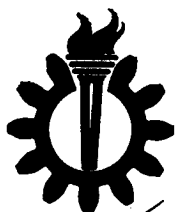


خسرو کمالی



دانشکده علم و صنعت ایران

(شماره ۵۸)

# شیمی عمومی

(چاپ سوم)

## طبق برنامه سال اول

دانشکده علم و صنعت ایران

تألیف :

نصرت‌اله ابراهیم نورای

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

## فهرست مندرجات

### فصل اول کارت و انرژی

۱

هدف علم شیمی ، ۱. رشته های علم شیمی ، ۱. جرم و وزن ، ۲. انواع ماده ، ۵. تمییزات ماده ، ۷. قوانین تغییرات شیمیائی ، ۸. انرژی ، ۱۰. قانون بقاء انرژی ، ۱۱.

### فصل دوم اتم و مولکول

۱۶

اتم و مولکول ، ۱۶. قانون حجم های ترکیبی ، ۱۷. فرضیه آوگادرو ، ۱۷. وزن مولکولی ، ۱۸. مولکول گرم ، ۱۹. قانون نسبت های مضربی ، ۲۲. فرضیه اتمی دالتون ، ۲۳. وزن اتمی ، ۲۶. علامات اختصاری ، ۲۹. فرمول ، ۳۰. ظرفیت عناصر ، ۳۱. تعیین فرمول یک ترکیب ، ۳۲. معادلات ، ۳۵. محاسبات با استفاده از معادلات ، ۳۷.

### فصل سوم سه ماده

۴۲

حالت گازی ، ۴۲. قانون بویل ، ۴۴. قانون چارلز ، ۴۷. قانون عمومی گازها ، ۴۸. قانون دالتون ، ۴۹. قانون گراهام ، ۵۱. فرضیه جنبشی گازها ، ۵۲. انحراف از قانون گازهای کامل ، ۵۶. مایعات ، ۵۶. خواص مایعات ، ۵۷. تنش سطحی ، ۵۷. ویسکوزیته ، ۵۸. جامدات ، ۵۸. خواص جامدات ، ۵۹. پلی مرفی ، ۵۹.

### فصل چهارم تغییرات

۶۳

تغییر حالت ، ۶۳. تبخیر ، ۶۳. فشار بخار ، ۶۵. جوشش ، ۷۷. مایع کردن گاز ، ۶. ۶۸. تصعید ، ۷۰. انجماد و ذوب ، ۷۱. نمودار حرارت دادن ، ۷۱. نمودار سرد کردن ، ۷۲. دیاگرام فازها ، ۷۴.

۷۹

### فصل پنجم طبعه‌های عنصر

طبقه بندی عناصر، ۷۹. گروه‌های سه‌تایی، ۷۹. قانون اکتا و نیولاند، ۸۰. جدول‌های میرومندیف، ۸۱. دوره تناوب، ۸۴. خانواده و گروه، ۸۷. جدول هجده ستونی، ۸۹. جدول ساختمان اتمی، ۹۲.

۹۳

### فصل ششم ساختمان اتمی

ساختمان اتمی، ۹۳. ذرات ابتدائی، ۹۳. الکترون، ۹۳. اشعه کاتدی، ۹۳. تعیین نسبت بار الکتریکی به جرم، ۹۴. بار الکترون، ۹۵. جرم الکترون، ۹۷. منشاء الکترون، ۹۷. بار و جرم پروتون، ۹۹. ایزوتوپ، ۱۰۰. پوزیترون، ۱۰۱. نوترون، ۱۰۲. اتم هسته‌ای، ۱۰۳. سطوح انرژی الکترونی، ۱۰۷. سطوح انرژی و جدول تناوبی، ۱۱۱. توزیع الکترون در سطوح انرژی، ۱۱۷. اسپین، ۱۲۴. اندازه‌های اتمی، ۱۲۷. پتانسیل یونیزاسیون، ۱۲۹. جاذبه الکترونی، ۱۳۱.

۱۳۶

### فصل هفتم پیوندهای شیمیایی

پیوند های شیمیایی، ۱۳۶. ساختمان اتمی و ظرفیت، ۱۳۶. مبدای ظرفیت، ۱۳۶. ظرفیت یونی، ۱۴۰. نمک‌ها، ۱۴۰. پیوند یونی، ۱۴۱. الکترون‌های ظرفیتی، ۱۴۳. ظرفیت اشتراکی، ۱۴۵. پیوند اشتراکی، ۱۴۵. شکل ملکول‌ها، ۱۵۱. الکترون‌های ظرفیتی در پیوند های اشتراکی، ۱۵۴. قطبی بودن پیوند ها، ۱۵۶. الکترونگاتیویته، ۱۶۰. فرضیه رزونانس، ۱۶۳. ساختمان بلورین، ۱۶۶. تجزیه بوسیله اشعه ایکس، ۱۶۶. واحد های بلور، ۱۶۸. خواص فیزیکی و پیوند های یونی، ۱۷۰. بلور های یونی، ۱۷۰. بلور های اتمی، ۱۷۱. بلورهای ملکولی، ۱۷۱. بلورهای فلزی، ۱۷۲.

