

## فصل پنجم

# مایعات و جامدات

تمامی نکات و خلاصه مباحث شیمی عمومی مورتنر

گروه آموزشی شیمی ناحیه ۲ ری

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

نیروی جاذبه بین مولکولهای مایع در حدی است که آنها را در حجم معینی نگاه می دارد ولی آنقدر قوی نیست که آنها را در نقاط مشخصی از شبکه بلوری نگاه دارند . نتیجه این می شود که مایعات حجم مشخص ولی شکل نامشخص دارند . چون مولکولهای مایع بر اثر نیروهای جاذبه تا حد ممکن به یکدیگر نزدیک شده اند ، افزایش فشار خارجی تاثیری بر حجم مایع ندارد .

# گرانروی یا ویسکوزیته

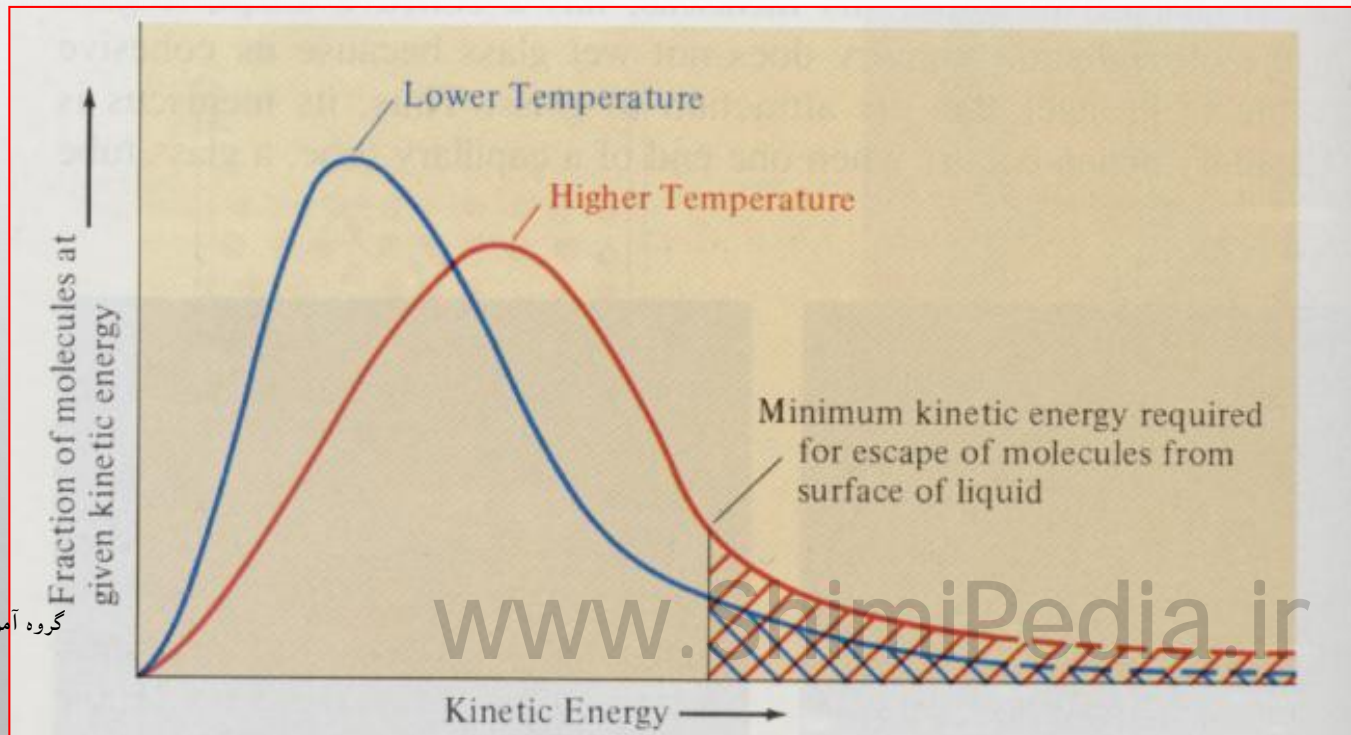
مقاومت مایع در مقابل جاری شدن را گرانروی می‌گوییم .  
گرانروی نتیجه وجود نیروی جاذبه بین مولکولی است و مقدار آن معیاری از قدرت این نیروها می‌باشد . البته عوامل دیگری مانند وزن مولکولی و ساختار مولکولی نیز در گرانروی موثر می‌باشند . مولکولهای بزرگ گرانروی بالاتری دارند و مولکولهای کوچک و کروی ، گرانروی کمتری دارند . افزایش دما باعث کاهش گرانروی و افزایش فشار ، گرانروی را افزایش می‌دهد .

# کشش سطحی

ویژگی دیگر مایعات که ناشی از جاذبه بین مولکولها می باشد، کشش سطحی می باشد. همانطور که در شکل زیر مشاهده می گردد مولکولهای موجود در مرکز مایع ، به طور یکنواخت به وسیله مولکولهای دیگر به هر طرف کشیده می شود . اما مولکولهای موجود در سطح مایع توسط مولکولهای دیگر به داخل کشیده می شود و همین موضوع باعث می شود که قطرات مایع کروی باشند. افزایش درجه حرارت باعث کاهش کشش سطحی می گردد .

# تبخیر

انرژی جنبشی مولکولهای مایع نیز مانند گاز، از قانون توزیع ماکسول - بولتزمن پیروی می کند ( شکل زیر) بنابراین در یک لحظه بعضی از مولکولها انرژی بیشتری دارند و بعضی ها انرژی کمتری .



حال اگر مولکولهای پر انرژی در حال حرکت به سطح مایع برسند می توانند بر نیروهای جاذبه بین مولکولهای مایع غلبه کرده و به صورت گاز در آیند و به این طریق مولکولهای مایع تبخیر می شوند. چون در اثر تبخیر مولکولهای پر انرژی از مایع خارج می شود دمای مایع پایین می آید. با افزایش دما، سرعت تبخیر زیاد می شود.

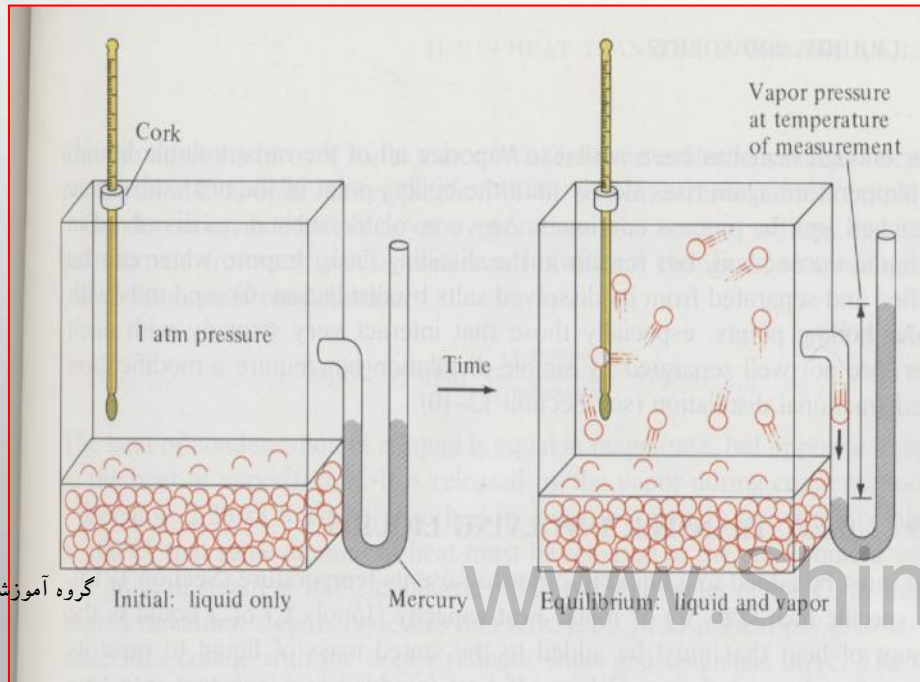
مقدار گرمای لازم برای تبخیر یک مول مایع در دمای معین را

گرمای مولی تبخیر ( $\Delta H_f$ ) می گویند.

