutron	نوترون	Lanthanides	لانتانیدها	Gamma radiation	تابش گاما
Noble - gas ion	یون گاز نجیب	Lattice energy	انرژی شبکه	Gay - Lussac's law of combining volumes	قانون ترکیب حجمی گیلوساک
Noble gases	گازهای نجیب	Law of Hess	قانون هس	Graham's law of effusion	قانون نفوذ مولکولی گراهام
Nonbonding pair of electrons	زوج الکترونهای ناپیوندی	Law of conservation of mass	قانون بقای جرم	Ground state	حالت پایه
Nonmetal	نافلز	Law of constant heat summation	قانون مجموع ثابت گرما	Group family	خانواده گروه
Nonstoichiometry	غیراستوکیومتری	Law of definite proportions	قانون نسبت‌های معین	Half - life	نیمه‌عمر
Normal salt	نمک نرمال	Law of multiple	قانون نسبت‌های مضاعف	Half reaction	نیمه واکنش
		Le Chatelier's principle	اصل لوشاتلیه	Halogen	هالوژن
		Lewis structure	ساختار لوئیس		

Reducing agent	عامل کاهش دهنده	Aufbau method	روش بناکردن (آبیا)	تایم کاهش دمای انجماد مولی
Atomic number	عدد اتمی	Lone pair of electrons	زوج الکترون‌های آزاد	Molal freezing - point depression constant
Oxidation number	عدد اکسایش	Bonding pair of electrons	زوج الکترون‌های پیوندی	Ideal gas constant
Mass number	عدد جرمی	Nonbonding pair of electrons	زوج الکترون‌های ناپیوندی	ثابت گاز ایده‌آل
Principal quantum number	عدد کوانتومی اصلی	Joule	ژول	Dislocations
Subsidiary quantum number	عدد کوانتومی فرعی	Lewis structure	ساختار لوویس	Amorphous solids
Magnetic spin quantum number	عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین	Speed of light	سرعت نور	Chemical adsorption
Magnetic orbital quantum number	عدد کوانتومی مغناطیسی اوربیتال	$s^2 p^6$ ion	یون $s^2 p^6$	جذب سطحی شیمیایی
Magnetic orbital quantum number	عدد کوانتومی مغناطیسی اوربیتال	Reaction rate	سرعت واکنش	جذر میانگین مجذور سرعت
Element	عنصر	Homogeneous series	سری‌های همگن	Root - mean - square speed
Representative element	عنصر نماینده	Unit cell	سلول واحد	Mass
Transition element	عنصر واسطه	Simple cubic unit cell	سلول واحد مکعبی ساده	Diamagnetic substance
Inner - transition element	عنصر واسطه درونی	s^2 ion	یون s^2	Substance
Concentration	غلظت	Body-centered cubic unit cell	سلول واحد مکعبی مرکز پر	Atmosphere, atm
Nonstoichiometry	غیراستوکیومتری	Face - centered cubic unit cell	سلول واحد مکعبی مرکز وجه پر	جو
Phase	فاز	Volumetric analysis	سنجش حجمی، آنالیز حجمی	Born-Haber cycle
Product	فرآورده، محصول	Chemical kinetics	سینتیک شیمیایی	Density
Frequency	فرکانس	Crystal lattice	شبهه بلوری	Excited state
Empirical formula	فرمول تجربی	Metalloid	شبهه فلز	Ground state
Structural formula	فرمول ساختاری	Semimetal	شبهه فلز	STP molar volume