۱۷۶

### فصل هشتم محلول‌ها

محلول‌ها، ۱۷۶. مواد مشکله‌یک‌محلول، ۱۷۶. عوامل مؤثر در قابلیت انحلال، ۱۷۸. غلظت، ۱۷۹. مولالیته، ۱۸۰. مولاریته، ۱۸۰. انواع محلول‌ها، ۱۸۳. اثر فشار در قابلیت انحلال، ۱۸۵. اثر درجه حرارت در قابلیت انحلال، ۱۸۹. تقطیر جزء به‌جزء، ۱۹۳. جامدات درمایعات، ۱۹۵. عوامل مؤثر در انحلال جامدات درمایعات، ۱۹۵.

۲۰۰

### فصل نهم حمل در غیر الکترولیت

محللول های غیر الکترولیت ، ۲۰۰ . کاهش فشار بخار ، ۲۰۰ . بالادفتن نقطه جوش ، ۲۰۲ . پائین آمدن نقطه انجماد ، ۲۰۴ . فشار اسمزی ، ۲۰۴ . معادله وانت هوف ، ۲۰۵ .

۲۰۹

### فصل دهم سینتیک شیمیایی

سینتیک شیمیایی ، ۲۰۹ . مکانیزم فعل وانفعالات ، ۲۰۹ . انرژی فعالیت ، ۲۱۰ . عوامل مؤثر در سرعت فعل وانفعالات ، ۲۱۱ . معین عمل ، ۲۱۵ . غلظت ، ۲۱۷ .

۲۲۵

### فصل یازدهم تعادل شیمیایی

تعادل شیمیایی ، ۲۲۵ . حالت تعادل ، ۲۲۵ . اثر جرم ، ۲۲۶ . ثابت تعادل ، ۲۳۰ . تعادل هتروژن ، ۲۳۴ . تغییرات تعادل ، ۲۳۵ .

۲۴۶

### فصل دوازدهم اسیدها و بازها

اسیدها و بازها ، ۲۴۶ . فرضیه آب ، ۲۴۶ . خنثی کردن ، ۲۴۷ . خاصیت آفوتتری ، ۲۴۸ . سایر واکنشها ، ۲۴۹ . فرضیه پروتونی ، ۲۵۰ . گیرندگان و دهنندگان پروتون ، ۲۵۰ . فرضیه الکترونی اسیدها و بازها ، ۲۵۵ . فعل و انفعالات جابجائی اسیدها و بازها ، ۲۶۰ . کاتالیز ، ۲۶۲ .

۲۶۴

### فصل سیزدهم اکسیداسیون و احیا

اکسیداسیون و احیا ، ۲۶۴ . اکسیدکننده ها و احیاکننده ها ، ۲۶۴ . شماره اکسیداسیون ، ۲۶۶ . اجسام الکتروفیل و الکتروودت ، ۲۶۸ .

۲۷۳

### فصل چهاردهم الکترولیز

الکتروشیمی ، ۲۷۳ . الکترولیت ها ، ۲۷۳ . هدایت الکتروسیتمه ، ۲۷۴ . الکترولیز ، ۲۷۸ . الکترولیز کلرورسدیم مذاب ، ۲۷۹ . قانون فارادی ، ۲۸۲ . فرضیه آرنیوس ، ۲۸۴ . درجه یونیزاسیون ، ۲۸۴ . تعیین  $\alpha$  از روی پائین رفتن نقطه انجماد ، ۲۸۵ . جاذبه بین یون ها ، ۲۸۷ . پیل های مولد جریان ، ۲۸۷ . پیل شیمیایی ، ۲۸۸ . پیل غلظت ، ۲۹۱ . پتانسیل الکتروود ، ۲۹۴ . پیل های تجارتي ، ۲۹۹ . زنگ زدن الکترولیتی ، ۳۰۴ . تجزیه الکترولیتی ، ۳۰۵ .

۳۱۱

### فصل بانزدهم فصل یونی

تعادل یونی، ۳۱۱. یونیزاسیون الکترولیت های ضعیف، ۳۱۱. یونیزاسیون آب  
 ۳۱۷. محلول های مقاوم، ۳۲۰. یون های پیچیده، ۳۲۱. حاصلضرب انحلالی  
 ۳۲۳. رسوب گیری، ۳۲۷. تعادل های هم زمان، ۳۲۸. تیدرولیز، ۳۳۲.

۳۳۹

### فصل شانزدهم گرمی

ترموشیمی، ۳۳۹. معادلات ترموشیمی، ۳۴۰. قانون هس، ۳۴۱. حرارت تشکیل  
 ترکیبات، ۳۴۲. حرارت احتراقی، ۳۴۵. ثابت بودن حرارت محتوی نمکها،  
 ۳۴۵. حرارت انحلالی، ۳۴۷. حرارت تیدراته شدن، ۳۴۷.

۳۵۱

### فصل هفدهم کولومبی

کولومیدها، ۳۵۱. اندازه ذرات، ۳۵۱. انواع کولومیدها، ۳۵۲. خواص  
 نوری سلها، ۳۵۳. خواص سلهای لیوفوب، ۳۵۴. فرضیه سلهای لیوفوب، ۳۵۶.  
 سلهای لیوفیل، ۳۵۹. فرضیه سلهای لیوفیل، ۳۵۹. ژلها، ۳۶۰. کولومیدهای  
 الکترولیت، ۳۶۱. امولسیون، ۳۶۲. کولومیدها و هوا، ۳۶۳. زغال چوب  
 وسیلیکاژل، ۳۶۴.