# فشار بخار

هر گاه در دمای ثابت، ظرف محتوی مایع را زیر یک سرپوش شیشه ای قرار دهیم ، سطح مایع به تدریج پایین می رود و پس از مدتی ثابت می ماند ( شکل زیر ). در ابتدا مولکولهای مایع تبخیر شده و

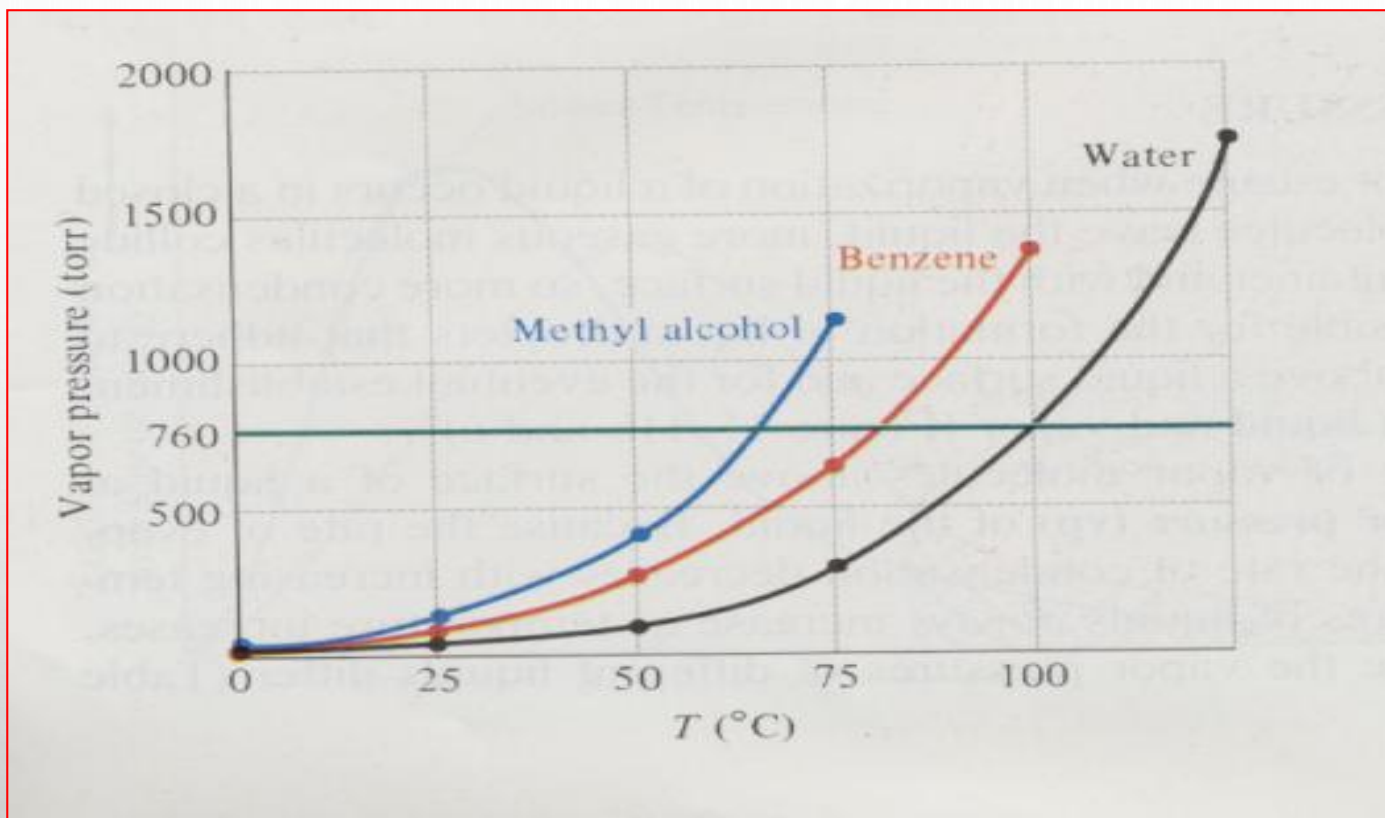
وارد فضای زیر سرپوش می شوند سپس بعضی از مولکولهای بخار در حین حرکات تصادفی خود به مایع باز می گردند .



در حالتی که دیگر سطح پایین نمی رود سرعت تبخیر شدن و سرعت برگشت مولکولهای بخار به مایع برابر می شود . به فشار بخار زیر سرپوشی در حالت تعادل ، فشار بخار مایع می گوئیم . فشار بخار مایع به نوع مایع و درجه حرارت دارد . هر چه نیروی جاذبه بین مولکولهای مایع بیشتر باشد، فشار بخار مایع کمتر می باشد .



فشار بخار چند مایع در دماهای مختلف در نمودار زیر نشان داده شده است .



اگر حجم زیر رپرس بی رپرس با یک پیس ری ری

فشار بخار هیچ تغییری نخواهد کرد .

# دمای جوش

دمایی که در آن دما فشار بخار مایع با فشار هوا برابر می شود، دمای جوش مایع نام دارد و اگر فشار هوا یک اتمسفر باشد ، به آن دمای جوش عادی یا نرمال می گوئیم .

تا هنگامی که تمام مایع بخار نشده است ، دمای مایع ثابت باقی می ماند .

دمای جوش مایعات بستگی به فشار خارجی دارد و با کاهش فشار

خارجی دمای جوش پایین می آید .

# گرمای تبخیر مولی

مقدار انرژی لازم برای تبخیر یک مول مایع در دمای معین را  
گرمای تبخیر مولی می‌گوییم  $(\Delta H_v)$ .

گرمای تبخیر مولی مجموع انرژی لازم برای غلبه بر نیروهای  
جاذبه بین مولکولی و نیز ایجاد فضای لازم برای بخار حاصل از  
تبخیر است. گرمای تبخیر یک مایع با افزایش درجه حرارت کاهش  
می‌یابد. تا اینکه در درجه حرارت بحرانی صفر می‌شود.

انرژی گرمایی آزاد شده در هنگام میعان شدن بخار را **گرمای میعان مولی** می نامند. این کمیت از نظر عددی با گرمای تبخیر مولی ولی با علامت منفی برابر است. کلازیوس و کلاپیرون به طور تجربی نشان دادند که در محدوده ای از دماها رابطه زیر بین گرمای تبخیر مولی، درجه حرارت و فشار بخار مایع وجود دارد.

$$\log P = -\frac{\Delta H_v}{2.303RT} + C$$

$P$  فشار بخار مایع،  $\Delta H_v$  آنتالپی تبخیر مولی،  $R$  ثابت گازها،  $T$  دمای

مطلق و  $C$  مقدار ثابتی است که مخصوص مایع مورد نظر می باشد. باید توجه

داشتن باشیم که واحد  $R$  با واحد  $\Delta H_v$  همخوانی داشته باشد.

