



جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش پرورش
تیم تخصصی است

شیمی

۱ و ۲

دوره پیش دانشگاهی
رشته های علوم تجربی و علوم ریاضی



جدول تناوبی عنصرها

۱ - ۱ پیشگفتار و مقدمه تاریخی

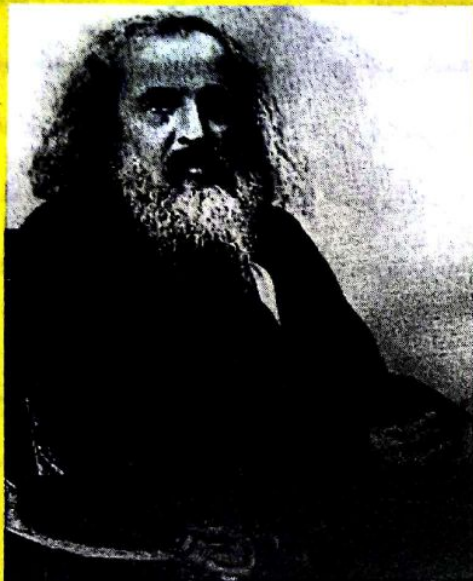
تاکنون با انواع گوناگونی از عنصرها و ترکیبهای شیمیایی آنها که هر یک ویژگیهای خاص خود را دارد آشنا شده‌اید. برای مثال، با عنصرهایی همچون سدیم یا کلر برخورد کردیم که یکی خواص فلزی و دیگری خواص نافلزی دارد. همچنین با ترکیبهای جامدی آشنا شدیم که ساختار آنها در شرایط معمولی متفاوت و به صورت جامد مولکولی (مانند یخ)، جامد کووالانسی (مانند سیلیس)، و جامد یونی (مانند کلرید سدیم) هستند. هرگاه درصدد باشیم که عنصرها و ترکیبهای آنها را که گوناگونی فراوان دارند، یک به یک بررسی کنیم، در مدت کوتاهی در برابر انبوهی از اطلاعات پراکنده، سرگردان خواهیم ماند. به این دلیل نیاز به سازماندهی اطلاعات به دست آمده، از مدتها پیش توسط شیمی‌دانان احساس می‌شد. بیشتر آنان نیز برای کشف روابط میان خواص گوناگون فیزیکی و شیمیایی عنصرها و تنظیم جدولی که آنها را به صورت دسته‌ها یا گروههایی با ویژگیهایی مشابه طبقه‌بندی کند، تلاشهای فراوانی کردند. گرچه برخی از این کوششها موفقیت آمیز بود، اما هرگز پاسخگوی بسیاری از نیازها و معماها نبود.

جدول تناوبی امروزی ما بیشتر مستند بر تلاشهای دیمیتری مندلیف^۱ است که در سال ۱۸۶۹ نخستین طرح جدول تناوبی خود را ارائه داد. این دانشمند در سال ۱۸۶۷، به منظور تدوین یک کتاب شیمی عمومی، به بررسی دقیق‌تر خواص عنصرها و ترکیبهای آنها اقدام کرد. در آن زمان هنوز ذره‌های تشکیل دهنده اتم و ساختار آن (به ویژه الکترونها و پروتونها) کشف نشده بودند و مندلیف از نقش آنها در پیدایش خواص شیمیایی آگاهی نداشت. اما در مورد جرم اتمی عنصرها، خواص فیزیکی و شیمیایی و ترکیبهای آنها، آگاهی‌های زیادی گردآوری کرده بود. او یافته‌های خود برای هر عنصر را در کارتهایی ثبت کرد و با مقایسه و طبقه‌بندی آنها متوجه برقراری یک نظام و الگوی مشخص در

۱ - Mendeleev (Mendeleev), Dimitri (Dmitri) Ivanovitch

تکرار تناوبی خواص شد. این نظام مبنای اصلی تدوین جدول او بود، که در آن زمان به قانون تناوبی مندلیف برای عناصرها معروف شد.^۱ متن قانون تناوبی مندلیف کم و بیش به قرار زیر بود:

« هرگاه عناصرها براساس افزایش جرم اتمی تنظیم شوند، خواص فیزیکی و شیمیایی آنها به طور تناوبی تکرار می شوند. »



مندلیف، دیمیتری ایوانوویچ (۱۹۰۷ - ۱۸۳۴ م)
 شیمیدان روسی. در سال ۱۸۵۰ به رشته علوم طبیعی مرکز تربیت معلم سن پترزبورگ^۲ راه یافت. در ۱۸۵۵ به عنوان معلم دبیرستان به کار مشغول شد و چندی بعد در دانشگاه سن پترزبورگ به تدریس شیمی آلی پرداخت. چشمگیرترین دست آورد او طراحی جدول تناوبی عناصرها بود. وی در پایان سال ۱۸۶۵ به سمت استادی شیمی معدنی دست یافت. همچنین چندین کتاب درسی از جمله «اصول شیمی» را نوشت.

ابتکار مهم مندلیف در تنظیم جدول خود، توجه کامل به دو اصل قراردادی زیر بود:

۱- عناصرها برحسب افزایش تدریجی جرم اتمی آنها در ردیفهایی کنار یکدیگر قرار می گیرند.

۲- عناصرهایی که در یک گروه، زیر یکدیگر قرار می گیرند، باید خواص نسبتاً مشابه داشته باشند.

← برای رعایت این دو اصل، مندلیف ناگزیر شد که برخی خانه‌های جدول خود را خالی نگه دارد. در توجیه این کار، او چنین فرض کرد که این خانه‌ها جای عناصرهای ناشناخته‌ای هستند که دیر یا زود کشف خواهند شد (در آن زمان تنها ۶۳ عنصر شناخته شده بود).

۱- شایان ذکر است که نخستین گزارش کتبی مندلیف درباره پژوهشها و قانون تناوبی خود که بیشتر متکی بر مطالعه و مقایسه خواص شیمیایی عناصرها و ترکیبهای آنها بود، در آوریل ۱۸۶۹ منتشر شد. در صورتی که طرح جدول دیگری در یک نقطه دیگر از جهان، در دسامبر سال ۱۸۶۹ توسط یک دانشمند آلمانی به نام لوتار مییر (Lothar Meyer) (۱۸۹۵ - ۱۸۳۰ م) گزارش شد که بیشتر بر مطالعه و مقایسه خواص فیزیکی عناصرها و ترکیبهای آنها متکی بود و به طور شگفت‌آوری با طرح مندلیف مطابقت داشت. از آنجا که مندلیف حاصل کار پژوهشی خود را چند ماه پیش از کار پژوهشی مییر منتشر کرد و سپس آن را به صورت منظم‌تری درآورد، شهرت و افتخار بیشتری کسب کرد و جدول به نام او ثبت شد.

برای نمونه مندلیف خانه زیر عنصر سیلیسیم را در جدول خود خالی نگه داشت و آن را مربوط به عنصر ناشناخته‌ای دانست که موقتاً نام اکاسیلیسیم^۱ را برای آن در نظر گرفت (برای آگاهی از جایگاه این عنصر خانه ۳۲ جدول تناوبی امروزی، جدول ۱ - ۲ را نگاه کنید. این خانه ← مربوط به عنصری در گروه چهارم و دردیف چهارم جدول است). نکته جالب توجه این بود که وی بر اساس تغییر تدریجی برخی خواص عنصرهای مجاور که هم گروه یا هم ردیف این عنصر هستند، توانست خواص نسبتاً دقیق این عنصر و ترکیبهای آن را پیش‌بینی کند. بعدها در سال ۱۸۸۶، یک دانشمند آلمانی این عنصر را با همان مشخصات پیش‌بینی شده در یک معدن نقره ← کشف کرد و آن را به افتخار کشور خود، ژرمانیم نام نهاد^۲. به همین ترتیب مندلیف وجود ۱۰ عنصر ناشناخته را برای جدول خود پیش‌بینی کرد، که در زمان حیات او و پس از آن کشف شدند. مندلیف در برخی موارد برای جلوگیری از فروپاشی جدول خود، اصل تنظیم عنصرها را برحسب ← افزایش تدریجی جرم اتمی نادیده گرفت، و اصل تشابه خواص در یک گروه را بر آن برتری داد.

برای نمونه مندلیف جای دو عنصر تلور (Te) و ید (I) را که متعلق به گروههای ششم و هفتم جدول بود پس و پیش کرد (خانه‌های شماره ۵۲ و ۵۳ جدول تناوبی امروزی، جدول ۱ - ۲ را نگاه کنید)، به طوری که عنصر سنگین‌تر، تلور ($Te = 127/6$) را پیش از عنصر سبکتر، ید ($I = 126/9$) قرار داد تا هر یک از این دو عنصر در گروه ویژه خود قرار بگیرند، در بسیاری خواص با عنصرهای گروه ششم همچون گوگرد، و ید با عنصرهای گروه هفتم همچون برم شباهت دارد. در آن زمان این دانشمند نمی‌توانست هیچگونه توجیه علمی برای این گونه دستکاریها ارائه دهد. زیرا پاسخگویی به این معماها نیازمند انجام پژوهشهای بیشتری بود.

۱ - eka - silicon، اِکا در زبان روسی به معنی مشابه است.

۲ - به خواص پیش‌بینی شده و خواصی که بعداً مشخص شده توجه کنید.

خواص ژرمانیم (Ge) تعیین شده پس از کشف آن	خواص اکاسیلیسیم (M) پیش‌بینی شده توسط مندلیف	نوع خواص عنصر مورد تحقیق
۷۲/۶	۷۲	جرم اتمی (g)
۵/۴۷	۵/۵	چگالی (g/cm^3)
GeO _۲	MO _۲	فرمول اکسید
۴/۷	۴/۷	چگالی اکسید (g/cm^3)
۸۶	کمتر از ۱۰۰	دمای جوش کلرید آن (°C)
۱/۸۸، GeCl _۴	۱/۹۰، MCl _۴	چگالی آن (g/cm^3)

گرچه جدول تناوبی مندلیف در زمان خود یک شاهکار علمی به شمار می‌رفت و در طبقه‌بندی، توجیه خواص و پیشگویی آنها کمک شایانی کرد، اما چنانکه گفته شد، این جدول محدودیتها و کمبودهای زیادی داشت. بعدها با پیشرفت علم شیمی، شواهد فراوانی به دست آمد که نشان داد، جرم اتمی ملاک مناسبی برای طبقه‌بندی عناصرها نیست و بایستی از ملاک معتبرتری استفاده کرد. در سال ۱۹۱۳ با کشف عدد اتمی توسط موزلی^۱، دانشمندان متوجه شدند که بیشتر خواص عناصرها به عدد اتمی (تعداد پروتونها در هسته) آنها وابسته است، نه به جرم اتمی آنها. عدد اتمی هر عنصر مقدار معین و ثابتی است، و برخلاف جرم اتمی عددی صحیح است. به این ترتیب قانون تناوبی مندلیف اصلاح شد، و به صورت زیر درآمد:

«هرگاه عناصرها براساس افزایش عدد اتمی تنظیم شوند، خواص فیزیکی و شیمیایی آنها به طور تناوبی تکرار می‌شود».

با تنظیم عناصرها بر مبنای افزایش عدد اتمی، ایرادهای فراوانی که بر جدول مندلیف وارد بود، برطرف شد. برای مثال، علت جلو افتادن تلور از ید چنین توجیه می‌شود که عدد اتمی تلور کمتر از ید است، هرچند جرم اتمی آن بیشتر است.

جرم اتمی عنصر	۱۲۷/۶	۱۲۶/۹
عدد اتمی عنصر	۵۲	۵۳
	Te	I

← به هر حال با کشف ساختار اتم، توجیه بسیاری از معماهای جدول تناوبی آسانتر و توانایی در پیش‌گویی خواص فیزیکی و شیمیایی عناصرها، بیشتر شد.

جمع‌بندی و نتیجه‌گیری: از این مرور تاریخی بی‌می‌بریم که دانشمندان همواره با انجام دادن مشاهده‌ها و جمع‌آوری داده‌های فراوان، به طبقه‌بندی یافته‌های خود می‌پردازند و با جستجوی روابط علت و معلولی به کشف نظامها و فرضیه‌هایی نایل می‌آیند که از آنها برای توجیه خواص و یا پیش‌بینی پدیده‌های جدید استفاده می‌کنند. در عین حال، آنان همواره با محدودیت‌هایی برخورد می‌کنند که بدون تعصب و اصرار بر نظرهای شخصی، وجود آنها را می‌پذیرند. آنگاه برای توجیه این محدودیتها به کاوشگری، طراحی و اجرای پژوهشهای جدید اقدام می‌کنند. در این راه نظامهای قبلی را اصلاح و تکمیل می‌کنند و یا اینکه به نظامهای جدیدتر و مطمئن‌تری دست می‌یابند و بدینسان کاروان علم پیش

۱- هنری موزلی (Henry Mosley) (۱۹۱۵-۱۸۸۷ م) دانشمند انگلیسی و شاگرد رادرفورد. روی پرتو X عنصرهای گوناگون تحقیق کرد. در سالهای ۱۹۱۲ و ۱۹۱۴ به وجود عدد اتمی عناصرها پی برد، و این اصل را استوار کرد که خواص فیزیکی و شیمیایی یک عنصر و ترکیبهای آن تابعی از عدد اتمی آن است. بنابراین عدد اتمی موقعیت عنصر را در جدول تناوبی مشخص می‌کند. موزلی جوان در سن ۲۸ سالگی در یکی از صحنه‌های جنگ جهانی اول کشته شد.

می‌رود و در خدمت انسان درمی‌آید. در آرزوی روزی که این خدمت فقط در راه رشد و رفاه بشریت و حفاظت منابع خدادادی برای همه دورانها باشد.

۱ - ۲ آرایش الکترونی عنصرها و مفهوم تناوب در خواص
در برنامه شیمی (۲) با یک جدول کوچک و مقدماتی طبقه‌بندی عنصرها آشنا شدید که مستند بر رابطه میان خواص فیزیکی - شیمیایی عنصرها و آرایش الکترونی آنها بود.
جدول یادشده شامل ۲۰ عنصر است که به ۸ گروه از عنصرها تقسیم می‌شود. از آنجا که این جدول تا حدود زیادی ما را با ویژگیهای کلی جدول تناوبی امروزی عنصرها، آشنا می‌کند و از طرفی رابطه میان ساختار الکترونی اتم هریک از عنصرها را با موقعیت عنصر در جدول تناوبی آشکار می‌سازد، از این رو نخست گروههای اصلی جدول را مطابق جدول ۱ - ۱ بررسی می‌کنیم، آنگاه به معرفی جدول کامل امروزی می‌پردازیم.

۱ - هر خانه این جدول شامل نشانه شیمیایی، عدد جرمی در بالا و عدد اتمی در پایین است. آرایش الکترونی عنصرها نیز به منظور سهولت بررسی جدول و شناخت ویژگیهای آنها در زیر نشانه‌ها نوشته شده است.

۲ - در گروه اول این عنصرها، فلزهای فعالی همچون لیتیم، سدیم و پتاسیم قرار دارند، که در لایه ظرفیت خود یک الکترون در تراز انرژی ns دارند. n شماره آخرین سطح انرژی اصلی اتم است. برای مثال، در لیتیم (${}^3\text{Li} : 1s^2 2s^1$)، n برابر ۲ و در سدیم (${}^{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)، n برابر ۳ است.

جدول ۱ - ۱

شماره تناوب (لایه ظرفیت)	گروه ۱	گروه ۲	گروه ۳	گروه ۴	گروه ۵	گروه ۶	گروه ۷	گروه ۸
n=۱	${}^1_1\text{H}$ $1s^1$							${}^4_2\text{He}$ $1s^2$
n=۲	${}^7_3\text{Li}$ $1s^2 2s^1$	${}^9_4\text{Be}$ $1s^2 2s^2$	${}^{11}_5\text{B}$ $1s^2 2s^2 2p^1$	${}^{12}_6\text{C}$ $1s^2 2s^2 2p^2$	${}^{14}_7\text{N}$ $1s^2 2s^2 2p^3$	${}^{16}_8\text{O}$ $1s^2 2s^2 2p^4$	${}^{19}_9\text{F}$ $1s^2 2s^2 2p^5$	${}^{20}_{10}\text{Ne}$ $1s^2 2s^2 2p^6$
n=۳	${}^{23}_{11}\text{Na}$ $[\text{Ne}]3s^1$	${}^{24}_{12}\text{Mg}$ $[\text{Ne}]3s^2$	${}^{27}_{13}\text{Al}$ $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	${}^{28}_{14}\text{Si}$ $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	${}^{31}_{15}\text{P}$ $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	${}^{32}_{16}\text{S}$ $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	${}^{35}_{17}\text{Cl}$ $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	${}^{40}_{18}\text{Ar}$ $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$
n=۴	${}^{39}_{19}\text{K}$ $[\text{Ar}]4s^1$	${}^{40}_{20}\text{Ca}$ $[\text{Ar}]4s^2$						

پرسش ۱ - ۱ پیش از این با برخی خواص این فلزها آشنا شده‌اید. دو مثال از تشابه خواص این عنصرها را یادآور شوید.

۳ - گروه دوم این عنصرها شامل فلزهای Ca و Mg ، Be است، که در لایه ظرفیت خود تنها ۲ الکترون در تراز انرژی ns دارند.

پرسش ۱ - ۲ آرایش الکترونی ^{20}Ca و ^{12}Mg را رسم کنید و یک مثال آشنا برای تشابه خواص این دو فلز بیان کنید.

۴ - گروههای ۶ گانه سوم تا هشتم جدول، اغلب شامل عنصرهای نافلزی هستند که افزون بر ۲ الکترون موجود در تراز فرعی ns ، تعدادی الکترون نیز در تراز فرعی np دارند. برای مثال، اکسیژن ($^{16}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$) در سطح انرژی اصلی $n=2$ روی هم ۶ الکترون در ترازهای فرعی $2s$ و $2p$ دارد.

پرسش ۱ - ۳ آرایش الکترونی فسفر ^{15}P را رسم کنید و تعداد الکترونها را موجود در ترازهای فرعی لایه ظرفیت، همچنین شماره گروه این عنصر را مشخص کنید.

۵ - بررسی آرایش الکترونی لایه ظرفیت عنصر گروههایی که تاکنون مطالعه شدند، می‌رساند که «در هر گروه، تعداد الکترونها لایه ظرفیت عنصرها یکسان و برابر شماره گروه است».

* از آنجا که بسیاری از خواص شیمیایی عنصر به تعداد الکترونها آخرین لایه اتم (الکترونها ظرفیتی) آن بستگی دارد، می‌توان تشابه خواص عنصرها را در هر گروه توجیه کرد.

پرسش ۱ - ۴ آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم عنصرهای Li ، Na و K که خواصی مشابه دارند چگونه است؟

پرسش ۱ - ۵ آرایش الکترونی یک عنصر $^{19}\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ است، این عنصر در کدام گروه جدول قرار دارد؟ دو مورد از تشابه خواص این عنصر و عنصری که آرایش الکترونی لایه ظرفیت آن شبیه این عنصر است، را بیان کنید.

۶ - همان‌طور که دیده می‌شود، عنصرها در هریک از ردیفهای افقی معروف به تناوب برحسب افزایش پیاپی عدد اتمی کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. تناوب اول این جدول که وابسته به نخستین لایه الکترونی اتم ($n=1$)، و به عبارتی لایه اصلی K است، شامل اوربیتال $1s$ بوده که در H به وسیله یک الکترون و در He به وسیله ۲ الکترون اشغال می‌شود. لایه ظرفیت هریک از عنصرها در تناوبهای دوم و سوم به ترتیب سطوح انرژی $n=2$ و $n=3$ (لایه‌های الکترونی اصلی L و M) هستند که یک اوربیتال s و سه اوربیتال p را دربر دارند.

پرسش ۱ - ۶ حداکثر چند عنصر می‌تواند در تناوبهای دوم و سوم جدول جای بگیرد؟ چرا؟

در گروه یک به جز هیدروژن که در شرایط معمولی گاز است و از مولکولهای دو اتمی H_2 تشکیل شده است، (این عنصر در جدول موقعیت و شرایط استثنایی دارد) دیگر عنصرهای گروه IA، Li، Na و K، که در زیر یکدیگر قرار دارند، خواص فیزیکی و شیمیایی نسبتاً مشابه از خود نشان می دهند. به همین ترتیب در دیگر گروههای جدول نیز تشابه آرایش الکترونی و تشابه بسیاری از خواص را می بینیم.

پرسش ۱-۷ یک وجه تشابه برای دو عنصر کلر و فلورین بیان کنید (پیش از این آموخته اید که این دو عنصر عضو خانواده ای از عناصر معروف به هالوژنها هستند).

پرسش ۱-۸ فرمول ترکیب دو عنصر C و Si را که در گروه ۴ قرار دارند، با هیدروژن

بنویسید.

پرسش ۱-۹ با استفاده از اطلاعات قبلی، بگویید که عنصرهای He، Ne و Ar چه خواصی دارند؟ آرایش لایه ظرفیت این عناصر چگونه است؟

با توجه به بررسیهای قبلی به نتیجه گیری مهم زیر می رسیم:

هرگاه عنصرهای جدول را بر حسب افزایش تدریجی عدد اتمی آنها کنار یکدیگر قرار دهیم، خواهیم دید که خواص فیزیکی و شیمیایی عناصرها به تناوب تکرار می شود، به طوری که هر تناوب در گروه اول با یک فلز قوی قلیایی آغاز می شود و در گروه هفتم به یک نافلز قوی می رسد، آنگاه در گروه هشتم به یک گاز نجیب پایان می یابد. این ویژگیها دوباره در تناوبهای بعدی تکرار می شود. این نتیجه گیری را قانون تناوبی عناصرها می نامند، که اساس و مبنای ساختار جدول تناوبی است، و به کمک آن می توان اغلب خواص عناصرها و ترکیبهای آنها را توجیه کرد، یا پیش بینی نمود.

پرسش ۱-۱۰ از واکنش نیتروژن با هیدروژن ترکیبی به فرمول NH_3 پدید می آید. انتظار دارید که از واکنش فسفر با هیدروژن چه ترکیبی به دست آید؟

پرسش ۱-۱۱ با ساختار مولکول H_2O آشنا هستید. ساختار مولکول ترکیب حاصل از واکنش گوگرد با هیدروژن را پیش بینی کنید.

پرسش ۱-۱۲ سولفات سدیم، جامد یونی، سفید رنگ و محلول در آب است. آیا می توان این گونه ویژگیها را برای سولفات پتاسیم نیز پیش بینی کرد؟ چرا؟

۱- گرچه بسیاری از خواص را می توان به کمک نظامها و قواعد کلی علم شیمی پیش بینی کرد، اما باید به خاطر داشت که هر نظام و قاعده علمی نیز محدودیتهایی دارد، و گاهی پیش بینی ها به طور کامل درست از آب در نمی آید. پدیدهی است که این محدودیتها نیز دلیل خود را داشته و با کنکاش و چراجویی درباره آنها، بازم می توان به نظامهای قابل اعتماد دیگری رسید که البته در آنها نیز محدودیتهایی وجود دارد و درک آنها به پژوهش نیازمند است. بدینسان، دامنه علم گسترش می یابد.

۱ - ۳ جدول تناوبی امروزی

جدول ۱ - ۲ شمای کلی جدول تناوبی عنصرها را آن طور که هم اکنون متداول است نشان می‌دهد. این جدول ۷ ردیف افقی (تناوب) و ۱۸ گروه (۱۸ ستون) دارد. گروههای جدول به دو دسته عنصرهای اصلی (۸ گروه اصلی A) و عنصرهای واسطه (۱۰ گروه فرعی B) تقسیم می‌شود. همان طور که در جدول ۱ - ۲ دیده می‌شود، عنصرهای فلزی با رنگ آبی و نافلزها با رنگ زرد نشان داده شده‌اند. تعدادی عنصر نیز به رنگ سبز مشخص شده‌اند که شبه فلز نامیده می‌شوند. این عنصرها به طور محسوس هم شامل برخی خواص فلزی و هم بعضی خواص نافلزی‌اند.

الف - مروری بر گروههای جدول: ۸ گروه اصلی این جدول صورت تکمیل شده همان گروههای ۸ گانه جدول قبلی ۱ - ۱ هستند، که گروههای اول و دوم آنها معروف به فلزهای قلیایی (گروه IA) و فلزهای قلیایی خاکی (گروه IIA) بوده و در سمت چپ جدول قرار دارند. در لایه ظرفیت این دو گروه از عنصرها اوربیتال ns در حال پر شدن است. گروههای شش گانه IIIA تا VIIIA که اغلب نافلز هستند در سمت راست جدول قرار دارند و در آنها اوربیتالهای np لایه ظرفیت در حال پر شدن است. برای مثال آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتمهای O و F که از گروههای VIA و VIIA هستند به ترتیب $2s^2 2p^4$ و $2s^2 2p^5$ است با این شرح متوجه می‌شویم که همه ویژگیهای گفته شده در مورد جدول ۱ - ۲ در این مورد نیز صادق است.

۱۰ ستون کوتاه موجود در وسط جدول ۱۰ گروه دیگر از فلزها را نشان می‌دهد که چون در بین فلزهای دو گروه اصلی IIA و IIIA قرار دارد، فلزهای واسطه نام گرفته‌اند. با دقت در نوع عنصرهای واسطه می‌بینید که بسیاری از آنها فلزهای صنعتی و ساختمانی معروفی همچون Fe، Cr، Zn و Cu هستند.

پرسش ۱ - ۱۳ چهار فلز دیگر از عنصرهای واسطه را نام ببرید که در زندگی روزانه کم و بیش با آنها سر و کار دارید.

در عنصرهای واسطه اوربیتالهای d در حال پر شدن است. می‌دانید که نوبت پر شدن اوربیتالهای نخستین تراز فرعی d، پس از پر شدن اوربیتال ۴s فرا می‌رسد. بنابراین نخستین ردیف از عنصرهای واسطه در تناوب چهارم ظاهر می‌شود که طی آن ۵ اوربیتال ۳d به وسیله ۱۰ الکترون اشغال می‌شود و ۱۰ عنصر بی‌دربی را در ۱۰ ستون به وجود می‌آورد.

ب - مروری بر تناوبهای جدول: همان طور که دیده می‌شود جدول روی هم ۷ تناوب دارد. در هر تناوب تعداد ترازهای اصلی انرژی اتم عنصرهای موجود یکسان است. تعداد این ترازها از بالا به پایین از ۱ تا ۷ افزایش می‌یابد.

پرسش ۱ - ۱۴ ستونهای جدول ۱-۳ برخی ویژگیهای عنصرهای وابسته به تناوبهای اول تا پنجم جدول تناوبی را نشان می‌دهد. با استفاده از جدول تناوبی ۱-۲، خانه‌های خالی جدول را پر کنید.

تناوب ششم: شامل عنصر ۳۲ است. از این میان ۸ عنصر در گروههای اصلی IA تا VIIIA و ۱۰ عنصر در گروه عنصرهای واسطه (گروههای B) قرار دارند. ۱۴ عنصر دیگر نیز که لانتانیدها نامیده شده‌اند، در یک ردیف زیر جدول جای دارند. این عنصرها به علت تشابه زیادی که در خواص شیمیایی با یکدیگر و همچنین با لانتان ($57La$) دارند، باید همگی پشت سرهم در خانه ۵۷ جدول جای داده شوند. و چون چنین امری ناممکن است آنها را در پایین جدول قرار می‌دهند. لانتانیدها، فلزهای کمیابی هستند که به ندرت در خاک دیده می‌شوند. به همین دلیل نیز گاهی آنها را «خاکهای کمیاب» می‌نامند.

تناوب هفتم: این تناوب تنها تناوب جدول است که ناقص است. در صورتی که عنصرهای تازه‌ای به طور مصنوعی و از طریق واکنشهای هسته‌ای ساخته شوند، در این تناوب قرار می‌گیرند.

جدول ۱-۲ نشان می‌دهد که تناوب هفتم در زمان تنظیم آن عنصر ۱۹ داشته است. عنصرهای تناوب هفتم همگی پرتوزا (رادیواکتیو) هستند. این تناوب با فلز قلیایی فرانسیم (Fr) آغاز می‌شود و عنصر دوم آن نیز فلز قلیایی خاکی رادیم (Ra) است. عنصر سوم این تناوب که در خانه ۸۹ و درست زیر لانتان قرار دارد آکتینیم ($89Ac$) است. ۱۴ عنصر بعدی که در ردیف دوم و زیر لانتانیدها قرار دارند به علت تشابه کم و بیش خواص آنها با آکتینیم، آکتینیدها نامیده شده‌اند و جای واقعی آنها همان خانه ۸۹ جدول است. در پایان یادآور می‌شویم که عنصرهای پرتوزا و کوتاه عمر تازه‌ای که گهگاه با دشواری زیاد و به کمک امکانات عظیم آزمایشگاهی از واکنشهای هسته‌ای ساخته می‌شوند، به تدریج

جدول ۱-۳

شماره تناوب	عنصر آغازگر هر تناوب	عنصر پایانی هر تناوب	نوع اوربیتالهای در حال پر شدن لایه ظرفیت	تعداد عنصرهای هر تناوب
۱				
۲				
۳				
۴	فلز پتاسیم (K)	گاز کریپتون (Kr)	۴s, ۳d, ۴p	۱۸
۵				

۱- به این نکته توجه شود که در این تمرین و تمرینهای مشابه، جدول تناوبی در اختیار دانش‌آموزان قرار می‌گیرد، سپس از آنها خواسته می‌شود که به کمک داده‌های جدول و در پرتو نظامهای کلی آموخته شده، به توجیه خواص، یا پیشگویی درباره آنها بپردازند. بنابراین ضرورتی ندارد که نام و موقعیت همه عنصرهای جدول را به خاطر بسپارند.

۲ - lanthanides

۳ - actinides

خانه‌های ۱۰۴ به بعد را در تناوب هفتم جدول اشغال می‌کنند.

پرسش و تمرین *



- ۱- با استفاده از متن کتاب عبارتهای زیر را کامل کنید:
الف - مندلیف در برخی موارد اصل تنظیم عنصرها را برحسب ... نادیده گرفت و اصل ... را بر آن برتری داد.
ب - در هر گروه، تعداد ... عنصرها یکسان و برابر ... است.
پ - در عنصرهای واسطه ... در حال پرشدن است.
ت - در سال ۱۹۱۳ با کشف ... توسط ... دانشمندان متوجه شدند که بیشتر خواص عنصرها به ... وابسته است، نه به ...
- ۲- با کمک جدول تناوبی عنصرها معلوم کنید که هریک از موارد زیر عضو کدام دسته عنصرها (p یا d) هستند. اگر عضو دسته s یا p (عنصرهای گروه اصلی) بود ضمن مشخص کردن شماره گروه و تناوب، فلز، نافلز یا شبه فلز بودن آن را نیز مشخص کنید:
Sb, Ge, Xe, Ta, Se, In, Re

۳- با کمک جدول تناوبی عنصرها جا و نام عنصرهایی را که آرایش الکترونی آنها در زیر آمده است مشخص کنید:



۴- گوگرد دو اسید اکسیژن‌دار، H_2SO_3 و H_2SO_4 تشکیل می‌دهد، فرمولهای اسیدهای اکسیژن‌دار سلنیم را بنویسید.

۵- فرمول شیمیایی چند ترکیب شناخته شده در زیر آمده است:



در هر مورد با استفاده از این اطلاعات فرمول ترکیب شیمیایی ایجاد شده از:

الف - S, Al, Be, I, Ba, F, و ت - Cl, B را پیش‌بینی کنید.

۱- علت پیدایش دوسری ۱۴ عنصری لاتانیدها و آکتینیدها، قرار گرفتن تدریجی ۱۴ الکترون در ۷ اوربیتال از نوع دیگر معروف به اوربیتالهای f است که موقعیت آنها نسبت به اوربیتالهای p, s و d درونی تر است. به همین دلیل این دوسری از عنصرها را عنصرهای واسطه داخلی می‌نامند. بررسی کیفیت پرشدن اوربیتالهای f و ویژگی عنصرهای مربوط خارج از حدود این برنامه است. * پرسشهای پایانی هر فصل زیر نظر کمیته ارزشیابی گروه شیمی دفتر برنامه‌ریزی و تألیف کتابهای درسی تهیه و تدوین شده‌اند.

پیوند کووالانسی و شکل هندسی مولکولها

در کتاب شیمی (۲) به این مطلب اشاره شده است که از واکنش شیمیایی بین یک اتم فلز با انرژی یونش کم و یک اتم نافلز با الکترونخواهی زیاد، یک پیوند یونی بین این دو اتم به وجود می‌آید که نتیجه انتقال الکترون از اتم فلز به اتم نافلز است. پیوند کووالانسی، یکی دیگر از انواع پیوندها است. این نوع پیوند بین دو اتم که تمایل آنها برای از دست دادن یا گرفتن الکترون کم و بیش مشابه است به وجود می‌آید. در تشکیل پیوند کووالانسی یک جفت الکترون بین دو اتم که به یکدیگر متصل می‌شوند به اشتراک درمی‌آید.

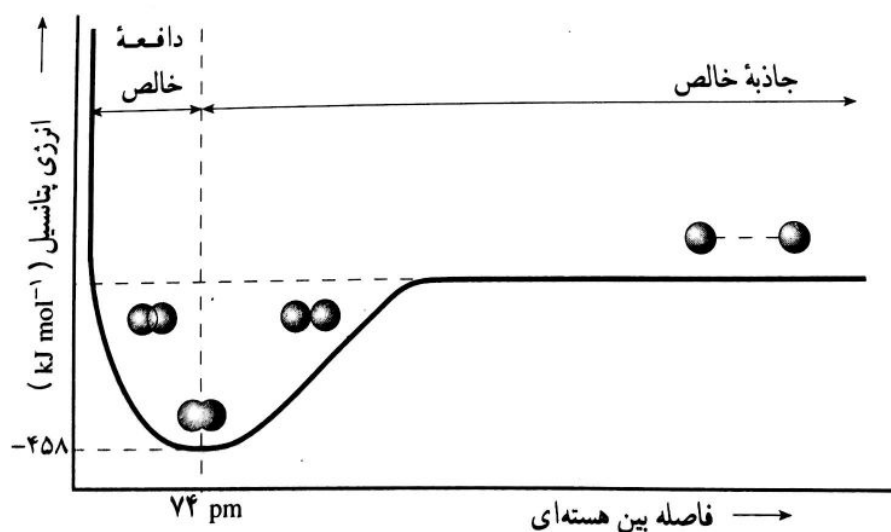
۲-۱ پیوند کووالانسی در مولکول هیدروژن

برای نشان دادن خواص پیوند کووالانسی ابتدا کوچکترین و ساده‌ترین مولکول، یعنی مولکول هیدروژن، H_2 ، را در نظر می‌گیریم. برای تجسم تشکیل پیوند بین دو اتم هیدروژن یک «آزمایش ذهنی» انجام می‌دهیم. تصور کنید که در هر دست خود یک اتم هیدروژن (شامل یک پروتون در هسته و یک الکترون در پیرامون هسته است) نگهداشته‌ایم و به تدریج این دو اتم را به یکدیگر نزدیک می‌کنیم. با نزدیک شدن این دو اتم به یکدیگر احساس می‌کنیم که بین آنها نیروی جاذبه به وجود می‌آید. این نیرو ابتدا کوچک است، اما به تدریج با کم شدن فاصله بین دو اتم، مقدار آن افزایش می‌یابد تا این که به بیشترین مقدار خود می‌رسد. اگر بازهم اتمهای هیدروژن را به یکدیگر نزدیک کنیم، این نیرو ناتوان و سرانجام ناپدید می‌شود. ضعیف شدن این نیرو به علت به وجود آمدن نیروی دافعه است. این نیروی دافعه با کم شدن فاصله بین هسته‌ای به سرعت افزایش می‌یابد. در تشکیل مولکول هیدروژن نیروهای جاذبه و دافعه در فاصله بین هسته‌ای 74 pm در موازنه‌اند و دو اتم هیدروژن این فاصله تعادلی را حفظ می‌کنند (زیرا در فاصله کمی بیشتر از فاصله تعادلی، نیروی جاذبه سبب می‌شود که این دو اتم به یکدیگر نزدیک شوند و در فاصله‌ای کمتر از فاصله تعادلی، نیروی دافعه سبب می‌شود که این دو اتم از یکدیگر دور شوند).

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m} = 0.01 \text{ \AA}$$

بخشی از نیروی جاذبه‌ای که دو اتم هیدروژن را در مولکول H_2 به یکدیگر متصل نگه می‌دارد مربوط به نیروی جاذبه بین هسته هر اتم و ابر الکترون اتم دیگر است. و با نزدیک شدن دو اتم، الکترون هر اتم به طور فزاینده‌ای جذب هسته اتم دیگر می‌شود. نیروی دافعه‌ای که در فاصله بین هسته‌ای کمتر از 74 pm ظاهر می‌شود نتیجه دافعه الکتریکی بین بارهای مثبت دو هسته و بین الکترونهای این دو اتم است. (در واقع، نیروهای جاذبه و دافعه در همه فاصله‌های بین هسته‌ای وجود دارند، اما نیروی دافعه جز در موردی که هسته‌ها خیلی به هم نزدیک باشند، کوچک است) فاصله تعادلی 74 pm را در مولکول هیدروژن، طول پیوند می‌نامند و همان‌طور که در بالا اشاره شد در این فاصله تعادلی نیروهای جاذبه و دافعه در موازنه‌اند. در این فاصله تعادلی، الکترونها به طور یکسان بین دو اتم هیدروژن توزیع می‌شوند. این نیروی جاذبه، پیوند کووالانسی را تشکیل می‌دهد.

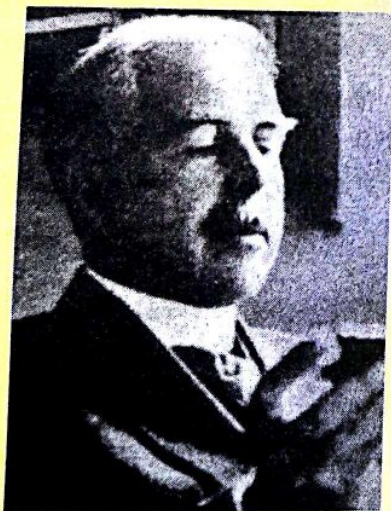
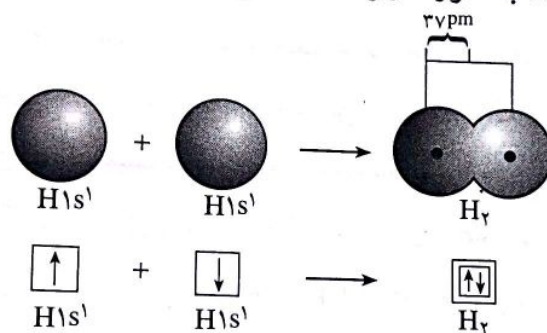
دوباره به آغاز آزمایش ذهنی خود برمی‌گردیم. مطابق شکل ۲ - ۱ به تدریج که دو اتم هیدروژن به یکدیگر نزدیک می‌شوند (از سمت راست به چپ نمودار نگاه کنید) نیروی جاذبه خالص سبب می‌شود که انرژی پتانسیل این دو اتم کاهش یابد تا این که در فاصله تعادلی به کمترین مقدار خود برسد. نزدیکی بیشتر این دو اتم سبب می‌شود که به علت پیدایش نیروی دافعه خالص، انرژی پتانسیل افزایش یابد. در شکل ۲ - ۱ انرژی پتانسیل دو اتم هیدروژن به صورت تابعی از فاصله بین هسته‌ای نشان داده شده است. توجه کنید که در فاصله 74 pm ، این منحنی یک مینیمم دارد که مقدار آن -458 kJ mol^{-1} است. به بیان دیگر، انرژی پتانسیل یک مول از مولکولهای هیدروژن، که در هریک از آنها اتمها به اندازه 74 pm از هم فاصله دارند، 458 کیلوژول کمتر از انرژی پتانسیل همین اتمها در هنگامی است که از هم بسیار دور باشند. از آنجا که دو الکترون در مولکول H_2 به یک اندازه تحت تأثیر هر دو هسته قرار دارند، می‌توان گفت که احتمال پیدا کردن این دو الکترون در فضای



شکل ۲ - ۱ منحنی انرژی پتانسیل بین دو اتم هیدروژن در فاصله‌های بین هسته‌ای متفاوت.