۳۶۶

### فصل هجدهم هسته رادیواکتیو

ساختمان هسته رادیواکتیو، ۳۶۶. ثابت هسته، ۳۶۶. استحاله مصنوعی، ۳۷۲.  
 رادیواکتیو، ۳۷۳. انرژی هسته ای، ۳۷۴.

۳۷۹

### منابع مورد استفاده

۳۸۰

ضمیمه

# فصل اول

## ماده و انرژی

**۱- هدف علم شیمی :** هدف علوم توجیه ورده بندی حقایق است که از راه تجربه بدست آمده اند. **هدف علم شیمی تحقیق درباره ماده و تغییرات آن میباشد. هدف نهائی شیمی دست یافتن به ساختمان اساسی ماده است .** امکان دارد که شیمی دان ها هرگز به این هدف نرسند . گرچه ظاهراً چنین بنظر می رسد که مرتباً دارند از این هدف دور میشوند ولی بیشتر شیمی دان ها معتقدند که روز به روز به هدف نزدیک تر میگردند.

شیمی در جستجوی جواب به این دو سؤال است : (۱) ماده از چه تشکیل شده است؟ (۲) چه رابطه ای بین ساختمان ترکیبی آن و تغییرات آن از یک حالت به حالت دیگر وجود دارد ؟ مواد مختلف زیادی که همه ما از آن ها استفاده می کنیم محصول فرعی کوشش های شیمی- دان ها برای پیدا کردن جواب دو سؤال فوق درباره ساختمان ماده است .

حیات تمدن امروزی ما به نسبت زیادی بستگی به محصول های فرعی هدف شیمی دارد. برای توجیه این جمله مثالهای زیادی را میتوان نام برد . چند مثالی که بیشتر از همه با آنها آشنائی داریم عبارتند از تولید فولاد و سایر فلزات. تولید آلیاژهای مخصوص - پالایش نفت و تولید بنزین و سایر ترکیبات حاصل از نفت خام مثل کائوچوی مصنوعی - روش های بهتر پرورش مواد غذایی با استفاده از کودهای شیمیائی و حشره کش های جدید، توسعه صنایع شیمیائی عظیم برای تولید این کودهای شیمیائی - حشره کش ها - پلاستیک ها - الیاف نساجی مصنوعی و داروهای آنتی بیوتیک مثل پنی سیلین - ویتامین ها و هورمون ها .

**۲- رشته های علم شیمی :** حتی شاخه ای از علم که شیمی نام دارد آنقدر وسیع است که هرگز کسی نخواهد توانست در آن تبحری بدست آورد . بنابراین برای بهتر استفاده نمودن از علم شیمی آن را به گروه های کوچکتری تقسیم کرده اند. رشته های علم شیمی عبارتند از :

(۱) شیمی نظری (۲) شیمی معدنی (۳) شیمی تجزیه ای (۴) شیمی آلی و (۵) بیوشیمی .

**شیمی نظری** هدفش رسیدن به هدف نهائی علم شیمی است. همانطور که گفته شد این هدف عبارت است از دانستن اساس ساختمان ماده و از روی این دانش توجه کردن تغییرات ماده از يك حالت به حالت دیگر. چون آزمایش کردن روی تغییرات انرژی در رسیدن به این هدف كمك میکند گاهی اوقات به شیمی نظری **شیمی فیزیک** نیز گفته میشود. شیمی نظری یا شیمی فیزیک عبارت است از تحقیقات درباره قوانین و فرضیه‌های تمام رشته‌های علم شیمی.

**شیمی تجزیه‌ای** اساس تجربی علم شیمی است. بدون آن خیلی کم میشود در هر يك از رشته‌های علوم پیشرفت نمود. هدف آن جدا کردن - شناختن و ترکیب کردن انواع مختلف ماده است. **تجزیه کیفی** روش‌های شناسائی اجزاء متشکله يك ماده را تعیین میکند. یعنی اجزاء تشکیل دهنده ماده را از هم جدا کرده و می‌شناساند. **تجزیه کمی** به این سؤال جواب می‌دهد: چه مقدار از هر کدام از این اجزاء در جسم وجود دارد؟

همینطور برای راحت‌تر بودن اغلب شیمی را به دو گروه **شیمی معدنی** و **شیمی آلی** تقسیم میکنند يك علت برای این رده بندی این است که ترکیبات عنصر کربن از ترکیبات بیشتر عناصر دیگر بیشتر است. شیمی ترکیبات کربن را شیمی آلی و بقیه شیمی را شیمی معدنی می‌نامند. **بیوشیمی** درباره ساختمان شیمیائی موجودات زنده بحث می‌کند.

**۳- جرم و وزن:** هر چیزی که دارای جرم بوده و قسمتی از فضا را اشغال کند **ماده** نام دارد. گرچه دو اصطلاح **جرم** و **وزن** اغلب بجای یکدیگر بکار برده میشوند ولی شبیه یکدیگر نمی‌باشند.