اگر منحنی تغییرات  $\log P$  را بر حسب  $1/T$  در دماهای مختلف رسم کنیم ، خط راستی بدست می آید که ضریب زاویه آن برابر است با :

$$-\frac{\Delta H_v}{2.303R}$$

اگر رابطه کلازیوس - کلاپیرون را برای دو دمای مختلف بنویسیم به رابطه زیر خواهیم رسید .

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

**مثال :** فشار بخار تتراکلرید کربن در  $300\text{ k}$  برابر  $120\text{ mm Hg}$  و در  $345\text{ k}$  برابر  $630\text{ mm Hg}$  است . گرمای تبخیر مولی آن را حساب کنید .

$$\log \frac{630}{120} = \frac{\Delta H_V}{2.303 \times 1.987} \left( \frac{345 - 300}{300 \times 345} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta H_V = 7.58 \text{ kcal/mol}$$

تروتون نشان داد که برای بسیاری از مایعات غیر قطبی رابطه مستقیمی بین گرمای تبخیر مولی و دمای جوش آنها وجود دارد. طبق رابطه تروتون، نسبت گرمای تبخیر مولی این مواد به دمای جوش عادی آنها (بر حسب  $k$ ) عدد ثابتی می باشد که به آن آنتروپی تبخیر مولی  $\Delta S_v$  می گوئیم.

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} = 21 \text{ cal/mol } k$$

آنتروپی تبخیر مایع با افزایش درجه حرارت پایین می آید تا اینکه در

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

دمای بحرانی به صفر می رسد.

## دمای انجماد و دمای ذوب

هر چه دمای مایع پایین می رود انرژی جنبشی مولکولهای مایع کم می شود تا اینکه شروع به منجمد شدن می کند . اگر در این حالت بین سیستم و محیط تبادل گرمایی نباشد، بین جامد و مایع حالت تعادل ایجاد خواهد شد . درجه حرارت مربوط به این تعادل در فشار یک اتمسفر ، دمای انجماد نرمال یا دمای ذوب عادی جامد نامیده می شود .



گاهی اوقات مولکولها انرژی جنبشی خود را بیش از مقدار لازم برای جامد شدن را از دست داده اند اما انرژی پتانسیل مولکول ها بیش از حد لازم برای جامد شدن می باشد. این مایع را مایع فوق سرد می گوئیم. مالش جداره ظرف با میله شیشه ای یا اضافه کردن یک بلور کوچک به محلول سبب به هم خوردن این حالت ناپایدار می شود و تبلور آغاز می گردد.

مقدار گرمایی که به یک مول جامد می دهیم تا به حالت مایع

در آید، گرمای ذوب مولی ( $\Delta M_f$ ) نامیده می شود.

مقدار گرمایی که باید از یک مول مایع در دمای انجماد

گرفته شود تا متبلور گردد را گرمای مولی تبلور می گوئیم .

گرمای مولی تبلور از لحاظ عددی برابر با گرمای مولی ذوب

ولی با علامت مخالف، می باشد. [www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

## فشار بخار جامدات

مولکول های یک جامد نیز بر اثر نوسان می توانند وارد فاز بخار گردند بنابراین جامدات نیز دارای فشار بخار می باشند . فشار بخار با نیروی های جاذبه بین مولکولی نسبت عکس دارد . بر اثر گرم کردن جامدات ، انرژی جنبشی مولکولها زیاد می شود و در نتیجه فشار بخار جامد افزایش می یابد . در دمای ذوب ، فشار بخار جامد و فشار بخار مایع با هم برابر می شود .

## تصعید

در بعضی از مواد قبل از اینکه فشار بخار جامد به فشار بخار مایع برسد با فشار اتمسفر برابر می شود. در این مواد، جامد بدون ذوب شدن و مایع شدن به بخار تبدیل می گردد به این عمل تصعید می گوئیم. این مواد هنگامی ذوب می گردند که فشار محیط خارج را افزایش داده و به فشار تعادلی سیستم جامد - مایع برسانیم .

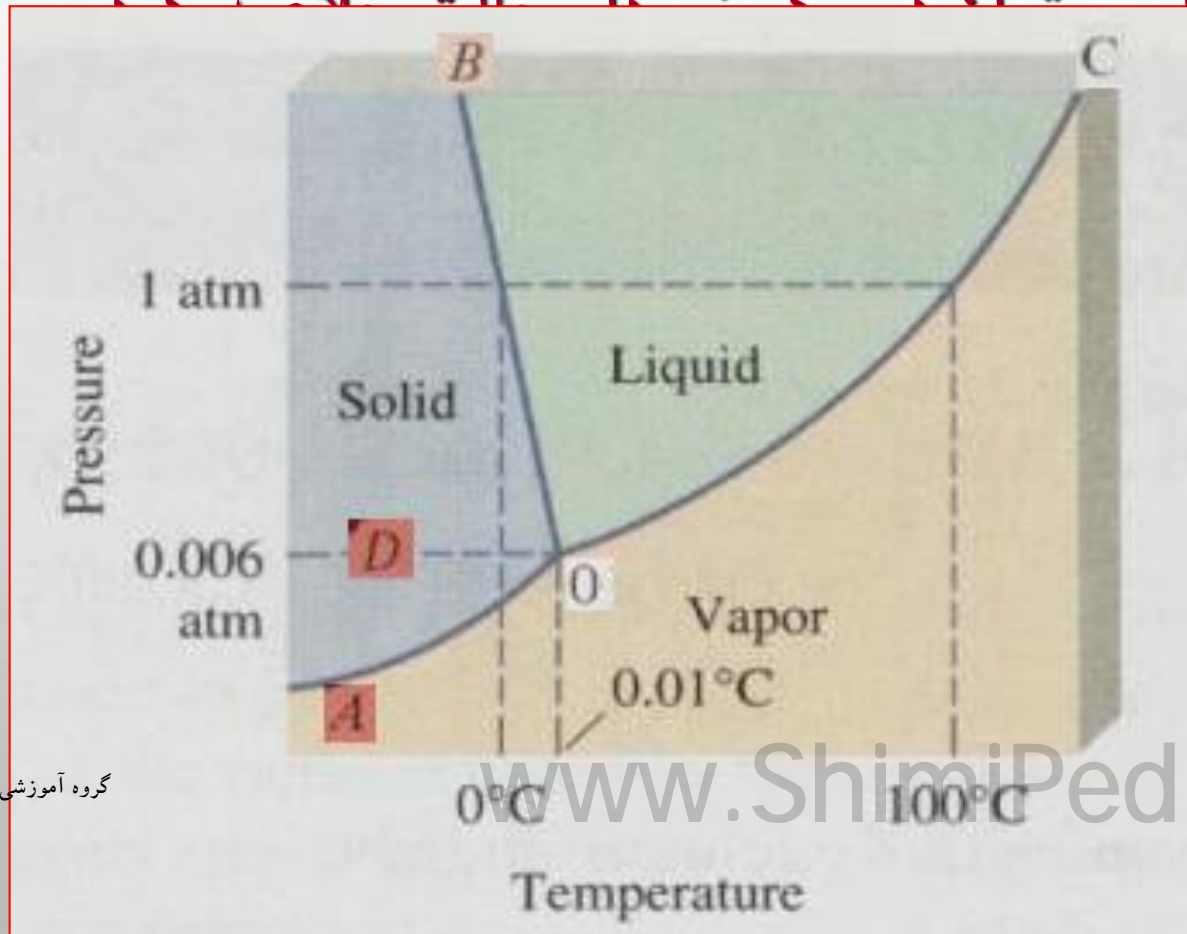
میزان گرمای لازم برای تصعید یک مول جامد را گرمای مولی تصعید  $\Delta H_S$  می نامند . گرمای مولی تصعید برابر است با مجموع گرمای مولی ذوب و گرمای مولی تبخیر.