بین دو هسته بیشتر از هر جای دیگری در پیرامون آنها است و چون این دو الکترون که بار الکتریکی مشابه دارند، فضای مشترک و معینی را اشغال می کنند اسپینهای آنها باید موازی و ناهمسو باشند. بنابراین در مولکول H_2 ، این دو الکترون باهم جفت شده اند و آنها را جفت الکترون پیوندی یا جفت الکترون مشترک می نامند.

پیوند کووالانسی را در مولکول هیدروژن براساس مدل الکترون - نقطه ای به صورت $H:H$ نشان می دهیم. از آنجا که مفهوم پیوند کووالانسی برای نخستین بار در سال ۱۹۱۶ توسط لوویس معرفی شد، این طرز نمایش مولکول H_2 همچنین به ساختار لوویس برای این مولکول معروف است. شیمیدانان نصف فاصله بین هسته ای در یک مولکول دو اتمی جور هسته را شعاع کووالانسی اتم آن عنصر می گویند. از این رو، شعاع کووالانسی برای هیدروژن 37 pm است. نمایش اوربیتالی تشکیل پیوند در مولکول H_2 به صورت زیر است:



لوویس، گیلبرت نیوتن^۱ (۱۸۷۵ - ۱۹۴۶ م) شیمی فیزیکدان آمریکایی. وی بیشتر دوران زندگی خود را به مطالعه ساختار مولکولها و رابطه انرژی و تغییرهای شیمیایی (ترمودینامیک) پرداخت. او شیمیدانها را به یادگیری علم ترمودینامیک تشویق می کرد تا جایی که در آمریکا، اصول ترمودینامیک را جزو برنامه درسی مدارس عالی قرار داد. وی در سال ۱۹۳۸ نظریه اسیدها و بازهای خود را ارائه کرد.

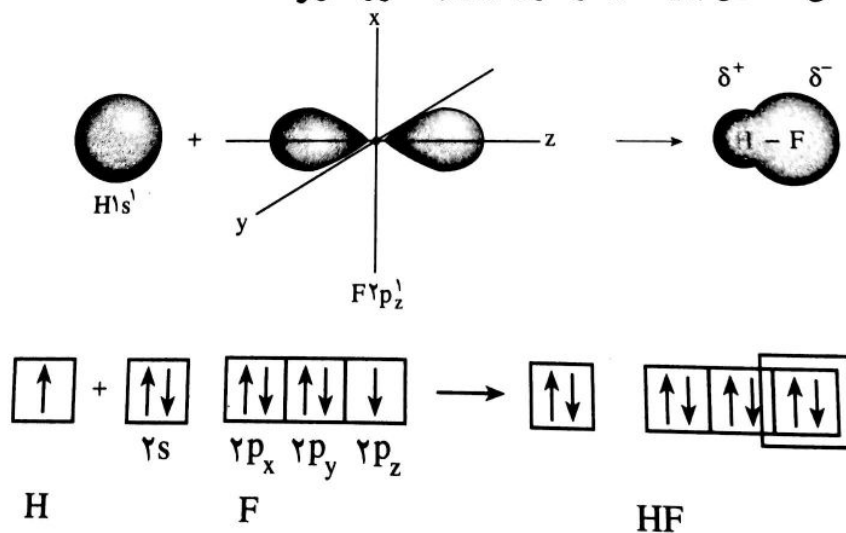
۲-۲ پیوند کووالانسی در مولکول فلوئورید هیدروژن

مولکول فلوئورید هیدروژن یک مولکول دو اتمی ناجور هسته است. در این مولکول از همپوشانی اوربیتال اتمی $1s$ هیدروژن ($H : 1s^1$) و اوربیتال اتمی $2p_z$ فلوئور ($F : 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$)

پیوند کووالانسی یگانه (ساده) بین این دو اتم به وجود می‌آید. برای توصیف پیوند در مولکول HF، محور z را به عنوان محور مولکول برگزیده‌ایم و این پیوند را که از همپوشانی سر به سر اوربیتالهای اتمی به وجود می‌آید، همانند پیوند H-H در مولکول هیدروژن، پیوند σ (سیگما) می‌نامیم. پیوند H-H در مولکول هیدروژن، به علت تمایل یکسان هر دو هسته برای جذب جفت الکترون مشترک، یک پیوند غیرقطبی است، اما در مولکول HF به علت بالاتر بودن الکترونگاتیوی اتم فلوئور و تمایل بیشتری که این اتم برای جذب جفت الکترون مشترک در پیوند به سمت خود دارد، اتم فلوئور دارای بار جزئی منفی (δ^-) و اتم هیدروژن نیز دارای بار جزئی مثبت (δ^+) است (چنین پیوندی به صورت یک دو قطبی الکتریکی همیشگی است و از این رو مولکول HF را یک مولکول قطبی می‌دانیم. توجه داشته باشید که در پاره‌ای از مولکولها، مانند مولکول BF_3 ، با وجود قطبی بودن پیوندها، به علت آرایش مثلثی مسطح این مولکول، برآیند دو قطبیهای پیوندها صفر می‌شود و چنین مولکولی در مجموع غیرقطبی است. پیوند مولکول HF را براساس مدل الکترون - نقطه‌ای به صورت زیر نشان می‌دهیم:

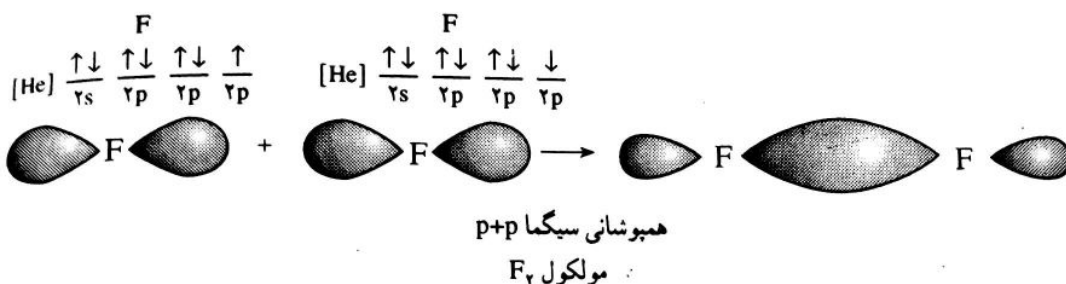


در این مدل، تنها الکترونهاى ظرفیتی اتمها نشان داده می‌شوند. در این مولکول دو اتم فلوئور و هیدروژن در نتیجه اشتراک الکترون بین آنها، به آرایش الکترونی گاز نجیب بعدی خود رسیده‌اند [آرایش الکترونی هلیم برای اتم هیدروژن و آرایش الکترونی نئون برای اتم فلوئور]. در لایه ظرفیت اتم فلوئور افزون بر جفت الکترون پیوندی، سه جفت الکترون غیرمشترک یا تنها وجود دارند. نمایش اوربیتالی تشکیل پیوند در مولکول HF به صورت زیر است:



در بالا به همپوشانی اوربیتالهای s و s مربوط به دو اتم هیدروژن و همپوشانی اوربیتالهای s و p مربوط به دو اتم هیدروژن و فلوئور که به تشکیل پیوند σ منتهی می‌شود، اشاره کردیم. اضافه می‌کنیم که از همپوشانی سر به سر دو اوربیتال p، برای مثال در مولکول F_2 ، نیز یک پیوند کووالانسی

سیگما به وجود می‌آید. از همپوشانی جانبی اوربیتالهای p ، پیوند π (پای) حاصل می‌شود که درباره آن در پایان این فصل سخن خواهیم گفت.
همپوشانی دو اوربیتال p که به تشکیل پیوند یگانه سیگما منتهی می‌شود، در زیر نشان داده شده است:



۲-۳ هیبرید شدن اوربیتالهای اتمی و شکل مولکولها

همان طوری که می‌دانید آرایش الکترونی حالت پایه اتمهای بریلیم، بور و کربن به صورت زیر

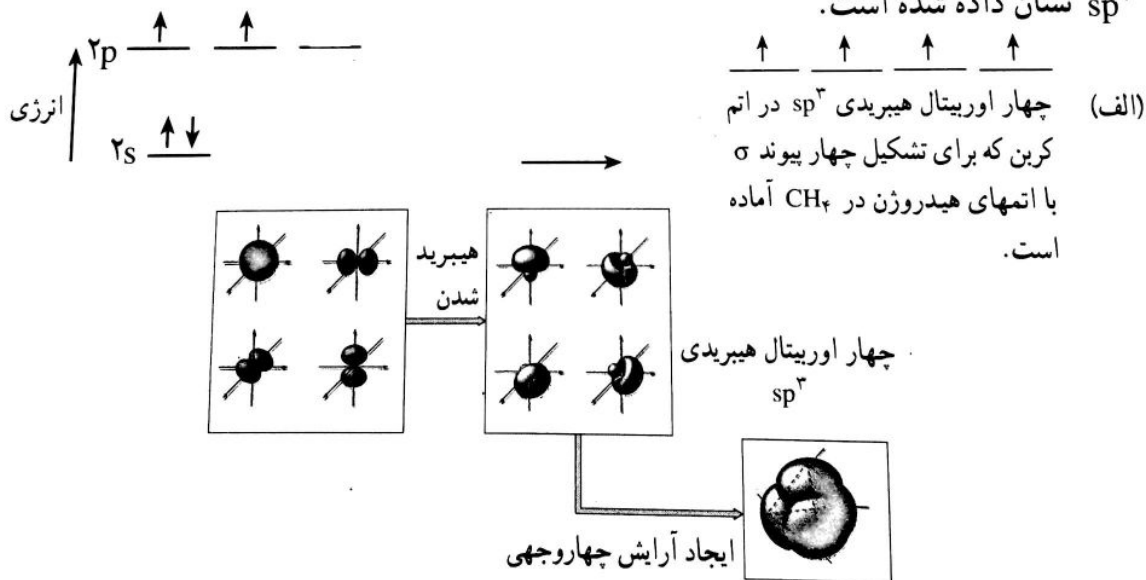
است:

	1s	2s	2p
Be	↑↓	↑↓	□ □ □
B	↑↓	↑↓	↑ □ □
C	↑↓	↑↓	↑ ↑ □

از این عنصرها مولکولهایی مانند BeF_2 (در حالت گازی)، BF_3 و CH_4 شناخته شده‌اند که به ترتیب دو، سه و چهار پیوند کووالانسی دارند.

اتم کربن در حالت پایه دو الکترون جفت نشده دارد اما در بیشتر ترکیبهای خود چهار پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد. از آنجا که اتم کربن برای تشکیل چهار پیوند کووالانسی، برای مثال در مولکول CH_4 ، به چهار الکترون جفت نشده نیاز دارد، لازم است که به هنگام تشکیل پیوند، یک الکترون از تراز پایین تر انرژی ($2s$) به تراز بالاتر انرژی ($2p$) برود. ارتقای الکترون در این مورد به 406 کیلوژول بر مول انرژی نیاز دارد. تجربه نشان می‌دهد که آرایش پیوندها در اطراف اتم کربن در مولکول CH_4 یا مولکولهای دیگری نظیر آن (برای مثال CF_4 یا CCl_4) به صورت چهاروجهی است و این پیوندها باهم برابرند. در حالت برانگیخته اتم کربن پس از ارتقای الکترون گرچه چهار الکترون جفت نشده وجود دارد اما یک الکترون در اوربیتال $2s$ و سه الکترون دیگر در اوربیتالهای

۲p قرار دارند. با توجه به این که پخش ابر الکترونی ۲s در اطراف هسته کروی و پخش ابر الکترونی اوربیتالهای ۲p جهت دار و در امتداد محورهای x و y و z است (اوربیتالهای ۲p نسبت به یکدیگر زاویه ۹۰° دارند) انتظار می رود که در این حالت پیوندهای تشکیل شده بین اتم کربن و اتمهای هیدروژن در مولکول CH₄ با یکدیگر هم ارز نباشند. بنابراین، برای توجیه هم ارز بودن پیوندها فرض می کنیم که از ترکیب یک اوربیتال s و سه اوربیتال p، چهار اوربیتال هیبریدی هم ارز به وجود می آید. این اوربیتالهای هیبریدی که آنها را اوربیتالهای هیبریدی sp³ می نامیم جهت دار بوده و لپهای آنها متوجه گوشه های یک چهاروجهی منتظم است (گسترش فضایی اوربیتالهای هیبریدی از گسترش فضایی هریک از اوربیتالهای اتمی خالصی که در تشکیل آنها به کار رفته، بیشتر است و همپوشانی اوربیتالهای هیبریدی با اوربیتالهای دیگر مؤثرتر از اوربیتالهای خالص s و p است) توجه کنید که انرژی لازم برای ارتقای الکترون و تشکیل اوربیتالهای هیبریدی sp³ به وسیله انرژی آزاد شده در تشکیل چهار پیوند سیگما تأمین می شود (برای مثال، انرژی پیوند C-H در مولکول CH₄، ۴۱۰ کیلوژول بر مول است). همچنین توجه داشته باشید که نظریه هیبرید شدن اوربیتالهای اتمی تنها کوششی برای توضیح این مطلب است که چگونه در مولکولی مانند CH₄ می توانیم چهار پیوند هم ارز داشته باشیم. این پیوندها متوجه گوشه های یک چهاروجهی منتظم هستند و زاویه بین پیوندها ۱۰۹/۵° است. در شکل ۲-۲ چگونگی تشکیل اوربیتالهای هیبریدی sp³ نشان داده شده است.

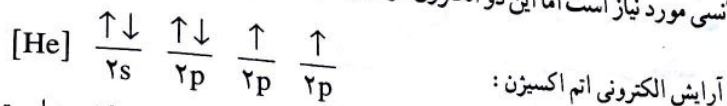


(ب) آرایش چهاروجهی مربوط به اوربیتال هیبریدی sp³

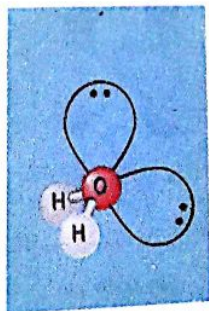
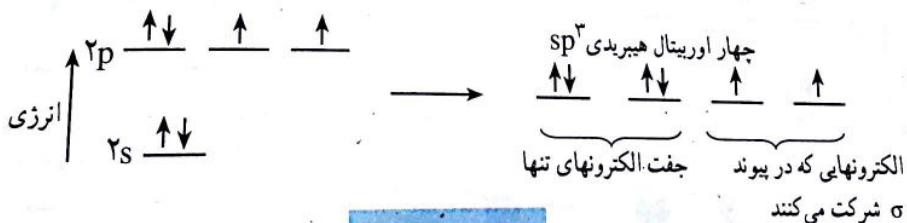
شکل ۲-۲ الف - با ارتقای الکترون از تراز ۲s به تراز ۲p و هیبرید شدن این اوربیتالها چهار اوربیتال هیبریدی تک الکترونی به وجود می آید که می توانند در تشکیل چهار پیوند σ شرکت کنند. ب - نمایش چگونگی ترکیب شدن یک اوربیتال اتمی ۲s و سه اوربیتال اتمی ۲p که به تشکیل چهار اوربیتال هیبریدی sp³ با آرایش چهاروجهی می انجامد. (هر اوربیتال هیبریدی یک لپ بزرگ و یک لپ کوچک دارد. اما در اینجا این لپهای کوچک برای واضح بودن شکل نشان داده نشده اند).

در کتاب شیمی (۲) دیدید که براساس نظریه نیروی دافعه جفت الکترونیهای لایه ظرفیت در مولکول نوع AB_n هنگامی که در لایه ظرفیت اتم مرکزی چهار جفت الکترون وجود داشته باشد پایدارترین آرایش با توجه به دافعه‌های متقابل الکتروستاتیک بین آنها، یک آرایش چهاروجهی منتظم است. به طوری که ملاحظه می‌شود نظریه یاد شده با نظریه پیوند ظرفیت مربوط به تشکیل اوربیتالهای هیبریدی سازگار است.

برای توضیح پیوند و ساختار مولکولهای ساده‌ای مانند H_2O و NH_3 نیز می‌توانیم از اوربیتالهای هیبریدی کمک بگیریم. در یک اتم اکسیژن دو الکترون جفت نشده برای تشکیل دو پیوند کووالانسی مورد نیاز است اما این دو الکترون در اوربیتالهایی قرار دارند که زاویه آنها نسبت به هم 90° است.



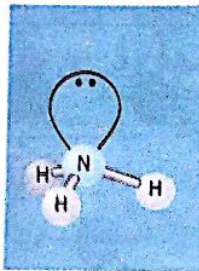
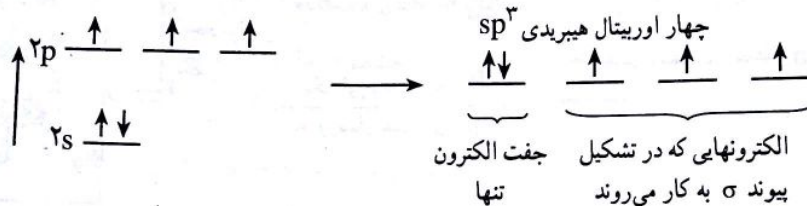
همان طوری که می‌دانید زاویه پیوند در مولکول H_2O در حدود 105° است. بنابراین برای توجیه ساختار مولکول H_2O می‌توان تصور کرد که با نزدیک شدن اتمهای هیدروژن، چهار اوربیتال اتمی s و p در اتم اکسیژن به صورت چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 درمی‌آیند. از این مجموعه، دو پیوند سیگمای اوربیتال هیبریدی sp^3 هر کدام به وسیله همپوشانی با اوربیتال 1s اتم هیدروژن، دو پیوند سیگمای O-H را به وجود می‌آورند و دو اوربیتال هیبریدی sp^3 نیز هر کدام یک جفت الکترون تنها خواهند داشت.



دلیل کوچکتر بودن زاویه پیوند در مولکول آب در مقایسه با زاویه‌ای که براساس اوربیتالهای هیبریدی sp^3 انتظار می‌رود، این است که جفت الکترونیهای تنها در مولکول آب فقط تحت تأثیر هسته اکسیژن قرار دارند حال آنکه جفت الکترونیهای پیوندی تحت تأثیر هسته‌های اکسیژن و هیدروژن

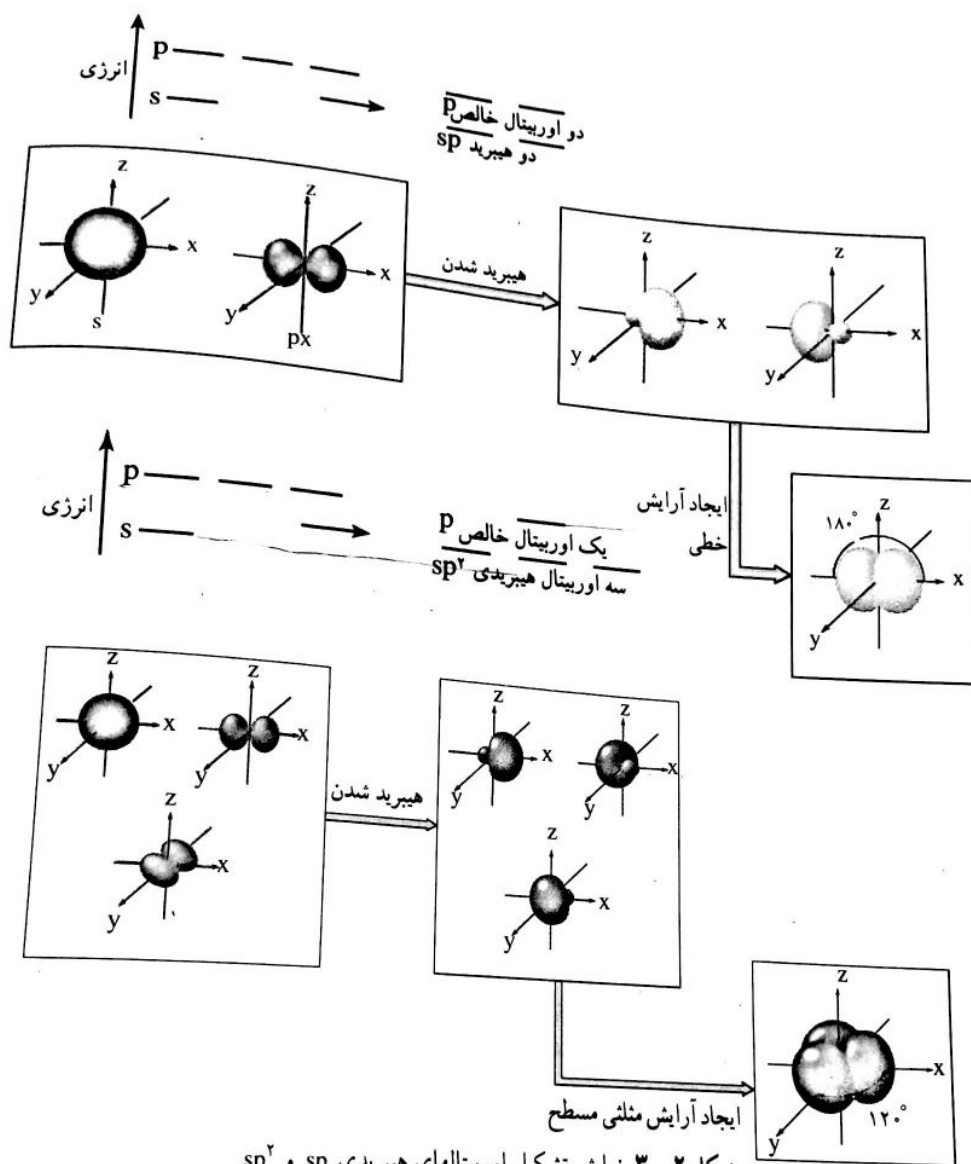
هستند. بنابراین اثر دافعه بیشتر بین جفت الکترونیهای تنها سبب می‌شود که زاویه پیوندی کوچکتر از زاویه چهاروجهی باشد. در شیمی (۲) دیدید که براساس نیروهای دافعه جفت الکترونیهای لایه ظرفیت برای چهار جفت الکترون که دو جفت آنها پیوندی و دو جفت دیگر تنها باشند همین آرایش فضایی پیش‌بینی شد.

برای توضیح پیوند و ساختار مولکول NH_3 بازهم براساس زاویه پیوند $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ که حدود 107° است می‌توان تصور کرد که اتم نیتروژن از اوربیتالهای هیبریدی sp^3 برای تشکیل سه پیوند سیگما با سه اتم هیدروژن استفاده می‌کند.



کوچکتر بودن زاویه پیوندی $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ در مولکول آمونیاک نسبت به زاویه چهاروجهی براساس اثر دافعه بیشتر جفت الکترون تنها قابل توجیه است. یادآور می‌شود که در شیمی (۲) با به کار بردن نظریه نیروی دافعه جفت الکترونیهای لایه ظرفیت نیز به همین نتیجه رسیدیم. در مواردی که افزون بر جفت الکترونیهای پیوندی، جفت الکترونیهای تنها نیز وجود داشته باشند برای توجیه تغییرات زاویه پیوند نسبت به وضعیت ایده‌آل که براساس استفاده از اوربیتالهای هیبریدی پیش‌بینی می‌شود باید توجه داشت که اثر دافعه متقابل جفت الکترونیهای لایه ظرفیت اتم مرکزی به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

جفت پیوندی - جفت پیوندی > جفت تنها - جفت پیوندی > جفت تنها - جفت تنها
 پرسش ۲ - ۱ زاویه پیوندی مشاهده شده در مولکولهای آب، آمونیاک و متان را توجیه کنید.
 ترکیبهای دیگر اوربیتالهای اتمی نیز به تشکیل اوربیتالهای هیبریدی می‌انجامد. برای مثال، از ترکیب یک اوربیتال s و دو اوربیتال p از یک اتم می‌توان سه اوربیتال هیبریدی sp^2 به وجود آورد. لپهای این اوربیتالها متوجه گوشه‌های یک مثلث متساوی الاضلاع خواهند بود (شکل ۲ - ۳).

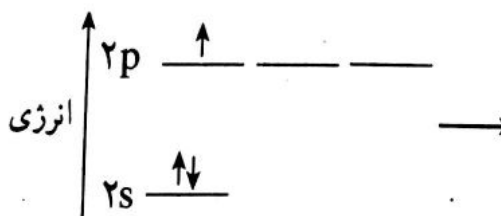
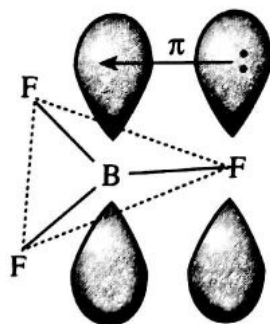


شکل ۲-۳ نمایش تشکیل اوربیتالهای هیبریدی sp و sp^2

به همین ترتیب می توان از ترکیب یک اوربیتال s و یک اوربیتال p دو اوربیتال هیبریدی sp به وجود آورد که در یک امتداد قرار می گیرند و زاویه بین آنها 180° است (شکل ۲-۳).
 در تمام طرحهایی که برای هیبرید شدن اوربیتالهای اتمی به کار می رود تعداد اوربیتالهای هیبریدی به وجود آمده با تعداد اوربیتالهای اتمی خالصی که در ترکیب آنها به کار رفته برابر است. از این رو در هیبرید شدن sp^2 ، یک اوربیتال خالص p و در هیبرید شدن sp ، دو اوربیتال خالص p دست نخورده باقی می ماند. این اوربیتالها می توانند خالی باشند یا در تشکیل پیوند π (پای) که بعداً شرح می دهیم به کار گرفته شوند.

تعداد اوربیتالهای p به کار رفته	تعداد اوربیتالهای p دست نخورده	ساختار مولکول

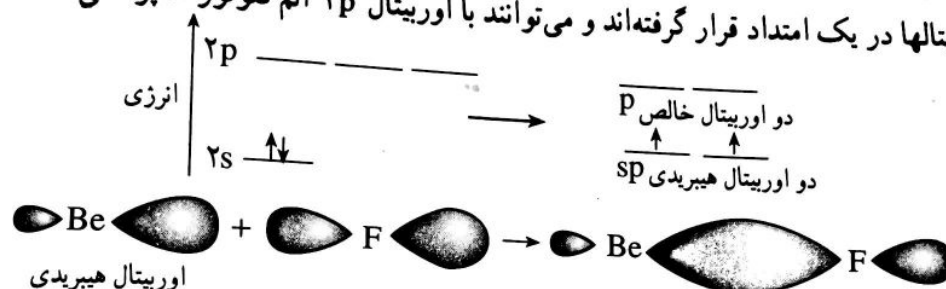
تشکیل مولکول مسطح BF_3 ، اتم بور برای ایجاد سه پیوند لکترون جفت نشده نیاز دارد. با توجه به آرایش الکترونی اتم بور $1s^2 2s^2 2p^1$ در اتم بور با توجه به یکسان بودن پیوندها در مولکول BF_3 باید تصور کنیم اوربیتالهای هیبریدی sp^2 استفاده می‌کند. با کمک این اوربیتالهای $F-$ و مسطح بودن این مولکول قابل توجیه است. خواص این $B-$ دارای مقداری خصلت دوگانه است. در بالا اشاره شد که در وجود دارد که بر صفحه اوربیتالهای هیبریدی sp^2 عمود است. اوربیتال $2p$ در اتم فلور مورد استفاده همپوشانی پهلوی به پهلوی داشته، الکترون پذیرد. این نوع پیوند را که از همپوشانی جانبی اوربیتالها نامیم. تشکیل پیوند π در مولکول BF_3 سبب تقویت پیوند جبه طول پیوند $B-F$ از جمع شعاعهای کووالانسی اتمهای بور و خواهد بود.



لکولهای مشابه (BCl_3 ، BBr_3 و BI_3) به علت بزرگ بودن اندازه اوربیتال $2p$ اتم بور و اوربیتال np اتم هالوژن صورت نمی‌گیرد. مدل نیروی دافعه جفت الکترونیهای لایه ظرفیت نیز برای سه جفت

الکترون آرایش مثلثی مسطح پیش‌بینی می‌شود. این همان نتیجه‌ای است که با استفاده از اوربیتالهای هیبریدی sp^2 نیز به دست می‌آید.

در مولکول BeF_2 در حالت گازی دو پیوند کووالانسی $Be-F$ وجود دارد. با توجه به آرایش $2s^2$ لایه ظرفیت اتم بریلیم در حالت پایه لازم است که به هنگام تشکیل پیوند یک الکترون از تراز انرژی $2s$ اتم بریلیم به تراز انرژی $2p$ ارتقاء یابد. با توجه به آرایش خطی مولکول BeF_2 و زاویه 180° پیوند $F-Be-F$ و یکسان بودن طول پیوندهای $Be-F$ باید تصور کنیم که از ترکیب یک اوربیتال $2s$ و یک اوربیتال $2p$ در اتم بریلیم، دو اوربیتال هیبریدی sp خواهیم داشت که این اوربیتالها در یک امتداد قرار گرفته‌اند و می‌توانند با اوربیتال $2p$ اتم فلوئور همپوشانی کنند.

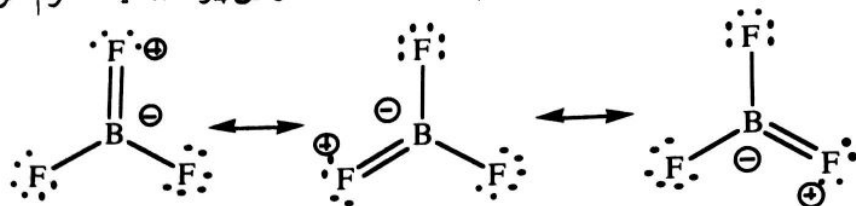


همان طور که در پیش آمده است همپوشانی اوربیتال هیبریدی مؤثرتر و در نتیجه قویتر از یک اوربیتال اتمی خالص است. از این رو، پیوند حاصل از همپوشانی اوربیتال sp بریلیم با اوربیتال p اتم فلوئور قویتر از همپوشانی اوربیتال خالص p یا s اتم بریلیم با اوربیتال p اتم فلوئور است.

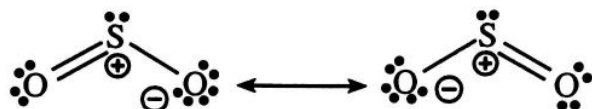
۲-۴ عدم استقرار الکترونها

پیش از این اشاره کردیم که در مولکول BF_3 بین اوربیتال خالی $2p$ در اتم بور و اوربیتال پر $2p$ اتم فلوئور که هر دو بر صفحه مولکول عمودند همپوشانی پهلوی به پهلوی وجود دارد. به این ترتیب پیوند π ایجاد شده موجب می‌شود که طول پیوند $B-F$ از آن چه که بر اساس جمع شعاعهای کووالانسی اتمهای بور و فلوئور انتظار می‌رود کوتاهتر باشد. با طرح این مطلب ممکن است این تصور به وجود بیاید که در مولکول BF_3 یک پیوند دوگانه بین اتم بور و یک اتم فلوئور و دو پیوند یگانه بین همان اتم بور و دو اتم دیگر فلوئور وجود دارد. تجربه نشان می‌دهد که در مولکول BF_3 فقط یک نوع پیوند $B-F$ وجود دارد که طول آن حد واسط بین طول پیوند یگانه و پیوند دوگانه است. بنابراین باید فرض کنیم که این پیوند دوگانه به مولکول BF_3 به عنوان مجموعه‌ای واحد تعلق دارد و به هیچ دو اتم خاصی (بور و فلوئور) در این مولکول مربوط نمی‌شود. پس یک راه نمایش پیوند دوگانه این است که موضع آن را روی هر سه پیوند $B-F$ در نظر بگیریم، یا به عبارتی آن را یک

پیوند π غیرمستقر تصور کنیم. به این ترتیب سهم هر پیوند B-F از این پیوند π ، یک سوم خواهد بود.



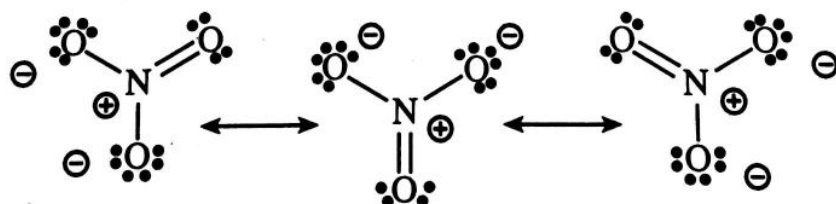
در مولکول SO_2 برای این که هریک از اتمهای گوگرد و اکسیژن در لایه ظرفیت خود، مانند یک گاز نجیب، ۸ الکترون داشته باشد، افزون بر دو پیوند سیگما بین اتم گوگرد و اتمهای اکسیژن، یک پیوند π بین اتم گوگرد و یکی از اتمهای اکسیژن نیز باید در نظر گرفته شود. تجربه نشان می‌دهد که در این مولکول فقط یک نوع پیوند S-O وجود دارد و طول این پیوند حد واسط پیوند دوگانه و پیوند یگانه است. از این رو، مولکول SO_2 را می‌توان به صورتهای زیر نشان داد:



این ساختارها را شکلهای رزونانسی می‌نامند و رابطه بین آنها با یک پیکان دوسر نشان داده می‌شود. هیچ یک از این ساختارها نمایش واقعی مولکول دی‌اکسید گوگرد نیست و ساختار واقعی این مولکول را باید هیبریدی از شکلهای رزونانسی در نظر گرفت. شیمیدانان این ساختار را به صورت



خواص یونهای نترات (NO_3^-) و کربنات (CO_3^{2-}) را نیز می‌توان با در نظر گرفتن شکلهای رزونانسی توضیح داد. برای مثال، سه ساختار زیر را می‌توان برای یون مسطح نترات رسم کرد.



با کمک این شکلهای رزونانسی، می‌توان یکسان بودن پیوند نیتروژن - اکسیژن را در یون نترات توضیح داد. در این مورد نیز طول پیوند N-O حد واسط طول پیوندهای یگانه و دوگانه است. از آنجایی که ترتیب اتصال آنها به یکدیگر از یک شکل رزونانسی به شکل رزونانسی دیگر تغییر نمی‌کند، باید توجه داشت که هنگام رسم شکلهای رزونانسی تنها باید الکترونها را بین پیوندها جابه‌جا کرد.



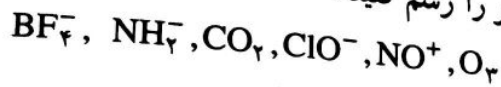
پرسش و تمرین

۱- دربارهٔ هریک از عبارتهای زیر چه می‌دانید؟ به‌طور خلاصه بنویسید.
الف- هیبریدرزونانس ب- شعاع کووالانسی ب- جفت الکترون تنها ت- الکترونیهای

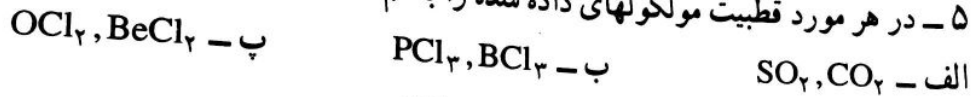
غیرمستقر

۲- چرا یک مولکول Cl_2 پایدارتر از یک جفت اتم Cl جدا از هم است؟
۳- طول پیوند $Be-Br$ در $BeBr_2$ ، 203 pm و طول پیوند $Br-Br$ در Br_2 ، 228 pm است. شعاع کووالانسی Be را محاسبه کنید.

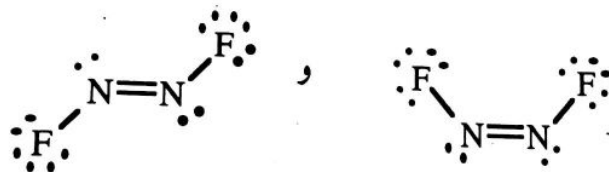
۴- ساختار لوویس هریک از گونه‌های زیر را رسم کنید:



۵- در هر مورد قطبیت مولکولهای داده شده را با هم مقایسه کنید:



۶- دو مولکول با فرمول N_2F_2 وجود دارد. ساختار لوویس آنها را در زیر می‌بینید:

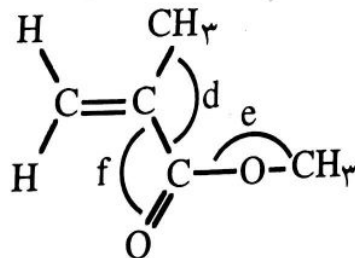


الف - زاویه پیوندی $F-N-N$ در این دو مولکول چقدر است؟ چرا؟

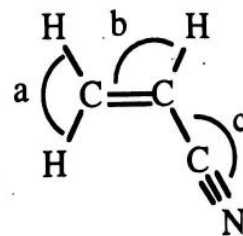
ب - کدامیک از این دو مولکول قطبی است؟ چرا؟

۷- ساختار لوویس دو مشتق بسیار مهم آتیلن را که در صنایع شیمیایی به فراوانی کاربرد دارند

در زیر می‌بینید:



«متیل متاکریلات»

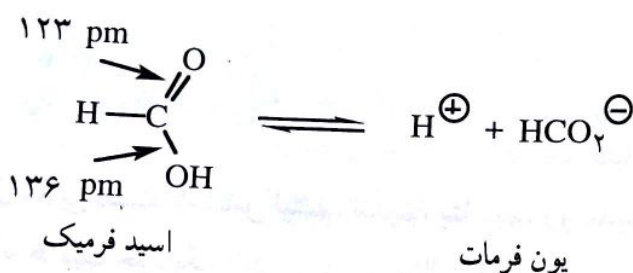


«اکریلونیتریل»

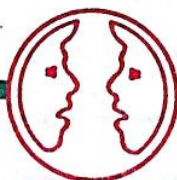
الف - ساختارهای داده شده را با نمایش همهٔ جفت الکترونیهای تنها کامل کنید.

ب - مقدار تقریبی هریک از زاویه‌های a تا f را معلوم کنید.

ب - هیبرید همه اتمهای کربن را مشخص کنید.
 ت - در هر مولکول چند پیوند «سیگما» و چند پیوند «پای» وجود دارد؟
 ۸ - طول پیوندهای C=O و C-O در اسید فرمیک را در شکل زیر می بینید. هنگامی که اسید فرمیک یک یون H^+ از دست می دهد، آنیون فرمات حاصل دو پیوند C-O با طولی مساوی و برابر ۱۲۷pm دارد.



این پدیده را چگونه توجیه می کنید؟



پرسش زیر را در کلاس به بحث بگذارید
 آگاهی داشتن از نوع پیوندهای شیمیایی و ساختار مولکولی یک ترکیب چه
 کمکی به زندگی روزانه شما می کند؟

بررسی گروهی عناصرها

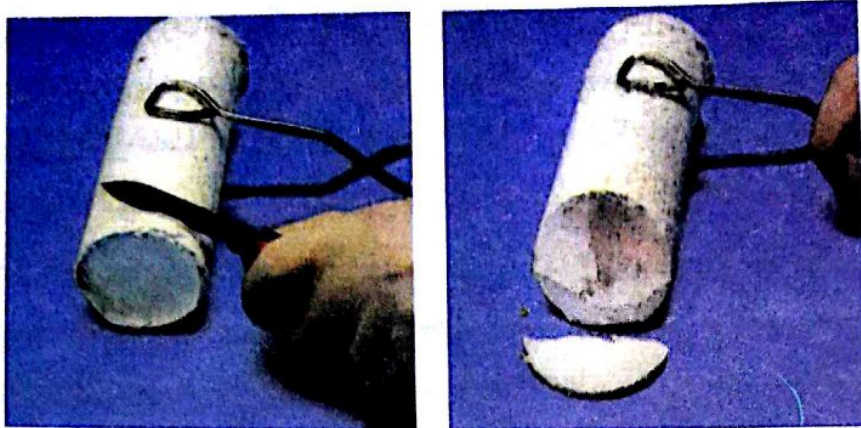
۳-۱ گروه اصلی IA (فلزهای قلیایی)
 ۳-۱-۱ بررسی کلی و جدول ویژگیهای فیزیکی: فلزهای قلیایی نخستین گروه از عناصر اصلی جدول تناوبی هستند که شامل لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم است.^۱ این فلزها در لایه ظرفیت خود یک الکترون در اوربیتال s دارند، و واکنش پذیری آنها از همه فلزها بیشتر است. اتمهای این عناصر به آسانی الکترون ظرفیت خود را از دست می دهند و در نتیجه، یونهای یک بار مثبت مانند Na^+ و K^+ را پدید می آورند. به همین دلیل گاهی این عناصر را فلزهای الکتروپوزیتیو قوی می گویند.^۲ هیچ یک از این فلزها در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارند (چرا؟) ولی ترکیبهای آنها به فراوانی یافت می شوند. از این میان سدیم هفتمین و پتاسیم هشتمین عنصر فراوان در پوسته زمین است در حالی که بقیه فلزهای این گروه کمیابند. فرانسیم (Fr) که در پایین این گروه و در آغاز تناوب هفتم جدول قرار دارد، عنصری است پرتوزا که از برخی واکنشهای هسته ای طبیعی پدید می آید، کوتاه عمر و بسیار کمیاب است، به همین دلیل شیمی آن در این برنامه مورد توجه قرار نمی گیرد. فلزهای قلیایی نرم هستند و همه آنها به جز لیتیم به آسانی بریده می شوند (شکل ۳-۱) و سطح تازه بریده شده فلز، جلای فلزی دارد ولی در معرض هوا خیلی زود تیره و کدر می شود.