Chemical formula	فرمول شیمیایی	Atomic radius	شعاع اتمی	Reaction intermediate
Molecular formula	فرمول مولکولی	Ionic radius	شعاع یونی	Shielding
Pressure	فشار	Indicator	شنداساگر	Solvent
Critical pressure	فشار بحرانی	Chemistry	شیمی	Colligative property
Vapor pressure	فشار بخار	Coefficient	ضریب	Group family
Partial pressure	فشار جزئی	Conversion factor	ضریب تبدیل	Partial ionic character
Metal	فلز	Coordination number in a crystal	ضریب تراکم پذیری	Neutralization
Alkali metal	فلز قلیایی	Compressibility factor	ضریب وانت هوف	Arrhenius neutralization
Photon	فوتون	van't Hoff factor	ضریب وانت هوف	Bond order
Adjacent charge rule	قاعدهٔ بار مجاور	Bond distance	طول پیوند	Percent yield
Hund's rule	قاعدهٔ هوند	Wave length	طول موج	Metric system
Amonton's law	قانون آموتون	Spectrum	طیف	Temperature
Law of conservation of mass	قانون بقای جرم	Mass spectrometer	طیف‌سنج جرمی	دما و فشار استاندارد
Law of constant heat summation	قانون بقای حرارت	Heat capacity	ظرفیت گرمایی	Standard temperature and pressure (STP)
Boyle's law	قانون بویل	Oxidizing agent	عامل اکسیدکننده	Freezing point
Gay - Lussac's law of combining volumes	قانون ترکیب حجمی گیلوساک			Critical temperature
Periodic law	قانون تناوبی			Boiling point
Raoult's law	قانون راؤول			Melting point
Charles' law	قانون شارل			Instantaneous dipole
Dalton's law of partial pressures	قانون فشارهای جزئی دالتون			Alpha particle
				Beta particle
				Resonance
				Precipitation

واژه‌نامه فارسی - انگلیسی

Radioactivity	پرتوژایی، رادیو اکتیویته	Electrolyte	الکترولیت	Hydration	آب‌پوشی
Cathodic ray	پرتو کاتدی	Electron	الکترون	Electronic configuration	آرایش الکترونی
Proton	پروتون	Electron affinity	الکترون‌خواهی	Actinoids	اکتیونیدها
$p\pi - d\pi$ bond	پیوند $p\pi - d\pi$	Electronegativity	الکترونگاتیوی	Actinides	اکتیونیدها
PI bond	پیوند پی		الکترون‌های ظرفیتی، الکترون‌های والاسی	Ampere	آمپر
Sigma bond	پیوند ساده، پیوند سیگما	Valence electrons		Enthalpy	آنالپی
Covalent bond	پیوند کووالانسی	Energy	انرژی	Enthalpy of hydration	آنالپی آب‌پوشی
Polar covalent bond	پیوند کووالانسی قطبی	Binding energy	انرژی بستگی	Enthalpy of solution	آنالپی انحلال
Hydrogen bond	پیوند هیدروژنی	Bond energy	انرژی پیوند	Enthalpy of vaporization	آنالپی تبخیر
Ionic bonding	پیوند یونی	Internal energy	انرژی درونی	Enthalpy of crystallization	آنالپی تبلور
		Lattice energy	انرژی شبکه	Enthalpy of condensation	آنالپی تراکم (میمان)
	تابش الکترومغناطیسی	Energy of activation	انرژی فعال‌سازی	Enthalpy of formation	آنالپی تشکیل