$$\Delta H_S = \Delta H_f + \Delta H_v$$

# نمودار حالت

رابطه بین حالت‌های جامد، مایع و گاز یک جسم به عنوان تابعی از

درجه حرارت و فشار را نشان می‌دهد. نمودار حالت برای آب



شکل روبرو  
نمودار حالت را  
برای آب نشان

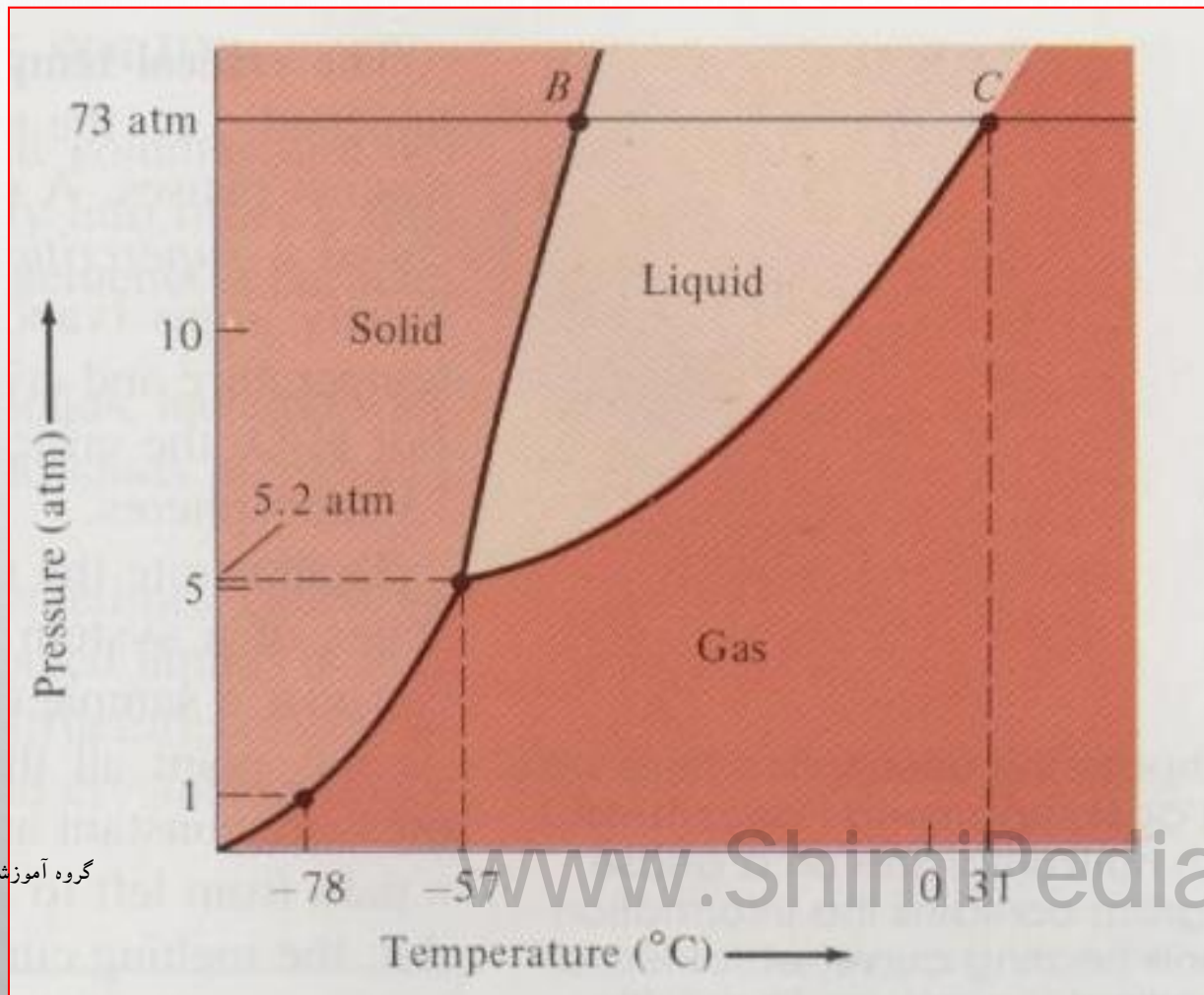
می‌دهد.

در این شکل منحنی **OC**، منحنی فشار بخار مایع است که به نقطه بحرانی **C** ختم می شود. منحنی **OD** مربوط به مایع فوق سرد می باشد. منحنی **OA** منحنی فشار بخار جامد می باشد. خط **OB** منحنی ذوب می باشد. این منحنی ها در نقطه سه گانه (نقطه **O**) همدیگر را قطع می کنند. در این نقطه هر سه حالت جامد، مایع و بخار با یکدیگر در حال تعادل می باشند.

شیب منفی خط **OB** نشان می دهد که با افزایش فشار ،  
دمای انجماد کاهش می یابد . البته این حالت ، حالتی غیر  
عادی می باشد و فقط در مورد چند ماده مثل بیسموت ،  
آب و آنتیموان دیده شده است . برای این مواد ، مایع  
هنگام انجماد منبسط می شود .

در اغلب مواد شیب منحنی ذوب مثبت می باشد یعنی با  
افزایش فشار دمای انجماد بالا می رود .

دی اکسید کربن یکی از این مواد می باشد و نمودار حالت آن در زیر نشان داده شده است .





## جامدات – بلورها

به دلیل وجود نیروی جاذبه قوی بین مولکولهای یک جامد ، جامدات شکل و حجم مشخصی دارند .