بررسی جدول ۳-۱

پرسش ۳-۱ با توجه به داده های جدول، مشخص کنید کدامیک از فلزهای قلیایی روی آب شناور می ماند؟ چگالی فلزهای قلیایی نسبت به فلزهای معمولی مانند آهن و آلومینیم چگونه است؟

پرسش ۳-۲ کدامیک از فلزهای قلیایی هنگامی که ظرف حاوی آن را در دست می گیریم به حالت مایع درمی آید؟

۱- می دانیم که نخستین عنصر گروه IA که در بیشتر جدولهای تناوبی دیده می شود، هیدروژن (H) است که در بالای فلز لیتیم قرار می گیرد. هیدروژن در شرایط معمولی گاز است و ویژگیهای معمولی فلزها را ندارد.
 ۲- افزون بر فلزهای قلیایی، فلزهای قلیایی خاکی نیز الکتروپوزیتیو (electropositive) قوی به شمار می روند. زیرا اینها نیز به آسانی ۲ الکترون لایه ظرفیت خود را از دست می دهند و به کاتیونهای M^{2+} تبدیل می شوند.



شکل ۱-۳ بریدن فلز سدیم با چاقو

جدول ۱-۳ برخی ویژگیهای فلزهای قلیایی

Fr	Cs	Rb	K	Na	Li	ویژگی
	۵۵	۳۷	۱۹	۱۱	۳	عدد اتمی
	[Xe]۶s ^۱	[Kr]۵s ^۱	[Ar]۴s ^۱	[Ne]۳s ^۱	[He]۲s ^۱	آرایش الکترونی
۲۲۹۰	۲۶۵	۲۴۸	۲۳۱	۱۸۶	۱۵۲	شعاع اتمی (pm)
۲۱۸۵	۱۶۹	۱۴۸	۱۳۳	۹۵	۶۰	شعاع یونی M ⁺ (pm)
	۱/۸۷	۱/۵۳	۰/۸۶	۰/۹۷	۰/۵۳	چگالی در حالت جامد (g/cm ^۳)
						انرژیهای یونش (kJ/mol):
	۳۷۷	۴۰۲	۴۱۸	۴۹۸	۵۱۹	نخستین یونش E _۱ : M(g) → M ⁺ (g) + e ⁻
	۲۴۴۰	۲۶۳۲	۳۰۵۱	۴۵۶۲	۷۲۹۸	دومین یونش E _۲ : M ⁺ (g) → M ^{۲+} (g) + e ⁻
	۰/۷۹	۰/۸۲	۰/۸۲	۰/۹۳	۰/۹۸	الکترونگاتیوی (مقیاس پولینگ)
۲۷	۲۸/۵	۳۸/۹	۶۳/۶	۹۷/۵	۱۸۶	دمای ذوب (°C)
۳۷۰	۶۹۰	۶۸۸	۷۷۴	۸۸۹	۱۳۲۶	دمای جوش (°C)
						پتانسیل الکترونی استاندارد، E°، (V):
	-۲/۹۲	-۲/۹۳	-۲/۹۲	-۲/۷۱	-۳/۰۵	M ⁺ (aq) + e ⁻ → M(s)

پرسش ۳-۳ با زیاد شدن عدد اتمی، چه تغییری در انرژی نخستین یونش (E_۱) پدید

می آید؟ چرا؟

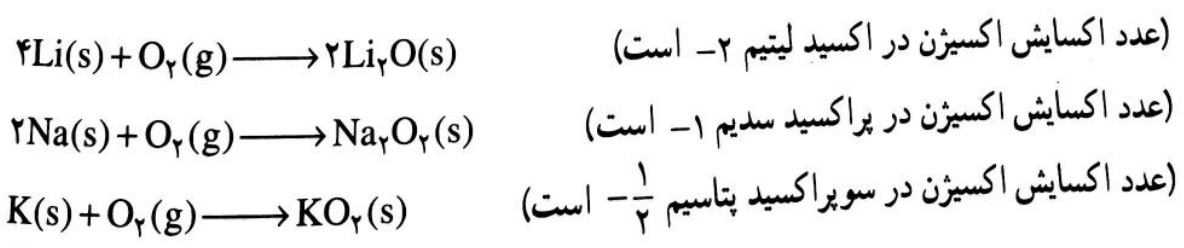
پرسش ۴-۳ با زیاد شدن عدد اتمی، چه تغییری در شعاع یونی پدید می آید؟ چرا؟

پرسش ۵-۳ با توجه به آرایش الکترونی و انرژیهای یونش، توضیح دهید چرا این عناصرها

همیشه تمایل دارند به صورت یون یک بار مثبت درآیند؟
 پرسش ۳-۶ با توجه به موقعیت فلز فرانسیم در جدول، پیش بینی کنید که اندازه هریک از ویژگیهای زیر برای این عنصر بیشتر یا کمتر از ویژگی مشابه در دیگر فلزهای قلیایی است:
 الف) شعاع اتمی (ب) انرژی نخستین یونش (پ) دمای ذوب (ت) چگالی
 پرسش ۳-۷ قوی ترین عنصر کاهنده در بین فلزهای قلیایی کدام است؟ چرا؟
 به طور کلی پیوند فلزی در فلزهای قلیایی ضعیف است، چون برای هر اتم فلز فقط یک الکترون ظرفیتی در پیوند فلزی مشارکت دارد. در صورتی که در فلزهای قلیایی خاکی که استحکام بیشتری دارند، به ازای هر اتم، ۲ الکترون ظرفیتی در تشکیل پیوند فلزی مشارکت دارد و این خود یک عامل مهم در پایین تر بودن دمای ذوب فلزهای قلیایی نسبت به فلزهای قلیایی خاکی کنار آنها است. نکته جالب توجه در ویژگیهای فیزیکی فلزها، تفاوت زیاد میان دمای ذوب و جوش آنهاست. هنگامی که یک فلز ذوب می شود، ساختار بلور فلز درهم می ریزد، اما پیوند فلزی که آنها را به یکدیگر می پیوندد، نمی شکند و دریای الکترونها غیرمستقر همچنان آنها را در کنار یکدیگر نگاه می دارد. اما برای تبخیر یک فلز مایع و تبدیل آن به اتمها و یا گهگاه مولکولها در حالت گازی، باید همه پیوندهای فلزی بشکند. در نتیجه برای تبخیر، انرژی خیلی زیاد مورد نیاز است، و دمای جوش بالا می رود.
 ۳-۱-۲ برخی از مهمترین واکنشهای فلزهای قلیایی: همه این فلزها کاهنده بسیار قوی هستند و آسان از دست رفتن یک الکترون از هر اتم فلز مشخصه همه این واکنشها است.
 واکنش با هالوژنها: فلزهای قلیایی (M) به شدت با هالوژنها (X₂) واکنش می دهند و جامدهای یونی (MX) پدید می آورند. واکنش به شدت گرماده است. مانند:



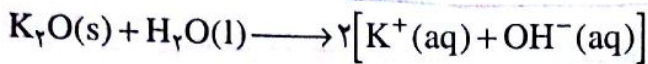
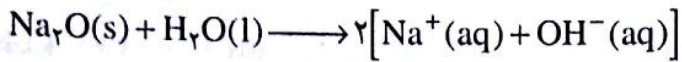
واکنش با اکسیژن: طی واکنشی گرماده این فلزها با اکسیژن ترکیب می شوند و بسته به نوع فلز ممکن است سه نوع اکسید فلزی معمولی، پراکسید و سوپراکسید پدید آید که همگی جامد یونی هستند. نسبت شمار اتمهای اکسیژن به فلز در اکسید فلز با افزایش حجم کاتیون بیشتر می شود. در عین حال، باید توجه کرد که هنگام واکنش فلز با اکسیژن، میزان در دسترس بودن اکسیژن نیز نقش دارد.



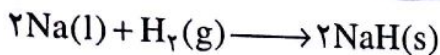
Rb
Cs

اکسیدهای فلزهای قلیایی خاصیت بازی دارند، با آب واکنش می دهند و بازهایی قوی و محلول در آب پدید می آورند.

چهارمول یون



واکنش با گاز هیدروژن: یک فلز قلیایی به حالت مذاب با هیدروژن واکنش می دهد.

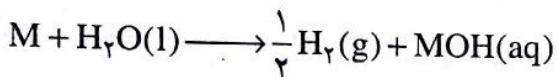


هیدرید سدیم جامد یونی است که در آن عدد اکسایش سدیم +۱ و عدد اکسایش هیدروژن -۱ است. هرگاه چند قطره آب بر هیدرید فلز قلیایی بریزیم، گاز هیدروژن آزاد می شود.



پرسش ۳-۸ کدام ذره در این واکنش اکسید و کدامیک کاهش می شود؟ کدامیک اکسند و کدامیک کاهشنده است؟

واکنش با آب: فلزهای قلیایی تمایل فراوانی برای واکنش با آب دارند.



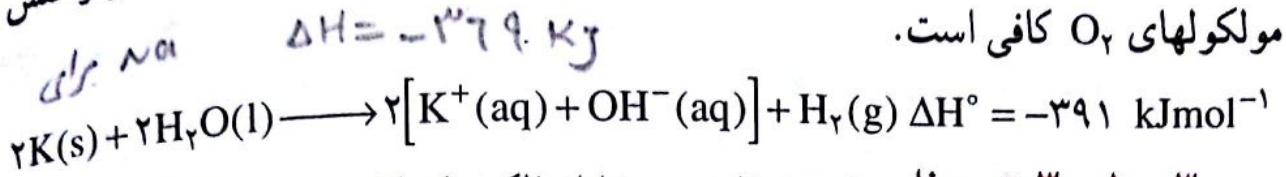
از طریق مقایسه شدت واکنش آنها با آب می توان به تفاوت در واکنش پذیری فلزهای قلیایی

پی برد.

لیتیم به آسانی و آرامی با آب سرد واکنش می دهد. واکنش سدیم با آب بسیار شدید و ممکن با صدای فشر و در سطح آب است باشعله ور شدن آن همراه باشد. واکنش فلزهای K، Rb و Cs در آب با آتش گرفتن گاز هیدروژن و یا انفجار مخلوط گاز حاصل با هوا، همراه است (شکل ۳-۲).



انرژی فراوانی که در واکنش آزاد می‌شود برای فعالسازی مولکولهای H_2 و واکنش آنها با مولکولهای O_2 کافی است.



۱-۳ تهیه فلز سدیم : فلز سدیم را از الکترولیز کلرید سدیم مذاب (دور از آب) تهیه می‌کنند.

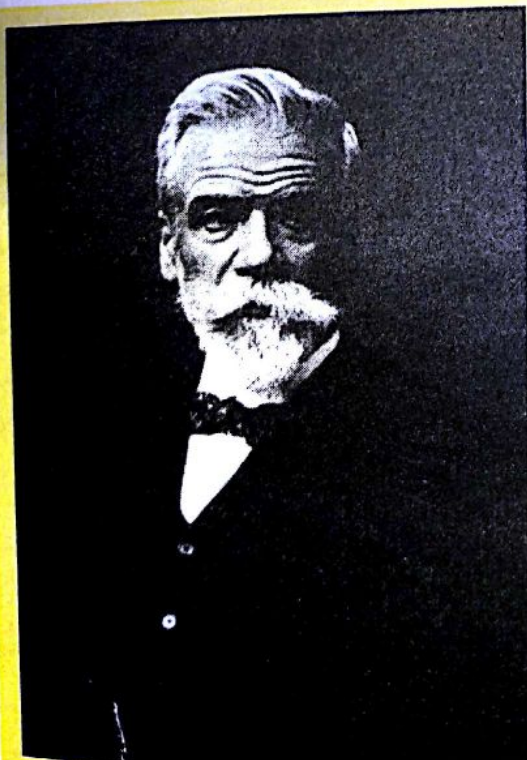
اکسایش در آند $\longrightarrow 2Na^+Cl^- \longleftarrow$ کاهش در کاتد



۱-۴ برخی ترکیبهای سدیم

الف - کلرید سدیم : به صورت محلول در آب دریا و آبهای شور، و به حالت جامد در منابع زمینی و زیرزمینی یافت می‌شود. وجود نمکهای منیزیم مانند $MgCl_2$ در نمک خوراکی موجب جذب بخار آب موجود در هوا و مرطوب شدن نمک می‌شود.

ب - هیدروکسید سدیم : نام تجاری آن سود سوزآور است. و همانطوری که می‌دانید این ماده از الکترولیز آب نمک به دست می‌آید سالانه میلیونها تن به صورت محلول غلیظ و به نسبت کمتر، جسم جامد و متبلور سفید رنگ به فروش می‌رسد.



سلوی^۲، ارنست (۱۹۲۲ - ۱۸۳۸ م)

شیمیدان صنعتی بلژیکی. وی از کودکی از نظر بدنی رنجور و ناتوان بود. از این رو نتوانست پیوسته تحصیل کند. پدر او یک مؤسسه شیمیایی پالایش نمک را اداره می‌کرد و همین موضوع او را رفته رفته به صنایع شیمیایی علاقه‌مند کرد. وی نخستین بار در ۱۸۶۹ یک روش مقرون به صرفه برای تولید انبوه کربنات سدیم کشف کرد.

حزف - پ - کربنات سدیم و کربنات هیدروژن سدیم

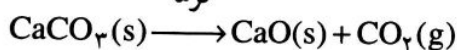
تهیه به روش سلوی (مثالی برای کاربرد علم شیمی در صنایع شیمیایی): روش سلوی مثال جالبی برای رعایت ضوابط اقتصادی و کاربرد شیوه‌های بازگردانی محصولات فرعی در تکنولوژی و به ویژه در صنایع شیمیایی است. مواد اولیه اصلی در این روش، نمک خوراکی و سنگ آهک است. فرآورده‌ها نیز کربنات سدیم و کلرید کلسیم هستند. خلاصه واکنشهای انجام شده به قرار زیر است:



کلرید کلسیم کربنات سدیم سنگ آهک آب نمک

این واکنش به طور مستقیم و مطابق معادله بالا انجام نمی‌شود بلکه طی چند مرحله کامل می‌شود. در مرحله نخست، سنگ آهک را در کوره مخصوص گرما می‌دهند.

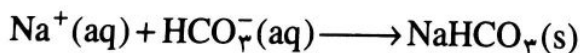
گرما



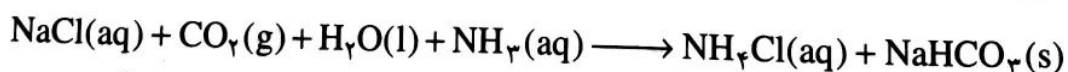
با حل کردن گاز CO_2 در آب، با این که بیشتر حل شدن فیزیکی است، اما مقداری اسید کربنیک نیز تشکیل می‌شود. اسید کربنیک یک اسید ضعیف است و مطابق معادله زیر تفکیک می‌شود.



با وارد کردن آمونیاک در این محلول، یونهای هیدروژن (H^+)، که در سمت راست معادله واکنش دیده می‌شوند، به صورت یون آمونیوم از سیستم تعادلی خارج می‌شوند. با این ترتیب، مطابق اصل لوشاتلیه، تعادل به سمت راست و در جهت افزایش غلظت HCO_3^- جابه‌جا می‌شود. چون این واکنشها در آب نمک سرد انجام می‌گیرد، برخورد یونهای HCO_3^- با یونهای Na^+ در محلول نیز به تشکیل کربنات هیدروژن سدیم می‌انجامد که در آب سرد کم محلول است و از محیط واکنش جدا می‌شود.



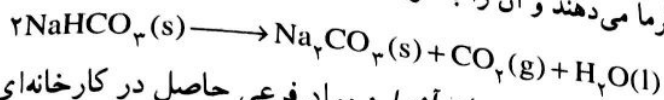
در معادله زیر مواد شرکت کننده در واکنش و موادی که از آن به دست می‌آیند نشان داده شده است.



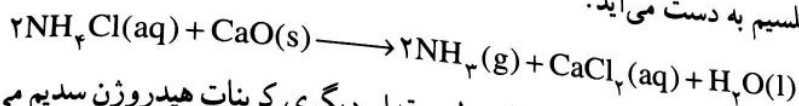
کربنات هیدروژن سدیم کلرید آمونیوم آمونیاک اسید کربنیک آب نمک

۱- recycling یا بازگردانی در اصل به معنی مصرف دوباره مواد و فرآورده‌هایی است که یک‌بار مصرف شده‌اند. مانند استفاده دوباره از کاغذهای باطله، خرده شیشه و یا کیسه‌ها و ظرفهای پلاستیکی در کارخانه‌های مربوط، به منظور تولید دوباره آنها.

از آنجا که مصرف و اهمیت کربنات سدیم در صنعت و تجارت بیشتر است، بخش اعظم محصول بالا را در کوره‌ای گرما می‌دهند و آن را به کربنات سدیم تبدیل می‌کنند.



مواد فرعی کارخانه و بهره‌گیری دوباره از آنها: مواد فرعی حاصل در کارخانه‌ای که به روش سلولی عمل می‌کند، شامل CaO و NH_4Cl است. با گرم کردن مخلوط این دو ماده، گاز آمونیاک و کلرید کلسیم به دست می‌آید.

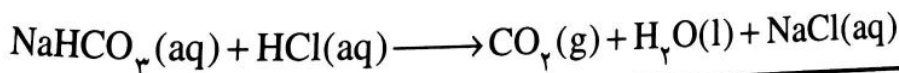


آمونیاک بازگردانده شده دوباره وارد جریان تولید مقدار دیگری کربنات هیدروژن سدیم می‌شود. با توجه به مراحل انجام کار در کارخانه، مواد اولیه اصلی تنها نمک خوراکی و سنگ آهک است که هر دو موادی ارزان قیمت هستند. فرآورده‌ها نیز کربنات سدیم و کلرید کلسیم هستند. تنها اشکال این روش که برای تهیه سالانه میلیون‌ها تن کربنات سدیم به کار می‌رود، تولید انبوه ماده فرعی CaCl_2 است، که باید راهی برای مصرف آن در نظر گرفت. یک مصرف مهم برای این ماده، ریختن آن روی برف جاده‌ها در زمستان و ذوب کردن آن است.

۳- ۱- ۵ برخی موارد کاربرد کربنات سدیم و کربنات هیدروژن سدیم

کربنات سدیم معروف به نمک قلیا: این ماده به صورت نمک سفید رنگ است. در بسیاری از صنایع شیمیایی مانند شیشه‌سازی، تهیه مواد شوینده از قبیل پودر رختشویی و تصفیه آب به کار می‌رود. پرسش ۳- ۹ محلول کربنات سدیم در آب خاصیت بازی نسبتاً قوی دارد و مانند محلول هیدروکسید سدیم لمس کردن آن سبب لیز شدن پوست انگشتان می‌شود. علت این امر آبکافت (هیدرولیز) چربیهای موجود بر روی پوست و تشکیل صابون است. با آگاهی از این نکته معادله آبکافت کربنات سدیم را در آب بنویسید.

کربنات هیدروژن سدیم معروف به بی کربنات سدیم یا جوش شیرین: این ماده نیز به صورت نمک سفید رنگ است که در صنایع غذایی مانند تهیه نوشابه‌های گازدار و گرد شیرینی پزی، همچنین در دستگاه آتش‌نشان مولد گاز CO_2 و در طب سنتی برای درمان «ترش کردن معده» به کار می‌رود. در این مورد مقداری از اسید معده را که HCl است، خنثی می‌کند.



۱- مانند baking powder که نوعی گرد جایگزین خمیر مایه نان است. این گرد مخلوطی از جوش شیرین و یک ماده اسیدی خشک و بی ضرر همچون جوهر غوره است. این دو ماده در رطوبت خمیر نان با یکدیگر واکنش می‌دهند و گاز CO_2 پدید می‌آورند که بر حجم نان یا کیک می‌افزاید و در به عمل آمدن آنها کمک می‌کند.

حرف → ۳-۲ گروه اصلی IIA (فلزهای قلیایی خاکی)

۳-۲-۱ بررسی کلی و جدول ویژگیهای فیزیکی: فلزهای قلیایی خاکی دومین گروه از عنصرهای اصلی جدول تناوبی هستند که شامل فلزهای بریلیم، منیزیم، کلسیم، استرنسیم، باریم و رادیم اند. همه آنها ۲ الکترون در لایه ظرفیت خود دارند و با از دست دادن این ۲ الکترون ترکیبهای یونی پدید می‌آورند، که عدد اکسایش کاتیون در آنها +۲ است. بریلیم که نخستین عنصر این گروه است، مانند لیتیم که اولین عنصر گروه اول است، برخی خواص استثنایی دارد. برای مثال، ترکیبهای بریلیم خصلت کووالانسی قابل ملاحظه‌ای از خود نشان می‌دهند (در فصل ۲ و در مبحث هیبرید شدن اوربیتالهای اتمی، پی بردید که BeCl_2 خصلت کووالانسی دارد).

کوچک بودن شعاع یونی Be^{2+} و زیاد بودن چگالی بار مثبت آن بر رفتار غیرعادی مشاهده شده از این عنصر اثر زیادی دارد. به طوری که از خواص فلزی آن می‌کاهد و برخی ویژگیهای نافلزی به آن می‌بخشد. بریلیم مانند آلومینیم خواص آمفوتری دارد. ویژگی تشابه خواص بریلیم با آلومینیم و یا لیتیم با منیزیم مشمول یک قاعده کلی معروف به قاعده تشابه‌های قطری است.

تشابه قطری در برخی خواص فلزها و ترکیبهای آنها بین عنصرهای دوره‌های دوم و سوم

شواهد تجربی می‌رساند که در هر یک از گروههای اصلی جدول تناوبی، عنصر اول از نظر خواص تا حدودی متفاوت با بقیه عنصرهای گروه است. برای مثال، در مورد ۴ گروه اول جدول تناوبی، دیده می‌شود که برخی خواص عنصر اول مشابه خواص عنصر دوم از گروه مجاور است. این ویژگی پدیده‌ای به نام تشابه قطری را پدید می‌آورد که در موارد زیر، به خوبی قابل ملاحظه است:

1A	2A	3A	4A
Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si

عنصرهای گروه دوم مانند عنصرهای گروه اول به علت واکنش پذیری شیمیایی زیاد، در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی‌شوند، با این حال واکنش پذیری آنها کمتر از فلزهای گروه قلیایی است و از دست دادن ۲ الکترون لایه ظرفیت در آنها اندکی مشکل تر است. چرا؟ همه فلزهای قلیایی خاکی به جز Be و Mg تا حدودی نرم اند و استحکام مکانیکی ندارند. با وجود این، منیزیم عنصر مهمی در ساختن آلیاژهای سبک و محکم به شمار می‌رود. از آنجا که همه ایزوتوپهای شناخته شده فلز رادیم که

نیتريد نمی دهند تجزیه نمی شوند	نیتريد می دهد (Mg ₃ N ₂) تجزیه می شود MgCO ₃ → CO ₂ + MgO	نیتريد می دهد (Li ₃ N) تجزیه می شود Li ₂ CO ₃ → CO ₂ + Li ₂ O	واکنش با نیتروژن هوا گرم کردن کربنات
کربنات حل می شود فلوئورید حل می شود دیگر هالیدها حل می شوند	کربنات حل نمی شود فلوئورید حل نمی شود دیگر هالیدها حل می شوند	کربنات حل نمی شود فلوئورید حل نمی شود دیگر هالیدها حل می شوند	قابلیت حل شدن نمکها در آب

جدول ۳-۳ برخی ویژگیهای فلزهای قلیایی خاکی

Ba	Sr	Ca	Mg	Be	ویژگی
۵۶	۳۸	۲۰	۱۲	۴	عدد اتمی
[Xe]۶s ^۲	[Kr]۴s ^۲	[Ar]۴s ^۲	[Ne]۳s ^۲	[He]۲s ^۲	آرایش الکترونی
۲۱۷	۲۱۵	۱۹۷	۱۶۰	۱۱۱	شعاع اتمی (pm)
۱۳۵	۱۱۳	۹۹	۶۵	۳۱	شعاع یونی M ^{۲+} (pm)
۳/۵۱	۲/۶۰	۱/۵۵	۱/۷۴	۱/۸۵	چگالی در حالت جامد (g/cm ^۳)
					انرژیهای یونش (kJ/mol)
۵۰۲	۵۴۸	۵۹۰	۷۳۶	۹۰۰	انرژی نخستین یونش (E _۱)
۹۶۵	۱۰۶۴	۱۱۴۵	۱۴۵۱	۱۷۵۷	انرژی دومین یونش (E _۲)
۳۴۷۰	۴۱۱۰	۴۹۱۱	۷۷۳۳	۱۴۸۴۸	انرژی سومین یونش (E _۳)
۱/۰	۱/۰	۱/۰	۱/۲	۱/۵	الکترونگاتیوی (مقیاس پولینگ)
۲۲۵	۲۷۰	۸۴۵	۶۵۰	۱۲۸۳	دمای ذوب (°C)
۱۶۴۰	۱۳۸۰	۱۴۲۰	۱۱۲۰	۲۹۷۰	دمای جوش (°C)
					پتانسیل الکترودی استاندارد، (V)E ^۰
-۲/۸۰	-۲/۸۹	-۲/۸۷	-۲/۳۷	-۱/۸۵	M ^{۲+} (aq) + ۲e ⁻ → M(s)
-۱۲۷۶	-۱۴۸۵	-۱۶۵۰	-۱۹۲۵	—	آنتالپی آبیوشی (ΔH ^۰ آبیوشی، kJmol ^{-۱}) M ^{۲+} (g) + xH ₂ O → M ^{۲+} (aq)
۵×۱۰ ^{-۳}	۳/۲×۱۰ ^{-۴}	۱/۳×۱۰ ^{-۶}	۱/۸×۱۰ ^{-۱۱}	۱/۶×۱۰ ^{-۲۶}	حاصلضرب حلالیت هیدروکسید فلز، K _{sp}

پرتوزا هستند، فوق‌العاده کمیابند، از مطالعه این عنصر در این بخش چشم‌پوشی می‌شود. جدول ۳-۳ برخی ویژگیهای فلزهای قلیایی خاکی را نشان می‌دهد.

بررسی جدول ۳-۳

پرسش ۳-۱۰ نظام کلی تغییر در ویژگیهای نامبرده زیر را از بالا به پایین برای گروه فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی، با ذکر کلمه‌های افزایش یا کاهش، مشخص کنید. (رفتارهای غیرعادی و نادر را نادیده بگیرید). از مقایسه نظامهای به دست آمده، در مجموع، به چه قضاوتی درباره خواص این دو گروه از عناصرها می‌رسید؟

در گروه IIA	در گروه IA	نوع ویژگی
		چگالی
		دمای ذوب
		دمای جوش
		شعاع اتمی
		انرژی یونش
		پتانسیل الکترودی استاندارد

چگونه است؟ یک عامل مؤثر در پیدایش این روند را معرفی کنید (حالت استثنایی Be را نادیده بگیرید).

۲-۲-۳ وجود در طبیعت و طرز تهیه: از بین فلزهای قلیایی خاکی، فراوانترین آنها در

پوسته زمین، کلسیم و منیزیم است که به صورت سنگ معدن یا محلول در آبهای طبیعی وجود دارند. یون منیزیم $Mg^{2+}(aq)$ یکی از مهمترین یونهای موجود در آب دریاست و سالانه در حدود ۱۰۰ میلیون تن فلز منیزیم از این منبع خداداد به روش الکترولیز استخراج می‌شود. یونهای کلسیم $Ca^{2+}(aq)$ نیز در آب دریا وجود دارند. جانداران دریایی آبی با جذب این یونها پوسته‌های آهکی و ماده سخت صدف یا مرجانی خود را می‌سازند. روی زمین نیز ترکیبهای فلزهای قلیایی خاکی به

صورت‌های گوناگون یافت می‌شوند که چند مورد آنها در بند ۳-۲-۴ معرفی خواهند شد. ۳-۲-۳ استخراج فلز منیزیم از آب دریا: مطابق این روش بر آب دریا، آب آهک رسوب می‌ریزند تا یونهای $Mg^{2+}(aq)$ آن به صورت رسوب $Mg(OH)_2$ درآید و جدا شود. سپس این رسوب را در اسید هیدروکلریک حل می‌کنند و نمک $MgCl_2$ حاصل را به صورت خالص و مذاب الکترولیز می‌کنند. دیگر فلزهای قلیایی خاکی را نیز مانند منیزیم، معمولاً از راه الکترولیز نمک خالص تهیه می‌کنند.

پرسش ۳-۱۷ معادله واکنشهای متوالی استخراج منیزیم را از آب دریا بنویسید.

۴-۲-۳ برخی ترکیبهای مهم منیزیم و کلسیم: تاکنون و در برنامه شیمی متوسطه، کم و

بیش با برخی ترکیبهای مهم این دو عنصر از قبیل MgO ، $CaCO_3$ ، CaO و $Ca(HCO_3)_2$ آشنا شده‌اید. در اینجا تنها به بررسی سولفات کلسیم می‌پردازیم.

سولفات کلسیم $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$: نام عمومی آن ژپس^۱ یا گچ و نام علمی آن سولفات

کلسیم دوآبه است. سنگی متبلور و سفید رنگ یا شفاف است که با دادن گرمایی ملایم به گچ بنایی یا

گچ شکسته‌بندی به فرمول $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ تبدیل می‌شود.



این واکنش برگشت پذیر است و با ریختن اندکی آب بر آن به گچ متبلور و سخت تبدیل

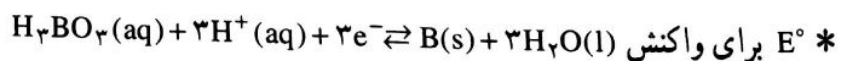
می‌شود.

۳-۳ گروه اصلی IIIA

۳-۳-۱ بررسی کلی و جدول ویژگیهای فیزیکی: عنصرهای این گروه بور، آلومینیم، گالیم، ایندیم و تالیم هستند. بور عنصری نافلز است و همان طوری که گفتیم خواصی شبیه سیلیسیم دارد (تشابه قطری). در واقع این نافلز تمایل زیادی به تشکیل ترکیبهای کووالانسی از خود نشان می دهد. دیگر عنصرهای این گروه خواص فلزی دارند و غیر از آلومینیم که تنها یون $+3$ تولید می کند، بقیه عنصرها می توانند در ترکیبهای خود یونهای $+1$ و $+3$ تشکیل دهند. پایداری یون $+1$ در حالت محلول از بالا به پایین در این گروه افزایش می یابد. به هر حال، خواص فلزی اعضای این گروه از عنصرهای گروه اصلی IIA (فلزهای قلیایی خاکی) کمتر است. برخی از ویژگیهای این عنصرها در جدول ۳-۴ آمده است.

جدول ۳-۴ برخی ویژگیهای عنصرهای گروه اصلی IIIA

Tl	In	Ga	Al	B	خواص عنصر
۸۱	۴۹	۳۱	۱۳	۵	عدد اتمی
$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Ne]3s^23p^1$	$[He]2s^22p^1$	آرایش الکترونی
$-303/5$	۱۵۶/۶	۲۹/۸	۶۶۰	۲۳۰۰	دمای ذوب ($^{\circ}C$)
۱۴۵۷	۲۰۰۰	۲۴۰۳	۲۳۲۷	۲۵۵۰	دمای جوش ($^{\circ}C$)
۱۱/۸۵	۷/۳۱	۵/۹۱	۲/۷۰	۲/۳۴	چگالی (g/cm^3)
۱۷۱	۱۶۲	۱۲۲	۱۴۳	۸۸	شعاع اتمی (pm)
۹۵	۸۱	۶۲	۵۰	-	شعاع یونی، M^{3+} (pm)
۵۸۹	۵۶۰	۵۷۹	۵۷۷	۸۰۱	انرژی یونش، $(E_1), (kJmol^{-1})$
۱۹۷۰/۵	۱۸۲۰/۲	۱۹۷۸/۸	۱۸۱۶/۱	۲۴۲۶/۵	(E_2)
۲۸۷۷/۴	۲۷۰۴/۰	۲۹۶۲/۳	۲۷۴۴/۱	۳۶۵۸/۷	(E_3)
۰/۷۲	-۰/۳۴	-۰/۵۶	-۱/۶۶	-۰/۹۰*	پتانسیل الکترودی، (V)
					$M^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons M(s)$



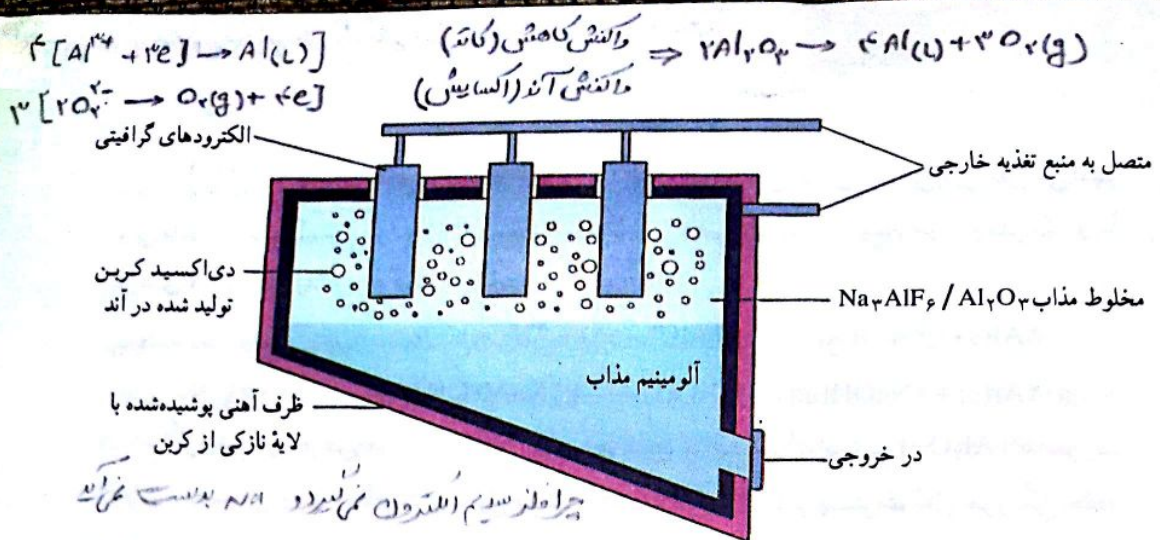
در اینجا از بین عنصرهای گروه اصلی IIIA، تنها به شرح مختصری از فلز آلومینیم، به خاطر اهمیتی که در صنایع ملی کشورمان دارد، می پردازیم.
پرسش ۳-۱۸ کدامیک از این عنصرها، هنگامی که قطعه کوچکی از آن را در دست می گیریم به حالت مایع درمی آید؟ چرا؟

پرسش ۳-۱۹ به نظر شما چرا یون $B^{3+}(aq)$ تا به حال مشاهده نشده است؟
 پرسش ۳-۲۰ در بین عنصرهای این گروه کدام عنصر در گستره دمایی بزرگتری به حالت مایع است؟

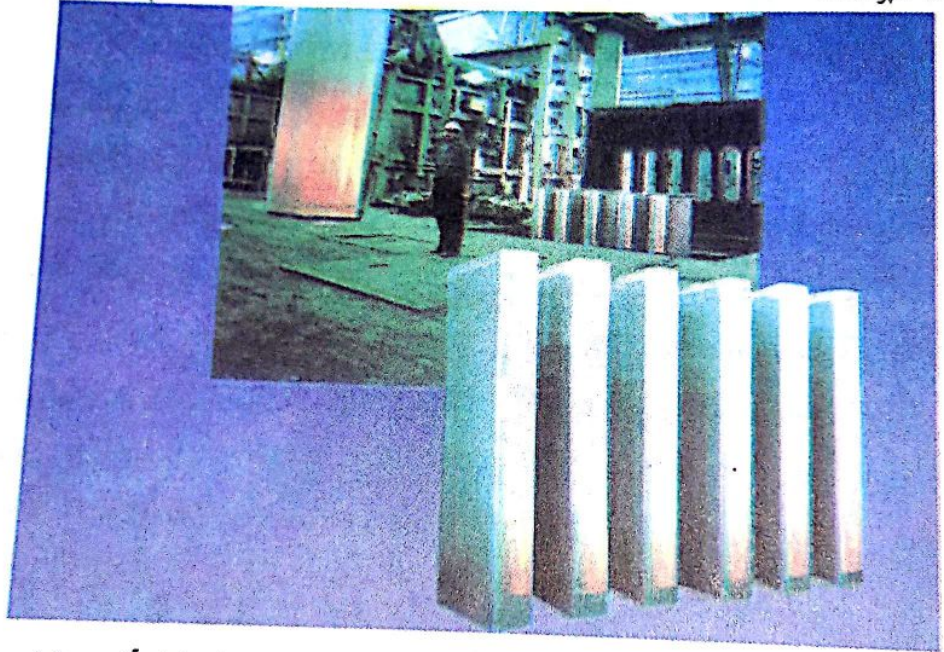
پرسش ۳-۲۱ در بین عنصرهای این گروه کدامیک کاهنده قویتری است؟ چرا؟
 ۳-۲۲ استخراج، اهمیت و برخی ویژگیهای آلومینیم: آلومینیم فراوانترین فلز و سومین فراوانترین فلز در پوسته زمین است. این فلز کاربردهای فراوان در صنعت و زندگی دارد (آلومینیم به صورت ترکیب با اکسیژن و سیلیسیم، خاک رس را تشکیل می دهد. در دوران باستان، یونانیها زاج^۱ که یکی از فراوانترین کانیهای آلومینیم است را می شناختند و از آن به عنوان داروی قابض در پزشکی و به عنوان ثابت کننده رنگ در رنگرزی استفاده می کردند. با این همه، از شناختن آلومینیم فلزی یکصد و هفتاد سال (۱۸۲۷) پیش نمی گذرد. نخستین فرآیند صنعتی - تجاری بسیار موفق برای تولید آلومینیم که اساس آن استخراج آلومینیم از Al_2O_3 طی یک فرآیند الکتروشیمیایی بود را چارلز مارتین هال در سال ۱۸۸۶ کشف کرد. در این روش همچنانکه در مجتمع استخراج آلومینیم در شهر اراک انجام می گیرد، آلومین^۲ یا اکسید آلومینیم ناخالص را از کانی یوکسیت^۳ که با ناخالصیهای مانند سیلیس (SiO_2)، اکسیدهای آهن و اکسید تیتانیم (TiO_2) همراه است، تهیه می کنند. از آنجایی که دمای ذوب آلومین بسیار بالا ($2050^\circ C$) است، الکترولیز مذاب آن در این شرایط ممکن نیست. هال برای غلبه بر این مشکل آلومین را در کریولیت^۴ مذاب حل کرد و به این ترتیب مخلوطی به دست آورد که دمای ذوب مناسب تری (حدود $960^\circ C$ تا $980^\circ C$) برای الکترولیز داشت. کریولیت، $3CaF_2 \cdot CaAl_2F_6$ است. الکترولیز این مخلوط مذاب در سلولهایی با الکترودهای زغالی انجام می گیرد. اکسیژن آلومین در آند زغالی آزاد می شود و مقداری از آن در دمای بالا با زغال ترکیب شده دی اکسید کربن و مونواکسید کربن تشکیل می دهند که به صورت گاز از سلول خارج می شوند. یون Al^{3+} روانه کاتد شده و در آنجا کاهش می یابد. ولی آلومینیم مذاب از الکترولیت موجود در سلول سنگینتر است و روی پوشش زغالی (کاتد) سلول الکترولیز جمع می شود. آلومینیم تولید شده را پی در پی از سلول بیرون می کشند و به صورت قطعه هایی بزرگ از فلز آلومینیم در می آورند (شکل ۳-۳). خلوص آلومینیم تولید شده از این روش $99/5$ درصد است.