Electro magnetic radiation		Ionization energy	انرژی یونش	Enthalpy of sublimation	آنالپی تصعید
Gamma radiation	تابش گاما	Orbital	اوربیتال	Enthalpy of fusion	آنالپی ذوب (گداز)
Wave function	تابع موجی	Molecular orbital	اوربیتال مولکولی	Enzyme	آنزیم
Evaporation	تبخیر		اوربیتال مولکولی پیوندی	Anion	آنیون
Energy level	تراز انرژی	Bonding molecular orbital			
Compound	ترکیب، جسم		اوربیتال مولکولی ضد پیوندی	Atom	اتم
Binary compound	ترکیب دوتایی	Antibonding molecular orbital		Significant figures	ارقام با معنی
Ionic compound	ترکیب یونی	Isoelectronic	ایزوالکترون	Stoichiometry	استوکیومتری
Disproportionation	تقسیم نامتناسب	Isotope	ایزوتوپ	Osmosis	اسمز
Sublimation	تصعید			Acid	اسید
Equilibrium	تعادل	Formal charge	بار قراردادی	Arrhenius acid	اسید آرنیوس
Chemical equilibrium	تعادل شیمیایی	Effective nuclear charge	بار هسته‌ای مؤثر	Polyprotic acid	اسید چند پروتونی
Heterogeneous equilibrium	تعادل ناممکن	Base	باز	Weak acids and bases	اسیدها و بازهای ضعیف
Distillation	تقطیر	Arrhenius base	باز آرنیوس	Strong acids and bases	اسیدها و بازهای قوی
$d^{10} s^2$ ion	یون $d^{10} s^2$	Actual yield	بازده حقیقی	Monoprotic acid	اسید یک پروتونی
Period	تناوب، پرود	Theoretical yield	بازده نظری	Positive rays	اشعه مثبت، پرتوهای مثبت
torr	تور	Bertholide	برتولید	Avogadro's principle	اصل آوگادرو
	توزیع ماکسول - بولتزمنان	Effective collision	برخورده مؤثر	Exclusion principle of Pauli	اصل طرد پاولی
Maxwell - Boltzmann distribution		Crystal	بلور	Uncertainty principle	اصل عدم قطعیت
Titration	تیتراژ کردن	Closest - packed crystal	بلور تنگ چین	Le Chatelier's principle	اصل لوشاتلیه
	ثابت افزایش دمای جوش مولی	Reaction quotient, Q	پرش واکنش، Q	Oxidation	اکسایش
Molal boiling - point elevation constant				Oxyacid	اکسی اسید
Equilibrium constant	ثابت تعادل	Pascal	پاسکال	Acidic oxide	اکسید اسیدی
Rate constant	ثابت سرعت		پرش پرتو - X، پرش اشعه - X	Basic oxide	اکسید بازی
		X - ray diffraction		Amphoteric oxide	اکسید دو خصیتی (آمفوتری)

فهرست راهنما

اوربیتال مولکولی ۱۳۹، ۱۲۲	اسیدهای یک پروتونی ۲۲۰، ۲۱۴	آب پوشی ۲۰۱، ۱۸۸، ۱۸۷
اوربیتال‌های هیبریدی ۱۲۷	اشعه کاتدی ۱۷	آب، دمای انجماد ۵۳
اوزان اتمی ۲۷، ۲۴	اصل آوگادرو ۱۲۸، ۱۵۸، ۱۶۰	آب، دمای جوش ۵۳
ایزوتوپ‌ها ۲۷، ۲۳	اصل طرد پاولی ۸۹، ۸۰	آب شیرین ۱۹۷
اینشتین، آلبرت ۲۴	اصل عدم قطعیت هایزنبرگ ۷۵، ۷۶، ۸۹	آزنیوس، سوانت ۱۹۹، ۲۳۹
	اصل لوشاتلیه ۱۸۹، ۲۰۱، ۲۵۶، ۲۵۸	آزمایش اشترون - گرواخ ۷۹، ۸۰
بار-الکترون ۱۷	اعداد کوانتومی ۹۱، ۷۷	آکتینویدها ۲۳، ۲۶
بار الکتریکی ۱۸	اکسیدهای آمفوتری ۲۱۵، ۲۲۰	آکتینویدها ۲۳، ۲۶
بار قراردادی ۱۱۲، ۱۱۳، ۱۱۹	اکسیدهای اسیدی و بازی ۲۱۴، ۲۲۲	آتالیژ شیمیایی ۳۵