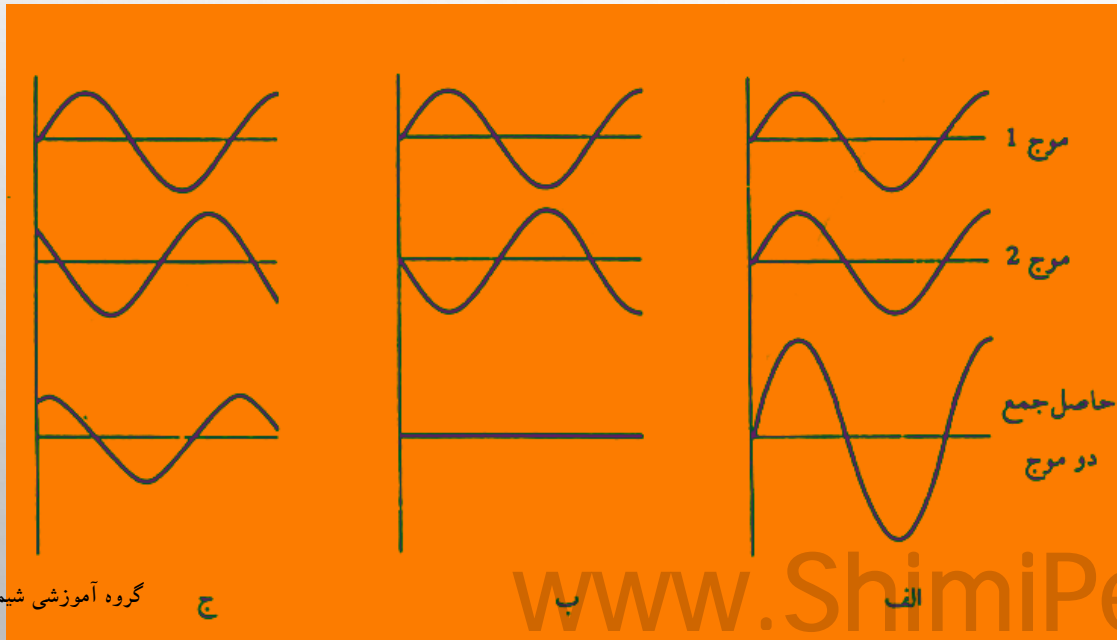
حالتی از ماده که دارای عناصر تقارن می باشد و از تکرار سلول واحد در سه بعد فضا به وجود آمده است را بلور می نامند. برای مشخص کردن ساختمان هندسی بلورها می توانیم از پراش اشعه X استفاده کنیم.

## اشعه X و ساختار بلورها

قبل از هر چیز مختصراً در مورد تداخل امواج صحبت می کنیم .  
هنگامی که دو موج هم فرکانس با یکدیگر تداخل کنند، سه حالت  
اتفاق می افتد :

الف ) اگر دو موج هر دو در یک لحظه و در یک نقطه به ماکزیمم  
دامنه خود برسند می گوئیم که با یکدیگر هم فاز هستند. در این  
حالت ، میدانهای الکترومغناطیسی دو موج با یکدیگر جمع شده و  
یک میدان قویتر ایجاد می کند ( شکل اسلاید بعد قسمت الف ) .

ب) اگر در یک لحظه یکی از امواج به ماکزیمم دامنه خود و دیگری به مینیمم خود برسد می‌گوییم که دو موج غیر همفاز هستند. در این حالت میدانهای الکترو مغناطیسی تولید شده اثر



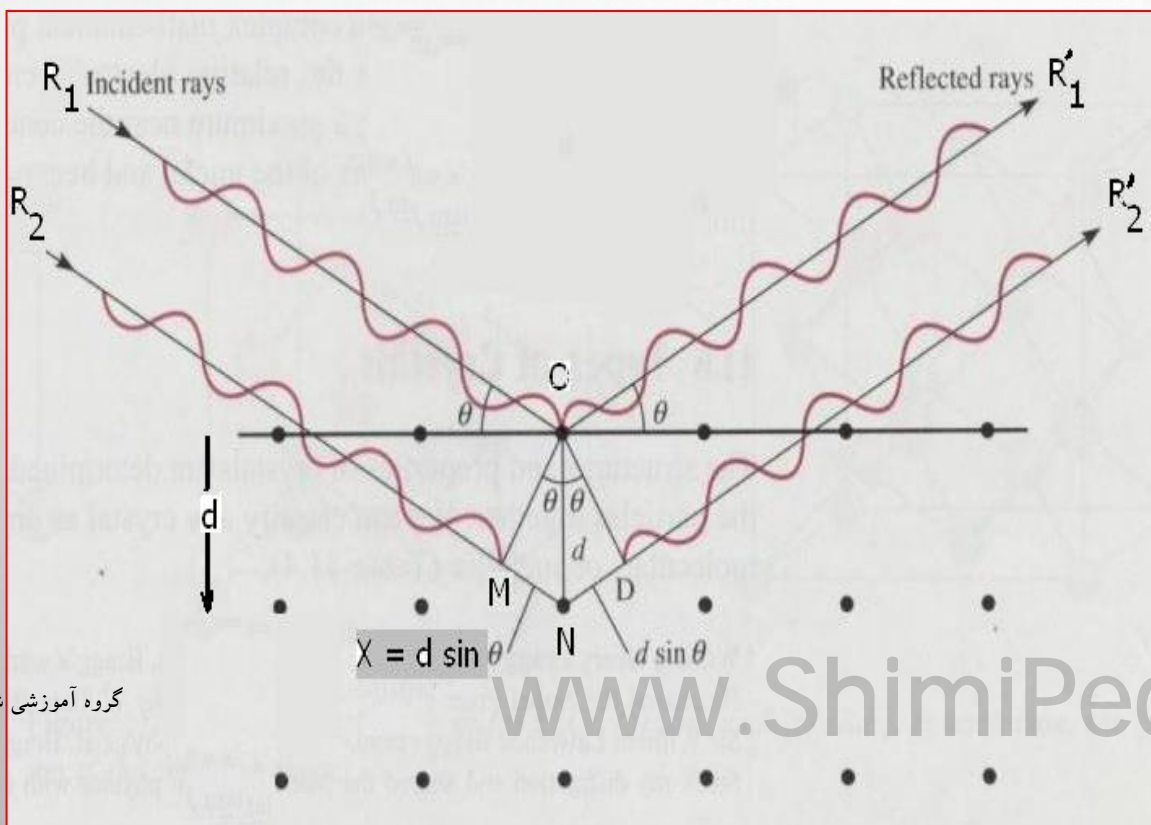
یکدیگر را خنثی می‌کنند و شدت اشعه به صفر می‌رسد ( شکل روبرو)

ج ) اگر دو موج با کمی اختلاف با یکدیگر تداخل کنند ، دامنه موج حاصل از تداخل برابر با تفاضل دو موج تداخل کننده خواهد بود و شدت اشعه  $X$  کاهش می یابد .

هنگامی که پرتوهای اشعه  $X$  با طول موج تقریبی  $10^{-8}$  cm به یک بلور تا بانده شود پدیده پراش به وقوع می پیوندد.

حال برخورد دو پرتو  $R_1$  و  $R_2$  را با سطح یک بلور بررسی می نمایم ( شکل زیر).  
 زاویه پرتوهای ورودی و خروجی با صفحات بلور  $\theta$  می باشد. موج  $R_1$  پس از

برخورد به اولین سطح



بلور به صورت  $R'_1$  و موج  
 $R_2$  پس از برخورد به  
 دومین سطح بلور به  
 صورت  $R'_2$  منعکس می  
 گردد.

برای اینکه  $R'_1$  و  $R'_2$  هم فاز باشند، باید مجموع اختلاف راه طی شده به وسیله  $R_2$  و  $R'_2$  نسبت به  $R_1$  و  $R'_1$   $(2x)$  مضرب

صحیحی از طول موج اشعه باشد یعنی :  
در مثلث OMN داریم :  $X = d \sin \theta$

$$n\lambda = d \sin \theta$$

بنابراین:

a: مرتبه تداخل

d: فاصله بین صفحات بلور

این معادله به معادله براگ مشهور است .