پرسش ۳-۲۲ کریولیت را مطابق واکنش زیر تهیه می کنند. این واکنش را موازنه کنید:





شکل ۳-۳ الف - سلول الکترولیز برای تولید آلومینیم به روش هال. شدت جریان عبوری از درون سلول بیش از ۲۵۰۰۰۰ آمپر است.

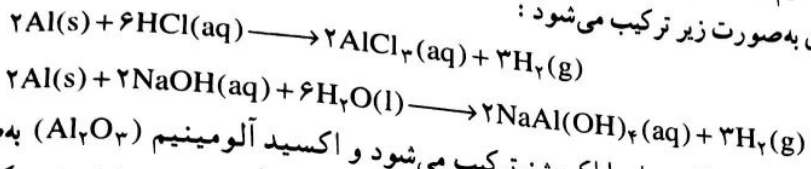


شکل ۳-۳ ب - قطعه های بزرگ فلز آلومینیم (هر یک به جرم ۲/۵ تن) تولیدی مجتمع استخراج آلومینیم ایران در اراک آلومینیم، فلزی نسبتاً سبک است (2.7 g/cm^3) و استحکام کششی بالایی دارد. رسانش الکتریکی آن حدود ۶۵ درصد رسانش الکتریکی فلز مس است. ولی نظر به اینکه آلومینیم در مقایسه با فلز مس سبکتر و ارزاتر است، از آن به طور گسترده در خطوط فشار قوی انتقال نیرو استفاده می شود. مصرف عمده آلومینیم در صنعت هواپیماسازی است. آلومینیم خالص بسیار نرم است و تحمل فشار زیاد را ندارد. از این رو خواص مکانیکی آلومینیم را به وسیله آلیاژ کردن آن با مقادیر کم از فلزهایی مانند روی، مس، منیزیم، منگنز و همچنین سیلیسیم، به مقدار زیاد بهبود می بخشند.

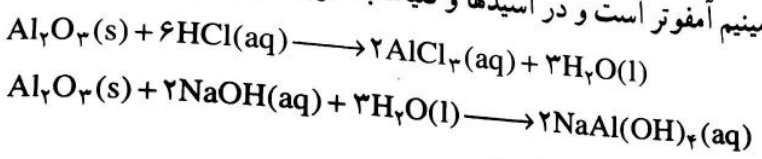
۱- در مجتمع شرکت سهامی آلومینیم ایران (IRALCO) در حال حاضر کربولیت از خارج وارد می شود. سنگ معدن بوکسیت از منطقه جاجرم بجنورد قابل استخراج است. میزان استخراج فلز آلومینیم در این مجتمع در سال ۱۳۷۲ به حدود ۱۲۰ تن رسیده است.

خواص ما سبک را آلیاژ را تقویت می کند
 مقادیر آلیاژ را در برابر عوامل خوردن محافظت می کند

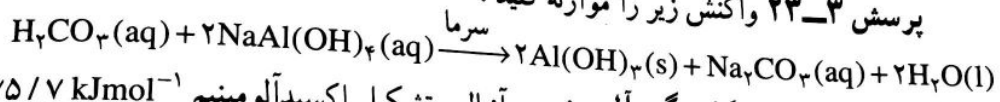
۳-۳-۳ خواص شیمیایی آلومینیم : با اینکه آلومینیم را فلزی واکنش پذیر تلقی می‌کنیم ولی مانند سدیم و کلسیم در دمای اتاق با آب واکنش نمی‌دهد. آلومینیم با اسید هیدروکلریک و با بازهای قوی به صورت زیر ترکیب می‌شود :



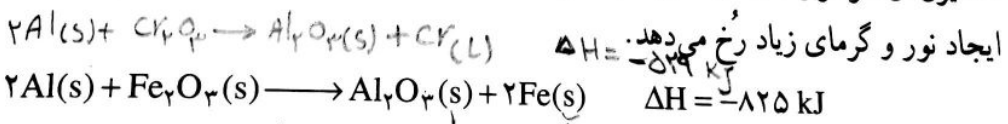
آلومینیم در معرض هوا، با اکسیژن ترکیب می‌شود و اکسید آلومینیم (Al_2O_3) به صورت لایه‌ای چسبنده بر روی سطح فلز تشکیل می‌شود که بقیه فلز را از تأثیر بیشتر عوامل خوردگی حفظ می‌کند. اکسید آلومینیم آموتر است و در اسیدها و قلیاها به صورت زیر حل می‌شود :



پرسش ۳-۲۳ واکنش زیر را موازنه کنید :



۴-۳-۳ خواص کاهندگی آلومینیم : آنتالپی تشکیل اکسید آلومینیم $1675/7 \text{ kJmol}^{-1}$ است از این رو فلز آلومینیم تمایل زیادی برای ترکیب شدن با اکسیژن دارد به این دلیل گرد آلومینیم به خوبی با بسیاری از اکسیدهای فلزی، به خصوص اکسید فلزهای واسطه، واکنش می‌دهد و با جذب اکسیژن آن فلز مربوط را آزاد می‌سازد. برای مثال واکنش زیر که واکنش ترمیت نامیده می‌شود، با



در این واکنش دما به حدود $3000^\circ C$ (بالاتر از دمای ذوب آهن، $1530^\circ C$) می‌رسد از این واکنش می‌توان در جوشکاری آهن استفاده کرد. روی فلز لایه نازکی از آلومینیم بر روی فلزاتی که در معرض خوردگی هستند قرار می‌دهند و فلز را از اکسید شدن

پرسش ۳-۲۴ با توجه به قیمت فلزهای آلومینیم و آهن، آیا تولید آهن با این روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است؟ چرا؟

۳-۴ گروه اصلی VIIA (هالوژنها)

۳-۴-۱ معرفی کلی و اهمیت : این گروه از عناصر شامل فلوئور (F)، کلر (Cl)، برم (Br)، ید (I) و استاتین (At) است که گروه VIIA را در جدول تناوبی تشکیل می‌دهند، و به طور کلی آنها را هالوژنها (نمک‌زها) می‌نامند. همگی نافلزهایی هستند که به علت واکنش پذیری زیاد در

هالوژن‌ها واکنش پذیرترین عناصر نافلزی جدول ۱- thermite تناوبی هستند

طبیعت به صورت عنصر آزاد یافت نمی‌شوند ولی ترکیبهای آنها فراوانند، استاتین که سنگین‌ترین آنهاست یک عنصر پرتوزا با نیم عمر کوتاه است. چون کمیاب است و درباره شیمی آن اطلاعات چندانی در دست نیست، در این برنامه مورد مطالعه قرار نمی‌گیرد.

همه هالوژنها در حالت آزاد سمی هستند. بوی تند و تحریک کننده غشای مخاطی دارند، ولی ترکیبهای آنها به فراوانی در زندگی روزانه و صنعت به کار می‌روند. بسیاری از ترکیبهای آلی هالوژن‌دار نیز شناخته شده است. کلروفلوئوروکربنها (تحت نام کلی فریونها یا ترکیبهای سی‌اف‌سی، CFC) مشتق هالوژن‌دار هیدروکربنهایی مانند CH_2 هستند که در آنها همه اتمهای هیدروژن توسط اتمهای فلوئور و کلر جانشین شده‌اند (مانند CF_2Cl_2). این مواد فرار، غیر سمی، بی‌اثر و پایدار هستند و به عنوان خنک کننده در یخچالها و سردخانه‌ها به کار می‌روند. این گونه مواد به عنوان پیشران در انواع افشانه‌ها نیز کاربرد دارند.

کاربرد
فلوئور

به علت آلودگی شدید محیط زیست و به ویژه نقش مخرب فریونها در پدیده رقیق کردن و سوراخ نمودن لایه اوزون که در طبقه‌های بالایی جو طی مکانیسمهای خاصی انجام می‌گیرد، نهضت جهانی برای منع کاربرد و جایگزین کردن آنها توسط مواد دوستدار اوزون^۲ در جریان است. پلیمرهای فلوئوردار مانند تفلون و کلردار مانند PVC نیز کاربرد فراوان دارند. کلر در تولید انواع علف‌هرزکشها و داروهای ضد آفات گیاهی و مواد دارویی به فراوانی مصرف می‌شود. این عنصر برای رنگبری و سفید کردن پارچه‌ها در نساجی و صنایع کاغذ، همچنین در تصفیه آب و فاضلاب به کار می‌رود. از برم بیشتر برای تهیه مواد آلی همچنین تهیه ماده حساس سازنده فیلم عکاسی استفاده می‌شود. ید یک ماده اساسی هورمون تیروئید است که کمبود آن موجب بیماری گواتر می‌شود. به همین دلیل در بیشتر کشورها نمک خوراکی را با اندکی یدید سدیم یا یدات پتاسیم مخلوط می‌کنند تا کمبود ید در مواد غذایی جبران شود (شواهدی در دست است که وجود آثار جزئی یونهای فلوئورید^۲ در آب آشامیدنی و در خمیر دندان فلوئوریددار، به کاهش پوسیدگی دندان کمک می‌کند. یک توجیه ارائه شده آن است که یون F^- جای گروه OH را در ترکیبهای فسفات‌دار مینای دندان می‌گیرد و بر سختی، همچنین مقاومت آن نسبت به محیط اسیدی دندان می‌افزاید.

کاربرد کلر

کاربرد برم

۳-۴-۲ بررسی کلی و جدول ویژگیهای فیزیکی: همان‌طور که از جدول ۳-۵ برمی‌آید، هالوژنها دارای انرژیهای یونش بالا و الکترونخواهی منفی بزرگ هستند. این ویژگیها می‌رسانند که این عنصرها تمایل فراوان برای گرفتن الکترون و تشکیل آنیونهای X^- دارند. آنیونهای

۱- sprays که دارای پیشران propellant هستند.

۲- ozone friendly

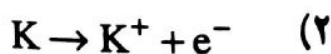
۳- در حدود یک میلی‌گرم در لیتر

جدول ۳-۵ برخی ویژگیهای هالوژنها

I _۲	Br _۲	Cl _۲	F _۲	فرمول مولکولی	ویژگی
۵۳	۳۵	۱۷	۹		عدد اتمی
۱۲۷	۸۰	۳۵/۵	۱۹		جرم اتمی
بنفش	قرمز قهوه‌ای	زرد مایل به سبز	زرد		رنگ در حالت گازی
جامد	مایع	گاز	گاز		حالت فیزیکی در دمای اتاق
۵s ^۲ ۵p ^۵	۴s ^۲ ۴p ^۵	۳s ^۲ ۳p ^۵	۲s ^۲ ۲p ^۵		آرایش الکترونی لایه ظرفیت
۱۳۳	۱۱۴	۹۹	۶۴		شعاع کووالانسی (pm)
۲۱۶	۱۹۵	۱۸۱	۱۳۶		شعاع یونی (pm)
۱۱۱۳	۱۱۳۹	۱۲۵۴	۱۶۸۰		انرژی یونش E _۱ (kJmol ^{-۱}) X(g) → X ⁺ (g) + e ⁻
-۲۹۵	-۳۲۵	-۳۴۹	-۳۲۸		انرژی الکترون‌خواهی (kJmol ^{-۱}) X(g) + e ⁻ → X ⁻ (g)
۱۱۴	-۷/۳	-۱۰۱	-۲۲۰		دمای ذوب (°C)
۱۸۴	۵۸/۸	-۳۴	-۱۸۸		دمای جوش (°C)
۰/۶۲	۱/۰۷	۱/۳۶	۲/۸۷		پتانسیل الکترونی استاندارد، E° (V) X _۲ + ۲e ⁻ ⇌ ۲X ⁻ (aq)
۱۵۰	۱۹۵	۲۴۰	۱۶۰		انرژی تفکیک پیوند برای یک مول X-X (kJmol ^{-۱}) X _۲ (g) → ۲X(g)

I⁻ و Br⁻، Cl⁻، F⁻ را هالید می‌نامند (مانند فلئورید و کلرید). آرایش الکترونی هریک از این آنیونها مشابه آرایش الکترونی گاز نجیب هم تناوب آنها است. برای مثال، آرایش F⁻ با Ne یکسان و به عبارتی این دو ذره «هم الکترون» هستند.

پرسش ۳-۲۵ در هر مورد آرایش الکترونی ذره‌های موجود را رسم کنید و بگویید که هریک از یونها حاصل با چه نوع ذره‌ای هم الکترون است؟



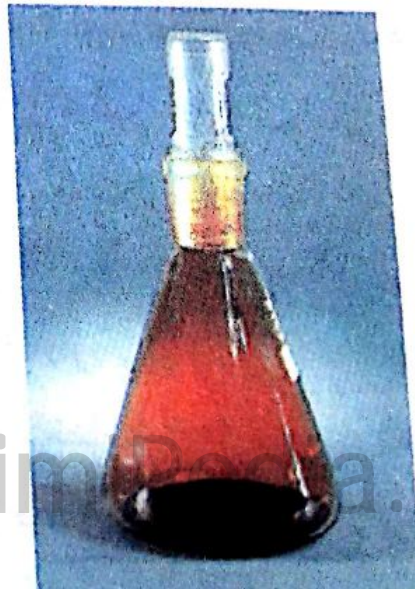
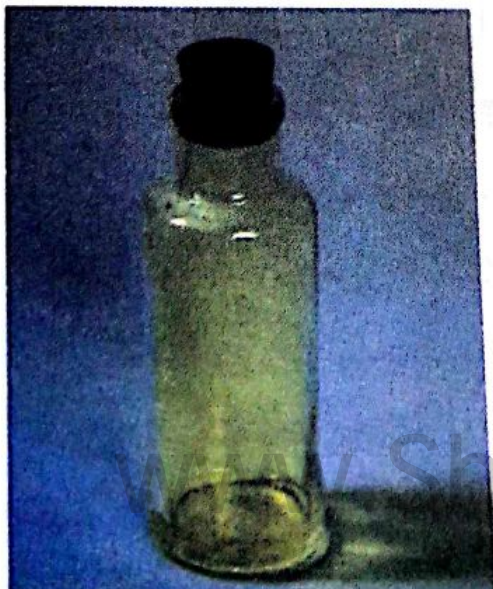
پرسش ۳-۲۶ با استفاده از جدول تناوبی، گاز نجیب بعد از هریک از هالوژنها را بنویسید و آرایش الکترونی آخرین تراز آنها را رسم کنید.

پرسش ۳-۲۷ روند تغییر در شعاعهای اتمی و یونی هالوژنها چگونه است؟ چرا؟
 پرسش ۳-۲۸ روند تغییر در انرژی یونش هالوژنها چگونه است؟ چرا؟
 پرسش ۳-۲۹ روند تغییر در الکترونگاتیوی هالوژنها چگونه است؟ چرا؟
 پرسش ۳-۳۰ روند تغییر در پتانسیل الکترودی استاندارد هالوژنها چگونه است؟
 مقدار به نسبت زیاد پتانسیلهای کاهش F_2 ، Cl_2 و Br_2 در محیط آبی می‌رساند که این
 عنصرها تمایل زیادی برای گرفتن الکترون و تشکیل آنیونهای هالید محلول در آب $X^-(aq)$ دارند.
 به عبارت دیگر، این هالوژنها اکسندهایی قوی هستند. با توجه به $E^\circ(I_2/I^-)$ آیا این عنصر را یک
 اکسنده قوی یا متوسط می‌دانید؟

پرسش ۳-۳۱ روند تغییر در دمای ذوب هالوژنها از فلوئور تا ید چگونه است؟
 (با توجه به اینکه هریک از هالوژنها به صورت مولکولهای دو اتمی جور هسته $(:X:X:)$ یافت
 می‌شوند، مشخص کنید چه نوع نیروهای جاذبه‌ای میان این مولکولها موجب پیدایش حالت‌های متراکم
 مایع و جامد در آنها می‌شود؟ شکل ۳-۴ حالت‌های ممکن را برای Cl_2 ، Br_2 و I_2 در دمای اتاق
 نشان می‌دهد.)

پرسش ۳-۳۲ این هالوژنها به چه رنگی هستند؟ در این شکل برای هر هالوژن چه نوع
 اادل فیزیکی در دمای اتاق برقرار است؟

(در شیمی ۲ آموختید که هرچه اندازه مولکولهای متقارن و غیرقطبی بزرگتر باشد، تغییر شکل ابر
 ترونی (قطبش‌پذیری) در آنها راحت‌تر صورت می‌گیرد و دوقطبی‌های لحظه‌ای قوی‌تری پدید
 آیند. با توجه به این امر می‌توان به آسانی علت بالاتر بودن دمای ذوب و جوش هالوژنهایی که عدد
 بیشتر دارند و مولکولهای آنها بزرگتر است را به برقراری نیروهای وان دروالسی قوی‌تری میان
 ولهای آنها نسبت داد.)



۳-۴-۳ معرفی رفتارهای غیرعادی فلوتور در مقایسه با دیگر هالوزنها: تشابه میان خواص عنصرها در گروه هالوزنها در مقایسه با اغلب گروههای جدول تناوبی زیاد است. به طوری که اغلب ویژگیهای آنها از فلوتور تا ید نوعی روند منظم افزایشی یا کاهششی از خود نشان می دهند. برای نمونه، همگی آنها از نظر شیمیایی بسیار فعالند و خواص شیمیایی آنها کم و بیش به یکدیگر نزدیک است. با وجود این، فلوتور که نخستین و کوچکترین هالوزن است آشکارا رفتارهایی متفاوت از دیگر هالوزنها از خود نشان می دهد.

پرسش ۳-۳۳ با مراجعه به جدول ۳-۵ دو مورد سرباز زدن فلوتور از روندهای حاکم بر رفتار هالوزنها را مشخص کنید.

پیش از این هنگام بررسی گروههای فلزی IA و IIA (عنصرهای دسته s) نیز اشاره کردیم که عنصرهای سر دسته هریک از گروههای اصلی جدول تناوبی که از همه کوچکترند و به علت قرار گرفتن در تناوب دوم، فقط دو لایه الکترونی دارند، با عنصرهای زیرین خود تفاوتهای زیادی نشان می دهند. این تفاوتها در عنصرهای دسته p (و به عبارتی F، O، N و C) و به ویژه در مورد فلوتور بسیار آشکار است و بیشتر ما را با معما روبرو می کند. تلاش برای تحلیل برخی از این معماها، فرصت خوبی برای مطالعه عمیق تر گروه هالوزنها فراهم می آورد. همچنین این تلاش وسیله مناسبی برای پرورش مهارت در به کار بستن آموخته ها در موقعیتهای جدید و ناشناخته به شمار می رود.

۳-۴-۴ عوامل پیدایش رفتار غیرعادی در فلوتور: می توان مهمترین عواملی را که موجب پیدایش رفتار غیرعادی فلوتور می شود به صورت زیر خلاصه کرد:

(الف) - کوچکی بیش از اندازه اتم فلوتور و یون فلوتورید. فلوتور نسبت به دیگر عنصرهای نافلزی کوچکترین شعاع کووالانسی را دارد)

(ب) - الکترونها لایه ظرفیت در این اتم کوچک با شدت بیشتری تحت تأثیر بار مثبت هسته بوده و بخش ابر الکترونی اوربیتالهای 2p آن به علت جاذبه شدید هسته کمتر است)

(پ) - انرژی تفکیک پیوند F-F به طور غیرعادی پایین است. این ویژگی از دافعه بیش از اندازه میان جفت الکترونها ناپیوندی در مولکول کوچک F_۲ ناشی می شود (این عامل خود نتیجه ای از اندازه کوچک اتم فلوتور است).

(ت) - فلوتور در تناوب دوم قرار دارد و تراز انرژی d ندارد. بنابراین در واکنشهای خود، تنهایی تواند یک الکترون بگیرد و به ساختار ۸ الکترونی پایدار (هشت تایی) برسد. در نتیجه فلوتور همیشه ترکیبهایی با پایداری زیاد و ظرفیت ۱- پدید می آورد (فلوتور مانند دیگر هالوزنها عدد اکسایش مثبت ندارد).

۳-۴-۵ توجیه ویژگیهای غیرعادی در فلوتور: حال با استفاده از عوامل نامبرده بالا می توان بسیاری از خواص غیرعادی فلوتور را ضمن مطالعه خواص هالوزنها به شرح زیر توجیه کرد. الف- توجیه انرژی الکتروخواهی غیرعادی فلوتور: مطابق داده های جدول ۳-۵، با کاهش الکترونگاتیوی در این گروه، از میزان الکتروخواهی نیز کاسته می شود. زیرا در هر حال با افزایش عدد اتمی و بزرگتر شدن اتم و افزایش اثر پوششی الکترونها داخلی، از میزان جاذبه مؤثر هسته بر لایه ظرفیت کاسته می شود. سربچی فلوتور از این نظام را به کوچکی بیش از اندازه اتم آن نسبت می دهند. زیرا تراکم ابر الکترونی در لایه ظرفیت این اتم زیاد است. گرچه تمایل فراوان فلوتور به جذب الکترون اضافی و تشکیل یون فلوتورید، زیاد است، اما نیروهای دافعه زیادی که به الکترون جذب شده وارد می شود، از میزان انرژی الکتروخواهی آن می کاهد.

ب- توجیه دمای جوش و انجماد بیش از اندازه پایین فلوتور: چون ابر الکترونی اتم کوچک فلوتور به شدت توسط هسته آن جذب می شود، قطبش پذیری بسیار کمی دارد، و آمادگی چندانی برای تغییر شکل از خود نشان نمی دهد. به همین دلیل پیدایش دو قطبی های موقت و نیروهای لاندن در آن دشوار است. مقایسه تفاوت فاحش میان دمای جوش فلوتور و کلر شاهد خوبی بر این مدعا است. در این مقایسه، به روند موزون تر افزایش دمای جوش از کلر به ید نیز توجه کنید:

F_2	,	Cl_2	,	Br_2	,	I_2
-۱۸۸		-۳۴		۵۸/۸		۱۸۴

گرچه روند کلی تغییر دمای جوش از فلوتور به ید از نظر کیفیت رو به افزایش است، اما شدت تغییر میان فلوتور و کلر کاملاً جلب توجه می کند.

پرسش ۳-۳۴ با مراجعه به جدول ۳-۵، دو نوع ویژگی دیگر هالوزنها را مشخص کنید که تفاوت چشمگیری در انتقال از F به Cl نسبت به انتقال از Cl به I از خود نشان دهند.

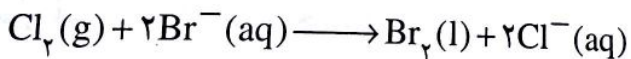
پ- توجیه کاهش غیرعادی انرژی تفکیک پیوند $F-F$

پرسش ۳-۳۵ با توجه به داده های جدول ۳-۵ تغییر انرژی پیوند $X-X$ در هالوزنها چگونه است؟ فکر می کنید چرا؟

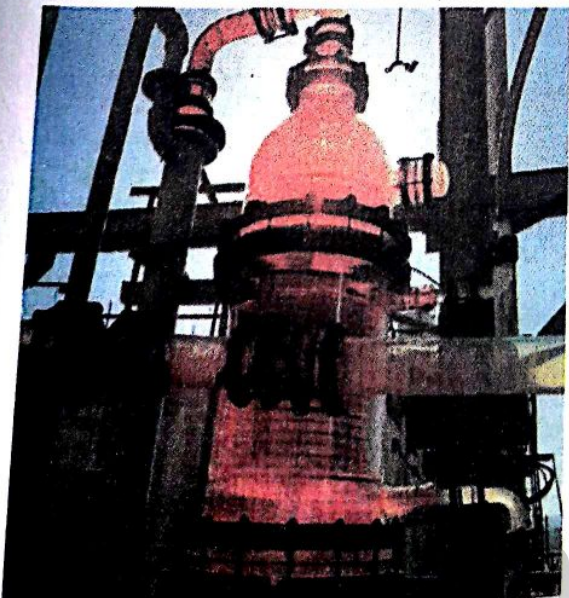
در اینجا نیز با یک وضع استثنایی برخورد می کنیم. شکستن پیوند $X-X$ از Cl_2 به I_2 روندی کاهشی دارد، زیرا با افزایش عدد اتمی و بزرگتر شدن اندازه مولکول، شکستن پیوند آسانتر انجام می گیرد. یک دلیل مهم برای این امر، کاهش اثر هسته روی الکترونها لایه ظرفیت به علت بزرگتر شدن اندازه اتم، رقیق تر شدن ابر الکترونی، و ضعیف تر شدن پیوند سیگمای حاصل از همپوشانی اوربیتالهای جفت نشده p آنهاست. اما در مورد فلوتور، کوچک بودن بیش از اندازه اتم، امکان ایجاد

همپوشانی بهتر را میان دو اوربیتال p فراهم نمی‌کند، زیرا دافعه میان جفت الکترونیهای تنها که روی دو اتم مجاور در مولکول F_2 ، Cl_2 ، Br_2 ، I_2 خیلی به یکدیگر نزدیک شده‌اند، نقش پراهمیت تری به خود می‌گیرد. در صورتی که نیروی دافعه بین جفت الکترونیهای تنها در مولکولهای بزرگتر X_2 - X_2 : کمتر است. (بدیهی است هنگامی که اتمهای فلوتور با اتمهای فلوتورید قوی تشکیل می‌شوند. اندازه کوچک اتم Br ، پیوندهای فلوتورید قوی دیگر عنصرها و به این ترتیب امکان افزایش بودن ابر الکترونی در اوربیتال اولیه $2p$ ، پیوندهای فلوتورید قوی دیگر عنصرها و به این ترتیب امکان افزایش فلوتور نیز امکان ایجاد همپوشانی بهتر با اوربیتالهای اتمی دیگر عنصرها و به این ترتیب امکان افزایش عدد کوئوردیناسیون اتم مرکزی در این مولکولها را فراهم می‌کند (مانند مولکولهای PF_5 ، SF_6). به همین ترتیب، هنگام تشکیل نمکهای فلوتورید با فلزها، پیوندهای کوتاهاتر و قوی‌تر، گرمای تشکیل بیشتر، انرژی شبکه بالاتر و عدد کوئوردیناسیون بالا فراهم می‌شود. از بررسی بالا به این نتیجه می‌رسیم که در شرایط مشابه، ترتیب پایداری مولکولها و ترکیبهای فلوتورید نسبت به دیگر هالیدها به صورت $F > Cl > Br > I$ است. برای مثال، ترکیبهای آلی فلوتوردار پایداری از ترکیبهای مشابه کلردار هستند و تجزیه آنها مشکلاتر است.

ت - توجیه پتانسیل الکترونی و خاصیت اکسندگی بسیار قوی فلوتور نسبت به دیگر هالوژنها: با توجه به الکترونگاتیوی به نسبت زیاد هالوژنها و تمایل آنها برای رسیدن به یون هالید با آرایش الکترونی گاز نجیب، همه هالوژنها را اکسندگی می‌دانیم. توان اکسندگی هالوژنها از بالا به پایین کاهش می‌یابد، و این می‌رساند که Cl_2 می‌تواند از یون Br^- در محلولهای آبی الکترون بگیرد و آن را به برم آزاد اکسید کند.



یا اینکه Br_2 می‌تواند ید را از محلول آبی یون یدید آزاد کند در صنعت، با وارد کردن کلر در محلول آبی نمکهای برمید و یدید موجود در آب دریا و برخی آبهای شور طبیعی، برم و ید تهیه می‌کنند (شکل ۳ - ۵).

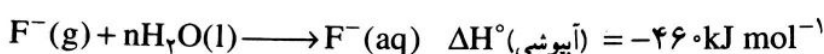


شکل ۳-۵ تولید صنعتی برم با عبور دادن گاز کلر از محلول یون برمید (آب دریا).

پرسش ۳ - ۳۶ نیم واکنشها و واکنش کامل فرآیند تهیه برم و ید را به روش بالا بنویسید و دلیل پیشرفت آنها را با استفاده از پتانسیلهای الکترودی استاندارد بیان کنید (جدول ۳ - ۵).

پرسش ۳ - ۳۷ پتانسیل الکترودی استاندارد هالوژنها را مقیاس مناسبی برای برآورد قدرت اکسندگی آنها در محلولهای آبی می دانیم. آیا شدت روند کاهش E° از F_2 به Cl_2 نسبت به کاهشهای بعدی تا I_2 ، غیرعادی است؟

در اینجا باز هم اندازه بسیار کوچک اتم فلئوئور نقش مهمی دارد. یک عامل مهم ناشی از اندازه بسیار کوچک یون F^- ، زیاد بودن فوق العاده چگالی بار الکتریکی منفی روی این آنیون است. این امر موجب افزایش بیش از اندازه انرژی آبیوشی است که در محیط واکنش آزاد می شود (تعداد بیشتری مولکول آب در چند لایه از سرهای مثبت خود پیرامون یون منفی F^- گرد می آیند).



از آنجا که فلئوئور نسبت به دیگر هالوژنها توانمندترین اکسندنده بوده و کمترین شعاع را دارد، این عنصر در ترکیب با دیگر عناصرها، می تواند آنها را به بالاترین عدد اکسایش خود برساند و ترکیبهای پایداری از آنها فراهم کند (مانند PF_5 ، SF_6 و IF_7). یک دلیل برای عدم امکان تهیه گاز فلئوئور به روشهای متداول آزمایشگاهی که از طریق اکسید کردن یونهای X^- صورت می گیرد، نبود اکسنددهای قوی تر از فلئوئور است که بتواند از عهده این کار برآید. تهیه گاز فلئوئور از الکترولیز محلول آبی محتوی یون فلئوئورید نیز ناممکن است، زیرا همان طور که از جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (پیوست ۶) برمی آید، ولتاژ لازم برای اکسایش یونهای F^- به مولکولهای F_2 خیلی بیشتر از ولتاژ مورد نیاز جهت اکسایش مولکولهای آب موجود در محیط عمل به مولکولهای O_2 است. نتیجه آنکه آب رقیب سرسختی برای الکترون دهی در آند به شمار می رود.

پرسش ۳ - ۳۸ دو نیم واکنش اکسایش یونهای F^- و مولکولهای H_2O را به O_2 بنویسید و پتانسیلهای الکترودی استاندارد مربوط به آنها را مقایسه کنید. حدس می زنید که از الکترولیز محلول NaF در آند، گاز اکسیژن آزاد شود یا گاز فلئوئور؟ چرا؟

۳ - ۴ - ۶ شدت واکنش پذیری هالوژنها و جایگاه ویژه فلئوئور: همان طور که گفته شد اتم هالوژن به آسانی یک الکترون می پذیرد و یون منفی هالید X^- پدید می آورد. اتم هالوژن همچنین می تواند الکترون جفت نشده خود را که در اوربیتال p_z قرار دارد، با دیگر اتمها به اشتراک بگذارد و پیوند کووالانسی تشکیل دهد. از میان هالوژنها، فلئوئور فعالترین عنصر است و با همه عناصرها (به جز گازهای نجیب سبک He، Ne، Ar) واکنش می دهد و ترکیبهایی به وجود می آورد. شدت واکنش فلئوئور در برخی موارد به اندازه ای زیاد است که با انفجار همراه می شود. دو عامل مهمی را

که می‌توان برای توجیه این ویژگی بیان کرد عبارتند از :

الف - ضعیف بودن نسبی انرژی تفکیک پیوند $F-F$: می‌دانیم که در یک مرحله از واکنش، مولکولهای F_2 با صرف انرژی کمتر به اتمهای F جدا می‌شوند. این پدیده به‌طور معمول در آغاز واکنش انجام می‌گیرد و انرژی مصرف شده در اینجا را می‌توان در حکم انرژی فعالسازی به‌شمار آورد.

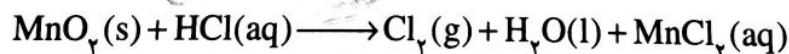
ب - استحکام زیاد پیوندهای بعدی تشکیل شونده میان اتمهای F و دیگر عنصرها در این مرحله همان‌طور که گفته شد پیوند کوتاه و محکمی پدید می‌آید و انرژی فراوانی از تشکیل مولکولها یا پیدایش شبکه بلوری فلئوئوریددار آزاد می‌شود.

بدیهی است که هر دو عامل یادشده را می‌توان به اندازه کوچک اتم فلئوئور نسبت داد و نتیجه گرفت که گرمای فرآیند تشکیل فلئوئورید خیلی بیشتر از گرمای تشکیل دیگر هالیدهاست.

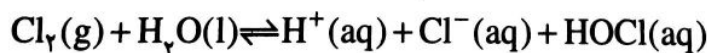
پرسش ۳ - ۳۹ معمولاً می‌توان میزان انرژی حاصل از واکنش هالوژنها با دیگر عنصرها را ملاکی برای قضاوت درباره شدت واکنش در نظر گرفت. گرمای تشکیل HF از واکنش فلئوئور با هیدروژن برابر $\Delta H = -271/5 \text{ kJmol}^{-1}$ است. تفاوت شدت واکنش یادشده را با واکنش Cl_2 و H_2 برآورد کنید. (از داده‌های پیوست ۴ استفاده کنید)

۳ - ۴ - ۷ کلر به عنوان یک هالوژن اکسنده‌ای قوی و متداول: گرچه قدرت اکسندگی کلر از فلئوئور خیلی کمتر است، با این حال، کلر به عنوان یک اکسنده قوی شهرت دارد. از آنجا که پتانسیل الکترودی استاندارد کلر $V = +1/36$ است، می‌توان ترکیبهای کلردار مناسب را به وسیله یک اکسنده قوی اکسید کرد و یا محلول آنها را الکترولیز نمود و گاز کلر را آزاد ساخت. به همین دلیل، در آزمایشگاه می‌توان اسید هیدروکلریک غلیظ را به آسانی و به وسیله یک اکسنده قوی همچون دی‌اکسید منگنز اکسید کرد و گاز کلر آن را با احتیاط جمع‌آوری نمود.

پرسش ۳ - ۴۰ معادله واکنش زیر را به روش نیم سلولی موازنه کنید.

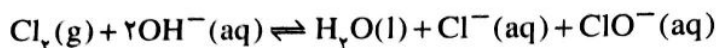


گاز کلر اندکی در آب حل می‌شود و واکنش تعادلی زیر را به وجود می‌آورد.

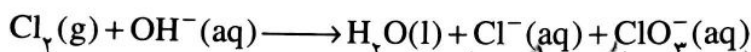


← محلول حاصل محتوی یون هیپوکلریت ClO^- است، و آب کلر نام دارد که ضد عفونی کننده‌ای قوی است و برای تصفیه آب آشامیدنی مصرف می‌شود. در این واکنش از مجموع دو اتم کلر با عدد اکسایش صفر، یکی به $HOCl$ اکسید شده و به عدد اکسایش $+1$ می‌رسد، و دیگری به یون کلرید

Cl^- کاهیده می‌شود. برای حذف یونهای H^+ ، می‌توان واکنش گاز کلر را با محلول سود NaOH انجام داد.

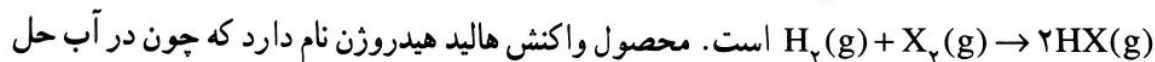


محلول حاصل که در گذشته آب ژاول نامیده می‌شد، رنگبر، سفیدکننده و ضد عفونی کننده است و مصرف خانگی و صنعتی فراوان دارد. شایان ذکر است که این گونه واکنشها که در آن یک عنصر (مانند Cl_2) همزمان هم اکسید و هم کاهیده می‌شود، واکنشهای تسهیم نامتناسب^۱ نامیده می‌شوند. یک ماده واکنش دهنده در این واکنشها دست کم باید سه حالت اکسایش داشته باشد. ماده اولیه (مانند Cl_2) حالت اکسایش میانی را در بین دو حالت بالا (Cl^+) و حالت پایین (Cl^-) پیدا می‌کند. پرسش ۳-۴۱ هرگاه گاز کلر را بر محلول هیدروکسید سدیم گرم و غلیظ وارد کنیم، واکنش تسهیم نامتناسب دیگری مطابق معادله زیر انجام می‌گیرد، که در آن به جای یون هیپوکلریت، یون کلرات به وجود می‌آید.



معادله یادشده را به روش نیم سلولی موازنه کنید.

۳-۴-۸ واکنش هالوژنها با گاز هیدروژن: معادله کلی واکنش به صورت



شود اسید هیدرو هالیک به وجود می‌آورد. هرگاه X فلوئور باشد، واکنش حتی در تاریکی، شدید و

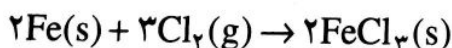
همراه با انفجار است. واکنش هالوژنها با پایین تر با شدت کمتری صورت می‌گیرد. واکنش Cl_2 با H_2 در تاریکی

در معرض نور، بسیار شدید و همراه با انفجار است. انجام واکنش Br_2 با H_2 مستلزم استفاده

از کاتالیزگر و گرماست. واکنش I_2 با H_2 گرمای تشکیل زیادی ندارد و تنها در دمای بالا و آن هم

به صورت ناقص و تعادلی انجام می‌گیرد.

در پایان یادآور می‌شویم که گاز کلر به علت خواص اکسندگی خود، در واکنش با یک عنصر واسطه مانند آهن که چند عدد اکسایش دارد، معمولاً کلرید فلز با عدد اکسایش بالاتر را پدید می‌آورد.

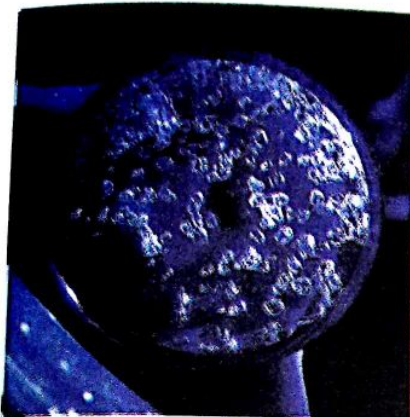


گاز کلر با فسفر که دارای حالت‌های اکسایش متعدد است، واکنش می‌کند، مقدار بیشتر گاز کلر

PCl_5 و مقدار کمتر آن، PCl_3 را پدید می‌آورد.

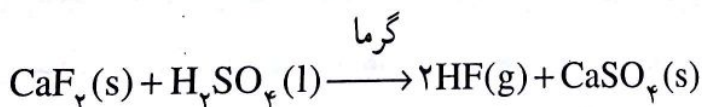
۱- disproportionation reactions

پرسش ۳-۴۲ معادله واکنش تولید PCl_3 و PCl_5 را بنویسید.
 واکنش فلوتور با گازهای نجیب سنگین: شدت واکنش فلوتور با نافلزها به اندازه‌ای زیاد است که اضافه بر نافلزهای معمولی، می‌تواند به‌طور مستقیم با گاز نجیب زنون (و گازهای پایین‌تر از آن) واکنش دهد، و بلورهای دی‌فلوتورید زنون XeF_2 پدید آورد. در شرایط مناسب دما، فشار و کاتالیزگر می‌توان XeF_2 (شکل ۳-۶) و حتی XeF_6 نیز تهیه کرد.

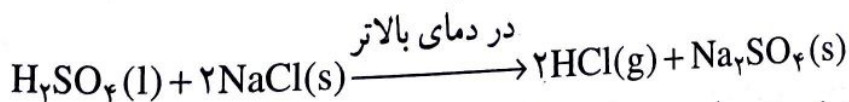
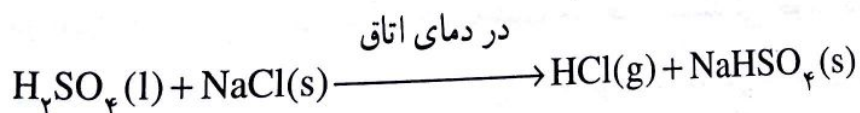


شکل ۳-۶ بلورهای تترافلوتورید زنون. کشف روش تهیه این بلورها، انقلابی در مفاهیم شیمی پدید آورد، زیرا سالها این پندار حاکم بود که گازهای نجیب هوا از نظر شیمیایی بی‌اثر هستند.