**جرم يك شیئی** عبارت است از مقدار ماده موجود در آن. در هر شیئی ای مقدار جرم همیشه ثابت است.

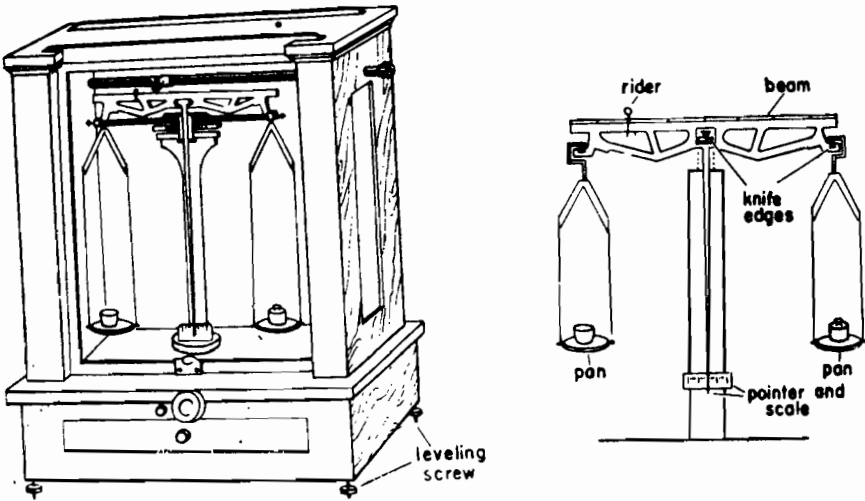
**وزن** عبارت است از نیروی جاذبه ثقلی موجود بین دو جسم آزاد و بطور مستقیم متناسب با حاصل ضرب جرم‌ها و بطور غیر مستقیم متناسب با توان دوم فاصله بین مرکز جرم‌های دو جسم میباشد.

در عمل وقتی کسی **وزن جسمی** را تعیین می‌کند جسم دیگر زمین است. **وزن يك شیئی** نیروئی است که بین آن و زمین وجود دارد.

**وزن يك شیئی تغییر پذیر** است. بعلمت وجود تفاوت در فاصله بین جسم و مرکز زمین **وزن آن** روی قله يك کوه بلند کمتر از **وزن آن** در سطح دریا است. چون جرم ماه کمتر از جرم زمین است **وزن اجسام** روی کره ماه يك ششم **وزن آنها** روی کره زمین است و کسی که روی زمین ۶۰ کیلوگرم **وزن** دارد در ماه **وزنش** ۱۰ کیلوگرم خواهد بود. باترقیاتی که در علوم فضائی نسیب ما گردیده است بزودی خواهیم توانست این ادعا را ثابت کنیم.

واحد سنجش جرم گرم است و **وزن** را بر حسب **دین** اندازه می‌گیرند. **وزن يك گرم**

در سطح دریا معادل ۹۸۰ دین است. در ارتفاع هشت هزار متری وزن يك گرم در حدود ۹۷۹ دین میگردد. چون بیشتر اندازه گیری های وزن در حدود سطح دریا انجام میگیرند، شیمی دانها اغلب از جرم و وزن بجای هم استفاده می کنند. در این کتاب هدف این جمله يك گرم برابر با ۹۸۰ دین است، تعریف يك گرم وزن است.



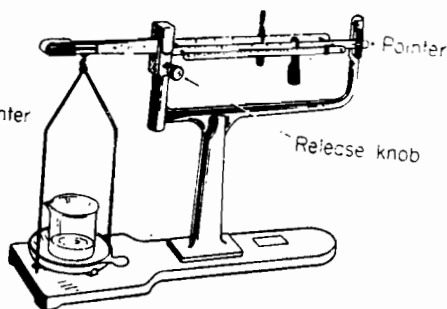
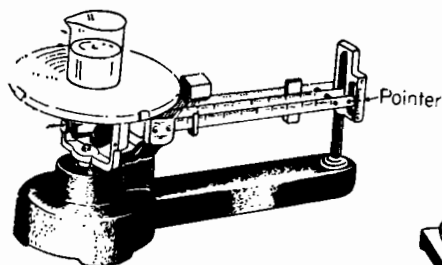
شکل ۱ ترازوی تجزیه ای

وقتی که در يك ترازوی تجزیه ای جسمی را وزن می کنیم در حقیقت جرم آن را بر حسب يك جرم مقیاس بصورت زیر تعیین می کنیم. ترازو دارای دو کفه است که در انتها دوسر يك شاهین آویزان هستند. شاهین نیز بنوبه خود در وسط روی يك لبه تیزی قرار گرفته بطوریکه دوطرف آن با هم کاملا متعادل هستند. در يك کفه جسمی را که توزین می کنیم قرار می دهیم و در کفه دیگر آنقدر وزنه می گذاریم تا شاهین کاملا بطور افقی قرار گیرد. در این حالت وزن اجسام درون کفه ها با هم برابر است و چون فاصله هر دو از مرکز زمین بيك اندازه است بنابراین جرم هر دو آنها نیز برابر است. وزنه هایی که برای توزین بکار برده می شوند بر حسب كيلو گرم مقیاس زینه بندی شده اند. كيلو گرم مقیاس قطعه فلزی است که در اداره استاندارد بین المللی نزدیک پاریس نگهداری می شود. يك گرم وزن برابر يك هزارم وزن كيلو گرم مقیاس است. بنابراین وقتی که از ترازوهای کفه ای بجای ترازوی فنری استفاده می شود جرم اجسام بر حسب يك واحد قراردادی اندازه گرفته می شود.