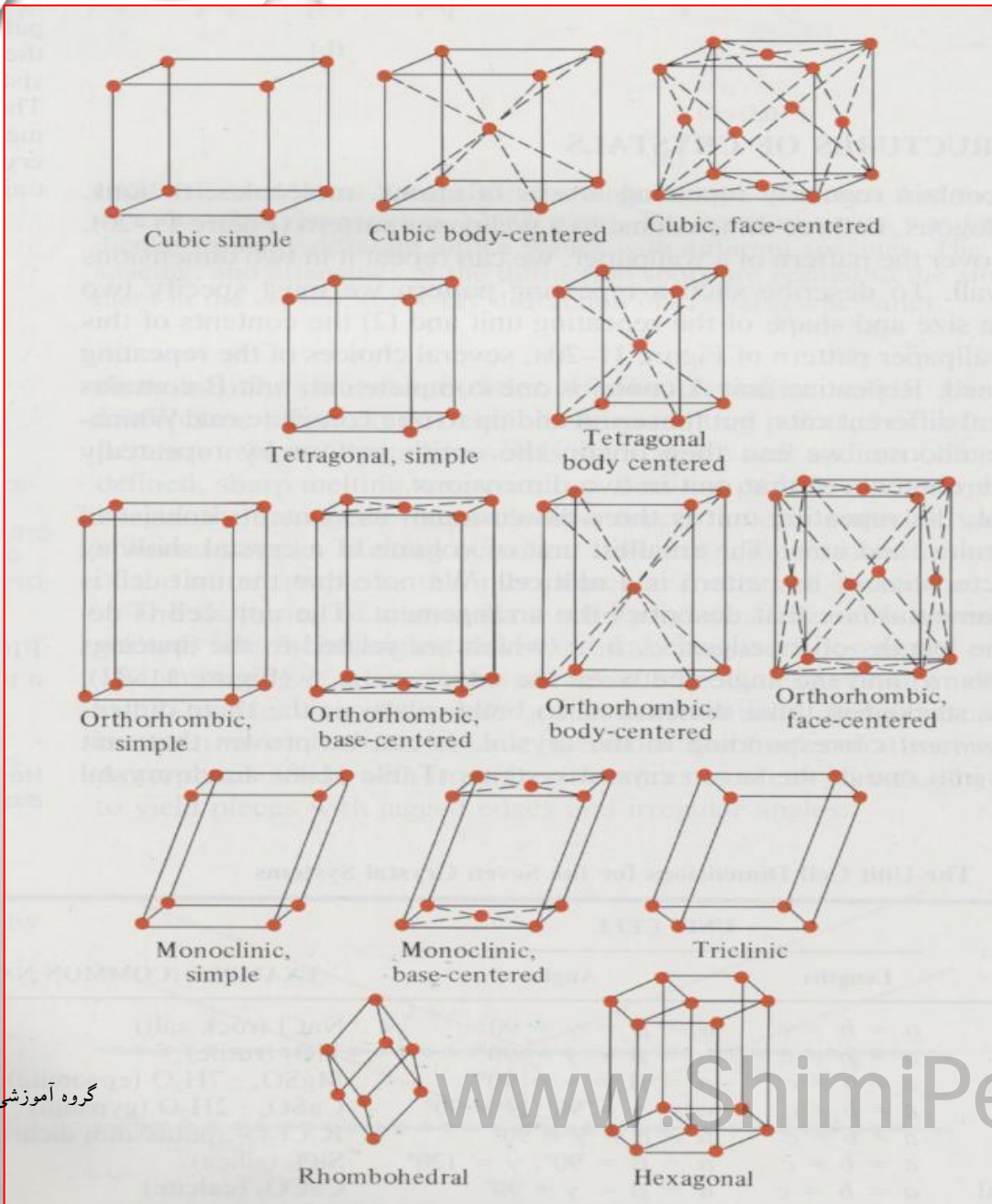
معادله براگ نشان می دهد که برای اشعه  $X$  با طول موج معین ، فقط به ازای زوایای معین تداخل رخ می دهد . با اندازه گیری زوایای انعکاس ، می توان فاصله بین سطوح شبکه بلور را تعیین کرد. نحوه انعکاس و شدت پراش بستگی به تعداد و طرز قرار گرفتن الکترونها در اتم یا مولکول دارد . در نتیجه با بررسی شدت پراش و زوایای انعکاس می توان ساختمان مولکولهای تشکیل دهنده بلور را تعیین کرد . شکل زیر ساختار مولکولی نفتالن را که به این روش تعیین شده است را نشان می دهد.

## سلول واحد

کوچکترین واحد بلور که تکرار آن در سه بعد فضا بلور را به وجود می آورد ، سلول واحد نام دارد سلولهای واحد ممکن است در وجوه، اضلاع یا رئوس مشترک باشند.

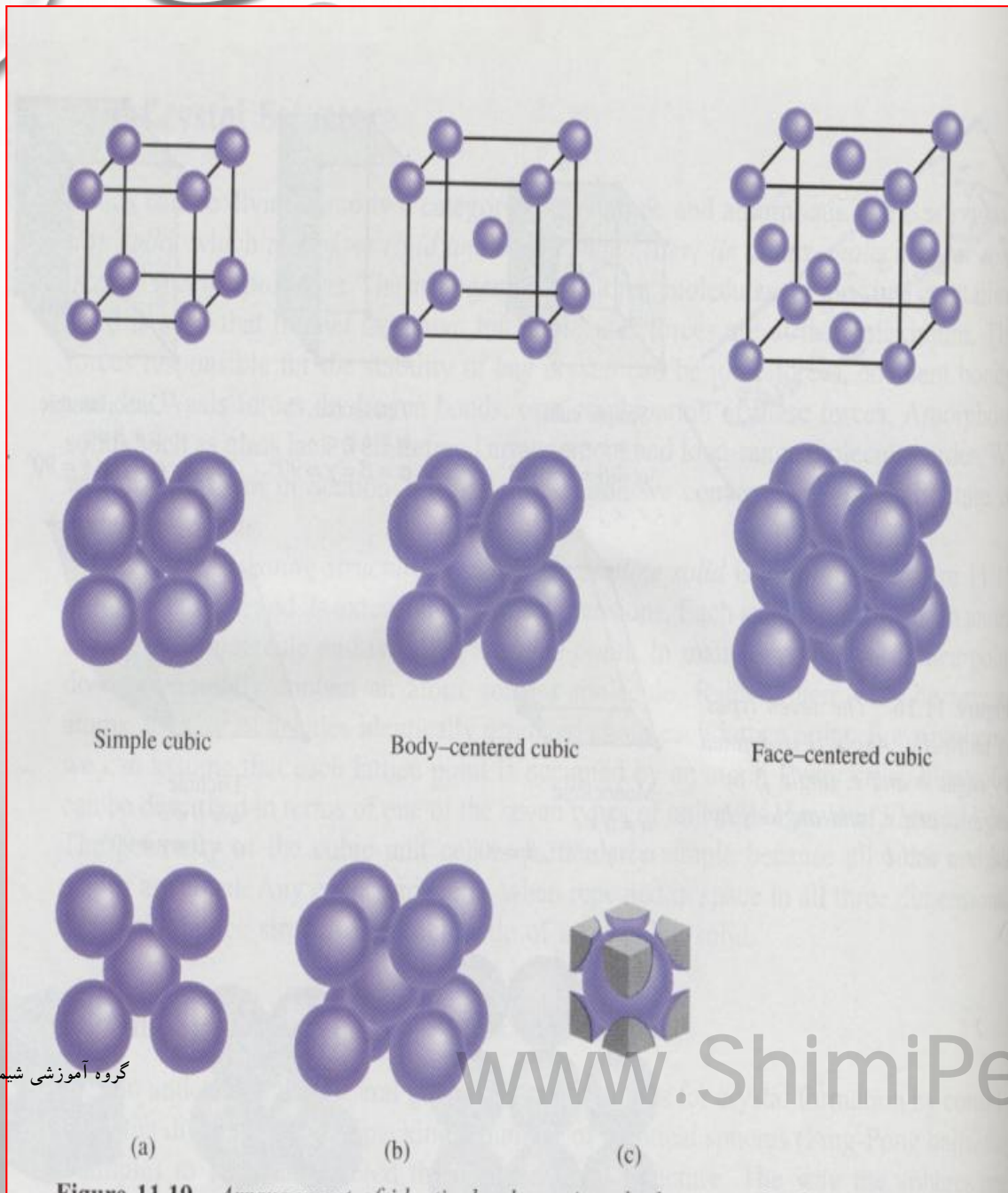
با توجه به زوایا و ابعاد سلول واحد ، هفت سیستم بلوری می توان در نظر گرفت . از این هفت سیستم ، چهار ده نوع شبکه ( شبکه های براویس) مشتق می شوند