۳-۴-۹ هالیدهای هیدروژن: پیش از این گفتیم که ترکیبهای HX خالص و بی‌آب را هالید هیدروژن می‌نامند. این هالیدها در شرایط معمولی گازی شکل، بی‌رنگ، با بوی تند و محرک غشای مخاطی هستند. همچنین با امکان تهیه آنها از واکنش مستقیم هالوژن با هیدروژن آشنا شدیم. در صنعت فلوتورید هیدروژن را از اثر اسید سولفوریک غلیظ بر سنگ معدن فلوتورسپار (CaF_2) به‌دست می‌آورند.



کلرید هیدروژن را در صنعت هم از واکنش مستقیم Cl_2 با H_2 و هم از اثر اسید سولفوریک غلیظ بر نمک خوراکی به‌دست می‌آورند.



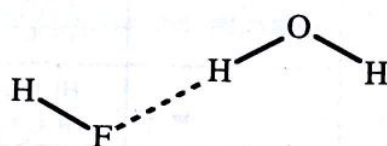
هالیدهای هیدروژن نسبت به اسید سولفوریک خیلی فرارترند و به آسانی به صورت گاز از مخلوط واکنش جدا می‌شوند (دمای جوش اسید سولفوریک در حدود 300°C است).

۳-۴-۱۰ محلولهای آبی هالیدهای هیدروژن (اسیدهای هالیک): همه هالیدهای

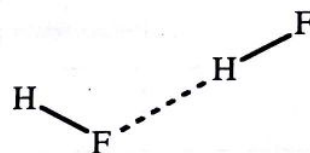
هیدروژن در آب حل می‌شوند و اسیدهای هیدروهالیک می‌دهند. در واقع هالیدهای هیدروژن در



این واکنش برای اسید هیدروکلریک HCl(aq) رقیق و اسید هیدروبرمیک HBr(aq) کامل است (محلول آبی این اسیدها الکترولیت قوی به شمار می‌رود). اسید هیدروفلوئوریک HF(aq) یک اسید ضعیف (الکترولیت ضعیف، $K_a = 7/2 \times 10^{-4}$) است و این به علت وجود پیوندهای هیدروژنی و همچنین استحکام پیوندهای H-F است. محلول غلیظ این اسید شامل واحدهای دimer $(\text{HF})_2$ نیز هست.

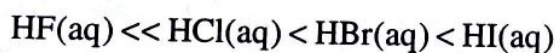


محلول رقیق اسید هیدروفلوئوریک

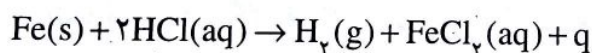


محلول غلیظ اسید هیدروفلوئوریک

افزایش قدرت اسیدی اسیدهای هیدروهالیک به ترتیب زیر است.

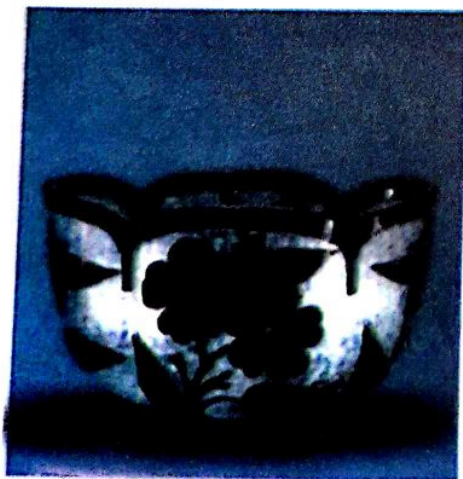
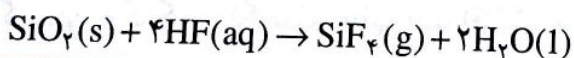


اسیدهای هیدروهالیک با بسیاری فلزها واکنش می‌دهند. با حل شدن فلز در این اسیدها گاز هیدروژن آزاد می‌شود. این گونه واکنشها معمولاً گرماده هستند.



از اسید هیدروفلوئوریک در نقاشی و حکاکی بر روی شیشه استفاده می‌کنند (شکل ۳-۷)،

زیرا این اسید با سیلیکاتهای موجود در شیشه (برای نمونه SiO_2) واکنش می‌دهد و ماده فرار تترافلوئورید سیلیسیم را پدید می‌آورد.



شکل ۳-۷ یک اثر هنری، نقاشی روی

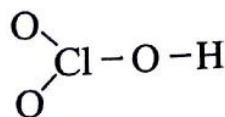
شیشه به وسیله HF

۳-۴-۱۱ اوكسى اسيدهاى هالوزنها: اوكسى اسيدهاى هالوزنها تركيبهاى هستند كه مولكول آنها شامل اتم هالوزن، يك يا چند اتم اكسيژن و يك اتم هيدروژن است كه از طريق اتم اكسيژن، به صورت گروه هيدروكسيل -OH به هالوزن متصل است. جدول ۳-۶ نام، فرمول مولكولى، ساختار لوويس و برخى ويژگيهاى اوكسى اسيدهاى كلر را نشان مى دهد.

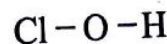
جدول ۳-۶ اوكسى اسيدهاى كلر و برخى ويژگيهاى آنها

نام اسيد	فرمول مولكولى	ساختار لوويس	فرمول و نام آنيون	حالت اكسايش كلر	ثابت يونش اسيدى K_a	$E^\circ (ClO_x^-/Cl_2)$ (V)
اسيد هيپوكلرو	HClO (HOCl)	$H-\ddot{O}-\ddot{Cl}:$	ClO^- هيپوكلريت	+۱	$2/9 \times 10^{-8}$	۱/۶۳
اسيد كلرو	$HClO_2$ (HOClO)	$H-\ddot{O}-\ddot{Cl}-\ddot{O}:$	ClO_2^- كلريت	+۳	$1/1 \times 10^{-2}$	۱/۶۳
اسيد كلريك	$HClO_3$ (HOClO ₂)	$H-\ddot{O}-\ddot{Cl}(\ddot{O})-\ddot{O}:$	ClO_3^- كلرات	+۵	$5/0 \times 10^2$	۱/۴۷
اسيد پركلريك	$HClO_4$ (HOClO ₃)	$H-\ddot{O}-\ddot{Cl}(\ddot{O})_3:$	ClO_4^- پركلرات	+۷	$1/0 \times 10^8$	۱/۳۴

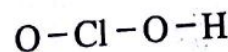
از آنجا كه الكترونگاتيوى اتم اكسيژن زياد است، وجود تعداد بيشترا تمهاى اين عنصر پيرامون اتم مركزى (كلر)، موجب مى شود كه چگالى ابر الكترونى در پيوندهاى Cl-O به سوى O كشيده شود و بار مثبت و عدد اكسايش Cl فزونى يابد. اين تحول به جابه جايى ابر الكترونى پيوند O-H به سوى O مى انجامد و بر ميزان قطبيت اين پيوند مى افزايد. نتيجه آنكه آمادگى پيوند O-H براى گسستن به كمك مولكولهاى قطبى آب، افزايش مى يابد. بنا بر اين با افزايش تعداد اتمهاى O پيرامون اتم مركزى، بر ميزان يونش اسيد در آب افزوده مى شود و اسيد قوى ترى پديد مى آيد.



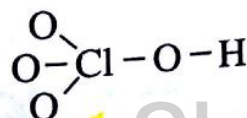
چگالى الكترون



چگالى الكترون



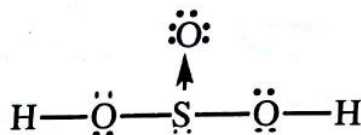
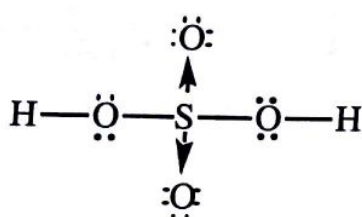
چگالى الكترون



چگالى الكترون

این گونه ویژگیها در اوکسی اسیدهای دیگر نیز دیده می شود، به شرط این که اتمهای هیدروژن به صورت $-OH$ به اتم مرکزی پیوند یافته باشند.

پرسش ۳-۴۳ هرگاه یک ساختار لوویس مناسب برای اسید سولفوریک و اسید سولفوریک به قرار زیر باشد، با آوردن دلیل قدرت این دو اسید را مقایسه کنید.



پرسشهای زیر را در کلاس به بحث بگذارید

- ۱- شیمی دانان آلومینیم را واکنش پذیرتر از آهن می دانند در حالی که بیشتر مردم اعتقادی وارونه دارند. به نظر شما چه مشاهده هایی سبب شده است تا مردم چنین برداشتی داشته باشند؟
- ۲- از میان فلزهایی که در این فصل با آنها آشنا شدید، کدامیک نقش مهمتری در زندگی امروزی دارند؟ چه مشاهده هایی شما را به این نتیجه رسانده است؟

بررسی دوره‌ای عنصرها

۴-۱ روندهای تغییر خواص در تناوب سوم

۴-۱-۱ بررسی مقدماتی: همان طور که مشاهده کردید (با افزایش تدریجی عدد اتمی در جدول تناوبی، نوعی تغییر تناوبی منظم در آرایش الکترونی عنصرها پدید می‌آید. از آنجا که خواص فیزیکی و شیمیایی عنصرها به آرایش الکترونی آنها وابسته است، این خواص باید حالت تناوبی به خود بگیرند) در بحث‌های گذشته با تغییرهای تدریجی خواص در عنصرهای برخی گروههای جدول آشنا شدید (در آنجا با افزایش عدد اتمی، هر عنصر نسبت به عنصر هم‌گروه بالاتر از خود، یک لایه الکترونی جدید پیدا می‌کند) برای مثال، در گروه هفتم، اتم ^{17}Cl سه لایه و اتم ^9F که بالای آن قرار دارد، دو لایه الکترونی دارد (اما در تناوبها، از آنجا که تعداد لایه‌های الکترونی در هر دوره تناوب ثابت است، و با افزایش هر واحد عدد اتمی، یک پروتون به هسته افزوده می‌شود، باید بیشترین توجه خود را در اینجا روی اثر افزایش تدریجی بار مؤثر هسته^۱ بر الکترونها همان لایه ظرفیت متمرکز کنیم و نقش این افزایش تدریجی بار را از چپ به راست، در پیدایش تغییر تدریجی در خواص فیزیکی و شیمیایی عنصرها مورد توجه قرار دهیم. در عین حال، باید توجه داشته باشیم که تعداد الکترونها لایه ظرفیت نیز از چپ به راست و به موازات افزایش عدد اتمی، افزایش می‌یابد. برای بررسی تغییر خواص عنصرها در تناوب سوم، بجاست ابتدا به شکل ظاهری آنها مطابق شکل ۴-۱ توجه کنیم.

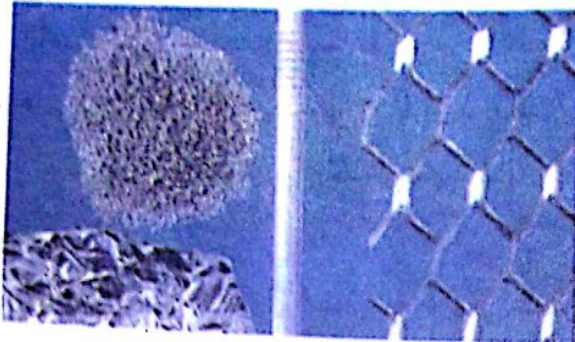
۴-۱-۲ تغییر در شعاعهای اتمی در یک تناوب: شکل ۴-۲ اندازه شعاع اتم عنصرهای تناوبهای دوم و سوم را نشان می‌دهد.

۱- بسیاری از خواص یک اتم به مقدار بار هسته آن که توسط الکترونها لایه خارجی احساس می‌شود، بستگی دارد. این مقدار بار احساس شده به وسیله الکترونها لایه خارجی، بار مؤثر هسته نام دارد. در عمل اثر جاذبه این بار خیلی کمتر از بار مطلق هسته است. علت نیز مربوط به نقش پوششی الکترونها در لایه‌های درونی است که تا حدود زیادی اثر بار مثبت هسته را کاهش می‌دهد. برای مثال، بار مؤثر هسته سدیم (^{11}Na) روی الکترون لایه خارجی در حدود $2/5$ و بار مؤثر هسته کلر (^{17}Cl) روی الکترونها لایه خارجی در این اتم در حدود $6/2$ است. در این مبحث با چگونگی محاسبه بار مؤثر هسته کاری نخواهیم داشت.

سدیم Na



منیزیم Mg



آلومینیم Al



سیلیسیم Si



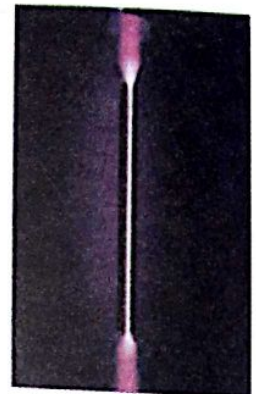
فسفر P_۴



گوگرد S_۸



کلر Cl_۲



آرگون Ar

شکل ۱-۴ شکل و حالت عنصرهای تناوب سوم در دمای اتاق

۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
۱۲۳	۸۹	۸۳	۷۷	۷۰	۶۶	۶۴	-
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
۱۵۷	۱۳۶	۱۲۵	۱۱۷	۱۱۰	۱۰۴	۹۹	-

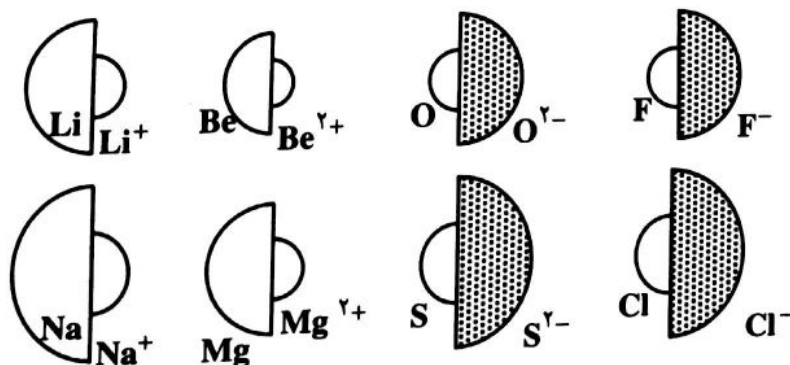
شکل ۲-۴ شعاعهای کووالانسی عنصرها (pm) در تناوبهای دوم و سوم

با توجه به داده‌های این جدول به پرسشهای زیر پاسخ دهید.
 پرسش ۱-۴ کیفیت تغییر در شعاعهای اتمی را در طول تناوبهای دوم و سوم توصیف کنید.
 روی هم رفته، آیا یک روند نظام دار در آنها دیده می‌شود؟
 پرسش ۲-۴ این تغییرها را براساس تغییر در بار مؤثر هسته توجیه کنید.
 پرسش ۳-۴ این روند تغییر را با روند تغییر از بالا به پایین شعاع اتم عنصرها در گروههای ۱، ۲، ۳ و ۷ جدول تناوبی مقایسه کنید. تشابه یا تفاوت دو نوع روند را با ذکر دلیل بیان کنید.
 ۱-۴ تغییر در شعاعهای یونی عنصرهای تناوب سوم: جدول ۱-۴ شعاع یونی
 عنصرهای دوره سوم جدول تناوبی را نشان می‌دهد (برخی از این داده‌ها برای یونهای فرضی است).
 با توجه به داده‌های این جدول به پرسشهای زیر پاسخ دهید.

جدول ۱-۴ شعاع یونی عنصرها (pm) در تناوب سوم

Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si	P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻
۹۵	۶۵	۵۰	۲۷۱ (-۴) ۴۱ (+۴)	۲۱۲	۱۸۴	۱۸۱

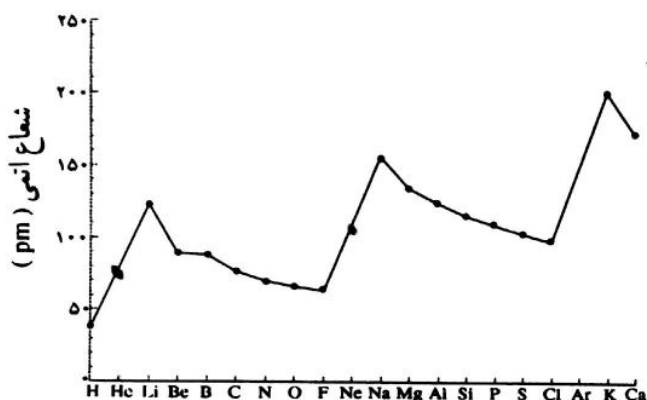
پرسش ۴-۴ روند تغییر شعاع یونی در طول تناوب سوم چگونه است؟ آیا این روند با روند تغییر شعاع اتمی همخوانی دارد؟ چرا؟
 شکل ۳-۴ که مربوط به تغییر در شعاعهای دو فلز اول و دو نافلز آخر تناوبهای دوم و سوم است به درک این روندها کمک می‌کند (گازهای نجیب مربوط را نادیده گرفته‌ایم).



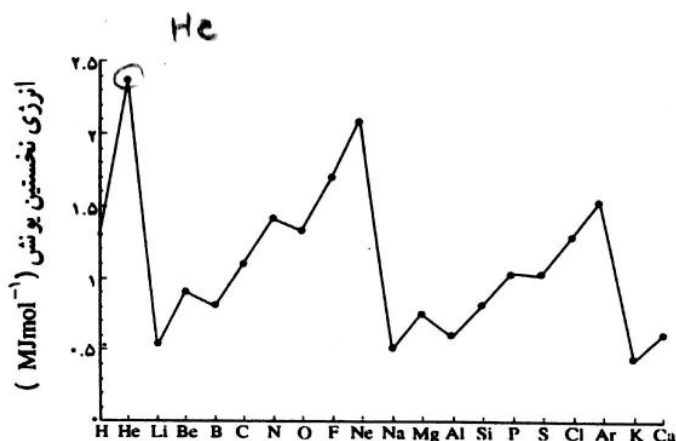
شکل ۳-۴ شعاعهای اتمی و یونی برخی عنصرها. تغییر شعاع از اتم فلز به کاتیون، و از اتم نافلز به آنیون

پرسش ۴-۵ روند تغییر در شعاعهای یونی تناوبهای دوم و سوم را با روند تغییر در شعاع یونی عناصر گروههای IA، IIA، IIIA و VIIA مقایسه کنید و تشابه یا تفاوت آنها را با ذکر دلیل مشخص کنید.

پرسش ۴-۶ یون سدیم با کدام گاز نجیب هم الکترون است؟ دیگر یونهای این تناوب چگونه؟
 ۴-۱-۴ تغییر در انرژیهای نخستین یونش: میان شعاع اتمی و انرژی نخستین یونش رابطه نزدیکی برقرار است. نمودار شکل ۴-۴ الف انرژی نخستین یونش ۲۰ عنصر اول جدول تناوبی را نشان می‌دهد. این نمودار را با نمودار شعاع اتمها در شکل ۴-۴ ب مقایسه کنید و به پرسشهای زیر پاسخ دهید.



شکل ۴-۴ ب - نمودار شعاع اتمی ۲۰ عنصر اول جدول تناوبی



شکل ۴-۴ الف - نمودار انرژی نخستین یونش ۲۰ عنصر اول جدول تناوبی

پرسش ۴-۷ به جز در مورد گازهای نجیب، کدامیک از عنصرها بالاترین جایگاه را در نمودار انرژی نخستین یونش دارد؟

پرسش ۴-۸ جایگاه این عنصرها در کجای نمودار شعاعهای اتمی است؟

پرسش ۴-۹ با توجه به پاسخ پرسشهای ۴-۷ و ۴-۸، چه نوع رابطه‌ای میان انرژی

نخستین یونش و شعاع اتمی وجود دارد؟

← همان‌طور که می‌بینید رابطه معکوسی میان انرژی نخستین یونش و شعاع اتمی برقرار است. برای مثال، کوچک بودن نسبی شعاع در هالوزنها می‌رساند که الکترونها لایه ظرفیت اتم با شدت بیشتری تحت تأثیر جاذبه هسته هستند. بنابراین انرژی بیشتری برای جدا کردن الکترون مورد نیاز است و این به نوبه خود موجب می‌شود که هالوزن بیشترین انرژی نخستین یونش را در تناوب مربوط

حذف به خود داشته باشیم) بدیهی است که گاز نجیب را نادیده گرفته ایم).
 ۴-۱-۵ تغییر در انرژیهای الکترونیخواهی: در بحث پیرامون هالوژنها با مفهوم الکترونیخواهی و تغییر آن در گروه آشنا شدید. جدول ۲-۴ مقدار انرژی الکترونیخواهی عنصرهای تناوبی دوم و سوم جدول تناوبی را نشان می دهد. جدول را بررسی کنید و به پرسشهای مربوط پاسخ بگویید. به این نکته توجه شود که انرژی الکترونیخواهی، بیشتر در مورد نافلزها مورد توجه قرار می گیرد زیرا نافلزها بهتر می توانند الکترون بگیرند و یون منفی پایدار تشکیل دهند. بررسی این مفهوم در مورد فلزها، خارج از حدود این برنامه است، و یادآوری الکترونیخواهی در اینجا به منظور توجه به روند تغییر کلی آن است.

جدول ۲-۴ انرژی الکترونیخواهی عنصرهای تناوب دوم و تناوب سوم (kJ/mol)

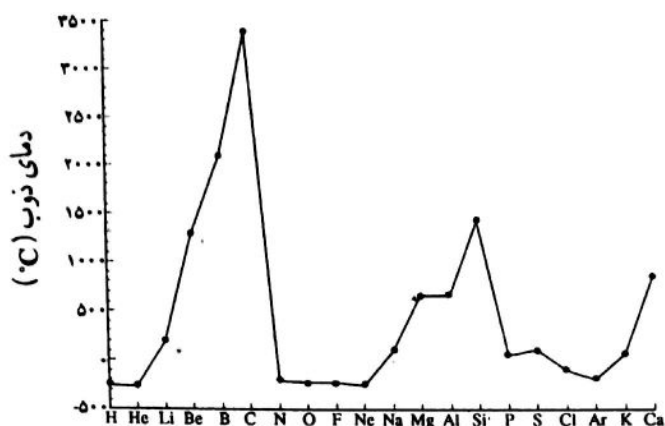
Li -۶۰	Be +۶۶	B -۲۷	C -۱۲۲	N +۷	O -۱۴۱	F -۳۲۸
Na -۵۳	Mg +۶۷	Al -۴۵	Si -۱۳۴	P -۷۲	S -۲۰۰	Cl -۳۴۸

پرسش ۴-۱۰ نموداری برای انرژی الکترونیخواهی عنصرهای لیتیم تا کلر رسم کنید که در آن انرژی الکترونیخواهی در محور عمودی و عدد اتمی در محور افقی قرار بگیرد.
 پرسش ۴-۱۱ آیا این نمودار تا حدودی وجود طرحهای مشابه و تکراری را در تناوبهای دوم و سوم ثابت می کند؟

پرسش ۴-۱۲ آیا روند تغییر انرژی الکترونیخواهی به طور کلی مشابه یا متفاوت با روند تغییر الکترونگاتیوی است؟ چرا؟

۴-۱-۶ تغییر در دمای ذوب: هنگامی که یک ماده ذوب می شود، ساختار آن و به بیان دیگر، کیفیت آرایش ذره ها در کنار یکدیگر، به هم می ریزد. دمای مربوط به این تغییر به نوع پیوندها و ساختار بلور آن ماده بستگی دارد. شکل ۴-۵ نمودار دمای ذوب ۲۰ عنصر اول جدول تناوبی را نشان می دهد.

پرسش ۴-۱۳ روند کلی تغییر دمای ذوب را در تناوب دوم و سپس در تناوب سوم توصیف کنید. آیا کم و بیش تشابهی میان این دو روند وجود دارد؟



شکل ۴-۵ نمودار دمای ذوب ۲۰ عنصر اول جدول تناوبی

پرسش ۴-۱۴ عنصرهایی که بالاترین دمای ذوب را دارند، در کدام گروه قرار دارند؟
 پرسش ۴-۱۵ بالا بودن غیرعادی دمای ذوب عنصرهای مورد تحقیق در پرسش قبلی، چه نکته‌ای را درباره ساختار بلور این عنصرها بازگو می‌کند؟ (به ساختارهای نشان داده شده در جدول ۴-۳ نگاه کنید.)

پرسش ۴-۱۶ آیا دمای ذوب نیز نوعی ویژگی تناوبی به‌شمار می‌رود؟ بلم
 دمای ذوب بالا نشانه‌ای از وجود پیوندهای محکم میان ذره‌ها در ساختار بلور است. چنین به نظر می‌رسد که ساختار بلور عنصرهای گروه چهارم به‌صورت مولکولهای غول‌آساست و پیوندهای آن از نوع کووالانسی است.

حال با توجه به جدول ۴-۳ و شکل ۴-۵ به پرسشهای زیر پاسخ دهید:
 پرسش ۴-۱۷ دمای ذوب سدیم، منیزیم و آلومینیم بی‌دری افزایش می‌یابند. چرا؟ (نظام حاکم بر آنها را توجیه کنید.)

جدول ۴-۳ نوع پیوند و ساختار شبکه عنصرها در تناوب سوم

عنصر	سدیم	منیزیم	آلومینیم	سیلیسیم	فسفر (سفید)	گوگرد	کلر	آرگون
نوع پیوندها در واحد سازنده بلور	فلزی	فلزی	فلزی	کووالانسی	کووالانسی	کووالانسی	کووالانسی	-
ذره‌های تشکیل دهنده بلور با چگونگی قرار گرفتن آنها در ساختار بلور								

پرسش ۴-۱۸ علت افزایش ناگهانی دمای ذوب Si نسبت به Al را چگونه توجیه می‌کنید.
 پرسش ۴-۱۹ کاهش ناگهانی و فوق‌العاده زیاد دمای ذوب P نسبت به Si را چگونه شرح
 می‌دهید.
 پرسش ۴-۲۰ چگونه تغییر دمای ذوب سه عنصری که در تناوب سوم به دنبال فسفر می‌آیند

را توجیه می‌کنید؟
 ۴-۱-۷ تغییر دمای جوش (هنگامی که یک ماده بجوشد، نیروهای موجود میان ذره‌های
 ← سازنده آن (میان اتمها یا مولکولها) تا اندازه زیادی از بین می‌رود بنابراین مقایسه دمای جوش
 عنصرهای گوناگون، تصویری از میزان نیروهای موجود در میان ذره‌های تشکیل دهنده حالت مایع آنها
 ایجاد می‌کند)
 جدول ۴-۴ دمای جوش عنصرهای تناوب سوم را بر حسب °C، نشان می‌دهد.

جدول ۴-۴ دمای جوش عنصرها (°C) در تناوب سوم

Na	Mg	Al	Si	P _۴ (سفید)	S _۸	Cl _۲	Ar
۸۸۹	۱۱۲۰	۲۳۲۷	۲۳۵۵	۲۸۰	۴۴۴	-۳۴	-۱۸۶

پرسش ۴-۲۱ در میان سه فلز Na، Mg و Al کدامیک در گستره دمای بزرگتری مایع است؟
 پرسش ۴-۲۲ به طور کلی چرا تفاوت مهمی میان دمای ذوب و دمای جوش فلزها با نافلزها
 وجود دارد؟

۴-۱-۸ تغییر در خواص فلزی و نافلزی: همان‌طور که می‌دانید، در هر تناوب، تعداد
 لایه‌های الکترونی ثابت است. با افزایش تدریجی عدد اتمی، تعداد پروتونها و در نتیجه اثر بار مؤثر
هسته بر الکترونها لایه ظرفیت نیز افزایش می‌یابد. که این خود موجب کاهش شعاع اتمی و افزایش

۱- توجه داشته باشید که داده‌های این گونه جدولها تنها برای بررسی، مقایسه و نتیجه‌گیری است. درصدد به خاطر
 سپردن آنها نباشید. توجیه برخی موارد غیر عادی و محدودیتهای به ظاهر خارج از قاعده در این گونه مقایسه‌ها و جدول داده‌ها،
 گاهی در سطح برنامه این سال تحصیلی است و گاهی به طی کردن مدارج تحصیلی و تخصصی بالاتری نیاز دارد. در عین حال،
 مواردی وجود دارد که متغیرهای متعدد و گهگاه متضاد بر آنها حاکم است و نمی‌توان آنها را با استفاده از تعمیمها و اصول ساده
 توجیه کرد. سرانجام مواردی وجود دارد که حتی در سطح انتشارات جهانی فعلی نیز نمی‌توان توجیه و تحلیل روشن و ساده‌ای
 برای آنها پیدا کرد. مهم آن است که ما از برخی مفاهیم و اصول کلی به انجام تعمیمهای محتاطانه دست بزنیم و دانش خود را
 گسترش دهیم، اما همواره به خاطر داشته باشیم که فرضیه‌های علمی دارای محدودیتهایی است، و نمی‌توان همیشه پیش‌بینی‌های
 ۱۰۰٪ درست انجام داد.

انرژی یونش می‌شود. بجاست برخی از این گونه داده‌های مؤثر بر پیدایش خواص فلزی و نافلزی را بررسی کنیم و آنها را کنار یکدیگر قرار دهیم تا شاید به نظام یا نظام‌هایی برسیم.

	سمت چپ تناوب سوم		سمت راست تناوب سوم	
	Na	Mg		S	Cl
انرژی نخستین یونش (kJ mol^{-1})	۴۹۶	۷۳۸		۱۰۰۰	۱۲۵۱
الکترونگاتیوی در مقیاس پولینگ	۰/۹	۱/۲		۲/۵	۳
انرژی الکترونیخواهی (kJ mol^{-1})	-۵۳	+۶۷		-۲۰۰	-۳۴۸

از مقایسه این داده‌ها نتیجه می‌گیریم که:

الف - در عنصرهای سمت چپ تناوب سوم، نیروی جاذبه هسته روی الکترونها لایه ظرفیت کمتر و آمادگی این عنصرها برای از دست دادن الکترون و تشکیل یونهای مثبت (کاتیونها) بیشتر است. به عبارت دیگر خاصیت فلزی در سدیم بیشترین است و منیزیم در مرتبه بعدی قرار دارد.

ب - در عنصرهای سمت راست تناوب سوم، نیروی جاذبه هسته روی الکترونها لایه ظرفیت بیشتر و آمادگی این عنصرها برای گرفتن الکترون و تشکیل یونهای منفی (آنیونها) بیشتر است. بنابراین، خاصیت نافلزی در کلر بیشترین است، و گوگرد در مرتبه بعدی قرار می‌گیرد.

پرسش ۴-۲۳ در تناوب سوم قوی‌ترین عنصر اکسند و قوی‌ترین عنصر کاهنده کدام است؟ چرا؟

پرسش ۴-۲۴ قوی‌ترین فلز و قوی‌ترین نافلز در تناوبهای دوم و چهارم کدام است؟ (از جدول تناوبی کمک بگیرید.)

هرگاه بقیه داده‌های مربوط به عنصرهای میانی P، Si و Al را نیز در جدول یاد شده وارد کنیم، به نظام کلی زیر می‌رسیم:

«از چپ به راست به تدریج از خواص فلزی کاسته و بر خواص نافلزی افزوده می‌شود.»

(یک نتیجه مهم حاصل از این تعمیم آن است که اکسید عنصرهای سمت چپ خواص بازی قوی و اکسیدهای عنصرهای سمت راست، خواص اسیدی قوی دارند) جدول ۴-۵، تغییر تدریجی خواص اکسیدهای عنصرهای دوره سوم را از چپ به راست نشان می‌دهد. در هر مورد اکسید مربوط به بالاترین حالت اکسایش عنصر، در نظر گرفته شده است.

پرسش ۴-۲۵ معادله واکنش اکسیدهای معرفی شده در جدول ۴-۵ را با آب بنویسید و موازنه کنید. سپس قدرت بازها و اسیدهای حاصل را با هم مقایسه کنید.

جدول ۴-۵ تغییر تدریجی خواص بازی - اسیدی در اکسیدهای عناصرهای تناوب سوم

عنصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
فرمول اکسید عنصر	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
قدرت خاصیت بازی یا اسیدی	بازی قوی	بازی ضعیف	آمفوتر	اسیدی بسیار ضعیف	اسیدی ضعیف	اسیدی قوی	اسیدی بسیار قوی

مزف → ۴-۱-۹ روند تغییر در ویژگیهای کلرید عناصرهای تناوب سوم: برای داوری درباره خصلت پیوند در کلرید عناصرهای تناوب سوم از تفاوت الکترونگاتیوی میان هریک از عناصرها و کلر بهره می گیریم. می دانیم که هرگاه تفاوت الکترونگاتیوی زیاد و به حدود ۱/۷ برسد، خصلت یونی پیوند به ۵۰٪ نزدیک می شود. و هرگاه تفاوت الکترونگاتیوی کمتر از این مقدار باشد، پیوند بیشتر جنبه کووالانسی به خود می گیرد.

پرسش ۴-۲۶ کیفیت خصلت پیوند Mg-Cl را در MgCl₂ و P-Cl را در PCl₃ حدس بزنید.

جدول ۴-۶ برخی ویژگیهای کلرید عناصرهای تناوب سوم را نشان می دهد.

جدول ۴-۶ برخی ویژگیهای کلرید عناصرهای تناوب سوم

فرمول کلرید	Cl ₂	S ₂ Cl ₂	PCl ₃	SiCl ₄	AlCl ₃	MgCl ₂	NaCl
دمای ذوب °C	-۱۰۱	-۸۰	-۱۱۲	-۷۰	۱۹۰	۷۱۴	۸۰۸
دمای جوش	-۳۴	۱۳۶	۷۶	۵۸	۱۸۳	۱۴۱۲	۱۴۶۷
حالت فیزیکی	گاز	مایع	مایع	مایع	جامد	جامد	جامد
رسانایی الکتریکی به حالت مایع	ناچیز	ناچیز	ناچیز	ناچیز	خیلی کم	خوب	خوب
اثر بر آب	واکنش می دهد	واکنش می دهد	واکنش می دهد	واکنش می دهد	واکنش می دهد	حل می شود	حل می شود
انحلال پذیری در هگزان (حلال غیر قطبی)	حل می شود	حل می شود	حل می شود	حل می شود	نامحلول	نامحلول	نامحلول
ساختار	مولکولی ساده	مولکولی ساده	مولکولی ساده	مولکولی ساده	مولکولی ساده	غول آسا	غول آسا
نوع پیوند	کووالانسی	کووالانسی	کووالانسی	کووالانسی	کووالانسی	یونی	یونی

۱ - کلرید آلومینیم در این دما تصعید می شود این ماده در حالت گازی به صورت مولکولهای Al₂Cl₆ است.

پرسش ۴-۲۷ آیا بالا بودن دمای ذوب NaCl و $MgCl_2$ و رسانایی الکتریکی آنها به حالت مذاب (مایع) ، یونی بودن ساختار این دو ماده را تأیید می کند؟ چگونه؟

پرسش ۴-۲۸ چرا NaCl و $MgCl_2$ در آب حل می شوند اما در هگزان حل نمی شوند؟

پرسش ۴-۲۹ چرا $SiCl_4$ در هگزان حل می شود؟

پرسش ۴-۳۰ تغییر خصلت پیوند از چپ به راست در تناوب سوم چگونه است؟

پرسش ۴-۳۱ آیا داده های جدول ۴-۶ تغییر خواص عنصرهای تناوب سوم را از فلزی به نافلزی تأیید می کند؟

۴-۲ کربن و سیلیسیم

تاکنون با عنصرهای گروههای اصلی ۱، ۲، ۳ و ۷ جدول تناوبی آشنا شدید. در این مبحث با دو عنصر C و Si از گروه اصلی ۴، و در بحث های بعدی به ترتیب با عنصرهای N و P از گروه اصلی ۵ و عنصر S از گروه اصلی ۶ آشنا می شوید.

اگرچه کربن در طبیعت به حالت آزاد به دو شکل الماس و گرافیت یافت می شود، اما ترکیبهای این عنصر از گوناگونی بیشتری برخوردارند. این ترکیبها را می توان در هوا (به صورت CO_2)، زغال سنگ، گاز طبیعی، نفت، در سنگ آهک و دیگر کربناتها و همچنین در جانداران پیدا کرد.

سیلیسیم پس از اکسیژن فراوانترین عنصر در پوسته زمین است و اغلب به صورت سیلیس (SiO_2) و سیلیکاتها در طبیعت یافت می شوند. از آن به عنوان نیم رسانا در ساختن سلولهای خورشیدی و ترانزیستورها استفاده می کنند و مانند کربن از جمله مهمترین عنصر روی زمین است. در جدول ۴-۷ برخی ویژگیهای این دو عنصر را می بینید.

جدول ۴-۷ برخی ویژگیهای کربن و سیلیسیم

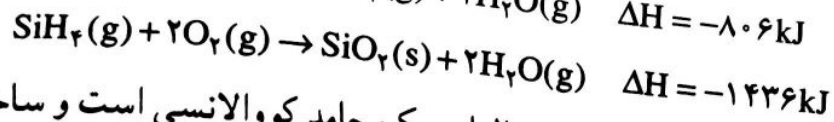
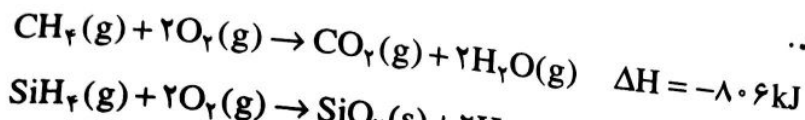
عنصر	عدد اتمی	شعاع کووالانسی (pm)	الکترونگاتیوی	چگالی (g/cm^3)	رسانایی الکتریکی	انرژی پیوند		انرژی نخستین بونش kJ/mol
						X-X	X-H	
C	۶	۷۷	۲/۵	گرافیت ۲/۲۷ الماس ۳/۵۱	گرافیت: نسبتاً خوب الماس: نارسانا	۳۵۰	۴۱۵	۱۰۸۶

به کمک جدول یاد شده به پرسشهای زیر پاسخ دهید :

پرسش ۴ - ۳۲ آرایش الکترونی C و Si را رسم کنید. به نظر شما انرژی نخستین یونش کدامیک بیشتر است؟ چرا؟

پرسش ۴ - ۳۳ پیوند C-O قطبی تر است یا پیوند Si-O ؟ چرا؟

پرسش ۴ - ۳۴ آنتالپی واکنشهای سوختن CH_۴ و SiH_۴ را باهم مقایسه کنید و علت اختلاف را توضیح دهید.

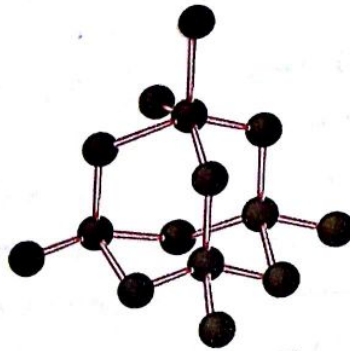


۱-۲-۴ ساختار الماس و گرافیت: الماس یک جامد کووالانسی است و ساختاری سه بعدی دارد. در الماس، هر اتم کربن با به کار بردن اوربیتالهای هیبریدی sp^۳، چهار الکترون لایه ظرفیت خود را با اتمهای کربن مجاور در یک آرایش چهاروجهی به اشتراک گذاشته، چهار پیوند کووالانسی یگانه تشکیل می دهد (شکل ۴-۶). ساختار بلور سیلیسیم و کریید سیلیسیم (SiC) نیز شبیه الماس است. با وجود پیوندهای قوی حاصل از جفت الکترونیهای مستقر در سراسر شبکه سه بعدی بلور این اجسام، تغییر شکل چنین شبکه ای بسیار مشکل بوده، مستلزم شکسته شدن پیوندهاست. در نتیجه الماس و کریید سیلیسیم سخت و شکننده هستند و دمای ذوب و جوش آنها بالاست. این اجسام رسانای جریان برق نیستند.