برای توزین هایی که زیاد بدقت احتیاج نداشته باشند می توان از ترازوهای يك کفه ای

و یا سه زنده ای استفاده نمود.





شکل ۲ ترازوی بک کف‌ای

شکل ۳ ترازوی سه نرده‌ای

۴۴ سنگینی و سنگینی نسبی: یک ذره از ماده که بتواند مورد کاربرد قرار گیرد جسم نامیده میشود. مشخصاتی که باعث شناساندن اجسام میگردند خواص نام دارند. دوتا از این خاصیت‌ها سنگینی و سنگینی نسبی نامیده میشوند.

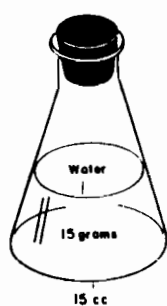
سنگینی یک جسم در درجه حرارت معینی عبارت از جرم واحد حجم آن است. در دستگاه سنجش متری واحد سنگینی جامدات و مایعات گرم بر سانتی‌متر مکعب است. ولی چون گازها خیلی سبک‌تر از جامدات و مایعات هستند سنگینی آنها را بر حسب گرم بر لیتر اندازه می‌گیرند. سنگینی دارای واحد مشخصی است مثلاً سنگینی سرب در ۲۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۱۱/۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب است.

$$f = \frac{m}{V}$$

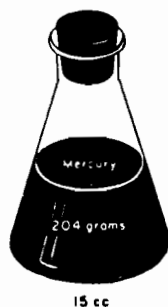
$$\frac{gr}{cm^3}$$

$$\frac{gr}{liter}$$

سنگینی نسبی عبارت از عددی است که نشان می‌دهد چند مرتبه وزن یک حجم معینی از یک جسم سنگین‌تر از وزن همان حجم از یک جسم مقیاس است. جسم مقیاس معمولاً آب چهاردرجه است (شکل ۴). در شکل ۴ مقایسه وزن یک حجم معین جیوه با وزن همان حجم



$$\frac{204}{15g} = 13.6$$



شکل ۴ طرز مقایسه سنگینی نسبی جیوه

آب چهاردرجه نشان می‌دهد که حیوه ۱۳/۶ مرتبه از آب سنگین‌تر است . چون واحدها حذف می‌گردند هیچ واحدی همراه ۱۳/۶ که سنگینی نسبی حیوه است نمی‌باشد . سنگینی نسبی فقط يك عدد است - يك نسبت است . ولی چون سنگینی آب چهاردرجه يك گرم بر سانتی متر مکعب است ارزش عددی سنگینی و سنگینی نسبی در دستگاه سنجش متری یکسان است . ولی در دستگاه اندازه گیری انگلیسی که از واحدهای پوند و فوت مکعب استفاده می‌شود اینطور نیست (جدول شماره ۱)

جدول شماره ۱

سنگینی و سنگینی نسبی بعضی از اجسام معمولی

نام جسم	سنگینی در ۴۰ درجه سانتی گراد		سنگینی نسبی در ۴۰ درجه سانتی گراد	
	دستگاه متری	دستگاه انگلیسی	نسبت به آب در چهار درجه	سانتی گراد
آهن	۷/۹ g/CC	۴۹۰ lbs/Cuft	۷/۹	
حیوه	» ۱۳/۶	» ۸۵۰	۱۳/۶	
اسمیرا	» ۲۲/۵	» ۱۴۰۰	۲۲/۵	
کامفر	» ۰/۹۹	» ۶۲	۰/۹۹	
شکر	» ۱/۵۹	» ۹۹	۱/۵۹	

۵- انواع ماده : در تشریح ماده اصطلاحات زیر اصولی بنظر می‌رسند : جسم -

جسم خالص - عنصر - ترکیب - مخلوط و محلول .

اصطلاح جسم در قسمت قبل شرح داده شده است : يك جسم خالص جسم بخصوصی است

که دارای ساختمان ترکیبی و خواص ثابتی است . بجز سنگینی و سنگینی نسبی، عده دیگری از خواص اجسام (که بعداً شرح داده خواهند شد) عبارتند از سختی - نقطه ذوب - نقطه جوش و خواص شیمیایی. گوگرد - شکر - نمک و آهن نمونه‌هایی از اجسام خالص هستند .

يك عنصر عبارت از جسمی است که نتوان آن را به جسم ساده‌تری تجزیه نمود . گرچه

این يك تعریف واضحی نیست در فصول بعدی توضیحات بیشتری داده خواهد شد . تا سال ۱۹۴۰

میلادی چنین بنظر می‌رسید که حداکثر تعداد ممکنه عناصر در جهان ۹۲ عنصر باشد . بیشتر

این عناصر را در زمین یافته‌اند و بعضی از آنها را در خورشید کشف کرده‌اند . از سال ۱۹۴۰

به بعد عناصر ۹۳-۹۴-۹۵-۹۶-۹۷-۹۸-۹۹-۱۰۰-۱۰۱ و ۱۰۲ را در آزمایشگاهها ساخته‌اند. نام این عناصر به ترتیب عبارتند از: نپتونیم - پلوتونیم - آمریسیم - کوریوم - برکلیم - کالیفرنیم - اینشتاینیم - فرمیوم - مندلیفیم و نوبلیوم.