بار مؤثر هسته ۱۰۴، ۹۳	الکترولیت‌ها ۱۹۹، ۲۰۱	آتالیژی ۵۶، ۶۴
بازداری زنجیر ۲۳۸، ۲۴۴	الکترولیت‌های ضعیف ۱۹۹، ۲۰۷	آتالیژی استاندارد تشکیل ۵۸، ۵۹
بازده نظری ۴۴، ۴۸	الکترولیت‌های قوی ۱۹۹، ۲۰۷	آتالیژی انحلال ۱۸۸، ۲۰۱، ۲۰۲
بازده واقعی ۴۴، ۴۸	الکترون ۱۷	آتالیژی تبخیر ۱۶۹، ۱۸۱
بالن حجم‌سنجی ۴۵	الکترون‌خواهی ۹۵، ۹۶	آتالیژی تبلور مولی ۱۷۰
براگ، ویلیام لورنس ۱۷۷	الکترون‌خواهی، اولین ۹۶	آتالیژی تشکیل ۵۸، ۶۴، ۶۶
براگ، ویلیام هنری ۱۷۷	الکترون‌خواهی، دومین ۹۶	آتالیژی تصعید ۹۸، ۱۰۴
برتولید ۱۸۰، ۱۸۱	الکترون‌گانجوی ۱۱۰، ۱۱۹	آتالیژی حلال پوشی ۱۸۸
برخوردهای مؤثر ۲۳۳، ۲۴۴	الکترون متمایز کننده ۸۲، ۸۹	آتالیژی مواد شیمیایی ۵۶
بلور شبکه‌ای کوآرتز ۱۷۴	الگوی اتمی رادرفورد ۲۰	آنتی فلوتورت ۱۷۹، ۱۸۰
بلور کمکی ۱۷۵	الگوی یک آنزیم ۲۴۳	آنزیم ۲۴۳، ۲۴۴
بلورها ۱۷۴، ۱۸۳	انحراف مثبت ۱۹۲	آوگادرو، آمادئو ۳۲، ۱۴۸
بلورهای سدیم کلرید ۹۸	انحراف منفی ۱۹۲	
بلورهای شبکه‌ای ۱۷۳	انرژی ۵۲، ۶۴	اثر ژول - تامسون ۱۵۷
بلورهای مولکولی ۱۷۳	انرژی، اندازه گیری ۵۲	آرشمیدس ۱۱
بلورهای یونی ۱۷۳، ۱۷۸، ۱۸۴	انرژی بستگی ۲۴	آرقام با معنی ۱۳۰، ۷
بعب گرماسنج ۵۵، ۵۶	انرژی پیوند ۶۱، ۶۳، ۶۶	استالاکتیت ۲۱۵
بهره، نیلس ۷۰	انرژی پیوندهای شیمیایی ۶۱	استالاکتیت ۲۱۵
بویلر، رابرت ۱۶، ۱۴۰	انرژی تفکیک پیوند ۶۱، ۶۳	استوکیمتری ۲۹، ۳۷، ۴۰
بهره واکنش ۲۵۱، ۲۵۸	انرژی شبکه ۹۸	استوکیمتری واکنش‌ها در محلول ۴۷، ۵۰
بیوشیمی ۳	انرژی فعال‌سازی ۲۳۴، ۲۳۴	استوکیمتری و حجم گازها ۱۴۹، ۱۶۰
	انرژی یونش ۹۴، ۹۵، ۱۰۴	اسمز ۱۹۶، ۲۰۱
	انواع یونها ۱۰۰	اسمز معکوس ۱۹۷
	اوربیتال ۷۵، ۸۹	اسید ۲۱۳، ۲۲۰
	اوربیتال پیوندی سیگما ۱۲۹، ۱۳۰، ۱۳۶	اسیدها و بازهای آزنیوس ۲۱۳، ۲۲۰
	اوربیتال ضد پیوندی سیگما ۱۲۹، ۱۳۰، ۱۳۶	اسیدهای چند پروتونی ۲۱۴، ۲۲۰

Normal salt	نمک نرمال	Ideal solution	محلول ایده‌آل	Ideal gas law	قانون گاز ایده‌آل
Phase diagram	نمودار فاز	Mixture	مخلوط	Law of constant heat summation	قانون مجموع ثابت گرما
Neutron	نوترون	Orbit	مدار، اوربیت	Law proportion of multiple	قانون نسبت‌های مضاعف
Intermolecular forces	نیروهای بین مولکولی	Order of chemical reaction	مرحله‌تعیین‌کننده سرعت	Law proportion of multiple	قانون نسبت‌های معین
London forces	نیروهای پراکندگی	Rate - determining step	مسافت آزاد میانگین	Law of definit proportions	قانون نفوذ مولکولی گراهام
Dispersion forces	نیروهای لندن	Mean free path	معادله جزئی	Graham's law of effusion	قانون هیش
Dipole - dipole force	نیروی دو قطبی - دو قطبی	Partial equation	معادله آرنیوس	Law of Hess	قانون هنری
d^{10} ion	یون d^{10}	Arrhenius equation	معادله براک	Henry's law	کاتالیزور
Half - life	نیمه عمر	Bragg equation	معادله سرعت	Catalyst	کاتالیزور ناممکن