در شکل روبرو سیستم‌های بلوری هفت گانه و شبکه های براویس نشان داده شده است .

ساده ترین سیستم اصلی ،  
 مکعبی است که به سه  
 سیستم فرعی تقسیم می  
 شود : مکعبی ساده ،  
 مکعبی مرکز دار و مکعبی  
 با وجود مرکز دار . این  
 سه نوع سلول در شکل  
 روبرو نشان داده شده  
 است .



در محاسبه تعداد اتمهای هر سلول واحد باید توجه داشته باشیم که اتم واقع در راس مکعب بین هشت سلول واحد مشترک است . اتم واقع در مرکز و به بین دو سلول واحد مشترک است و اتم واقع در مرکز مکعب غیر مشترک است . بنابراین سهم هر سلول واحد به قرار زیر است:

مکعب ساده :  $8 \times 1/8 = 1 \text{ atom}$

مکعب مرکز دار :  $(8 \times 1/8) + 1 = 2 \text{ atom}$

مکعب با وجوه مرکز دار :  $(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4 \text{ atom}$

## ساختارهای فشرده

ساختاری که در آن اتمها طوری به یکدیگر نزدیک شده باشند که ماده بیشترین چگالی را داشته باشد ، ساختار فشرده نام دارد .  
دو نوع ساختار فشرده داریم : آرایش فشرده هگزاگونال و آرایش فشرده مکعبی. در ساختارهای فشرده 74% فضاهای موجود به وسیله اتمها اشغال شده است . تعداد اتمهایی را که با یک اتم در تماس هستند را عدد کوئوردیناسیون می گوئیم .

بالاترین عدد کوئوردیناسیون ممکن برای یک اتم  
دوازده می باشد و در آرایش فشرده عدد کوئوردیناسیون  
دوازده می باشد. اغلب فلزات یکی از این دو ساختار را  
دارند ولی بعضی از آنها نیز ساختار مکعبی مرکز  
پردازند. این ساختار فشرده نیست و در آن  
عدد کوئوردیناسیون هشت می باشد و فقط 68% فضای  
موجود به وسیله اتمها اشغال شده است.

## بلورهای یونی

شبکه بلوری یون ها پیچیده تر از شبکه های بلوری فلزات است زیرا یون ها بر خلاف فلزات دارای بار می باشند و یون ها باید طوری در اطراف یکدیگر قرار گیرند تا نیروی جاذبه از نیروی دافعه بیشتر باشد. چون این نیروها جهت خاصی ندارند، عامل مهم در تعیین ساختار مهندسی بلور شعاع یونی است .

اکنون ساختار هندسی بلوری با فرمول کلی  $MX$  را بررسی می کنیم که در آن  $M$  یک فلز و  $X$  یک غیر فلز با ظرفیت های برابر می باشد . در انواع بلورها ، حالت های زیر مشاهده می شود :

**الف )** اگر کاتیون در مرکز معکب و آنیونها در راس قرار گرفته باشد باید نسبت شعاع کاتیون به شعاع آنیون به صورت زیر باشد:

$$1 > r^+ / r^- \geq 0.73$$

ب) اگر کاتیون در مرکز هشت وجهی منظمی باشد که رئوس آن را آنیونها تشکیل داده اند باید نسبت شعاع کاتیون به شعاع آنیون مقدار زیر را داشته باشد .