بیشتر کاربردهای صنعتی الماس و کریید سیلیسیم به سختی آنها مربوط می شود الماس یکی از سخت ترین اجسام طبیعی است. الماسی که مناسب جواهرسازی نباشد، در نوک مته ها برای سوراخ کردن، بریدن شیشه و همچنین در ساختن سنباده به کار برده می شود.

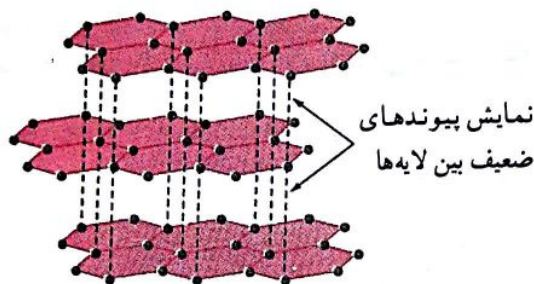
پرسش ۴ - ۳۵ با اینکه الماس جریان برق را هدایت نمی کند اما هدایت گرمایی آن پنج برابر مس است. با توجه به ساختار به هم پیوسته الماس علت را چگونه توجیه می کنید؟

در گرافیت اتمهای کربن به صورت لایه های تخت و موازی یکدیگر آرایش یافته اند و هر لایه از میلیونها میلیون اتم کربن تشکیل شده است که به صورت شش گوشه ای منتظم در کنار یکدیگر قرار گرفته اند (شکل ۴-۷). در هر لایه هر اتم کربن با به کار بردن اوربیتالهای هیبریدی sp^۲ با سه اتم کربن دیگر پیوند کووالانسی تشکیل داده است به طوری که هر لایه را می توان به صورت یک پلیمر دوبعدی تصور کرد. طول پیوند کربن-کربن در هر لایه ۱۴۲ pm است که این مقدار حد واسط بین طول پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن است و حاکی از وجود مقداری خصلت پیوند دوگانه در این پیوند است. دمای ذوب بسیار بالای گرافیت را به وجود پیوندهای کووالانسی قوی در هر لایه



شکل ۴ - ۶ ساختار الماس

نسبت می‌دهند. از گرافیت به علت بالا بودن دمای ذوب آن برای ساختن بوته جهت ریخته‌گری فلزهای مذاب استفاده می‌شود.

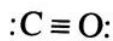


شکل ۴ - ۷ ساختار گرافیت

فاصله بین لایه‌ها در گرافیت 335pm و خیلی بلندتر از طول پیوند یگانه کربن - کربن است. بنابراین نیروی موجود بین لایه‌ها در گرافیت ضعیف بوده و امکان می‌دهد که لایه‌ها به آسانی روی یکدیگر بلغزند به این ترتیب نرمی گرافیت و کاربرد آن به عنوان روان‌کننده قابل توجه است. در هر لایه برای هر اتم کربن یک الکترون ظرفیتی باقی می‌ماند. این الکترون در اوربیتال خالص p هر اتم کربن که بر لایه اتمهای کربن عمود است، وجود دارد. این الکترون غیرمستقر است و عدم استقرار آن شبیه به وضعی است که الکترونها در فلزها دارند. در نتیجه گرافیت رسانای برق است و ظاهری درخشنده دارد. از گرافیت همراه با خاک رس در ساختن مغز مداد، به عنوان الکتروود در کوره‌های برقی و در الکترولیز (برای مثال الکترولیز آلومین در کریولیت مذاب برای تولید آلومینیم) استفاده می‌شود. افزون بر گرافیت و الماس چند نوع دیگر از کربن مانند زغال چوب، زغال کک و دوده نیز وجود دارند. زغال چوب از گرما دادن چوب در غیاب هوا به دست می‌آید. زغال چوب را با بخار آب تا حدود 1000°C گرما می‌دهند تا اینکه مواد فرار از خلل و فرج آن بیرون روند. ماده جامد حاصل را زغال چوب فعال شده می‌نامند. این ماده جاذب بسیار خوبی برای برطرف کردن بخارهای بدبو یا خطرناک از هوا و همچنین برای جذب ناخالصیهای رنگی یا بدمزه از آب یا مایعهای دیگر به شمار می‌رود. دوده که از تجزیه گرمایی هیدروکربنها به دست می‌آید، به عنوان رنگدانه در رنگها مانند مرکب

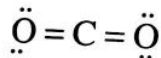
چاپ و برای رنگ کربن و تقویت لاستیک به کار برده می‌شود. زغال کک ماده جامدی است که از تقطیر زغال سنگ در ظرفهای سر بسته برجای می‌ماند و مصرف عمده آن برای کاهیدن اکسید برخی فلزها و استخراج آن فلز است. (به بخش ۵ - ۲ - ۱ مراجعه کنید).

۲-۲-۴ اکسیدهای کربن: یکی از اکسیدهای مهم کربن، مونواکسید کربن (CO) است. مونواکسید کربن گازی بی‌رنگ، بی‌بو و سمی است. این گاز محصول فرعی سوختن ناقص ترکیبهای کربن دگر مانند بنزین و گازویل است. پیوند بین اتمهای کربن و اکسیژن در مونواکسید کربن را می‌توان با نسبت دادن هیبرید sp به اتمهای کربن و اکسیژن آن توضیح داد. ساختار لوویس این مولکول دو اتمی را در زیر می‌بینید:



پرسش ۴ - ۳۶ با توجه به ساختار لوویس مونواکسید کربن به نظر شما در این مولکول چند پیوند «سیگما» و چند پیوند «پای» وجود دارد؟ آیا این مولکول قطبی است؟ چرا؟

اکسید گازی شکل دیگر کربن، دی‌اکسید کربن نام دارد. این گاز محصول تنفس جانداران و ماده اولیه فرآیند فتوسنتز در گیاهان است. در ضمن از سوختن سوختهای فسیلی و تخمیر میوه‌ها و غلات نیز به دست می‌آید. دی‌اکسید کربن مولکولی خطی و غیرقطبی با ساختار لوویس زیر است:

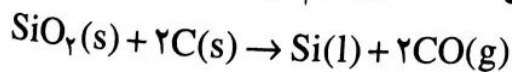


هیبرید اتم کربن در این مولکول sp و هیبرید اتم اکسیژن sp² است.

پرسش ۴ - ۳۷ به دی‌اکسید کربن در حالت جامد یخ خشک^۱ می‌گویند. این ماده جامد در ۷۸°C- تصعید می‌شود. به نظر شما این جسم جامد چه نوع جامدی است؟ چرا؟

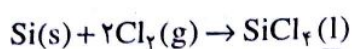
۳-۲-۴ مروری بر سیلیسیم و ترکیبهای آن: سیلیسیم تقریباً $\frac{1}{4}$ جرم پوسته زمین را تشکیل می‌دهد. شن و ماسه، سنگهای آتشفشانی، خاک رس، گرانیت و بسیاری از مواد سازنده پوسته زمین، همچنین شیشه، سرامیک، سیمان و آجر از جمله مهمترین ترکیبهای آشنای سیلیسیم‌دار هستند.

برای تهیه سیلیسیم خالص جهت مصرف در صنایع الکترونیک، اکسید سیلیسیم (IV) را با کک تا حدود ۳۰۰۰°C در کوره الکتریکی گرما می‌دهند تا سیلیسیم آزاد شود.

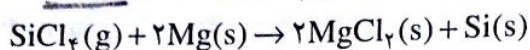


سیلیسیم حاصل را در غیاب رطوبت با گاز کلر وارد واکنش می‌کنند تا تتراکلرید سیلیسیم

تشکیل شود. تتراکلرید سیلیسیم به حالت مایع است (دمای جوش $57/6^{\circ}\text{C}$) و نسبت به رطوبت بسیار حساس بوده، به سرعت آبکافت می‌شود.

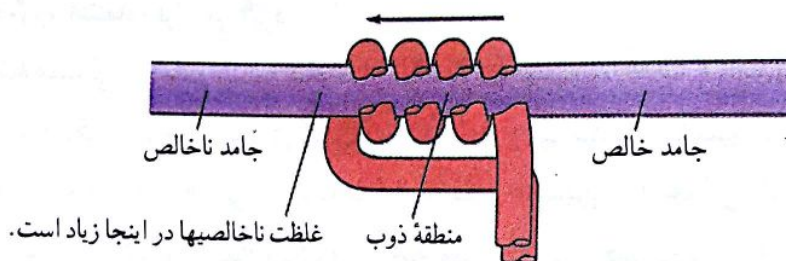


پس از خالص‌سازی تتراکلرید سیلیسیم آن را با فلز منیزیم یا روی خالص می‌کاهند.



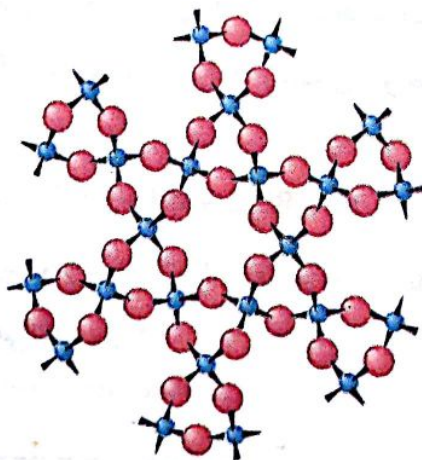
کاهش

کلرید منیزیم را به وسیلهٔ شستشو دادن با آب جدا می‌کنند و پس از ذوب مجدد سیلیسیم آن را به صورت میله منجمد می‌سازند. برای تهیه سیلیسیم بسیار خالص، میله سیلیسیم را در کوره لوله‌ای مخصوص قرار می‌دهند و با حرکت دادن تدریجی گرم‌کن کوره آن را به طور موضعی ذوب کرده و منطقه مذاب را به تدریج در طول میله به پیش می‌برند. از آنجا که ناخالصیها در شبکه بلور خالص جای نمی‌گیرند در منطقه مذاب وارد شده و سرانجام در انتهای میله جمع می‌شوند.



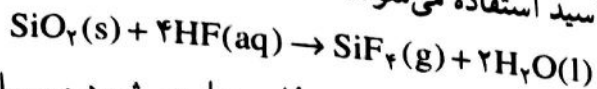
شکل ۴-۸ - خالص‌سازی سیلیسیم با روش ذوب منطقه‌ای

سیلیس: اکسید سیلیسیم (IV)، SiO_2 ، برخلاف دی‌اکسید کربن CO_2 که ترکیبی مولکولی و گازی است یک جامد کووالانسی است و ساختاری نظیر ساختار الماس دارد. برای تصور ساختار سه‌بعدی سیلیس کافی است که ساختار چهاروجهی بلور سیلیسیم را در نظر بگیرید و بین هر پیوند Si-Si یک اتم اکسیژن به صورت پل قرار دهید. شبکه سیلیس نیز مانند الماس سخت و محکم



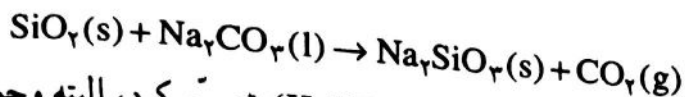
شکل ۴-۹ - ساختار سه‌بعدی سیلیس

است. در بین اسیدها تنها اسید هیدروفلوئوریک بر شیشه اثر می‌کند و همانظوری که در بخش ۴-۴-۱۰ گفتیم برای حکاکی بر روی شیشه از این اسید استفاده می‌شود.



سیلیس به کندی در هیدروکسید سدیم یا در کربنات سدیم مذاب حل می‌شود و سیلیکات

محلول می‌دهد.



سیلیکات سدیم را می‌توان نمک اسید سیلیسیک (H_2SiO_3) تصور کرد، البته وجود این اسید در محلولهای رقیق سیلیکات سدیم ثابت شده است. با اضافه کردن اسید به محلول سیلیکات سدیم، رسوب سفید ژلاتینی SiO_2 حاصل می‌شود، پس از شستن و خشک کردن این رسوب، ماده حاصل بسیار متخلخل است و می‌تواند تا ۴۰٪ جرم خود آب جذب کند و از این رو به عنوان عامل خشکاننده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

شیشه معمولی را (مانند شیشه پنجره) از ذوب کردن سیلیس با آهک CaO و کربنات سدیم تهیه می‌کنند. شیشه یک سیلیکات پلیمری است که شبکه‌ای از پیوندهای سیلیسیم - اکسیژن دارد. از هم‌زدن گرد شیشه در آب محلولی به دست می‌آید که فنول فتالین را ارغوانی‌رنگ می‌کند. چون سیلیکاتهای سدیم و کلسیم نمکهای یک اسید ضعیف با باز قوی هستند، در اثر حل شدن در آب آبکافت شده تولید محلول قلیایی می‌کنند.

برای تهیه شیشه‌های لوازم آزمایشگاهی و شیشه‌های مرغوب از مواد اولیه دیگری استفاده می‌شود. برای مثال، شیشه پیرکس که ضریب انبساط گرمایی کمی دارد و در مقابل تغییر ناگهانی دما نمی‌شکند ترکیبی از SiO_2 ، B_2O_3 ، Al_2O_3 و Na_2O است. از سیلیس خالص برای تهیه رشته‌های نوری^۱ استفاده می‌شود که امروزه در صنایع ارتباطات کاربرد گسترده‌ای یافته است. برای تهیه شیشه‌های رنگی مقدار کمی از کاتیونهای فلزهای واسطه به صورت اکسید فلز به آن می‌افزایند. مس (II) رنگ آبی، آهن (II) رنگ سبز، آهن (III) رنگ زرد و طلا (I) رنگ قرمز یا قوتی به شیشه می‌دهند.

پرسش ۴-۳۸ هیبرید Si در SiO_2 چیست؟

پرسش ۴-۳۹ سیلیسیم ترکیبهای SiF_4 و SiF_6^{2-} را با فلوئور تشکیل می‌دهد، در حالی

که کربن تنها CF_4 را ایجاد می‌کند. چرا؟

۴-۳ نیتروژن و فسفر

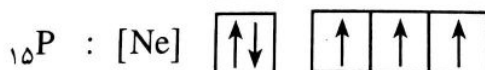
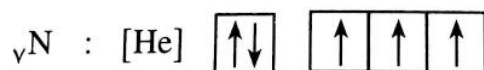
۴-۳-۱ وجود در طبیعت و برخی کاربردهای مهم : نیتروژن و فسفر در طبیعت به فراوانی یافت می‌شوند. گاز نیتروژن به صورت مولکولهای دواتمی (N_2) در حدود ۷۸٪ کل حجم هوا را تشکیل می‌دهد و یکی از اجزای اصلی سازنده پروتئینها در سلولهای جانوری و گیاهی است. فسفر نیز مانند نیتروژن از سازنده‌های سلولهای زنده است. ترکیبهای معدنی مهم آن شامل یون فسفات PO_4^{3-} است. برای مثال، فسفات کلسیم از اجزای اصلی و استحکام بخش استخوان است. این ماده در پوسته زمین به صورت سنگهای معدنی فسفات دار نیز به فراوانی یافت می‌شود.

مهمترین منبع نیتروژن و ترکیبهای آن در مقیاس تجاری هواست. هم‌اکنون سالانه در حدود ۲۵ میلیون تن نیتروژن مایع از تقطیر هوای مایع شده تهیه می‌شود که بخش اعظم آن به روش هابر برای تولید آمونیاک مورد نیاز برای ساختن کودهای شیمیایی نیتروژن دار، اسید نیتریک، نتراتها و مواد منفجره مصرف می‌شود. از گاز نیتروژن نیز به عنوان محیط شیمیایی بی‌اثر در کوره کاهش مستقیم آهن، جوشکاری فولاد و نگهداری مواد غذایی استفاده می‌شود. کاربرد فسفر در درجه اول برای تهیه کودهای فسفردار و سپس در برخی موارد همچون کبریت سازی، آتش بازی و بمبهای آتش‌زاست.

در گروه پنجم نیز مانند دیگر گروهها، خواص غیرعادی عنصر اول (نیتروژن) نسبت به دیگر عنصرهای پایین تر جلب توجه می‌کند که ما در این برنامه فقط به بررسی و مقایسه نیتروژن با فسفر اکتفا می‌کنیم. مشخصه این عنصرها آرایش الکترونی ns^2np^3 است که در آن یک تراز انرژی فرعی نیم پر np وجود دارد.

پرسش ۴-۴ با توجه به دو آرایش الکترونی زیر، پیدایش عددهای اکسایش ۳- و ۳+ را

در دو عنصر N و P توجیه کنید.



جدول ۴-۸ برخی خواص دو عنصر نیتروژن و فسفر را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۸ را بررسی کنید و به پرسشهای زیر پاسخ دهید.

پرسش ۴-۴۱ چرا دمای ذوب و جوش نیتروژن بسیار پایین است؟

پرسش ۴-۴۲ هریک از عنصرهای N و P چند الکترون کم دارند تا به آرایش الکترونی

گاز نجیب بعدی برسند؟ فرمول نیتريد و فسفيد ليتيم را نوشته، حالت اکسایش هر عنصر را مشخص کنید.

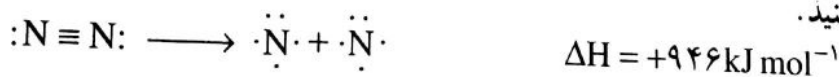
جدول ۴-۸ برخی ویژگیهای فیزیکی دو عنصر نیتروژن و فسفر

متداولترین حالت‌های اکسایش	انرژی نخستین یونش (kJ/mol)	الکترو-نگاتیوی	شعاع یونی X ^{۳-} (pm)	چگالی	دمای جوش (°C)	دمای ذوب (°C)	فرمول مولکولی	آرایش الکترونی لایه ظرفیت	جرم اتمی	عدد اتمی	نماد شیمیایی عنصر
+۵ تا -۳	۱۴۰۰	۳/۰	۱۷۱ حالت اکسایش -۳	۱/۲۵ (g/L)	-۱۹۶	-۲۱۰	N _۲	۲s ^۲ ۲p ^۳	۱۴	۷	N
+۵ تا -۳	۱۰۱۳	۲/۱	۲۱۲	*۱/۸۳ (g/cm ^۳)	۲۸۰	*۴۴	P _۴	۳s ^۲ ۳p ^۳	۳۱	۱۵	P

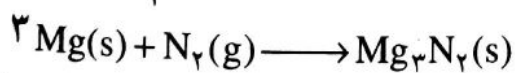
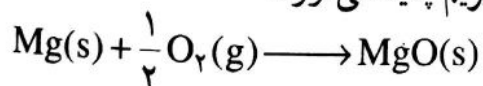
* داده‌ها ویژه فسفر سفید است.

+ در حالت گازی و شرایط استاندارد

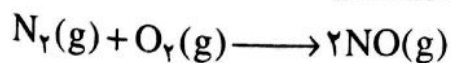
۲-۳-۴ مروری بر نیتروژن و ترکیبهای آن: نیتروژن گازی است بی‌رنگ، بی‌بو، غیر سمی و انحلال‌پذیری آن در آب از اکسیژن کمتر است. در دماهای معمولی، N_۲ از نظر شیمیایی تقریباً بی‌اثر است. علت پایداری زیاد مولکول نیتروژن آن است که اتمهای N در آن، از طریق تشکیل سه پیوند کووالانسی به یکدیگر می‌پیوندند و انرژی بسیار زیاد آزاد می‌کنند. به انرژی تفکیک پیوند در مولکول N_۲ توجه کنید.



کوچک بودن مولکول و غیرقطبی بودن آن نیز در واکنش ناپذیری N_۲ در دماهای معمولی نقش دارد. با تأمین انرژی کافی، امکان تفکیک مولکول N_۲ فراهم می‌شود و این عنصر فعال شده با بسیاری فلزها واکنش می‌کند. برای مثال، نوارمنیزیم افروخته که دمای بسیار بالا دارد، افزون بر اکسیژن، با نیتروژن هوا نیز واکنش می‌دهد و نیتريد منیزیم پدید می‌آورد.



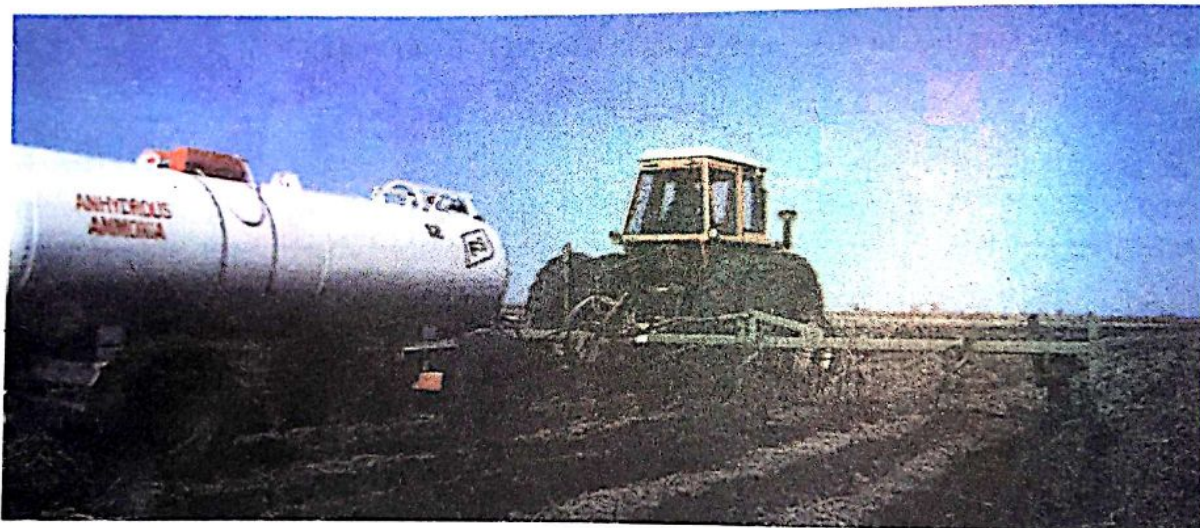
زمانی که طوفانی روی می‌دهد، برق آذرخش موجب می‌شود که مقداری از نیتروژن و اکسیژن هوا با یکدیگر واکنش دهند و گازی پدید آورند که به اکسید نیتريك معروف است.



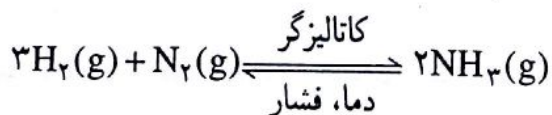
این گاز طی یک سری واکنشها به اسید نیتريك تبدیل می‌شود و سرانجام در خاک به کمک

نمکهای معدنی به نیترات معدنی تبدیل می‌شود. این نیتراتها در آب انحلال پذیر بوده و به وسیله ریشه گیاهان قابل جذب اند. شگفت آنکه فرآیند تبدیل گاز غیر فعال و غیر قابل جذب N_2 جوّی به وسیله گیاهان، بدون نیاز به دماهای بالا، به کمک اثر کاتالیزگری برخی باکتریها که در غده‌های ریشه بقولات (نظیر نخود و لوبیا) و یا یونجه وجود دارند، به آمونیاک و مواد نیتروژن دار قابل جذب تبدیل می‌شود. فرآیندهای تبدیل نیتروژن هوا به مواد نیتروژن دار قابل جذب و استفاده گیاهان، در اصطلاح تثبیت نیتروژن نام دارد. دو مثال بالا راه و روش طبیعی تثبیت این گاز را مطرح کردند.

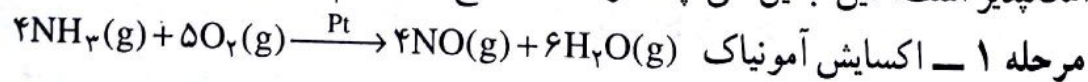
انسان برای تأمین غذای فزاینده خود، به طور مصنوعی نیز اقدام به تثبیت نیتروژن هوا می‌کند. او از طریق سنتز آمونیاک به روش هابر می‌تواند میلیونها تن گاز نیتروژن هوا را با گاز هیدروژن در شرایط مناسب دما، فشار و کاتالیزگر، ترکیب و گاز آمونیاک تولید کند. آمونیاک هم به طور مستقیم و به حالت مایع (شکل ۴-۱۰) و هم از طریق تبدیل به کودهای نیتروژن دار در اختیار گیاهان قرار می‌گیرد. در برنامه شیمی (۳) با واکنش تعادلی تهیه آمونیاک آشنا شدید.



شکل ۴-۱۰ تزریق آمونیاک مایع به خاک زراعتی پیش از کاشت به منظور تأمین کود نیتروژن دار - گرچه مایع بخار می‌شود ولی مقدار زیادی از مولکولهای آن در رطوبت خاک حل می‌شوند.



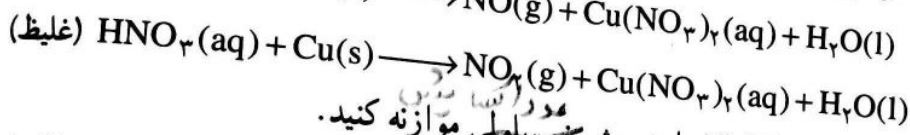
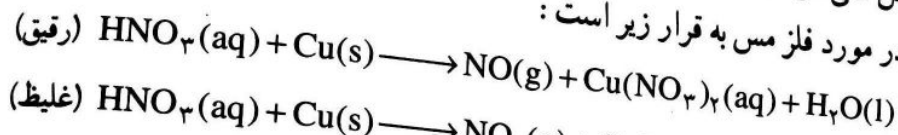
واکنش اکسایش آمونیاک و تبدیل آن به اسید نیتریک در مقیاس صنعتی نیز به کمک کاتالیزگر پلاتین امکانپذیر است. این تبدیل طی چند مرحله، به شرح زیر انجام می‌گیرد:



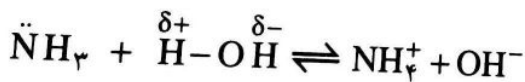
۱ - nitrogen fixation

مرحله ۳ - حل شدن NO_2 در آب و تولید اسید نیتریک
 $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$
 اسید نیتریک حاصل به صورت محلول غلیظ تولید می شود و به مصرف تولید تجاری میلیونها تن نایلون، مواد منفجره (مانند TNT) و مواد آلی نیتروژن دار گوناگون می رسد. لازم به یادآوری است که اسید نیتریک در مقیاس تجاری، به نسبت کمتری از واکنش سنگ معدن نیترات سدیم با اسید سولفوریک گرم و غلیظ نیز قابل تهیه است.

$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NaHSO}_4$
 اسید نیتریک یک اکسندۀ توانمند است. تقریباً همه فلزها را اکسید کرده و حل می کند (Au و Pt در این اسید حل نمی شوند). محصول واکنش بستگی به نوع فلز (ماده کاهنده) و غلظت اسید دارد. این واکنشها در مورد فلز مس به قرار زیر است:



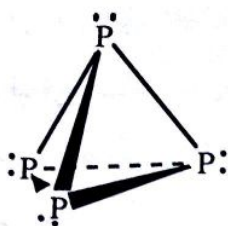
پرسش ۴ - ۴۳ دو معادله بالا را به روش نیم سلولی موازنه کنید.
 ۴-۳-۳ مروری بر خواص بازی آمونیاک : همانطوری که می دانید، اتم نیتروژن در مولکول آمونیاک یک جفت الکترون تنها دارد و می تواند یک پیوند کووالانسی کوئوردینانسی (داتیو) تشکیل دهد. از واکنش زیر، که در آن آمونیاک یک باز (گیرنده پروتون) است با گرفتن یکی از پروتونهای آب یون آمونیوم را بوجود می آورد. در این یون زاویه $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ حدود 109° و ساختار آن چهاروجهی منتظم است.



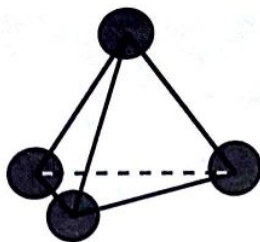
پرسش ۴ - ۴۴ معادله واکنش آمونیاک را با HCl ، به شیوه بالا بنویسید.
 ۴-۳-۴ مروری بر فسفر و برخی ترکیبهای آن : ماده اولیه فسفر و ترکیبهای گوناگون آن، سنگ معدن محتوی فسفات کلسیم است. فسفر به سه شکل آلوتروپی یافت می شود : سفید، قرمز و سیاه. شکل ۴-۱۱- الف دو آلوتروپ سفید و قرمز را نشان می دهد.

۴-۳-۴ فسفر سفید : جامدی مومی شکل است. بلورهای آن از تجمع مولکولهای P_4 تشکیل شده است اما در حالت بخار یا محلول به صورت مولکولهای مجزا وجود دارند. در مولکول P_4 ، بین هر اتم فسفر با سه اتم فسفر دیگر پیوند کووالانسی برقرار می شود و به این وسیله به آرایش الکترونی هشت تایی می رسد (شکل ۴-۱۱- ب). نتیجه آن که هر اتم فسفر در رأس یک چهاروجهی منتظم قرار می گیرد.

آلوتروپی: وجود اشکال مختلف مولکولی یا بلوری در یک عنصر را آلوتروپی می نامند.



(ب)



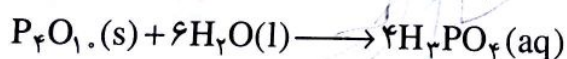
(الف)



شکل ۴-۱۱-الف - فسفر سفید زیر آب و فسفر قرمز در ظرف سرباز، ب - ساختار چهاروجهی مولکول فسفر سفید
 فسفر سفید خیلی فعال است و در هوا دود می‌کند، آتش می‌گیرد و به مقدار بیشتر به P_4O_6 (اکسید فسفر (V)) تبدیل می‌شود. به همین دلیل آن را در آب نگه می‌دارند، زیرا در آب حل نمی‌شود و از تماس با هوا مصون می‌ماند. فسفر سفید در حلالهای غیرقطبی نظیر دی‌سولفید کربن CS_2 حل می‌شود.

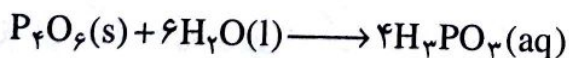
پرسش ۴-۴۵ چرا فسفر سفید در آب حل نمی‌شود اما در دی‌سولفید کربن محلول است؟
 آلوتروپ سفید فسفر بر اثر اندکی گرما با کلر نیز به شدت ترکیب می‌شود، تری کلرید فسفر (کلرید فسفر (III)) و پنتا کلرید فسفر (کلرید فسفر (V)) پدید می‌آورد.
 پرسش ۴-۴۶ معادله دو واکنش بالا را بنویسید. به نظر شما آیا این واکنشها اکسایش - کاهش است یا معمولی؟

۴-۳-۵ اکسید فسفر (V) و اسید فسفریک (اسید اورتو فسفریک) : پیش از این یادآور شدیم که فسفر سفید در هوای کافی به اکسید فسفر (V) که جامدی سفید رنگ و به فرمول مولکولی P_4O_{10} است تبدیل می‌شود. این ماده گاهی با نام انیدرید اسید فسفریک به فروش می‌رسد، زیرا با آب اسید فسفریک می‌دهد.



تمایل شدید پنتو کسید فسفر برای آب و رطوبت سبب می‌شود که این ماده را در آزمایشگاه برای جذب رطوبت و خشک کردن گازهای اسیدی یا خنثی به کار برند.

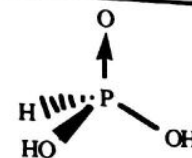
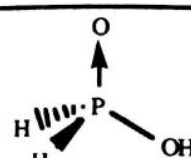
پرسش ۴-۴۷ چرا نمی‌توان P_4O_{10} را برای خشک کردن گاز آمونیاک به کار برد؟
 ۴-۳-۶ اکسید فسفر (III) و اسید فسفرو : گرم کردن فسفر سفید در هوای محدود به طور عمده جامد سفید رنگ دیگری که اکسید فسفر (III) به فرمول مولکولی P_4O_6 است را پدید می‌آورد، این ماده را گاهی انیدرید اسید فسفرو می‌نامند زیرا با افزودن آب سرد به آن، اسید فسفرو پدید می‌آید.



۱- به یک ترکیب شیمیایی که با حذف یک یا چند مولکول آب از یک اسید به دست می‌آید، انیدرید (anhydride) می‌گویند.

۴-۳-۷ اوكسى اسيدهاى متداول فسفر : اوكسى اسيدهاى متداول فسفر اسيد فسفريك و اسيد فسفرو هستند، ولى از نظر علمى به جاست كه به وجود اسيد ديگرى به نام اسيد هيپوفسفر نيز اشاره شود. جدول ۴-۹ ثابت نخستين يونس اين سه اسيد در آب، همچنين چند ويژگى ديگر آنها را نشان مي دهد.

جدول ۴-۹

اسيد فسفريك	اسيد فسفرو	اسيد هيپوفسفر
نام اوكسى اسيد فسفر	H_3PO_3	H_3PO_2
فرمول مولكولى اسيد	دو ظرفيتى	يك ظرفيتى
ظرفيت اسيدى		
(تعداد هيدروژنهاى اسيدى)	$3/72 \times 10^{-2}$	$5/89 \times 10^{-2}$
ثابت يونس اسيد در آب K_a		
فرمول ساختارى اسيد		
عدد اكسايش اتم مركزى P	+۳	+۱
نمك سدیم اسيد مربوط و نام آن	فسفات هيدروژن سدیم Na_2HPO_3	هيپوفسفات سدیم NaH_2PO_2

پرسش ۴-۴۸ روند تغيير قدرت اسيدى اين سه اسيد چگونه است؟ اين روند را با روند تغيير قدرت اسيدى اوكسى اسيدهاى كلر مقايسه كنيد؟ از اين مقايسه چه نتيجه مي گيريد؟

۴-۴ گوگرد سه حذف

گوگرد دومين عنصر گروه اصلى VIA و در تناوب سوم در زير عنصر اكسيژن قرار دارد. آشنايى انسان با گوگرد قدمت تاريخى دارد. انسان جنگجو از قديم مخلوط اين عنصر را با زغال و شوره (نترات پتاسيم) براى ساختن باروت به كار مي برد. گوگرد نافلزى جامد، ترد و به رنگ زرد روشن است كه در طبيعت به طور آزاد يافت مي شود. اين عنصر مانند فسفر داراي آلوتروپهاى متعدد است. سه آلوتروپ معروف آن اورتورومبيك، ^{ميشورى يا سوزنى} مونوكلينيك و بي شكل^۲ است كه دوتاي اول متبلور (شكلاى ۴-۱۲ الف و ب) و سومى غير متبلور است. گوگرد اورتورومبيك پايدارترين شكل آن دردمای اتاق است. در صورتى كه گوگرد مونوكلينيك در گستره دمایی $96^{\circ}C$ تا $119^{\circ}C$ پايدار

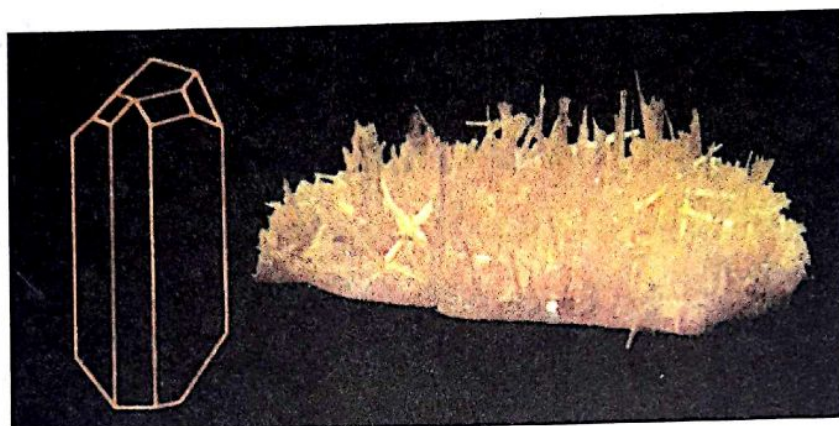
۱ - orthorhombic

۲ - monoclinic

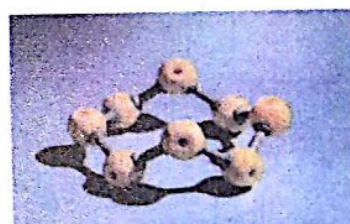
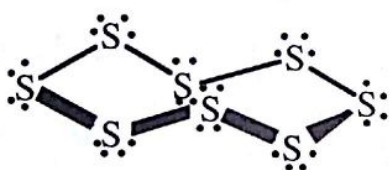
۳ - amorphous



شکل ۴-۱۲- الف - بلورهای گوگرد اورتورومبیک



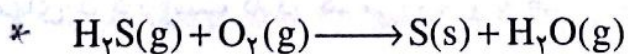
شکل ۴-۱۲- ب - بلورهای گوگرد مونوکلینیک



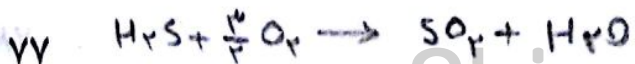
شکل ۴-۱۳ - مولکول ۸ اتمی گوگرد

است و در دماهای پایین تر به سرعت به گوگرد اورتورومبیک تبدیل می شود. در واقع این دو شکل متبلور از نظر واحدهای ساختاری خود که به صورت مولکولهای حلقوی S_8 هستند (شکل ۴-۱۳) تفاوتی ندارند، اما در چگونگی آرایش این مولکولها در کنار یکدیگر در بلور متفاوتند.

گوگرد به حالت آزاد از برخی منابع زیرزمینی استخراج می شود. در ایران و سایر کشورهای نفت خیز، سالانه میلیونها تن گوگرد از گازهای حاصل از پالایش نفت خام و از چاههای نفتی به دست می آید. در این مورد گاز بدبوی سولفید هیدروژن (H_2S) و سایر ترکیبهای گوگرددار موجود در گاز طبیعی و نفت خام را می توان برای بازیابی گوگرد به کار گرفت. گرچه روش کار پیچیده است، اما می توان خلاصه عملیات انجام یافته را به صورت زیر در نظر گرفت:



سولفید ناقص H_2S :



کامل H_2S :

آرایش اوربیتالی لایه ظرفیت گوگرد به صورت $3s^2 3p^4$ [Ne] $3s^2 3p^4$ است. مطابق این آرایش، هنگامی که گوگرد با فلزهای فعال ترکیب شود، هر یک از اتمهای آن دو الکترون به دست می‌آورد و ضمن ایجاد یون سولفید (S^{2-}) به آرایش الکترونی گاز نجیب Ar می‌رسد. گوگرد همچنین می‌تواند دو الکترون p جفت نشده خود را به اشتراک بگذارد و دو پیوند کووالانسی بدهد (برای نمونه در H_2S). افزون بر عدد اکسایش ۲- در این گونه موارد، گوگرد عددهای اکسایش ۴+ (برای نمونه در SO_2 و Na_2SO_3) و ۶+ (برای نمونه در SO_3 و Na_2SO_4) هم دارد.

۴-۱ آلوتروپهای گوگرد و اثر گرما بر آنها: هرگاه گوگرد معمولی را در حلال مناسبی مانند دی سولفیدکربن (CS_2) حل کنیم و بگذاریم تا حلال به تدریج بخار شود، بلورهای زرد روشن و نسبتاً درشتی از گوگرد اورتورومبیک پدید می‌آید. هرگاه گوگرد اورتورومبیک یادشده را تا دمای $96^\circ C$ گرم کنیم به کندی به بلورهای مونوکلینیک تبدیل می‌شود. راه آسانتر و سریعتر به دست آوردن گوگرد مونوکلینیک، ذوب کردن گوگرد و سرد شدن آهسته آن در دمای اتاق است. با سرد شدن تدریجی گوگرد مذاب، بلورهای مونوکلینیک به صورت سوزنهای بلند از گوگرد مذاب جدا می‌شود (شکل ۴-۱۲ ب). همان‌طور که گفته شد این بلورها در دمای اتاق پایدار نبوده و به تدریج به شکل پایدار اورتورومبیک برمی‌گردند.