Half reaction	نیمه واکنش	Rate equation	معادله شیمیایی	Heterogeneous catalyst	کاتالیزور همگن
SI unit	واحد SI	Chemical equation	معادله کلایزیوس - کلایپرون	Homogeneous catalyst	کاتیون
Unit electrical charge, e	واحد بار الکتریکی، e	Clausius - Clapeyron equation	معادله وان دروالس	Cation	کالری
Atomic mass unit	واحد جرم اتمی	van der Waals equation	مقیاس دمای سلسیوس	Calorie, cal	کالری سنج
Metathesis reaction	واکنش تراستاتی	Celsius temperature scale	مقیاس دمای فارنهایت	Calorimeter	کاهش
Limiting reactant	واکنش‌دهنده محدودساز	Fahrenheit temperature scale	مقیاس دمای کلوین	Reduction	کسر مولی
Exothermic reaction	واکنش گرمازا	Reaction mechanism	مکانیسم واکنش	Mole fraction	کشش سطحی
Endothermic reaction	واکنش گرم‌گیر	Chain mechanism	مکانیسم زنجیری	Surface tension	کمپلکس فعال شده
First - order reaction	واکنش مرتبه اول	Interstitial position	موقعیت درون شبکه‌ای	Activated complex	کوانتوم، کوانتومی
Second - order reaction	واکنش مرتبه دوم	Mole	مول	Quantum	گازهای نجیب
Third - order reaction	واکنش مرتبه سوم	Molarity	مولاریته	Noble gases	گرانروی، ویسکوزیته
Zero - order reaction	واکنش مرتبه صفر	Molality	مولالیه	Viscosity	گرما
Ionic reaction	واکنش یونی	Molecule	مولکول	Heat	گرماشیمی، شیمی گرمایی، ترموشیمی
Net - ionic reaction	واکنش یونی خالص	Molecularity	مولکولاریته	Thermochemistry	گرما ویژه
Weight	وزن	Polyatomic molecule	مولکول چند اتمی	Specific heat	گشتاور دو قطبی
Atomic weight	وزن اتمی	Diatomic molecule	مولکول دو اتمی	Dipole moment	لانثانیدها
Formula weight	وزن فرمولی	Nonmetal	نافلز	Lanthanides	لایه انرژی
Molecular weight	وزن مولکولی	Normality	نرمالیه	Energy shell	لایه فرعی
Equivalent weight	وزن هم‌ارز	Valence - bond theory	نظریه پیوند ظرفیتی	Subshell	ماده
Halogen	هالوژن	Collision theory	نظریه برخورد	Matter	ماده پارامغناطیسی، جسم پارامغناطیسی
Nucleon	هستک، نوکلئون	Kinetic theory of gases	نظریه جنبشی گازها	Paramagnetic substance	(ماده) واکنش‌دهنده، ماده اولیه
Nucleus	هسته	Transition state theory	نظریه حالتگذار	Reactant	ماده آمفی‌پروتیک
Azeotrope	همجوش (آزوتروپ)	Valence - shell electron - pair repulsion theory	نظریه دافعه زوج الکترون لایه ظرفیتی	Amphiprotic substance	ماده حل شده، ماده حل‌شونده
Crystall allotropes	هم شکل‌های بلور	Crystal defect	نقص بلور	Solute	محلول
Barometer	هواسنج	Triple point	نقطه سه‌تایی	Solution	محلول استاندارد
Hybridization	هیبرید شدن	Equivalence point	نقطه هم‌ارزی	Standard solution	
Ion	یون	Chemical symbol	نماد شیمیایی		
Spectator ion	یون تماشاگر	Salt	نمک		
Polyatomic ion	یون چند اتمی	Acid salt	نمک اسیدی		
Noble - gas ion	یون گاز نجیب				