عناصر رامی‌توان به فلزات و غیر فلزات تقسیم کرد. بیشتر فلزات برخلاف غیر فلزات کمتر شکننده بوده، دارای جلای مخصوص فلزی بوده و هادی خوبی برای جریان الکتریسته می‌باشند. آهن - مس - آلومینیوم و طلا از دسته فلزات و گوگرد - کربن - کلر - ئیدرژن و اکسیژن از دسته غیر فلزات هستند. جدول شماره ۲ اسامی دوازده عنصری که فراوان‌تر از سایر عناصر بوده و تقریباً ۹۹ درصد مواد موجود در پوسته زمین و جو آن‌را تشکیل می‌دهند نشان می‌دهد.

جدول شماره ۲

### فراوانی عناصر

۴/۲	یتاسیم	۲/۴	درصد
۷/۲۵	»	۹/۱	»
۴/۷	»	۹/۰	»
۷/۴	»	۶/۰	»
۴/۴	»	۲/۰	»
۶/۲	»	۱/۰	»

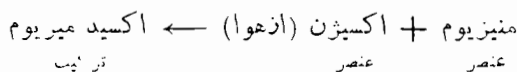
ترکیبات اجسامی هستند که از دو یا چند عنصر که بطریقه شیمیائی باهم ترکیب شده‌اند تشکیل یافته‌اند. مثلاً ترکیب سکر از عناصر کربن - ئیدرژن و اکسیژن و ترکیب نمک از عناصر کلر و سدیم و ترکیب آمونیاک از عناصر ازت و ئیدرژن تشکیل شده‌اند. از این بحث چنین نتیجه گرفته میشود که عناصر اجسامی ساده‌تر از ترکیبات هستند. ترکیبات را می‌توان به عناصر تشکیل دهنده آنها تجزیه کرد. ولی عناصر را نمی‌توان به اجسام دیگری تجزیه نمود و بایستی آنها را واحد ساختمانی ترکیبات دانست.

**مخلوط‌ها** از اختلاط دو یا چند جسم به نسبت‌های نامعینی بوجود می‌آیند. بهمین دلیل خواص مخلوط‌ها متغیر است. آهن و گوگرد که از عناصر هستند می‌توانند با شکر یا نمک که ترکیب هستند مخلوط گردند. مخلوط کردن آنها باهم هیچگونه تغییری در آنها نمی‌دهد. حتی اگر آنها را بصورت گدرد بسیار نرمی در آوریم زیر میکروسکوپ می‌توان ذرات سیاه آهن - ذرات زرد گوگرد و ذرات سفید نمک و شکر را ازهم تشخیص داد.

**مخلوط‌ها** مخلوط‌های همگن از دو یا چند جسم هستند. وقتی شکر در آب حل می‌گردد اندازه ذرات حل شده آنقدر کوچک است که حتی با قوی‌ترین میکروسکوپ‌ها هم نمی‌توان آنها را دید. در این حالت مخلوط را همگن می‌نامند. ولی اگر آب را در اثر جوشاندن تبخیر کنیم شکر در ظرف باقی می‌ماند.

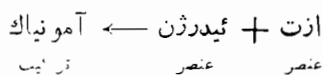
**۶- تغییرات ماده: تغییرات فیزیکی** باعث تغییری در ساختمان شیمیایی اجسام نمی‌گردند. مثلاً یخ را می‌توان ذوب کرد تا آب شود ولی هم آب و هم یخ دارای ساختمان شیمیایی مشابه هستند. علاوه بر این با سرد کردن آب می‌توان مجدداً آن را بصورت یخ در آورد. حل کردن نمک در آب یک تغییر فیزیکی است. آب را می‌توان بوسیله جوشاندن تبخیر نمود و نمک را بدون هیچگونه تغییری دوباره بدست آورد. یک قطعه پلاتین وقتی در شعله قرار گیرد رنگش عوض می‌شود ولی وقتی از شعله خارج می‌گردد مشاهده می‌شود هیچگونه تغییر شیمیایی در آن ایجاد نشده است.

**تغییرات شیمیایی** بسبب ایجاد تغییراتی در ساختمان شیمیایی اجسام می‌گردند. مثلاً منیزیم، یک فلز جلا دار، با شعله درخشانی می‌سوزد و ترکیب سفیدی که از عناصر اکسیژن و منیزیم تشکیل شده است تولید می‌کند.



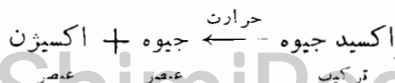
محصول جدید هیچ‌گونه شباهتی با اجسام اصلی ترکیب‌شونده ندارد. مواد ترکیب‌شونده در یک واکنش شیمیایی ماهیت خود را از دست می‌دهند. بیشترین واکنش‌های شیمیایی را می‌توان در چهار گروه اصلی رده‌بندی کرد.