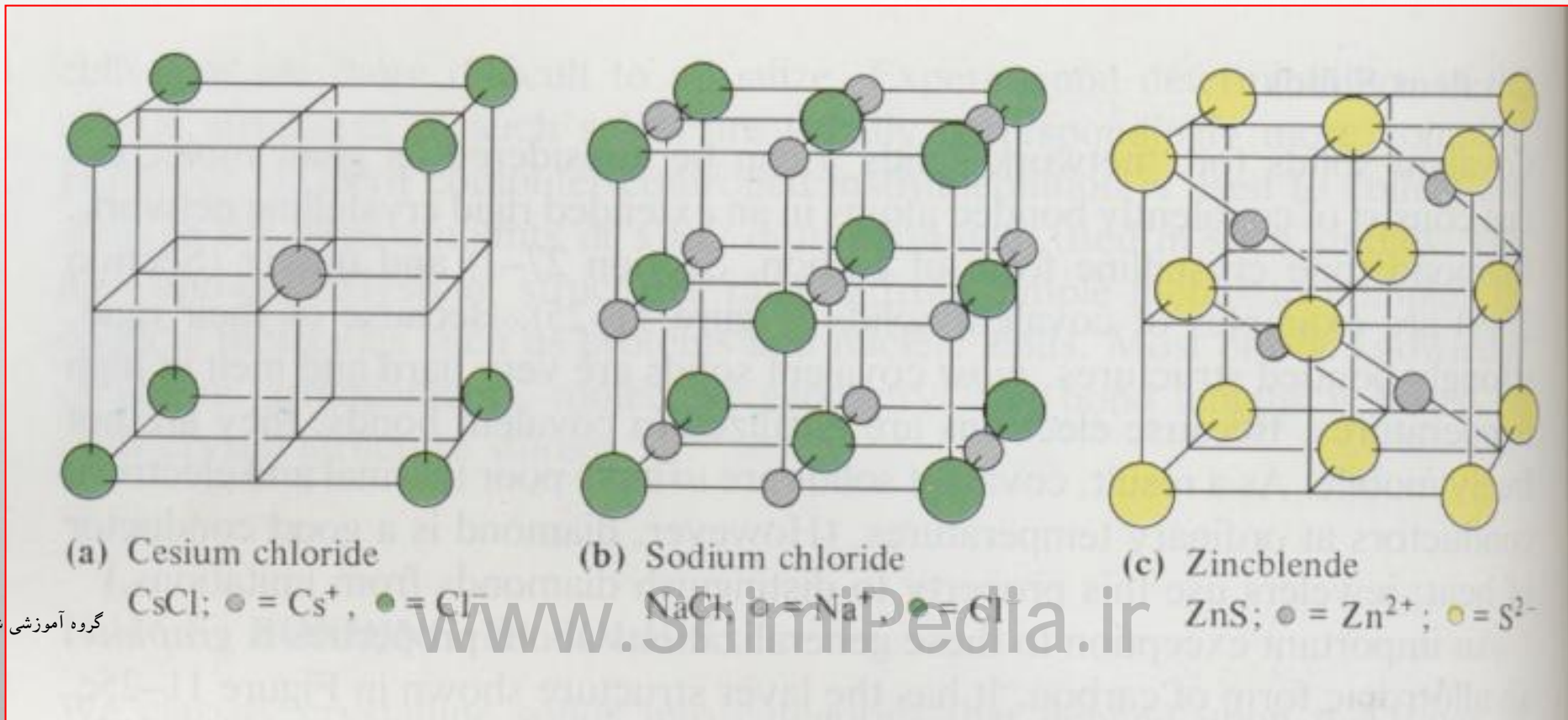
$$0.73 > r^+/r^- \geq 0.414$$

ج) اگر کاتیون در مرکز یک چهار وجهی منظمی قرار گرفته باشد و آنیون ها رئوس آن را اشغال کرده باشند باید نسبت شعاع کاتیون به شعاع آنیون در نامساوی زیر صدق کند:

$$0.414 > r^+/r^- \geq 0.225$$



شکل زیر سه حالت فوق را با مثالهای مربوطه نشان می دهد. **CsCl** سلول واحد مکعبی (شکل a)، **NaCl** سلول واحد هشت وجهی (شکل b) و **Na<sub>2</sub>S** سلول واحد چهار وجهی (شکل c) را نشان می دهد.



## ساختار های ناقص

نقایص به سه دسته کلی تقسیم می شوند :

**الف)** نقایص نقطه ای هنگامی رخ می دهد که بعضی از نقاط شبکه بلور خالی باشد .

**ب )** نقایص خطی هنگامی رخ می دهد که یک ردیف از نقاط شبکه جا به جا شده باشد .

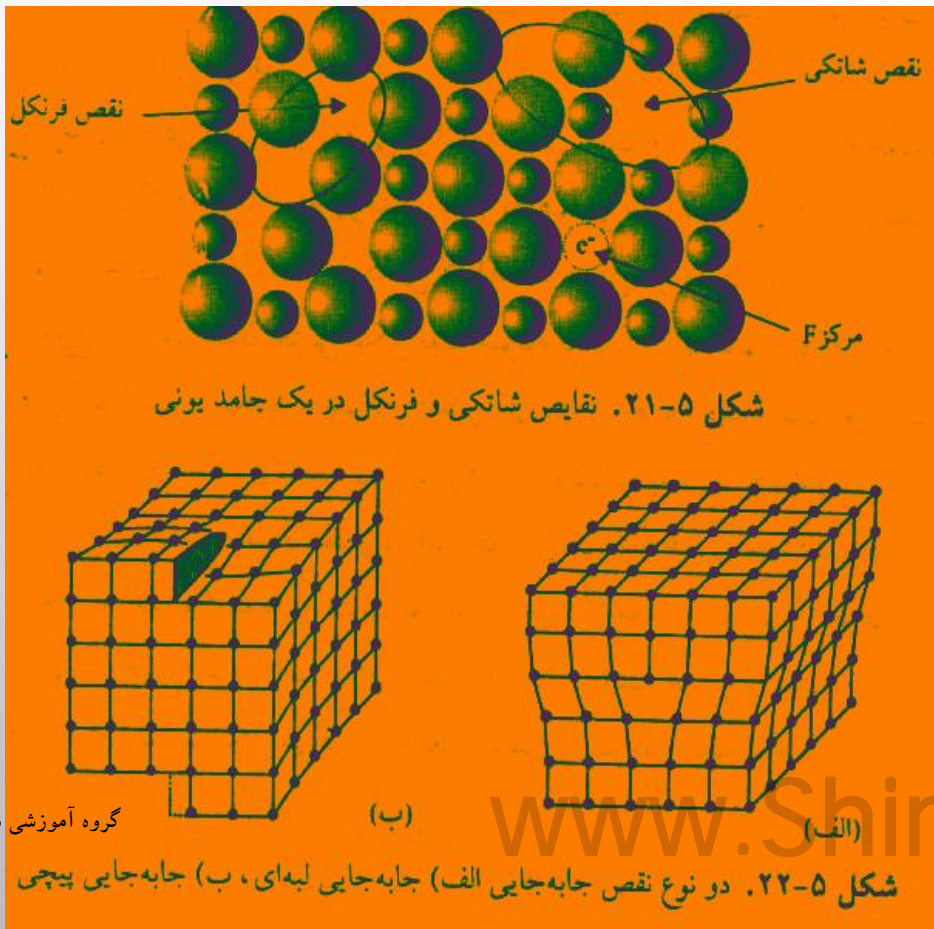
**ج )** نقایص سطحی ناشی از کامل نبودن صفحه ای از نقاط بلور می باشد .

به نقایص خطی و سطحی نقایص جا به جایی نیز می گویند .

نقص نقطه ای خود به دو دسته تقسیم می شود:

**الف) اگر در بعضی از نقاط شبکه ، جای کاتیون و آنیون خالی باشد به آن نقص شاتکی می گوئیم.**

**ب) اگر بعضی از کاتیونها در محل اصلی خود قرار نگیرند بلکه محل هائی در بین لایه های شبکه را اشغال کنند به آن نقص فرنکل می گوئیم.**



یک نوع نقص به نام نقص استوکیومتری نیز وجود دارد. به عنوان مثال اگر  $\text{NiO}$  در درجه حرارت  $1500\text{ K}$  تهیه شود ترکیب آن به صورت  $\text{NiO}$  سبز رنگ در آمده عایق می باشد. اما اگر همین ماده در  $1100\text{ K}$  با اکسیژن زیاد ترکیب شود، ترکیب آن به صورت  $\text{Ni}_{0.97}\text{O}_1$  سیاهرنگ در آمده و به یک نیمه هادی تبدیل می شود. در این حالت کمبود بار مثبت به وسیله حضور مقدار مناسبی از یونهای  $\text{Ni}^{3+}$  جبران می شود و همین عامل باعث افزایش هدایت الکتریکی اکسید نیکل میشود ( پرشهای الکترونی).

## نیمه هادیها

اگر مقدار بسیار کمی عنصر بور وارد شبکه بلوری سیلیسیم ( یا ژرمانیم) شود، رسانائی سیلیسیم تقریباً صد هزار مرتبه بیشتر می شود . چون اتم سیلیسیم چهار پیوند تشکیل می دهد ولی اتم بور سه پیوند تشکیل می دهد پس یک حفره الکترونی در محل اتم بور ایجاد می شود . این اتم می تواند با انتقال یک الکترون از یکی از پیوندهای مجاور ، چهار پیوند خود را تکمیل کند.

در این مرحله حفره جدیدی ایجاد شده و مجدا الکترون از محل دیگر منتقل شده و حفره جدید در جای دیگر تشکیل می گردد و به این ترتیب ، الکترون در بلور حرکت کرده و هدایت را افزایش می دهد. به این نوع نیمه هادی ، نیمه هادی P می گویند.

اگر مقدار کمی از یکی از عناصر گروه VA (مثل AS، Sb، P یا Bi) به Si یا Ge اضافه کنیم ، نیمه هادی نوع n

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

ایجاد خواهد شد.