Hydronium ion	یون هیدرونیوم				
Monatomic ion	یون یک اتمی				

کاتالیزور ناهمگن ۲۴۲	غلظت محلول‌ها ۱۹۰	شارل، ژاک ۱۴۱
کاتالیزورها ۲۴۱، ۲۴۴، ۲۴۶	غلظت و زمان ۲۲۷	شروینگر، اروین ۷۶
کاتالیزور همگن ۲۴۱	غلظت و سرعت واکنش‌ها ۲۲۵	شعاع اتمی عناصر ۹۳
کاتیون ۲۹، ۳۷	غلظت‌های تعادلی ۲۵۳	شعاع وان دروالس ۱۵۶
کاکس ۲۱۰	فاراده، میکائیل ۱۷	شعاع یونی ۱۰۲، ۱۰۴، ۱۰۶
کالری ۵۲، ۶۳	فازنهایت، مقیاس ۵۳، ۶۴	شکل هندسی مولکول ۱۲۲، ۱۲۳
کالکس ۳	فاز ۴، ۱۳	شمارنده گایگر ۱۷۷
کلاپیرون، بنو ۱۶۹	فازورده ۴۰، ۴۸	شیشه رنگی ۲۱۵
کلازیوس، رودلف ۱۶۹	فراپند انحلال ۱۸۶	شیمی آلی ۳
کمپلکس فعال شده ۲۳۴، ۲۴۴	فرکانس ۶۸	شیمی تجزیه ۳
کوانتا ۶۹	فرمول تجربی ۳۱، ۳۰، ۳۶	شیمی، تعریف ۱۳، ۱
کوه یخ ۱۶۷	فرمول ساختاری ۲۹، ۳۷	شیمی جدید ۳، ۱
کیمی‌اگر شکاک ۱۶	فرمول شیمیایی ۲۹، ۳۷	شیمی فیزیک ۳
کیمی‌گری ۲	فرمول مولکولی ۲۹، ۳۷	شیمی گرمایی ۵۲
	فشار ۱۳۹	شیمی معدنی ۳
گازها ۱۳۹	فشار بحرانی ۱۵۷	ضریب تبدیل ۹، ۱۲، ۱۳
گازهای ایده‌آل ۱۵۴، ۱۵۵	فشار بخار ۱۶۸، ۱۸۱	ضریب وانت هوف ۱۹۹، ۲۰۱
گازهای نجیب ۲۲، ۲۶، ۸۸	فشار بخار محلول‌ها ۱۹۲	
گالیلئو، گالیلو ۱۳۹	فشار بخار یک جامد ۱۷۱	طبقه‌بندی ماده ۶
گزانروی (ویسکوزیته) ۱۶۷، ۱۸۲	فشار جزئی ۱۵۰، ۱۵۱	طول موج ۶۸
گرانتیت ۵، ۶	فلز ۲۳	طیف اتمی ۷۰، ۹۰
گراهام، تامس ۱۵۴	فلزات قلیایی ۲۲، ۲۶	طیف پیوسته ۷۰
گرما ۵۲، ۶۴	فلوئزستون ۲	طیف‌نگار جرمی ۲۳
گرماسنج ۵۴		
گرماسنجی ۵۴	قاعدهٔ بار مجاور ۱۱۳، ۱۱۹	ظرفیت گرمایی ۵۴، ۶۴
گرمای ویژه ۵۳، ۶۴	قاعدهٔ هشتایی ۱۲۲	
گشتاور دو قطبی ۱۰۹، ۱۱۹	قاعدهٔ هوند ۸۰، ۸۱	عامل اکسیدان ۲۰۹
گلوکز ۳۶	قانون آمونتون ۱۴۳، ۱۵۸	عامل اکسیدکننده ۲۰۹
گیلوساک، ژوزف ۱۴۱، ۱۴۸، ۱۶۰	قانون بقای جرم ۳، ۱۶	عامل کاهش ۲۰۹
	قانون بویل ۱۴۰، ۱۵۸	عامل کاهنده ۲۰۹
لاتانیدها ۲۲، ۲۶	قانون ترکیب حجمی ۱۴۸، ۱۵۸	عدد آووگادرو ۳۲، ۳۷
لاتانیدها ۲۲، ۲۶	قانون تناوبی ۲۲، ۲۶	عدد اتمی ۲۲
لاوازیه، آنتوان ۲	قانون تناوبی موزلی ۷۲	عدد اکسایش ۲۰۷، ۲۰۸، ۲۲۰، ۲۲۱
لایه‌های آر ۱۷	قانون راولف ۱۹۲، ۲۰۱	عدد جرمی ۲۰
لایه‌های نیمه‌پر ۸۷، ۸۹	قانون شارل ۱۴۱	عدد کوانتومی اصلی ۷۷، ۷۸
لرد کلونین، ویلیام تامسون ۱۴۳	قانون فشارهای جزئی دالتون ۱۵۰، ۱۶۱	عدد کوانتومی مغناطیسی ۷۸
لوشانتیه، هانری ۱۸۹، ۲۵۶	قانون گاز ایده‌آل ۱۴۳، ۱۴۷، ۱۵۵، ۱۵۹	عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین ۷۹، ۸۹
لوویس، گیلبرت ۱۰۸	قانون نسبت‌های چندگانه ۱۶	عناصر نمونه ۸۸، ۸۹
	قانون نفوذ مولکولی گراهام ۱۵۳، ۱۵۴، ۱۶۱	عناصر واسطه ۸۸
ماده ناهمگن ۵	قانون هنس ۵۷، ۶۴، ۶۵	عناصر واسطهٔ داخلی ۸۶، ۸۸
ماده همگن ۵	قانون هنری ۱۸۹، ۲۰۱	عنصر ۳، ۱۳
ماریپج مضاعف DNA ۱۶۶	قواعد انحلال‌پذیری ۲۰۶	
مایعات ۱۶۳		
مایع‌شدن گازها ۱۵۷		غلظت ۴۵، ۴۸، ۱۸۶

دماي بحرانی ۱۵۷، ۱۵۸	جاذبه بين يونی در محلول ۱۹۹	پرينکيبيا ۱۶
دماي جوش ۱۶۸، ۱۸۱	جامدات ۱۶۳	پروپود ۲۲