تغییرهایی که در گوگرد در اثر ذوب شدن و گرم کردن گوگرد مذاب رخ می‌دهد پیچیده و در عین حال، جالب است. هنگامی که به گوگرد جامد گرما داده می‌شود، در دمای $119^\circ C$ ذوب شده به مایع سیال زرد رنگی تبدیل می‌شود. در اینجا انرژی جنبشی مولکولهای S_8 با افزایش دما آن قدر زیاد می‌شود تا بر نیروهای جاذبه وان دروالسی میان مولکولها غلبه کند. به این ترتیب ساختار بلوری در هم می‌ریزد و این مولکولها آزادی حرکت پیدا می‌کنند. با بالا بردن تدریجی دما و رسیدن آن به حدود $160^\circ C$ ، مایع به تدریج قهوه‌ای رنگ شده، از روانروی آن کاسته می‌شود، به طوری که با برگرداندن ظرف، به کندی از آن می‌ریزد (شکل ۴-۱۴).

علت آن است که در اینجا برخی پیوندهای S:S در حلقه‌های S_8 می‌شکنند و حلقه‌ها باز می‌شوند تا زنجیرهای ۸ اتمی پدید آورند. از آنجا که دو اتم گوگرد موجود در دو سر زنجیر ۷ الکترون در لایه ظرفیت خود دارند، بنابراین تمایل دارند که مطابق شکل ۴-۱۵ با یکدیگر پیوندهای کووالانسی جدید S:S تشکیل دهند. با پیوند یافتن یک زنجیر S_8 با یک زنجیر دیگر که تازه گسسته است، یک زنجیر بلند ۱۶ اتمی پدید می‌آید. با ادامه این فرآیند ممکن است زنجیرهای بسیار بلند چند هزار اتمی تشکیل شود. کاهش روانروی (افزایش گرانروی) مایع به خاطر تشکیل این زنجیرهای طویل از اتمهای گوگرد است که در هم می‌روند و به هم گره می‌خورند. جالب اینکه با افزایش دما تا بالاتر از

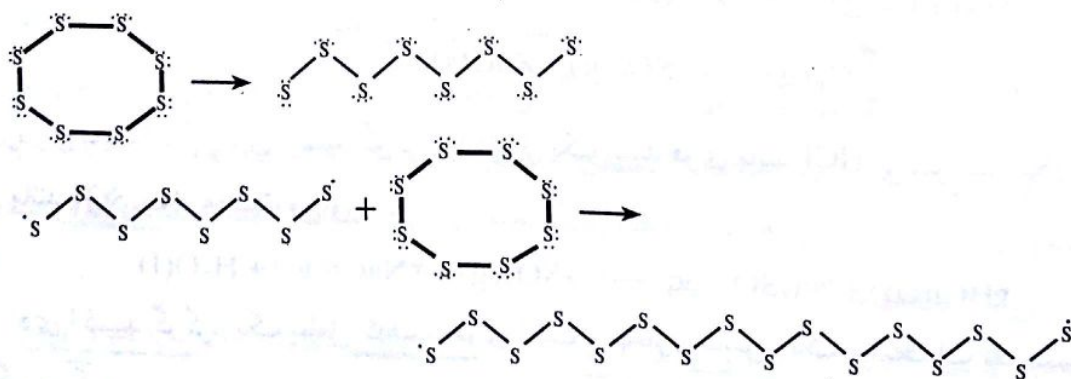
200°C ، به تدریج بر روانروی مایع غلیظ افزوده شده، به طوری که گوگرد در دمای جوش خود در 444°C دوباره به مایع روانی تبدیل می‌شود! افزوده شدن روانروی (کاسته شدن گرانروی) در دمای بالاتر ممکن است به خاطر افزایش انرژی جنبشی و شکسته شدن دوباره زنجیرهای بلند گوگرد باشد. گوگرد در دمای جوش خود به طور معمول به صورت مولکولهای حلقوی S_8 تبخیر می‌شود. با افزایش دمای بخار گوگرد، از تعداد اتمهای سازنده مولکول کاسته می‌شود، به طوری که در دمای بالاتر از 700°C ، به مولکولهای دو اتمی S_2 تبدیل می‌شود.

چنانچه گوگرد مایع و روان 200°C را با ریختن در آب سرد به سرعت سرد کنیم، ماده‌ای نرم و لاستیکی به نام گوگرد کشسان تشکیل می‌شود (شکل ۴-۱۴).

در اینجا زنجیرهای بلند درهم رفته و فرصت نوآرایی و رسیدن به حلقه‌های S_8 را پیدا نمی‌کنند. بنابراین، این شکل از گوگرد غیر متبلور بوده و آرایش اتمهای گوگرد در آن، شکل منظم یک بلور جامد را ندارد. این شکل از گوگرد که دارای زنجیرهای بلند و درهم رفته است، ناپایدار بوده و به تدریج به گوگرد اورتورومبیک تبدیل می‌شود.



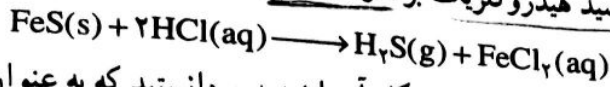
شکل ۴-۱۴ اثر گرما بر گوگرد و تهیه گوگرد کشسان (گوگرد بی‌شکل)
 الف - گوگرد را گرما می‌دهند تا به مایعی روان به رنگ زرد نارنجی تبدیل شود.
 ب - با گرم کردن بیشتر به مایع قهوه‌ای رنگ و چسبنده تبدیل می‌شود.
 پ - با سرد کردن ناگهانی مایع یک جسم کشسان پدید می‌آید که شبیه به لاستیک است.



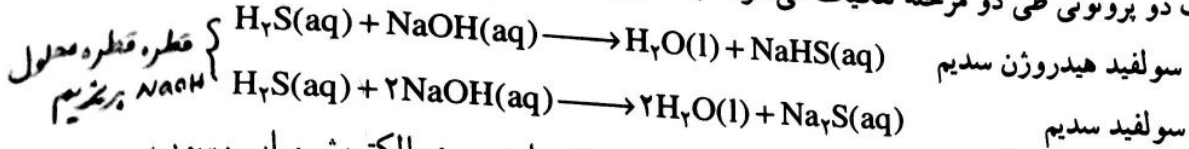
شکل ۴-۱۵ نمایش چگونگی تشکیل مولکولهای زنجیره‌ای گوگرد از حلقه‌های هشت اتمی S_8

۴-۲-۲ برخی ترکیبهای گوگرد

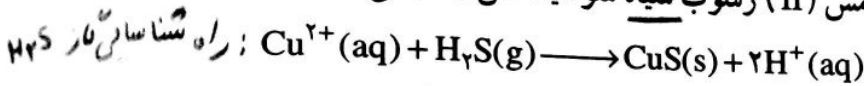
الف - سولفید هیدروژن H_2S : گازی است بی‌رنگ و بسیار سمی. بوی آن شبیه تخم مرغ گندیده است. در آزمایشگاه از اثر اسید هیدروکلریک بر سولفید آهن (II) به دست می‌آید.



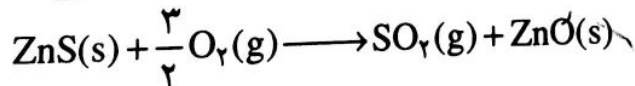
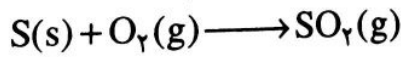
در برنامه شیمی ۳ با خواص اسیدی محلول این گاز آشنا شدید و دانستید که به عنوان اسید ضعیف دو پروتونی طی دو مرحله تفکیک می‌شود. به همین دلیل دو نوع نمک می‌دهد.



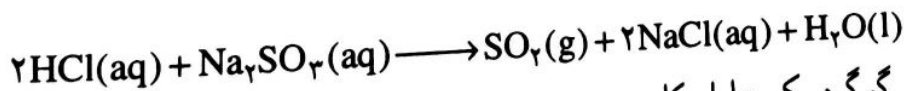
گاز H_2S معمولاً کاتیون محلول عنصرهای پایین هیدروژن را در سری الکتروشیمیایی رسوب می‌دهد. با مطالعه این رسوبها و رنگ آنها، کاتیونهای موجود در یک نمونه ماده، شناسایی می‌شوند. برای نمونه این گاز با محلول سولفات مس (II) رسوب سیاه سولفید مس (II) می‌دهد.



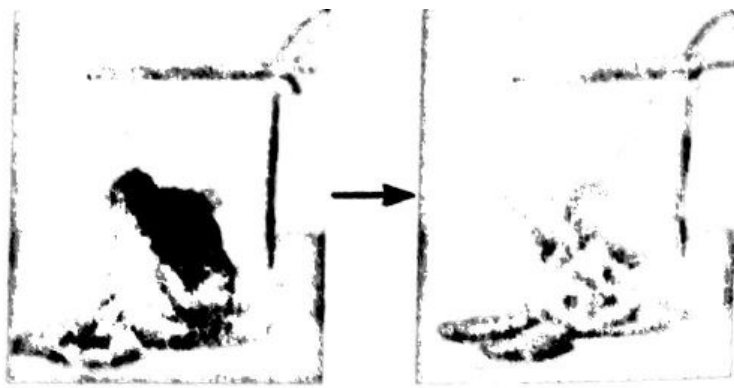
ب - دی اکسید گوگرد SO_2 : گازی است بی‌رنگ، خفه‌کننده و باعث سوزش چشم و مجرای تنفسی می‌شود. از سوختن گوگرد و ترکیبهای گوگردار در هوا تولید می‌شود. مقداری از آلودگی هوای ناشی از ترافیک شهری مربوط به آزاد شدن این گاز از لوله‌های اگزوز وسایل نقلیه و به‌ویژه وسایلی است که از سوخت گازویلی استفاده می‌کنند. مولکول دی‌اکسید گوگرد در حالت گازی به صورت مولکول خمیده است که در فصل دوم با ساختار الکترونی و شکل‌های رزونانسی آن آشنا شدید. عدد اکسایش گوگرد در SO_2 و ترکیبهای وابسته به آن +۴ است. برای تهیه این گاز، گوگرد را می‌سوزانند. گرما دادن سنگ معدن سولفیدهای فلزی در هوا (بخش ۵-۳-۲ را ببینید) نیز به تولید این‌گونه گاز می‌انجامد.



در آزمایشگاه گاز دی اکسید گوگرد را از اثر یک اسید قوی مانند HCl بر سولفید یک فلز قلیایی مانند Na_2SO_3 به دست می‌آورند.



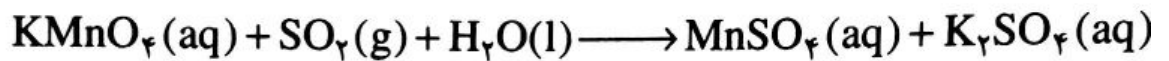
دی اکسید گوگرد یک عامل کاهنده قوی است و محلول بنفش رنگ پرمنگنات پتاسیم را بی‌رنگ می‌کند.



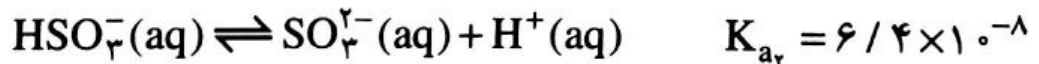
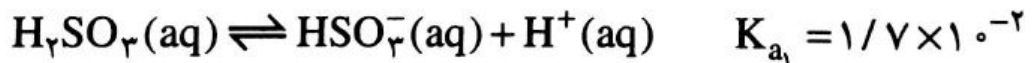
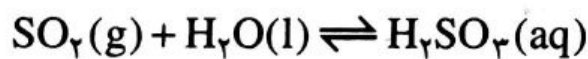
ب

ناز SO_2 محلول پرمنگنات پتاسیم را بی رنگ می کند. ب - گل سرخ در گاز SO_2 بی رنگ می شود.

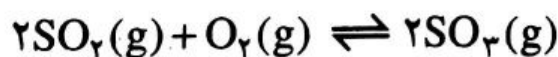
۴ محلول پرمنگنات پتاسیم با دمیدن گاز دی اکسید گوگرد به درون آن بی رنگ اکشن را به روش نیم سلولی موازنه کنید.



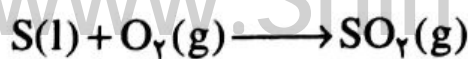
نرد در آب بیشتر به طور فیزیکی و مقداری نیز به صورت شیمیایی حل می شود و H_2SO_3 پدید می آورد. اسید سولفورو اسیدی است دو پروتونی و ضعیف که در آن برقرار می شود.



کسید گوگرد: جامدی است سفید رنگ و فرار. بسیار فعال و اکسنده ای قوی، گوگرد در آن ۶+ است. در شیمی ۳ با واکنش تعادلی تهیه آن آشنا شدید.

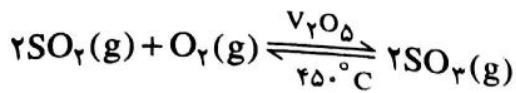


سولفوریک H_2SO_4 : اسید سولفوریک پر مصرف ترین ماده شیمیایی است که صنایع شیمیایی کاربرد دارد. گاهی مصرف سالانه این اسید را شاخصی برای پیشرفت صنعتی یک کشور در نظر می گیرند. در ایران، تهیه اسید سولفوریک و صنعتی به روش مجاورت انجام می گیرد. مراحل تهیه اسید سولفوریک از سده به قرار زیر است:

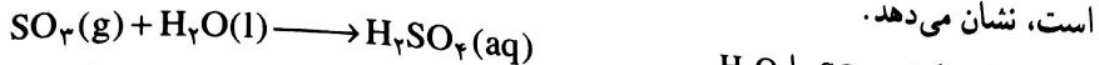


گوگرد در هوا و تولید SO_2

۲- واکنش مولکولهای SO₂ با O₂ در مجاورت سطح کاتالیزگر

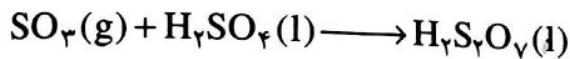


شکل ۴-۱۷ - الف کاتالیزگر پنتاکسید وانادیم را که روی آلومین (Al₂O₃) متراکم شده



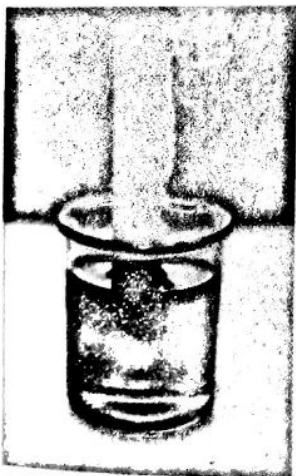
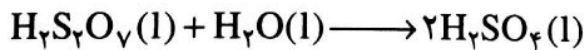
۳- واکنش SO₃ با H₂O

گرچه انجام مرحله سوم از واکنش تری اکسید گوگرد با آب انجام پذیر است، اما در عمل و در مقیاس صنعتی این دو ماده را با یکدیگر نمی‌آمیزند. زیرا واکنش آنها به شدت گرماده است و انجام آن موجب می‌شود که مه اسید سولفوریک که شامل بخار آب و قطره‌های ریز اسید سولفوریک است تمام فضای کارخانه را فرا بگیرد. از این رو ابتدا هریک مول SO₃ را با یک مول H₂SO₄ که از پیش فراهم شده است، واکنش می‌دهند تا اسید پیرو سولفوریک^۱ پدید آید. این اسید را اسید سولفوریک دود کننده یا اولثوم^۲ نیز می‌نامند.

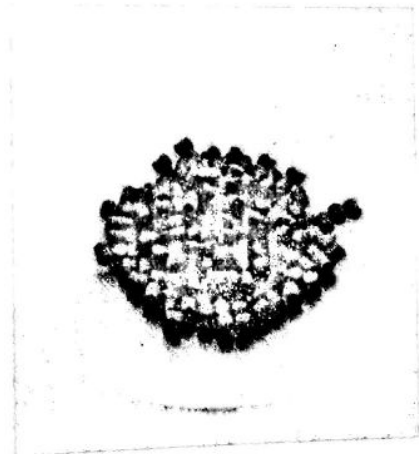


پرسش ۴ - ۵۰ عدد اکسایش گوگرد را در مواد اولیه و محصول واکنش بالا مشخص کنید و توضیح دهید که آیا این واکنش از نوع اکسایش - کاهش است یا معمولی؟

۴- واکنش اسید پیرو سولفوریک با آب:



ب



الف

شکل ۴-۱۷ - الف - کاتالیزگری محتوی V₂O₅ ، ب - اثر اسید سولفوریک غلیظ بر کاغذ

۱ - pyrosulfuric acid

۲ - oleum

محصول عمل اسید سولفوریک غلیظ ۹۸٪ است که چگالی آن نزدیک به دو برابر چگالی آب است. پرسش ۴ - ۵۱ در مجموع از هر مول SO_4 که در مرحله اول وارد خط تولید کارخانه اسیدسولفوریک سازی می‌شود، چند مول اسید سولفوریک به دست می‌آید؟ برخی خواص مهم اسید سولفوریک

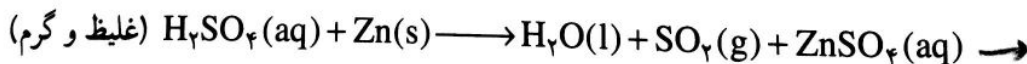
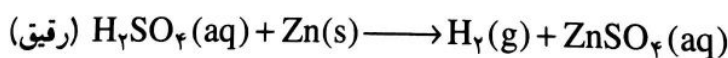
۱- اسید سولفوریک غلیظ تمایل فراوان برای جذب آب دارد، به طوری که فرآیند مخلوط کردن آن با آب به شدت گرماده است. از این رو رقیق کردن این اسید باید با احتیاط صورت بگیرد. برای این منظور باید اسید را که چگالتر است به آهستگی در آب ریخت تا به ته ظرف برود. محلول را نیز آرام آرام هم می‌زنند.

اسید سولفوریک غلیظ هیدروژن و اکسیژن سلولوز را $(C_6H_7O_5)_n$ که ماده اصلی کاغذ است، به صورت آب جذب کرده، و کربن را به شکل توده‌ای از زغال بر جای می‌گذارد.

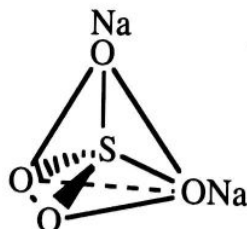
۲- اسید سولفوریک اسید دو پروتونی قوی است و در محلول آبی در دو مرحله تفکیک می‌شود. در مرحله نخست، تفکیک آن تقریباً کامل است. ثابت تعادل مربوط به مرحله دوم تفکیک دردمای اتاق، $K_{a_2} = 1 \times 10^{-2}$ است.

پرسش ۴ - ۵۲ معادله هر دو مرحله تفکیک اسید سولفوریک را در آب بنویسید، یونهای تولید شده را نامگذاری کنید، و بیان کنید که چرا K_{a_1} از K_{a_2} کوچکتر است؟

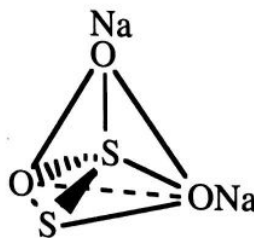
۳- خواص شیمیایی محلول آبی اسید سولفوریک با تغییر غلظت اسید و دما به مقدار زیادی تغییر می‌کند. اسید سولفوریک رقیق فقط فلزهای بالای هیدروژن را در سری الکتروشیمیایی در خود حل می‌کند و گاز هیدروژن آزاد می‌نماید. در صورتی که اسید سولفوریک گرم و غلیظ، تقریباً همه فلزهای بالا و پایین هیدروژن را حل می‌کند و گاز SO_2 پدید می‌آورد (مانند آنچه که در مورد اسیدنیتریک دیده شد، طلا و پلاتین حل نمی‌شوند). به دو واکنش زیر که اثر اسید سولفوریک را بر فلز روی نشان می‌دهند توجه کنید.



یادداشت
آزمایشگاه تهیه اسید SO_4



سولفات سدیم



تیسولفات سدیم

شکل ۴-۱۸

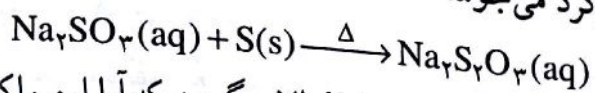
توضیح عدد اکسایش

توضیح عدد اکسایش

پرسش ۴ - ۵۳ معادله واکنش دوم را با روش نیم سلولی موازنه کنید.

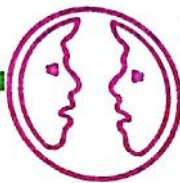
پرسش ۴ - ۵۴ در این دو واکنش، آیا خواص اکسندگی تنها ویژه اسید سولفوریک غلیظ است یا اینکه اسید رقیق نیز نقش اکسندگی دارد؟

ث - یون تیوسولفات و تیوسولفات سدیم: مطابق شکل ۴ - ۱۸، اتم S در یون سولفات (SO₄²⁻) به وسیله ۴ اتم اکسیژن احاطه شده است، هرگاه یکی از این اتمها را با اتم گوگرد دیگری، جایگزین کنیم، یون حاصل، به فرمول S₂O₃²⁻، یون تیوسولفات نام می‌گیرد. در عمل برای تهیه تیوسولفات، محلول سولفیت سدیم را با گوگرد می‌جوشانند.



پرسش ۴ - ۵۵ با محاسبه عددهای اکسایش S در معادله بالا، بگویید که آیا این واکنش از

نوع اکسایش - کاهش است، یا معمولی؟



پرسش زیر را در کلاس به بحث بگذارید

به نظر شما داشتن آگاهی از ویژگیهای شیمیایی یک عنصر و ترکیبهایش چه

اثری بر زندگی روزانه شما دارد؟

۱ - thio از یک واژه یونانی theion به معنی گوگرد گرفته شده است.

عنصرهای واسطه

۵-۱-۱ عنصرهای واسطه ۳d

۵-۱-۱ موقعیت در جدول تناوبی و آرایش الکترونی: همان طور که در فصل اول اشاره شد، فلزهای واسطه در جدول تناوبی عنصرها، بین عنصرهای دسته s در سمت چپ جدول و عنصرهای دسته p در سمت راست جدول قرار دارند. از این رو، این دسته از عنصرها را عنصرهای واسطه یا عنصرهای دسته d می نامند. در اینجا تنها به عنصرهای واسطه ردیف اول یا ردیف ۳d که در جدول ۵-۱ دیده می شوند، اشاره می کنیم.

جدول ۵-۱ آرایش الکترونی ظرفیت اتمها و همچنین یونهای متداول عنصرهای واسطه ۳d

عدد اتمی	نماد عنصر	نام	الکترونی ظرفیت اتمها و همچنین یونهای متداول	آرایش الکترونی یونهای متداول
۲۱	Sc	اسکاندیم	$3d^1 4s^2$	$[Ar]$
۲۲	Ti	تیتانیم	$3d^2 4s^2$	$3d^1$
۲۳	V	وانادیم	$3d^3 4s^2$	$3d^2$
۲۴	Cr	کروم	$3d^5 4s^1$	$3d^3$
۲۵	Mn	منگنز	$3d^5 4s^2$	$3d^5$
۲۶	Fe	آهن	$3d^6 4s^2$	$3d^6$
۲۷	Co	کبالت	$3d^7 4s^2$	$3d^7$
۲۸	Ni	نیکل	$3d^8 4s^2$	$3d^8$
۲۹	Cu	مس	$3d^{10} 4s^1$	$3d^9$
۳۰	Zn	روی	$3d^{10} 4s^2$	$3d^{10}$

۱- [Ar] اشاره به آرایش الکترونی اتم آرگون $3p^6 3s^2 2p^6 2s^2 1s^2$ است.

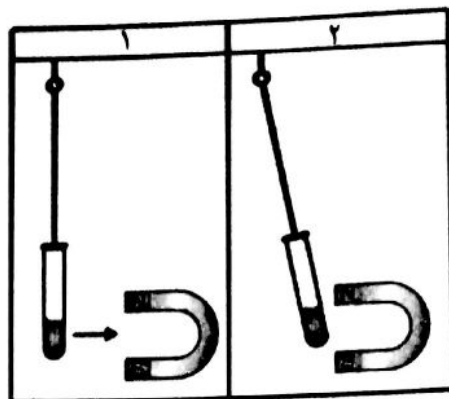
به این نکته توجه کنید که در عنصرهای واسطه، تراز انرژی d نسبت به تراز انرژی s اندکی پایین‌تر و پایدارتر است. در تناوب چهارم پس از عنصر کلسیم با آرایش الکترونی $[Ar]4s^2$ ، الکترونها در عنصرهای بعدی به تراز انرژی 3d افزوده می‌شوند. البته، آرایشهای الکترونی اتمهای کروم و مس برخلاف آنچه که پیش بینی می‌شود به ترتیب به صورت $[Ar]3d^5 4s^1$ و $[Ar]3d^9 4s^2$ نیست، بلکه به طور تجربی به صورت $[Ar]3d^5 4s^1$ و $[Ar]3d^{10} 4s^1$ معین شده است. در کروم تراز انرژی 3d به صورت نیم پر و در مس تمام پر است به این ترتیب تجربه نشان می‌دهد که این دو نوع آرایش الکترونی، پایداری بیشتری دارند. همچنین توجه کنید که به هنگام تشکیل یونهای این عنصرها، الکترونها ابتدا از تراز انرژی s جدا می‌شوند. در شکل ۵-۱ نمودار اوربیتالی یونهای متداول عنصرهای واسطه 3d داده شده است.

آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم	آرایش الکترونی در لایه ظرفیت یون	آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم	آرایش الکترونی در لایه ظرفیت یون																				
$3d^1 4s^2$	Sc ³⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> </table> $3d^1$	3d										$3d^6 4s^2$	Fe ²⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table> $3d^6$	3d					↑↓	↑	↑	↑	↑
3d																							
3d																							
↑↓	↑	↑	↑	↑																			
$3d^2 4s^2$	Ti ³⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑</td><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> </table> $3d^2$	3d					↑					$3d^7 4s^2$	Co ²⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table> $3d^7$	3d					↑↓	↑↓	↑	↑	↑
3d																							
↑																							
3d																							
↑↓	↑↓	↑	↑	↑																			
$3d^3 4s^2$	V ³⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> </table> $3d^3$	3d					↑	↑				$3d^8 4s^2$	Ni ²⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table> $3d^8$	3d					↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
3d																							
↑	↑																						
3d																							
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑																			
$3d^5 4s^1$	Cr ³⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td> </td><td> </td></tr> </table> $3d^3$	3d					↑	↑	↑			$3d^{10} 4s^1$	Cu ²⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr> </table> $3d^9$	3d					↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
3d																							
↑	↑	↑																					
3d																							
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑																			
$3d^5 4s^2$	Mn ³⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table> $3d^5$	3d					↑	↑	↑	↑	↑	$3d^{10} 4s^2$	Zn ²⁺ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td colspan="5" style="text-align: center;">3d</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td></tr> </table> $3d^{10}$	3d					↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
3d																							
↑	↑	↑	↑	↑																			
3d																							
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																			

شکل ۵-۱

۵-۱-۲ برخی ویژگیهای مشترک عنصرهای واسطه و ترکیبهای آنها

الف - خواص مغناطیسی: معمولاً موادی که الکترونهای جفت نشده (منفرد) دارند اندکی به سوی میدان مغناطیسی جذب می‌شوند. این گونه مواد را مواد پارامغناطیس^۱ می‌نامند. عنصرهای واسطه به علت وجود الکترونهای جفت نشده در اغلب حالتها اکسایش خود، کم و بیش خواص پارامغناطیسی زیادی از خود نشان می‌دهند. شکل ۵-۲ نشان می‌دهد که یک جسم پارامغناطیس همچون سولفات مس (II) موجود در لوله آزمایش چگونه به سمت آهنربا کشیده می‌شود.



شکل ۵-۲

موادی که همه الکترونهاى آنها به صورت جفت شده هستند، جذب آهنربا نمى شوند، به این مواد دیا مغناطیس^۱ می گویند. بیشتر مواد پارامغناطیس با دور شدن از میدان مغناطیسی، خاصیت مغناطیسی خود را از دست می دهند. اما مواد پارامغناطیسی که در این شرایط خاصیت مغناطیسی را برای خود نگه می دارند مواد فرومغناطیس^۲ نام دارند. منشأ پیدایش خواص پارامغناطیسی و فرومغناطیسی مربوط به اسپین^۳ الکترون است. می دانید که الکترون یک ذره باردار منفی است که با چرخیدن به دور محور خود، آثاری از خواص مغناطیسی ایجاد می کند. به همین دلیل می توان هر الکترون را همچون میله مغناطیسی پنداشت که دو قطب شمال و جنوب دارد. خواص مغناطیسی در اجسام فرومغناطیس به ویژه در سه عنصر آهن، کبالت و نیکل بسیار قوی تر از خواص مغناطیسی اجسام پارامغناطیس است. آرایش آنها در بلور جامد این سه فلز طوری است که الکترونهاى ایجاد کننده خاصیت پارامغناطیسی هم سو شده و اثر یکدیگر را تقویت می کنند.

ب - تغییر شعاع اتمی و چگالی در عنصرهای واسطه: شعاع اتمی در ردیف عنصرهای واسطه با افزایش متوالی عدد اتمی دچار تغییر چشمگیری نمی شود. یک عامل مهم آن است که تغییر آرایش الکترونی این عنصرها معمولاً در تراز فرعی و درونی تر $(n-1)d$ انجام می گیرد. از آنجا که در هر یک از این عنصرها از چپ به راست، به تدریج بر جرم اتمی افزوده می شود، از این رو چگالی این عنصرها نیز به تدریج افزایش می یابد به طوری که مقدار چگالی فلزها و نافلزهای هم ردیف خود در گروههای اصلی بیشتر می شود. برای نمونه، شما با فلزهای آهن و مس آشنا هستید و می دانید که چگالی این دو عنصر، نسبت به بسیاری عنصرها به طور قابل ملاحظه ای بیشتر است.^۴

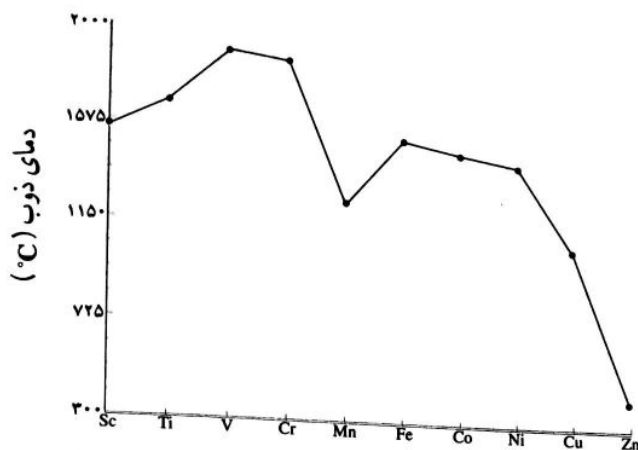
۱- diamagnetic

۲- ferromagnetic

۳- spin

۴- چگالی آهن و مس به ترتیب ۷/۸۷ و ۸/۹۶ گرم بر سانتیمتر مکعب است. در صورتی که چگالی فلز کلسیم و نافلز برم (مابع) که هم تناوب آنهاست، به ترتیب ۱/۵۱ و ۳/۱۲ گرم بر سانتیمتر مکعب است.

سختی و بالا بودن دمای ذوب عنصرهای واسطه: عنصرهای واسطه کم و بیش سخت و دیرذوب هستند. نمودار شکل ۳-۵ دمای ذوب فلزهای واسطه تناوب چهارم را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۵ نمودار دمای ذوب فلزهای واسطه تناوب چهارم

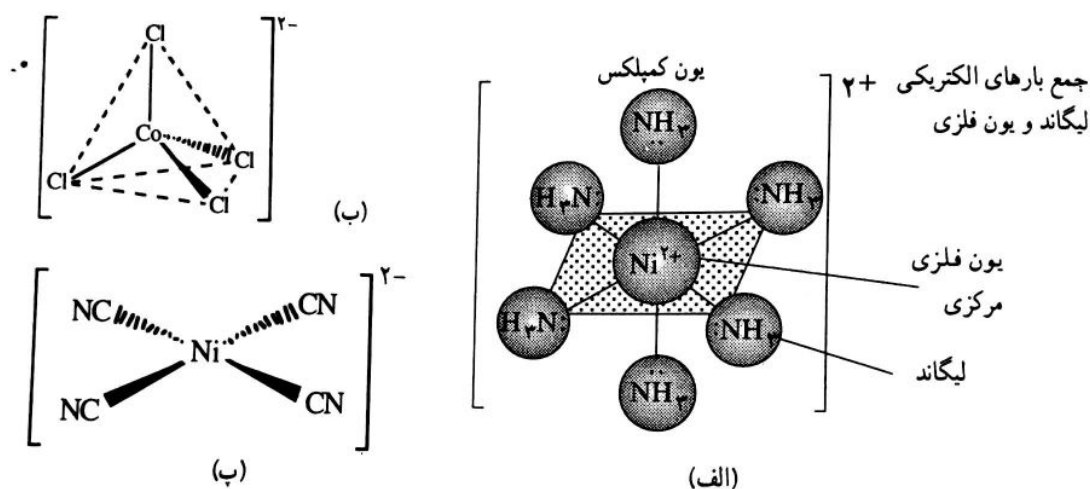
در نمودار ۳-۵ در کنار هر نقطه تعداد الکترونهاى جفت نشده موجود در لایه ظرفیت اتم آن عنصر را بنویسید. سپس تغییر در دمای ذوب را با تغییر تعداد این الکترونها مقایسه کنید. چه حدس می‌زنید؟ آیا بین تعداد الکترونهاى جفت نشده و دمای ذوب فلزهای واسطه رابطه‌ای می‌بینید؟ شرح دهید.

۳-۵ تشکیل ترکیبهای کمپلکس: یکی از ویژگیهای فلزهای واسطه تمایل آنها برای تشکیل ترکیبهای کمپلکس است. کمپلکسها هنگامی تشکیل می‌شوند که اتم فلز واسطه را تعداد معینی یون (که معمولاً آنیون هستند) یا مولکول، که به‌طور کلی لیگاند^۱ نامیده می‌شوند، فرا بگیرند. این قبیل کمپلکسها می‌توانند یونی یا خنثی باشند. لیگاندها جفت الکترون تنهای خود را در اختیار اتم یا یون فلز واسطه قرار می‌دهند و به این ترتیب با ایجاد یک پیوند داتیو، به آن متصل می‌شوند. شمار این پیوندها که نماینده شمار جفت الکترونهاى تنها و در اصل شمار اتمها، یونها یا مولکولهای پیوند داده با اتم یا یون مرکزی است، عدد کوئوردیناسیون آن اتم یا یون گفته می‌شود. برای فلزهای واسطه متداولترین عددهای کوئوردیناسیون، شش و چهار است. برای عدد کوئوردیناسیون شش و آرایش هندسی هشت وجهی مشاهده می‌شود. از نمونه کمپلکسهایی که عدد کوئوردیناسیون شش و آرایش هشت وجهی دارند می‌توان یون هگزاآکوآ آهن^{۲+} (II)، $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ و یون هگزاآمین نیکل (II)،

۱ - ligand

۲ - hexa aqua به معنی ۶ مولکول آب است.

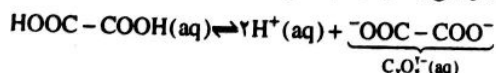
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ را نام برد^۱ (شکل ۵-۴-الف). برای عدد کوئوردیناسیون چهار، دو آرایش هندسی چهاروجهی و مربع مسطح امکانپذیر است. یون تتراکلروکبالتات (II)، $[CoCl_4]^{2-}$ و یون تتراآمین روی (II)، $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ را می‌توان به‌عنوان نمونه کمپلکس‌هایی که آرایش چهاروجهی دارند، نام برد (شکل ۵-۴-ب). تجربه نشان می‌دهد که بعضی از کمپلکس‌های فلزهای واسطه با عدد کوئوردیناسیون چهار آرایش مربع مسطح دارند. از جمله این کمپلکس‌ها می‌توان به‌عنوان نمونه یون تتراسیانونیکیلات (II)، $[Ni(CN)_4]^{2-}$ را نام برد (شکل ۵-۴-پ). آرایش‌های هندسی مربوط به این دو عدد کوئوردیناسیون در شکل ۵-۴ نشان داده شده است.



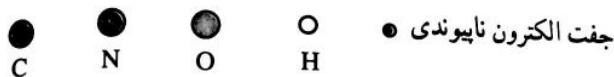
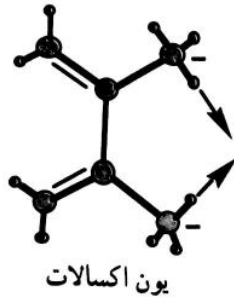
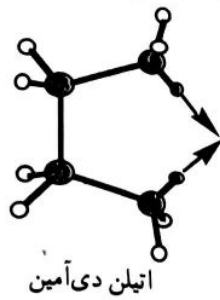
لیگاندهایی را که در کمپلکس‌های بالا مثال زدیم لیگاندهای تک دندان‌های هستند. زیرا تنها یکی از محلهای کوئوردیناسیون را در اطراف یون فلز واسطه اشغال می‌کنند. لیگاندهایی مانند یون اکسالات^۲ که بتوانند به‌طور همزمان دو یا چند جفت الکترون تنها در اختیار یون فلزی قرار دهند، و به این ترتیب دو یا چند محل کوئوردیناسیون کاتیون مرکزی را اشغال کنند، لیگاندهای چند دندان‌های می‌نامند. بعضی از لیگاندهای تک دندان‌های و دو دندان‌های در جدول ۵-۲ داده شده است.

۱- در این درس طرح مسئله پیوند در کمپلکس‌ها چه با استفاده از اوربیتال‌های هیبریدی و چه با استفاده از نظریه‌های دیگر از حدود برنامه پیش‌بینی شده خارج است. نام کمپلکس‌ها هم به‌طور موردی ذکر شده و طرح قواعد نامگذاری ترکیب‌های کمپلکس از حدود برنامه این درس خارج است.

۲- از اسید اکسالیک (oxalic acid) که اسیدی دوظرفیتی و دارای دو عامل اسیدی $-COOH$ است بدست می‌آید:



جدول ۵-۲ چند لیگاند تک دندانه‌ای و دودندانه‌ای متداول



الف) لیگاندهای تک دندانه‌ای

فلوئورو	F^-	کربونیل	CO
کلرو	Cl^-	آمین	NH_3
سیانو	CN^-	اکوا	OH_2
هیدروکسو	OH^-	نیتروزیل	NO

ب) لیگاندهای دودندانه‌ای

$\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	کربوناتو
$\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{C}=\text{O}$	یون اکسلات
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	اتیلن دی‌آمین

هدف ن - رنگ در ترکیبهای عنصرهای واسطه: بیشتر کمپلکسهای فلزهای واسطه رنگی هستند و وجود رنگ نشان می‌دهد که این کمپلکسها نور مرئی را جذب می‌کنند. وقتی نور سفید از درون محلول یون یک فلز واسطه عبور می‌کند، بعضی از طول موجهای نور سفید که گستره‌ای بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر دربر می‌گیرد، به وسیله این یون جذب می‌شوند و رنگی را که مشاهده می‌کنیم در واقع مکمل رنگ جذب شده است. برای مثال محلول سولفات مس (II) آبی رنگ است. این محلول نور قرمز را جذب می‌کند و بقیه طول موجهای (رنگهای) نور سفید را از خود عبور می‌دهد و ما این محلول را به رنگ آبی می‌بینیم. کلروفیل که سبزینه گیاهان را تشکیل می‌دهد نورهای آبی و قرمز طیف مرئی را جذب می‌کند و نور سبز را از خود عبور می‌دهد در نتیجه ما آن را سبز می‌بینیم. جذب نور موجب برانگیخته شدن الکترون از یک تراز انرژی به تراز انرژی دیگر می‌شود. در یونهای فلزهای واسطه به علت وجود اوربیتالهای d و آرایشهای الکترونی ویژه‌ای که می‌توانند پیدا کنند ترازهای انرژی نزدیک به هم وجود دارد و از این رو جذب پاره‌ای از طول موجهای نور سفید امکانپذیر می‌شود. در این فرآیند الکترون برانگیخته شده به تراز انرژی بالاتر، انرژی اضافی خود را پله به پله به صورت گرما یا نور از دست می‌دهد و به تراز انرژی پایینتر برمی‌گردد و به اینسان عمل جذب نور به طور دائم انجام می‌گیرد.

۱- در یک یون کمپلکس اوربیتالهای d هم‌ترازی خود را از دست می‌دهند و جهشهای الکترونی در بیشتر این یونها به اوربیتالهای d محدود است. شرح بیشتر این مطلب از حدود برنامه این درس خارج است.