دماي کلونين ۱۴۱، ۱۴۲	جامدات بلوری ۱۷۳، ۱۸۳	پلاتک، ماکس ۶۹
دیروبري، لویی ۷۵	جامدات بی‌شکل ۱۷۰، ۱۸۱	پویش آزاد متوسط ۱۵۲، ۱۵۹
دو قطبی های لحظه‌ای ۱۶۴، ۱۸۱	جدول تناوبی ۲۲، ۲۷، ۷۲، ۷۳	پیوند $px - dx$ ، ۱۳۴، ۱۳۷
رابطهٔ دیروبري ۷۵	جذب سطحی ۲۴۲، ۲۴۴	پیوند برگشتی ۱۳۴
رادرفورد، ارنست ۱۹	جذب سطحی شیمیایی ۲۴۲، ۲۴۴	پیوند پی ۱۲۹، ۱۳۶
رادواکتیویتهٔ طبیعی ۱۹	جذب فیزیکی ۲۴۲، ۲۴۴	پیوند دوگانه ۱۰۸
رزنانس ۱۱۶، ۱۱۹، ۱۲۰	جذر میانگین مجذور سرعت ۱۵۲	پیوند ساده ۱۰۷
روتیل ۱۸۰	جرم ۳، ۱۳	پیوند سه گانه ۱۰۸
روش آفیا ۸۲، ۸۹	جسم ۳، ۱۴	پیوند فلزی ۹۳
روش عدد اکسایش برای موازنه ۲۱۲	جسم خالص ۵	پیوند کووالانسی ۹۳، ۱۰۷
روش یون-الکترون برای موازنه ۲۱۰، ۲۱۱	چرخهٔ بورن-هابر ۹۸، ۹۹، ۱۰۴، ۱۰۵	پیوند هیدروژنی ۱۶۵، ۱۸۱، ۱۸۲
روی سولفید طبیعی ۱۷۹، ۱۸۰	چگالی ۱۱، ۱۳، ۱۵	پیوند یونی ۹۳، ۹۷
زوج‌های پیوندی ۱۲۲، ۱۳۶	چند شکلی (آلوتروپی) ۱۷۸	تابش ۱۹، ۲۶
زوج‌های ناپیوندی ۱۲۲، ۱۳۶	چهار وجهی ۱۲۳	تابش الکترومغناطیسی ۶۸، ۶۹، ۹۰
ژول ورن ۹	چهار وجهی نامنتظم ۱۲۴	تابش بتا ۱۹، ۲۶
ساختمان الکترونی ۶۸، ۸۲، ۹۱	حالت پراکنگخته ۷۱	تابش گاما ۲۰، ۲۶
ساختمان بلوری فلزات ۱۷۸	حالت پایه ۷۱	تامسون، جوزف ۱۸
ساختمان شش‌گوشه‌ای فشرده ۱۷۸	حالت مایع ۱۶۶	تبخیر ۱۶۷
ساختمان‌های پیوند ظرفیتی ۱۰۷	حجم مولکولی ۱۵۵	ترکیب ۱۳، ۱۳
ساختمان‌های تنگ چین ۱۷۸، ۱۸۱	حجم مولی گاز ۱۴۹	ترکیب دوتایی ۱۱۸، ۱۱۹
ساختمان‌های رزونانسی ۱۱۷	حدواسط واکنش ۲۳۲	تسهیم نامنتظم ۲۱۲، ۲۲۰
ساختمان‌های لوبیس ۱۰۷، ۱۱۳، ۱۱۵، ۱۲۰	حلال ۴۵، ۴۸	تشکیل پیوند برگشتی ۱۳۴
ساختمان‌های مکعبی ۱۷۵، ۱۸۱	خصلت یونی جزئی ۱۱۰، ۱۱۹	تشکیل پیوند کووالانسی ۱۰۷
ساختمان‌های ناقص ۱۷۹، ۱۸۴	خشکی شدن ۲۱۳، ۲۲۰	تعادل شیمیایی ۲۴۹، ۲۵۸
سانتیگراد، مقیاس ۵۳	خواص کولیگاتیو ۱۹۶، ۲۰۱	تعادل‌های ناهمگن ۲۵۳، ۲۵۸
سرعت واکنش‌ها ۲۴۴	دای، همفری ۱۷	تعادل همگن ۲۵۳، ۲۵۸
سرعت‌های مولکولی ۱۵۲	دالتون، جان ۱۶، ۱۷	تعین سرعت واکنش ۲۲۵
سری بالمر ۷۱	دامنهٔ موج ۶۸	تغییرات شیمیایی ۵
سری پاشن ۷۱	درجهٔ پیوند ۱۲۹، ۱۳۶	تغییرات فیزیکی ۵
سری لیمان ۷۱	درصد ۱۰	تقطیر ۱۹۸، ۲۰۱
سلسیوس، آندرس ۵۳، ۶۲	درصد اجزاء ۳۴، ۳۸	تناوب ۲۲
سرموم کاتالیزور ۲۲۳	درصد بازده ۴۴، ۴۸	توریچلی، اوانجلیستا ۱۳۹
سنجش حجمی ۲۱۶، ۲۲۰، ۲۲۲	دستگاه متری ۵، ۶، ۱۳	توزیع ماکسول-بولتزمان ۱۵۳، ۱۵۹
سوختن ۴۱	دستگاه مکعبی ۱۷۵، ۱۷۶	تیترا کردن ۲۱۶، ۲۲۰
سوختن در مجاورت اکسیژن ۴۱	دما ۵۲، ۶۴	ثابت افزایش دمای جوش مولی ۱۹۴، ۲۰۱
سیکلوپروپان ۱۴۵	دما، اندازه‌گیری ۵۲، ۵۳	ثابت پلانک ۷۵
سینتتیک شیمیایی ۲۲۴	دماسنج ۵۴، ۶۴	ثابت تعادل ۲۵۱، ۲۵۴، ۲۵۹
	دماي انجماد ۱۷۰، ۱۸۱، ۱۸۳	ثابت کاهش دمای انجماد مولی ۱۹۴، ۲۰۱
		جابه جایی ۱۷۹، ۱۸۱

واکنش دهنده‌های محدودساز ۴۳، ۴۸	مولارته ۴۵، ۴۸، ۵۰	محاسبات شیمیایی ۴۴، ۹
واکنش گرمزا ۵۵، ۶۴	مولارته ۱۹۰، ۱۹۱	محلول ۳، ۱۳