ج - نقش کاتالیزگری عنصرهای واسطه: یکی دیگر از ویژگیهای فلزهای واسطه این است که می‌توانند در واکنشهای شیمیایی نقش کاتالیزگر را داشته باشند. بعضی از فرآیندهای مهم صنعتی که به کمک کاتالیزگر انجام می‌گیرند در جدول ۵-۳ آمده است.

جدول ۵-۳ کاربرد بعضی از فلزهای واسطه یا ترکیبهای آنها به عنوان کاتالیزگر

وانادیم	تبدیل SO_2 به SO_3 در ساختن اسید سولفوریک (به صورت V_2O_5)
آهن	فرآیند هابر برای ساختن آمونیاک از هیدروژن و نیتروژن
نیکل	هیدروژن‌دار کردن روغن مایع و تبدیل آن به روغن جامد
پلاتین	اکسایش آمونیاک در ساختن اسید نیتریک

۵-۲ متالورژی آهن و مس

متالورژی دانش و شگرد جدا کردن فلزها از سنگهای معدنی، خالص کردن و تبدیل آنها به فرآورده‌هایی است که مورد نیاز صنعت و بازار است. در این برنامه با دو قلمرو مهم متالورژی آهن و مس که در صنایع ملی کشورمان نقش مهمی دارند، آشنا می‌شویم.

۵-۲-۱ صنعت ذوب آهن - تولید چدن: در دورانی به سر می‌بریم که صنعت و فن‌آوری بر همه ابعاد زندگی بشر سایه افکنده است. بدون تردید بستر صنعتی بودن یک کشور را نیز صنعت فولاد آن به وجود می‌آورد. گرچه این صنعت در ایران به شیوه‌های سنتی، قدمت چند هزارساله دارد اما تکنولوژی استخراج و ذوب آهن به مفهوم جدید آن بسیار جوان و مربوط به سه دهه گذشته و حال حاضر است. هم‌اکنون ذوب آهن ایران به دو روش کاهش سنگ معدن آهن (که بیشتر آن هماتیت Fe_2O_3 است) به وسیله زغال کک در اصفهان و کاهش مستقیم توسط گاز طبیعی در اهواز و مبارکه در حال فعالیت است.

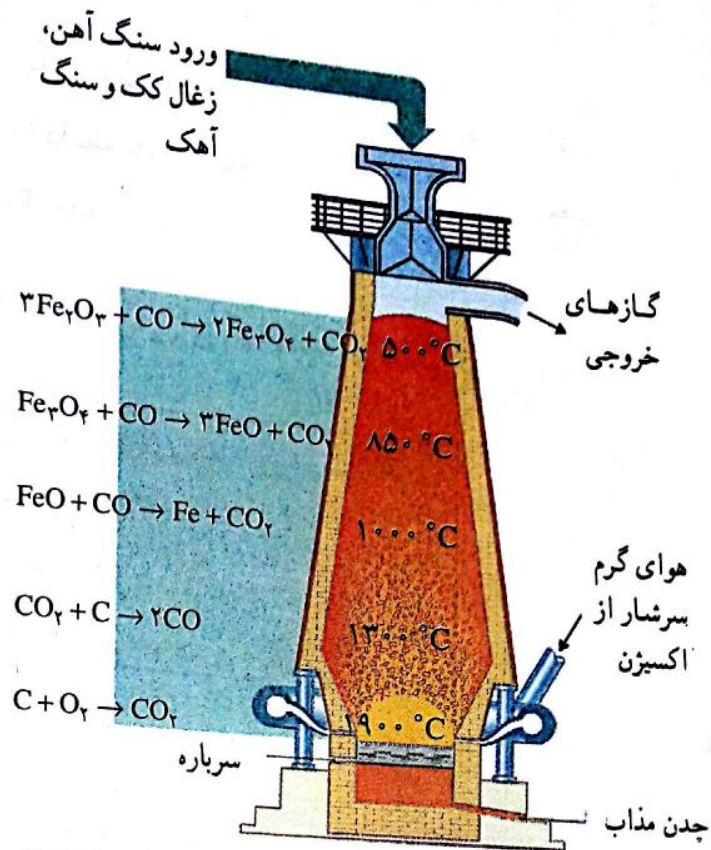
الف - کاهش سنگ آهن در کوره بلند: تهیه آهن از سنگ معدن آن شامل واکنشهای اکسایش - کاهش است که در کوره‌ای که به خاطر ارتفاع زیادش کوره بلند^۱ نامیده می‌شود، انجام می‌گیرد. بلندی این کوره بین ۲۴ تا ۳۰ متر و قطر پهن‌ترین بخش آن ۸ متر است (شکلهای ۵-۶ - الف و ب). بخش بیرونی کوره از فولاد و بخش درونی آن از آجر نسوز ساخته شده است^۲. کوره را مطابق

۱-blast furnace

۲- انواع آجر نسوز برحسب مورد از سیلیس، اکسید منیزیم و یا اکسید آلومینیم ساخته می‌شوند که تاب تحمل دماهای بسیار بالا تا $2000^{\circ}C$ را داشته و در این دماها ذوب نمی‌شوند. در عین حال، رسانایی آنها برای گرما کم است.



(ب)



(الف)

شکل ۵-۵- الف - ساختار یک کوره بلند، ب - نمای بخش کوچکی از مجتمع بزرگ ذوب آهن اصفهان. در شکل فقط یک کوره بلند در سمت راست دیده می‌شود.

شکل ۵-۵- الف از بالا با مخلوطی از سنگ معدن اکسید آهن، کک^۱ و ماده‌ای به نام کُک ذوب^۲ که معمولاً سنگ آهک است، تغذیه می‌کنند. از قسمت پایین کوره هوای گرم فشرده می‌دمند. زغال کک با چنان گرمایی می‌سوزد که دمای کوره در پایین ممکن است به 2000°C برسد.



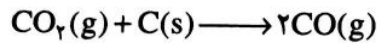
دما در بالای کوره در حدود 2000°C است. مجموعه واکنشهای انجام یافته در کوره بلند را می‌توان به طور خلاصه کاهیده شدن اکسید آهن به وسیله گاز مونوکسید کربن در نظر گرفت، این فرآیند به تولید فلز ناخالص می‌انجامد. واکنش اصلی کاهش در مورد سنگ معدن هماتیت (Fe_2O_3) به قرار زیر است:



۱- از شیمی سالهای گذشته آموختید که از فرآیند گرم کردن زغال سنگ در کوره سربسته و دور از هوا، بخارهای قطران زغال سنگ که شامل بنزن، و برخی مشتقهای آن، همچنین آمونیاک و گاز سوختنی است آزاد می‌شود و توده‌ای از زغال متخلخل به نام کک (coke) برجای می‌ماند. این روش گرما دادن دور از هوای زغال را تقطیر تخریبی زغال می‌نامند.

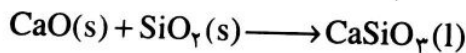
۲- flux، نام بهتر برای کُک ذوب، سرباره ساز است زیرا ناخالصیها را به شکل سرباره به دام می‌اندازد و جداسازی آنها را آسان می‌کند.

از گازهای خروجی برای گرم کردن هوای ورودی استفاده می‌شود. درعین حال بخش اعظم این گازها را دوباره از روی کک نسوخته عبور می‌دهند و گاز CO حاصل را در مراحل کاهش بعدی سنگ معدن به کار می‌برند.



آهن حاصل به صورت چدن مذاب به پایین کوره سرازیر شده و سپس از طریق دریچه‌های کناری خارج و جامد می‌شود. چدن حاصل از کوره بلند به علت وجود ناخالصی‌هایی همچون کربن (حدود ۵ درصد) سیلیسیم (حدود ۱ درصد)، منگنز (حدود ۲ درصد)، فسفر (حدود ۰/۳ درصد) و گوگرد (حدود ۰/۴ درصد)، شکننده و نامرغوب است، به همین دلیل بخش اعظم آن را در مرحله بعد به فولاد تبدیل می‌کنند.

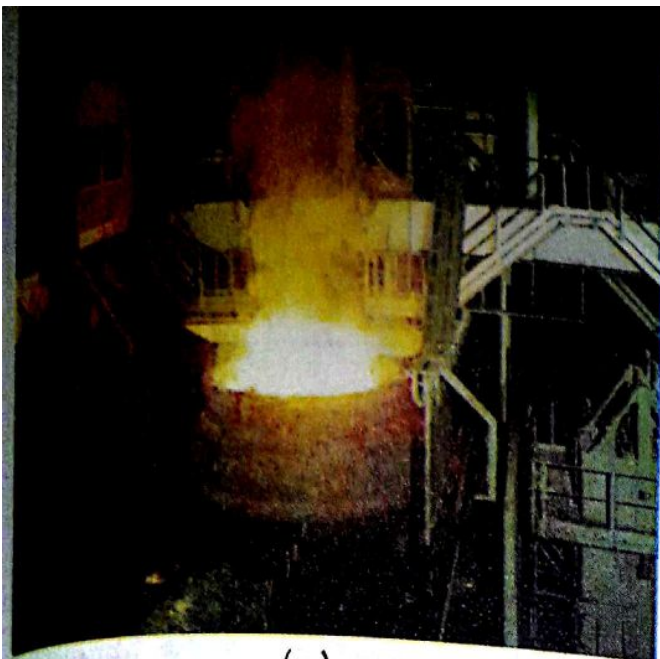
ب- واکنشهای جنبی کمک ذوب در کوره بلند: از آنجا که سنگ معدن آهن از ابتدا شامل ناخالصی‌های فراوانی است که در ایران و اغلب کشورها بیشتر از جنس سیلیس و سیلیکاتهای معدنی است، به همین دلیل از کمک ذوب سنگ آهک استفاده می‌شود. این ماده بر اثر گرمای کوره تجزیه می‌شود، $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{گرمای}} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. آهک حاصل در گرمای واکنش با سیلیس واکنش می‌دهد و ماده‌ای که به طور عمده سیلیکات کلسیم مذاب است، پدید می‌آورد.



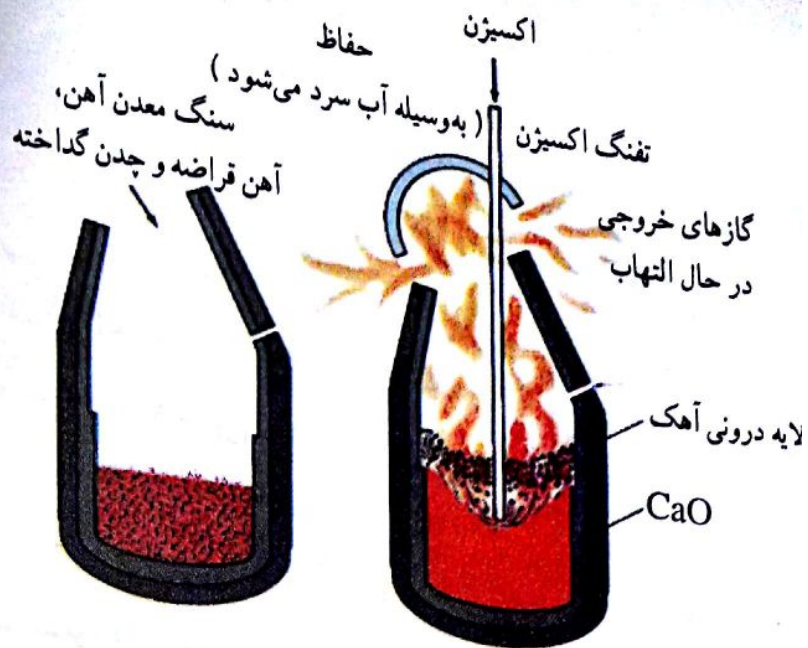
از آنجا که سیلیکات کلسیم خیلی آسانتر از ناخالصی‌های سیلیسی ذوب می‌شود و چگالی آن نسبت به آهن کمتر است، به صورت سرباره روی آن شناور می‌شود و مانع اکسیدشدن چدن مذاب به وسیله هوا می‌شود. هم چدن مذاب و هم سرباره بی‌دری از مجراهای پایین کوره تخلیه می‌شوند. ۲-۲-۵ تهیه فولاد: چدن مذاب را به طور مستقیم از کوره بلند به کوره تهیه فولاد منتقل می‌کنند. در این کوره از طریق اکسایش، بخش اعظم ناخالصی‌های نافلزاتی آن را حذف می‌کنند. یک روش امروزی تبدیل چدن به فولاد، استفاده از کوره بازی اکسیژن^۱ است. گاز اکسیژن را از طریق یک لوله مقاوم در برابر گرما به سطح آهن گداخته می‌دمند (شکل ۵-۶-الف). بخش اعظم کربن تا مرحله تولید CO می‌سوزد و این گاز در دهانه خروجی کوره آتش می‌گیرد و به CO_2 مبدل می‌شود. مقدار کربن در فولادهای معمولی^۲ حداکثر به ۱/۳۵ درصد می‌رسد. با توجه به اهمیت بازیابی آهن از آهن قراضه، بخش مهمی از فولادی را که امروزه تهیه می‌شود از دمیدن اکسیژن در کوره‌ای که حاوی چدن مذاب و آهن قراضه است تهیه می‌کنند. پوشش داخلی

۱-BOF : Basic Oxygen Furnace

۲- فولاد کربنی carbon steel



(ب)



(الف)

شکل ۵-۶- الف - ساختار و طرز کار کوره بازی اکسیژن ، ب - یک کوره تهیه فولاد در مجتمع فولاد مبارکه

این کوره نیز از جنس آهک است که یک ماده بازی به شمار می رود. در اینجا نیز آثار سیلیس و اکسید دیگر ناخالصیهای عنصری به کمک آهک به سرباره تبدیل شده و جدا می شوند. وجود اندکی کربن در ساختار بلوری آهن مطلوب است. هرگاه همه کربن بسوزد، آهن بسیار خالص پدید می آید که نقره‌ای رنگ و نرم است و به سرعت زنگ می زند. آهن خالص نرم است و کاربرد کمی دارد (برای نمونه برای تهیه توری پنجره)؛ اما هرگاه بخشی از کربن را بزدایند و به جای آن فلزهای دیگری همچون منگنز، کروم، نیکل و وانادیم بیفزایند، فولادهای مرغوب^۱ با ویژگیهای مورد نظر تهیه می شود. در عمل می توان هرگونه میزان انعطاف پذیری، سختی، استحکام و با چکش خواری مورد نظر را به فولاد بخشید. این کار از طریق وارد کردن عنصرهای متفاوت به فولاد کربن دار و اعمال روشهای مناسب سرد کردن و گرم کردن انجام می گیرد. فولاد زنگ نزن معمولی ۱۴ تا ۱۸٪ کروم و ۷ تا ۹٪ نیکل دارد.

۵-۲-۳ کلیاتی درباره مجتمع فولاد مبارکه و روش کاهش مستقیم در آن^۲: برای آگاهی از جریان کار، فرایندها و نیازهای یک مجتمع بزرگ صنایع شیمیایی، همچنین چگونگی تولید فولاد به روش کاهش مستقیم (احیای مستقیم)، مجتمع فولاد مبارکه را که نقش مهمی در پیشرفت

۱- فولاد آلیازی alloy steel

۲- داده‌ها و مطالب ارائه شده برای اطلاع است. به جز روش کاهش مستقیم (احیای مستقیم)، آموختن بقیه مطالب الزامی نیست.

اقتصاد ملی دارد، معرفی می‌کنیم^۱.

موقعیت مجتمع: ۷۵ کیلومتری جنوب غربی اصفهان با یک خط تولید به طول ۱۷ کیلومتر نیروی انسانی: آمار آموزش دیدگان در داخل و خارج از کشور تا سال ۱۳۷۲، بیش از ۶۰۰۰ نفر روش تولید: کاهش مستقیم سنگ آهن در کوره‌های کاهش مستقیم و تولید فولاد در کوره‌های قوس الکتریکی

سنگ آهن مورد نیاز: سالانه در حدود ۵ میلیون تن (که بیشتر آن مگنتیت Fe_3O_4 است) که بخش اعظم آن از معادن گل گهر سیرجان - استان کرمان (شکل ۵-۷-ب) و چادرملو - استان یزد تأمین می‌شود، که از طریق راه آهن به مجتمع انتقال می‌یابد و پس از آسیاب کردن، مخلوط کردن با آب آهک، گرما دادن و گندله‌سازی (تبدیل ذره‌های ریز به ذره‌های گلوله مانند، درشت‌تر و تا حدودی متخلخل)، به کوره‌های کاهش مستقیم منتقل می‌شود.

سنگ آهک مورد نیاز: از معدن حوض ماهی واقع در ۱۷ کیلومتری مجتمع، به واحدهای آهک‌پزی منتقل شده و سالانه در حدود ۶۰۰,۰۰۰ تن ($6 \times 10^8 \text{ kg}$) آهک پخته تولید می‌شود. گاز طبیعی مورد نیاز: در حدود ۳ میلیارد مترمکعب ($3 \times 10^9 \text{ m}^3$) از شبکه سراسری گاز کشور تأمین می‌شود.

آب مورد نیاز: به میزان بیش از ۴۰ میلیون مترمکعب ($4 \times 10^7 \text{ m}^3$) در سال از طریق آبیگری که بر روی رودخانه زاینده رود احداث شده تأمین می‌شود. برق مورد نیاز: در حدود ۷۰۰ مگاوات ($7 \times 10^2 \text{ MW}$) است که از شبکه سراسری و ۳ نیروگاه داخلی تأمین می‌شود.

اکسیژن مورد نیاز: سالانه بیش از ۷ میلیون مترمکعب ($7 \times 10^6 \text{ m}^3$) است که همراه با نیتروژن و آرگون در واحدهای تقطیر هوای مایع در مجتمع تولید می‌شود (شکل ۵-۷-الف). آهن قرصه: سالانه در حدود ۷۰۰ هزارتن ($7 \times 10^8 \text{ kg}$) ورودی کوره‌های فولاد سازی مجتمع است.

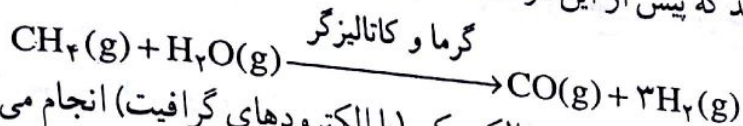
سیستمها و کنترل پروژه مجتمع: سیستمهای خودکار شامل انواع رایانه‌های مادر و شبکه رایانه‌ای.

فولاد حاصل در مجتمع^۲: در حدود ۳ میلیون تن انواع فرآورده‌های نورد شده.

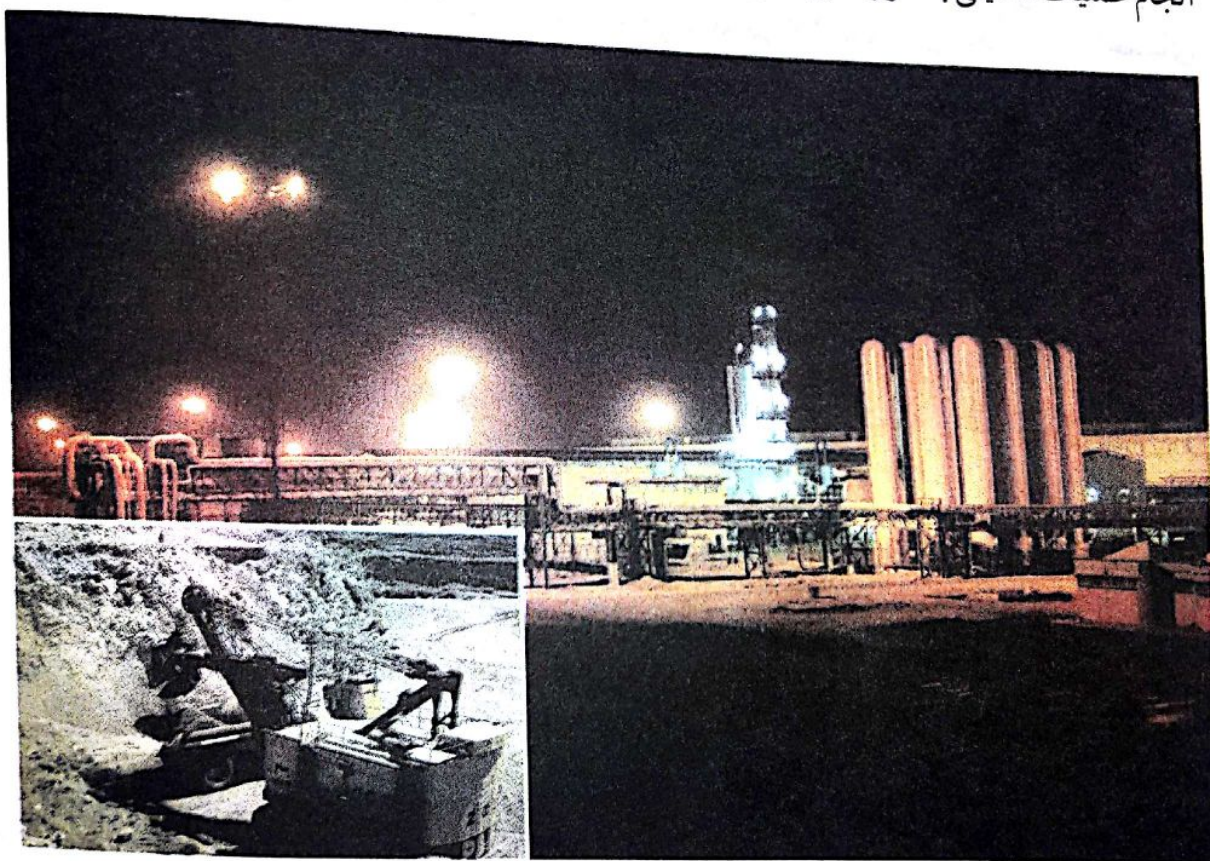
۱- از کتاب «مجتمع فولاد مبارکه در یک نگاه» چاپ فروردین ۱۳۷۲ و دیگر پرورشورهای مصور و انتشارات مرکز اطلاعات علمی این مجتمع. همچنین مشاوره با مهندسان آزمایشگاه شیمی مجتمع.

۲- این آمار خاص مجتمع مبارکه است. جمع تولید فولاد در سال ۱۳۷۳ در ایران ۴۷۰۰۰۰۰ بود که این تولید به سرعت در حال افزایش است.

خلاصه روش کار (کاهش مستقیم سنگ معدن): سنگ معدن پس از استخراج و تغلیظ به گندله تبدیل می‌شود و سپس به دهانه بالایی کوره‌ها منتقل می‌شود، و در کوره‌ها به آهن اسفنجی که مانند چدن نوعی آهن ناخالص است (درجه خلوص ۹۲ درصد) مبدل می‌شود. گازهای بسیار داغ کاهنده در این کوره‌ها مخلوط CO و H₂ اند که پیش از این در دستگاه تبدیل کننده^۱ گاز طبیعی تهیه می‌شوند.



تهیه فولاد در این مجتمع در کوره‌های قوس الکتریکی (با الکترودهای گرافیت) انجام می‌گیرد. ۸۰٪ آهن اسفنجی و ۲۰٪ آهن قراضه همراه با آهک و مواد آلیاژی به کمک قوس الکتریکی در این کوره‌ها ذوب شده و فولاد مذاب حاصل به واحدهای ریخته‌گری منتقل و آنگاه به صورت شمشهای بسیار بزرگ موسوم به تختال^۲ خارج می‌شوند. تختالها نیز پس از عبور از واحدهای نوردسازی و انجام عملیات تکمیلی به صورت ورق فولاد با ضخامتهای گوناگون مورد نیاز صنعت و بازار، درمی‌آیند.



(ب)

(الف)

شکل ۵-۷- الف - منظره شبانه از واحد اکسیژن مجتمع مبارکه - کپسولهای زرد رنگ که در کنار برج تقطیر هوای مایع قرار دارند، برای نگهداری اکسیژن، آرگون و غیره است. ب - یک واحد استخراج معدن آهن - گل گهر سیرجان.

۱- مولکولهای گاز طبیعی و مولکولهای بخار آب در دمایی بیش از ۱۰۰۰°C در ریفورمر (reformer) شکسته می‌شوند

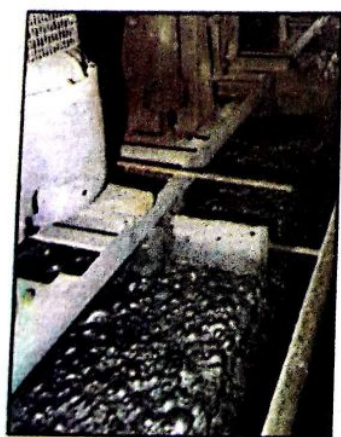
و مولکولهای دیگری پدید می‌آورند که نقش کاهندگی دارند.

۵-۳ استخراج و پالایش فلز مس

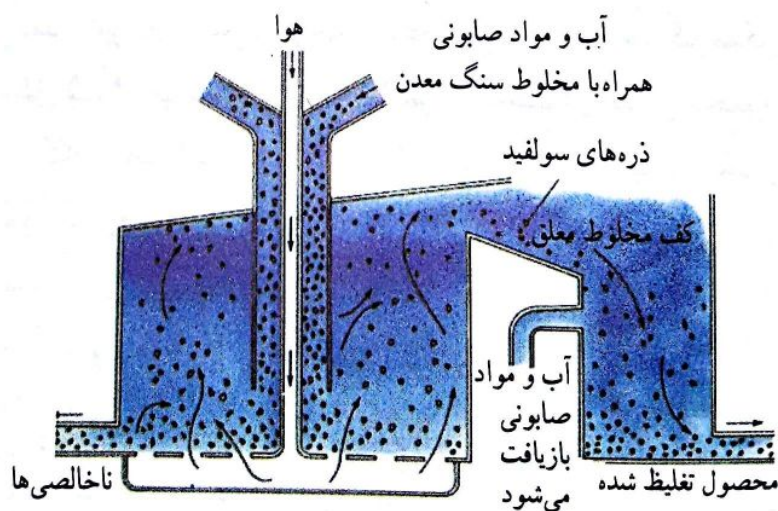
۵-۳-۱ **سنگهای معدنی موجود در طبیعت** : مس به احتمال زیاد نخستین فلزی است که مورد استفاده بشر قرار گرفته و در حال حاضر یکی از پرمصرفترین فلزها است. معادن مس در ایران فراوان است. پژوهشها نشان می‌دهد که ایران بر روی کمربند مس جهانی قرار دارد که از جنوب شرقی ایران آغاز شده تا شمال غربی و نواحی آذربایجان ادامه می‌یابد. در حال حاضر بیشتر، از توده‌های سنگ معدن مس در سرچشمه بهره برداری می‌شود. سنگ معدنهای مس در ایران متنوع است و شامل **کربنات بازی** (مانند $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) و **سولفید** (مانند کالکوسیت Cu_2S) و اکسید (مانند کوپریت Cu_2O) است. در اینجا و به منظور آسان کردن این بررسی، تنها عملیات استخراج از سولفید مس (I) (Cu_2S) را مورد توجه قرار می‌دهیم.

۵-۳-۲ **مراحل استخراج، ذوب و پالایش مس سرچشمه** : خلاصه عملیات امروزی استخراج، ذوب و پالایش مطابق آنچه که در مجتمع مس سرچشمه ایران می‌گذرد (شکل ۵-۹-ب)، به قرار زیر است.

سنگ معدن ناخالص را که عیار مس در آن در همه جای جهان خیلی کم و در حدود ۱٪ است، پس از انجام عملیات انفجار معدن، به وسیله بیلهای الکتریکی جمع‌آوری کرده و پس از آسیاب کردن به واحد پرعیارسازی منتقل می‌کنند. در اینجا تغلیظ سنگ معدن به روش شناورسازی (فلوتاسیون) انجام می‌گیرد. شکل‌های ۵-۸-الف و ب مربوط به یک سلول شناورسازی سنگ معدن سولفید است.



(ب)



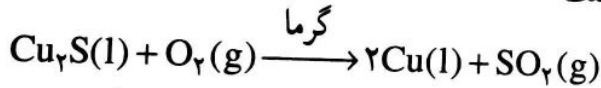
(الف)

شکل ۵-۸-الف - طرح یک سلول شناورسازی ب - ذره‌های سنگ معدن شناور شده در سلول شناورسازی

۱- flotation: روش شناورسازی برای جدا کردن فیزیکی ناخالصی‌های بسیاری از سنگهای معدنی به کار می‌رود و منحصر به سنگهای معدنی مس نیست.

گرد سنگ معدن ناخالص را با برخی روغنهای معدنی مناسب، آب و مواد صابونی کف زا در یک مخزن بزرگ وارد می کنند و جریان هوای فشرده را از پایین به درون مخزن می دمند. ماده روغنی و مایع کف زا به سطح ذره های سولفید مس می چسبند، و آنها را شناور می کنند. اما آب به سطح ذره های سنگین تر ناخالصی ها (همچون دانه های ریز ماسه و برخی سیلیکاتها) می چسبد و در جریان هم زدن مخلوط ته نشین می شوند و از مجرای پایین خارج می شوند. با انجام عمل شناورسازی، عیار مس در سنگهای معدنی سرچشمه تا ۳۲٪ بالا می رود.

محصول تغلیظ شده پس از آبیگری و خشک کردن در واحد کنترل کیفیت مجتمع، تجزیه شیمیایی می شود تا نوع و مقدار ناخالصی های آن مشخص شود و مقدار لازم از کمک ذوب مناسب که ممکن است مواد آهکی یا سیلیسی باشد معین شود. با ریختن این مواد در کوره ذوب^۱، بخش مهمی از ناخالصی ها به صورت سرباره جدا می شود. باقیمانده را که کمات مس^۲ نامیده می شود و عیار مس در آن به ۴۲ درصد می رسد به همان حالت مذاب به کوره دیگری به نام کوره مبدل^۳ منتقل می کنند. با دمیدن حجم کنترل شده ای از هوای گرم، واکنش اکسایش سولفید مس تا مرز تشکیل فلز آزاد انجام می گیرد و فلز مس با عیار ۹۹/۳٪ به صورت مذاب آزاد می شود^۴. می توان معادله این واکنش را در مورد Cu_2S به صورت زیر نوشت:



پالایش الکتریکی مس: وجود اندکی ناخالصی در فلز مس به شدت روی رسانایی الکتریکی آن اثر می گذارد و آن را کاهش می دهد. بنابراین در آخرین مرحله باید عیار فلز مس را به حداکثر ممکن رسانید. برای این کار مطابق شکل ۵-۹- ب تیغه های مس ناخالص را به عنوان آند در محلول سلولهای پالایش الکتریکی وارد می کنند. کاتد را تیغه های نازک از فلز مس خالص می گیرند. محلول الکترولیت به طور عمده اسید سولفوریک رقیق است.

نیم واکنشهای انجام یافته به قرار زیر است:

اکسایش در آند: اتمهای Cu به یونهای $Cu^{2+}(aq)$ تبدیل می شوند



۱- reverberatory furnace کوره ذوب را در اینجا کوره انعکاسی نیز می نامند. مواد را در این کوره کم ارتفاع با سقف کوتاه در کنار مشعلها قرار می دهند. گرما به طور انعکاسی و غیر مستقیم به مواد می رسد.

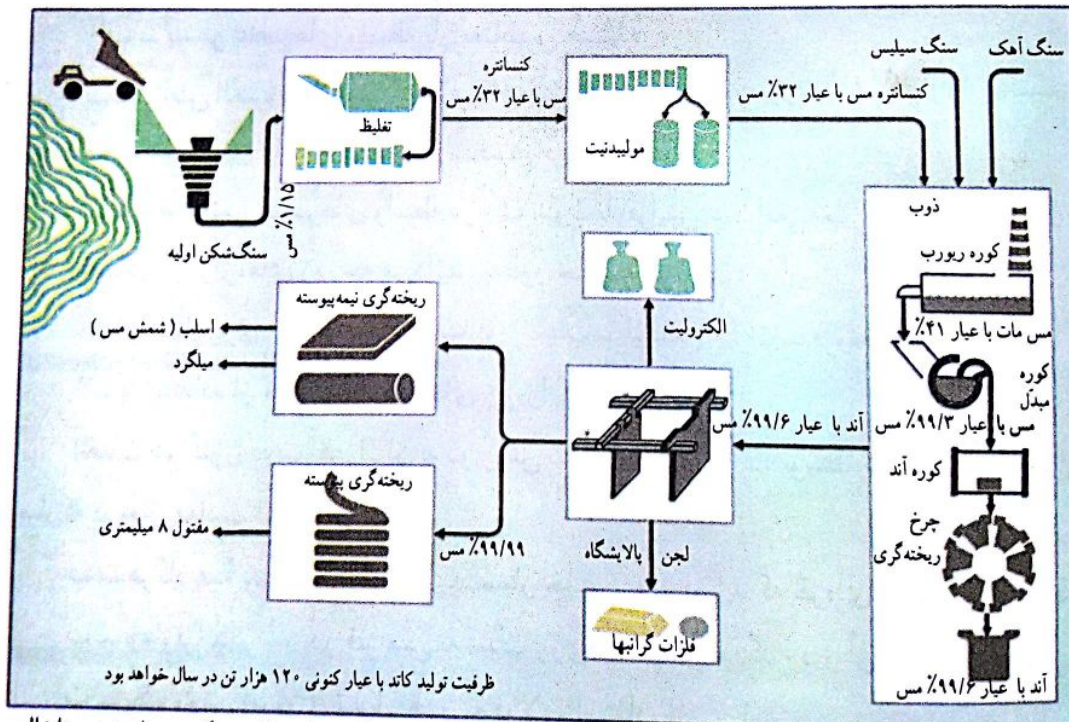
۲- copper matte

۳- converter

۴- در عمل اندکی از مس در کوره مبدل به کمک هوا اکسید می شود. به همین دلیل مطابق شکل ۵-۹- ب، مس ۹۹/۳٪ یاد شده را به کمک گاز طبیعی در کوره دیگری به نام کوره آند، می کاهند و اکسیژن آن را می گیرند. درصدد به خاطر سپردن



شکل ۹-۵ - الف - نمایی از مجتمع مس سرچشمه



شکل ۹-۵-ب - مراحل تولید فلز مس در مجتمع مس سرچشمه کرمان - توجه داشته باشید که در یک مرحله، نوعی ناخالصی به نام مولیدنیت نیز از سنگ معدن مس جدا می‌شود که از آن برای تولید فولادهای محکم استفاده می‌کنند. منظور از واژه کنسانتره که در شکل دیده می‌شود، محصول غلیظ شده است. این شکل و اجزاء آن برای تسهیل یادگیری و آشنایی با چهره‌ای از تکنولوژی ملی است. در صدد به‌خاطر سپردن آن نباشید.

کاهش در کاتد: یونهای محلول به صورت مس خالص روی کاتد ته نشین می‌شوند

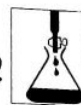
$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$$

بنابراین تیغه‌های آندی ناخالص به تدریج حل شده و «لاغر» می‌شوند ولی تیغه‌های نازک مس در کاتد «چاق» می‌شوند. عیار مس به دست آمده تا ۹۹/۹۹٪ می‌رسد. هنگام الکترولیز بخشی از ناخالصی‌های آند که شامل Fe ، Zn و Ni است به صورت یونهای آبی Fe^{2+} ، Zn^{2+} و Ni^{2+} وارد محلول می‌شوند، اما در شرایط ولتاژ کنترل شده، در کاتد کاهیده نمی‌شوند. آثار نقره و طلا نیز در آند اکسید نمی‌شوند، بلکه به صورت لجن رسوب می‌کنند و سپس بازیابی می‌شوند.

خلاصه عملیات استخراج، ذوب و تصفیه فلز مس در مجتمع سرچشمه به قرار زیر است:



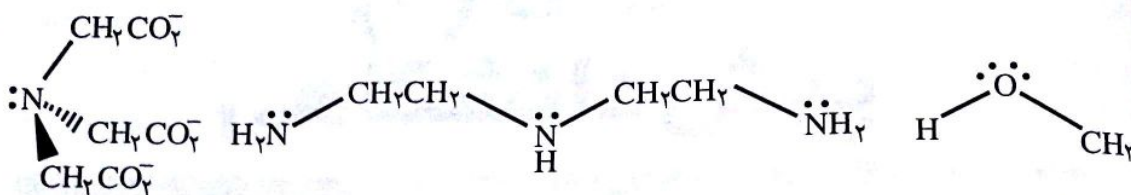
پرسش و تمرین



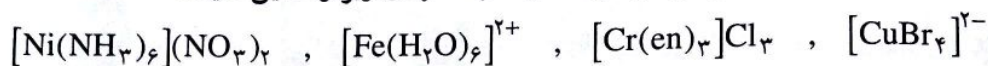
- در هر مورد علت را به طور خلاصه بیان کنید:
 - بیشتر عنصرهای واسطه پارامغناطیس هستند.
 - آرایش الکترونی اتم مس برخلاف آنچه پیش بینی می‌شود، به صورت $[\text{Ar}]3d^10 4s^1$ است.
 - عنصرهای واسطه کم و بیش سخت و دیرذوب هستند.
 - شعاع اتمی عنصرهای واسطه در یک تناوب با افزایش عدد اتمی تغییر چشمگیری ندارد.
- درباره واژه‌های زیر چه می‌دانید، به طور خلاصه بنویسید:
 - الف - متالورژی ب - شناورسازی پ - لیگاند ت - فرومغناطیس
- با استفاده از متن کتاب عبارتهای زیر را کامل کنید:
 - الف - هم‌اکنون ذوب آهن ایران به دو روش ... به وسیله ... و ... توسط گاز طبیعی در اهواز و مبارکه در حال فعالیت است.
 - ب - هرگاه همه ... چدن بسوزد، ... بسیار خالص پدید می‌آید که نقره‌ای رنگ و نرم است.
 - پ - وجود اندکی ... در فلز مس به شدت روی ... آن اثر می‌گذارد و آن را ... می‌دهد.
 - ت - یک روش امروزی تبدیل چدن به فولاد، استفاده از ... است.

۱- در طرح مس سرچشمه، به ازای هر ۱۰۰,۰۰۰ تن فلز مس خالص، در حدود ۰/۳۵ تن طلا و یک تن نقره خالص به دست می‌آید، که از فروش آن می‌توان بخش مهمی از هزینه‌های برق مصرفی را تأمین کرد. تولید مس سرچشمه در سال ۱۳۷۳ به ۱۰۰,۰۰۰ تن رسیده است.

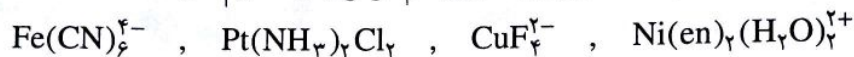
هدف ۴ - تعداد دندانها را در هر یک از لیگاندهای زیر تعیین کنید :



هدف ۵ - حالت اکسایش فلز در هر یک از کمپلکسهای زیر را معین کنید :



هدف ۶ - در کمپلکسهای زیر عدد کوئوردیناسیون اتم مرکزی را معلوم کنید :



۷ - درستی یا نادرستی هر یک از عبارتهای زیر را با بیان علت، مشخص کنید :

الف - یونهای Zn^{2+} ، Cd^{2+} و Hg^{2+} رفتاری شبیه عنصرهای گروه اصلی دارند.

ب - ترکیبهای $\text{Cu}(\text{II})$ عموماً رنگی هستند، درحالی که ترکیبهای $\text{Cu}(\text{I})$ بی‌رنگند.

هدف ۸ - می‌دانید که نقش هموگلوبین در خون انتقال اکسیژن از ریه‌ها به سلولهای بدن است.

مولکولهای اکسیژن که لیگاندهای یک دندان هستند با یونهای Fe^{2+} که در ساختار هموگلوبین وجود دارند کمپلکس تشکیل می‌دهند. این کمپلکس در سطح ریه‌ها تشکیل و در تماس با سلولهای بدن تجزیه می‌شود و به این سان اکسیژن انتقال می‌یابد. با توجه به این مطلب چرا یون CN^- و گاز CO برای انسان بسیار کشنده‌اند؟



پرسش زیر را در کلاس به بحث بگذارید
چرا بازیابی فلزها از اهمیت زیادی برخوردار است؟