واکنش‌های اکسایشی - کاهش	مولکولارته ۲۳۵، ۲۴۵	محلول استاندارد ۲۱۶
۲۲۱، ۲۲۰، ۲۰۹	میانگین انرژی پیوند ۶۲، ۶۳	محلول اشباع شده ۱۸۶
واکنش‌های تراساختی ۲۲۰، ۲۲۱، ۲۲۰	نامگذاری آمین‌ها ۱۰۳	محلول ایده‌آل ۱۹۲، ۲۰۱
واکنش‌های دو مولکولی ۲۳۵، ۲۴۵	نامگذاری اسیدها ۲۱۵، ۲۱۶	محلول سیر شده ۱۸۶
واکنش‌های مرتبه اول ۲۲۷، ۲۲۸	نامگذاری ترکیبات کووالانسی ۱۱۸، ۱۲۱	محلول فوق سیر ۱۸۶
واکنش‌های مرتبه دوم ۲۳۰، ۲۴۵	نامگذاری ترکیبات یونی ۱۰۲، ۱۰۶	محلول‌ها ۱۸۶
واکنش‌های مرتبه صفر ۲۳۱، ۲۴۵	نامگذاری کاتیون‌ها ۱۰۲	محلول‌ها، ماهیت ۱۸۶
واکنش‌های یک مرحله‌ای ۲۳۲، ۲۴۵	نامگذاری نمک‌ها ۲۱۶	محلول‌های الکترولیت ۱۹۹
واکنش‌های یک مولکولی ۲۳۵، ۲۴۵	نامگذاری هیدروکسیدها ۲۱۶	محلول‌های رقیق ۱۸۶
واکنش یونی ۴۹، ۱۰۲	نرمالیه ۲۱۸، ۲۲۰، ۲۲۳	محلول‌های مولار ۴۵
وان دووالس، یوهانس ۱۵۶، ۱۶۴	نظریه VSEPR ۱۳۳، ۱۳۶، ۱۳۷	مخلوط ۵، ۱۳
وزن ۳، ۱۴	نظریه اتمی ۱۶	مخلوط ناهمگن ۵
وزن اتمی ۲۴، ۲۶	نظریه اتمی دالتون ۱۶، ۲۷	مخلوط همگن ۵
وزن فرمولی ۳۱، ۳۷	نظریه برخورد ۲۳۳، ۲۴۴	مراحل دو مولکولی ۲۳۶
وزن مولکولی ۳۱، ۳۷	نظریه بوهر ۷۰	مراحل سه مولکولی ۲۳۶
وزن هم ارز و نرمالیه ۲۱۸، ۲۲۰	نظریه جنبشی گازها ۱۴۶، ۱۴۷	مراحل یک مولکولی ۲۳۶
	نظریه حالت گذار ۲۳۴	مرتبه یک و واکنش ۲۳۶
	نظریه کوانتومی ۶۹	مرحله انتشار زنجیر ۲۳۸
هالوژن‌ها ۲۲، ۲۶	نقص نقطه‌ای ۱۸۰	مرحله پایانی واکنش زنجیری ۲۳۸، ۲۴۴
هایزنبرگ، ورنر ۷۵	نقطه سه گانه ۱۷۲، ۱۸۱	مرحله تعیین کننده سرعت ۲۳۵، ۲۴۴
هرتز، هنرش ۶۸	نقطه هم ارز ۲۱۷، ۲۲۰	معادلات سرعت و دما ۲۳۸
هرم مثلث القاعده ۱۲۳	نماد شیمیایی ۴، ۹، ۱۳	معادله‌های شیمیایی ۴۰، ۴۴، ۴۸، ۴۹
هسته اتم ۱۹، ۲۶، ۲۷	نمادهای اتمی ۲۰	معادله‌های گرمایشیمیایی ۵۵
هشت وجهی منتظم ۱۲۵	نمودارهای فاز ۱۷۱، ۱۸۱	معادله براگ ۱۷۷، ۱۸۱
همجوشی ۱۹۸، ۲۰۱	نوترون ۱۹، ۲۶	معادله حالت برای گاز ایده‌آل ۱۴۴
همجوشی با دمای جوش بیشینه ۱۹۸، ۲۰۱	نوکلئون ۲۰	معادله سرعت یک واکنش ۲۲۶
همجوشی با دمای جوش کمینه ۱۹۸، ۲۰۱	نیروهای برانگدگی ۱۶۳	معادله شرودینگر ۷۶
همفشار ۱۹۷	نیروهای جاذبه بین مولکولی ۱۵۵، ۱۶۳	معادله کلازیوس - کلاپیرون ۱۶۹، ۱۸۱، ۱۸۲
هنری، ویلیام ۱۸۹	نیروهای لندن ۱۶۳	مفهوم آرنیوس ۲۱۳
هواسنج ۱۳۹	نیم واکنش ۲۰۸، ۲۲۰	مقیاس کلونین ۱۴۲
هیبرید شدن ۱۲۸، ۱۳۶	نیمه عمر ۲۳۷، ۲۴۴	مکانیسم زنجیری ۲۳۸، ۲۴۴
	نیمه فلز ۲۳، ۲۶	مکانیسم واکنش ۲۲۴، ۲۳۶
	نیوتون، لیزاک ۱۶	مکعب ساده ۱۷۵
یائروشمی ۲		مکعب مراکز وجوه پر ۱۷۵
یون ۲۱، ۲۶، ۳۰		مکعب مرکز پر ۱۷۵، ۱۸۱
یون تماشاگر ۲۰۵، ۲۲۰		متدلیف، دیپتری ۷۲
یون‌های ۲ ⁺ ۱۰۱، ۱۰۴	واحد اصلی ۶	مواد شیشه مانند ۱۷۰
یون‌های ۱ ⁺ ۱۰۱، ۱۰۴	واحد بار الکتریکی ۱۸	مولزی، هنری ۷۲، ۷۳
یون‌های آب پوشیده ۱۸۷	واحد تکمیلی ۶	موقعیت تعادل ۲۵۲
یون‌های گاز نجیب ۱۰۱، ۱۰۴	واکنش برگشت پذیر ۲۴۹، ۲۵۰	
یون یک اتمی ۲۱، ۳۰	واکنش برگشت ناپذیر ۲۴۹	
	واکنش دهنده ۴۰، ۴۸	مول ۳۲، ۳۷