**الف: واکنش‌های ترکیبی (تولیدی)** به واکنش‌هایی گفته می‌شود که عناصر و یا ترکیباتی باهم ترکیب شده، و ترکیبات پیچیده‌تری را بوجود آورند. بایک مثال تعریف واضح‌تر می‌گردد:

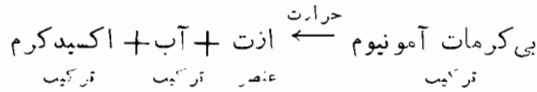


آمونیاکی که در واکنش بالا ساخته شده است حاوی دو عنصر ازت و ویدرژن است. از دو عنصر یک ترکیب جدید تولید شده است.

**ب: واکنش‌های تجزیه‌ای** نتیجه تجزیه شدن یک ترکیب به ترکیبات ساده‌تر و یا به عناصر است. برای مثال داریم:

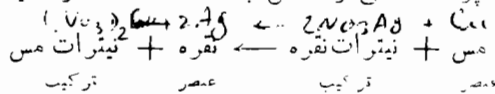


تمام واکنش‌های تجزیه‌ای مثل مثال بالاساده نیستند مثلاً در واکنش زیر:



یک ترکیب پیچیده بی‌کرمات آمونیوم (که از عناصر ازت - هیدروژن - کرم و اکسیژن تشکیل شده است) به یک عنصر و دو ترکیب که همگی از آن ساده تر هستند تجزیه شده است.

**پ: واکنش‌های جابجایی** واکنش‌هایی هستند که در آنها یک عنصر جای عنصر دیگری را در ترکیب میگیرد. مثلاً عنصر مس عنصر نقره را در ترکیب نترات نقره جابجا می‌کند. برای نشان دادن این امر کافی است که یک سکه مس را درون محلول نترات نقره بیاندازند. سکه مس بوسیله نقره پوشانده می‌شود و مس بجای آن وارد محلول میگردد.



(ت) در واکنش‌های **مضایف** دو ترکیب اجزاء خود را عوض می‌کنند. مثلاً:

سولفات سدیم + کلرور باریم → سولفات باریم + کلرور سدیم

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$$

وقتی محلول‌های سولفات سدیم و کلرور باریم باهم مخلوط شوند یک جسم نامحلول بنام سولفات باریم که زیر آن خط کشیده شده است تولید میشود.

**۷ - قوانین تغییرات شیمیایی:** با مطالعه کمی واکنش‌های شیمیایی به‌عده‌ای از

قوانین اساسی می‌توان پی برد.

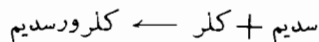
سرآمد این قوانین **قانون بقا جرم** است که میگوید در یک فعل و انفعال معمولی شیمیایی ماده نه بوجود می‌آید و نه از بین می‌رود. **قانون معمولی** بکاررفته است چون ظاهراً در خوردید و سایر ستارگان ماده به انرژی تبدیل میگردد. منظور از **معمولی** شرائطی است که در آزمایشگاه‌های روی زمین وجود دارد.

قانون دوم یا **قانون نسبت‌های ترکیبی ثابت** میگوید که مواد بانسبت‌های وزنی ثابتی

بایکدیگر ترکیب میگردند.

تجربه نشان داده است که عنصر فلزی سدیم با عنصر غیر فلزی کلر بانسبت وزنی زیر

ترکیب میگردد.

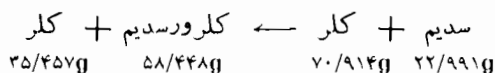


۵۸/۴۴۸                      ۳۵/۴۵۷                      ۲۲/۹۹۱

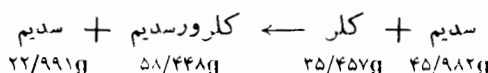
هر نوع واحد وزن را (گرم - پوند - تن) با این اعداد می‌توان بکاربرد بشرط آنکه

یکنواختی آن حفظ گردد. صرف نظر از مقدار وزن اولیه این دو عنصر بانسبت‌های ذکر شده با

یکدیگر ترکیب میگردند. اگر ۲۲/۹۹۱ گرم سدیم با ۷۰/۹۱۴ گرم کلر ترکیب شود فقط ۳۵/۴۵۷ گرم کلر با آن ترکیب میشود و بقیه کلر ۳۵/۴۵۷ گرم بصورت مازاد باقی میماند. مثلاً:



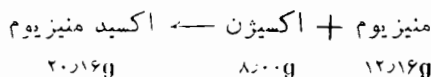
واگر مقدار سدیم زیاد باشد مقدار مازاد آن تغییر نکرده باقی میماند:



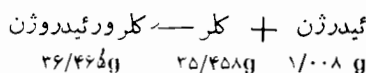
در هر يك از فعل و انفعالات فوق این دو اصل دیده میشود:

الف - اجسام به نسبت های وزنی معینی باهم ترکیب میشوند (قانون نسبت های ترکیبی ثابت)  
 ب - وزن کامل اجسام موجود قبل و بعد از فعل و انفعال برابر است (قانون بقا ماده)  
 یادداشتن اینکه ۱۰۲ عنصر متفاوت وجود دارد ممکن است این شبهه پیش آید که هر يك از ۱۰۲ عنصر دارای ۱۰۱ نوع وزن ترکیبی است. ولی تعریف زیر همه چیز را روشن میکند.  
 وزن ترکیبی (یا والانس گرم) يك عنصر برابر است با مقدار وزن آن عنصر به گرم که با ۸/۰۰۸ گرم اکسیژن (یا وزن ترکیبی عنصر دیگر) ترکیب میگردد. علت این که اکسیژن را بعنوان مقیاس انتخاب کرده اند این است که باینشتر عناصر ترکیب میشود. واحد هشت گرم را به این دلیل معیار قرار داده اند چون در این صورت والانس گرم ئیدرژن، سبک ترین عناصر، تقریباً برابر با يك میگردد. برای تشکیل آب بطور دقیق ۱/۰۰۸ گرم ئیدرژن با ۸ گرم اکسیژن ترکیب میگردد.

مثلاً والانس گرم منیزیم ۱۲/۱۶ گرم بصورت زیر محاسبه شده است:

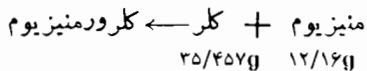


اگر والانس گرم ئیدرژن ۱/۰۰۸ گرم است (چون با ۸/۰۰۸ گرم اکسیژن ترکیب میشود) از آن میتوان بصورت زیر برای تعیین والانس گرم کلر استفاده نمود. برای این کار از معادله زیر استفاده میشود.



بدین صورت با استفاده از اکسیژن یا ئیدرژن والانس گرم باینشتر عناصر را میتوان مستقیماً محاسبه نمود (در حقیقت والانس گرم اکسیژن همیشه ۸/۰۰۰ گرم است. استثنائاتی وجود دارد).

ده برای تعیین والانس گرم عناصر بایستی از والانس گرم عنصری بعنوان معیار استفاده نمود که در تمام ترکیبات خود بیش از يك والانس گرم نداشته باشد مثلا نئیدرژن و فلور) از روی این اوزان می توان حدس زد که عناصر به چه نسبت هایی با هم ترکیب میشوند . مثلا کربن و منیزیوم با نسبت ۱۲/۱۶ به ۳۵/۴۵۷ بصورت زیر با هم ترکیب میگرددند



چون این اوزان منیزیوم و کربن همان مقادیری هستند که با هشت گرم اکسیژن ترکیب میگرددند و هم ارز یکدیگرند .

معمولا تعداد والانس گرم ها را از رابطه های زیر تعیین میکنند

$$\left. \begin{aligned} \text{تعداد والانس گرم ها} &= \frac{\text{وزن يك والانس گرم}}{\text{وزن عنصر}} \\ \text{تعداد والانس گرم های جسم ۱} &= \text{تعداد والانس گرم های جسم ۲} \end{aligned} \right\} m_1 = m_2$$

مثال ۱- اگر والانس گرم کربن در بنزن (يك ترکیب کربن و نئیدرژن) ۱۲/۰۱۱ باشد معین کنید چند گرم کربن با ۰/۶۰۴۸ گرم نئیدرژن ترکیب شده است .

جواب :

يك والانس گرم نئیدرژن =	۱۰۰۰g	$E_2$	۱	۱۰۰۰g
تعداد والانس گرم های نئیدرژن =	$\frac{0.6048}{1.000}$	$n_2$	$n_1 = n_2$	$\frac{0.6048}{1.000} = 0.6048$
تعداد والانس گرم های کربن =	$n_1 = n_2$	$n_1$	$n_2$	تعداد والانس گرم های نئیدرژن = ۰/۶۰۰۰
وزن کربن =	$n_1 = n_2$	$n_1$	$n_2$	وزن کربن = $0.6000 \times 12.011 = 7.207$ گرم

مثال ۲- با دانستن اینکه تجزیه اتیلن (يك ترکیب کربن و نئیدرژن) نشان می دهد که ۲/۴۰۲ گرم کربن با ۰/۴۰۲۲ گرم نئیدرژن ترکیب شده است والانس گرم کربن را حساب کنید .

جواب :

يك والانس گرم نئیدرژن =	۱۰۰۰g	$E_2$	۱	۱۰۰۰g
تعداد والانس گرم های نئیدرژن =	$\frac{0.4022}{1.000}$	$n_2$	$n_1 = n_2$	$\frac{0.4022}{1.000} = 0.4022$

بنابراین ۲/۴۰۲ گرم کربن بایستی معادل ۰/۴۰۰۰ والانس گرم کربن باشد. پس

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{2/4.02}{0.4000} = 6/0.05 \text{ g}$$

از مسائل بالا چنین نتیجه گرفته میشود که بعضی از عناصر مانند کربن ممکن است بیش از يك والانس گرم داشته باشند . در فصل های بعد علت آن شرح داده خواهد شد .

۸- انرژی ماده و انرژی چنان نسبت نزدیکی با هم دارند که مطالعه درباره یکی

میزان مطالعه درباره دیگری است. انرژی یک دستگاه قابلیت انجام کار آن دستگاه است. بعضی از انواع انرژی به شرح زیرند:

**انرژی جنبشی** مقدار انرژی است که جسم بعلمت حرکت دارا می باشد: آبی که در يك رودخانه جریان دارد قادر است کار انجام دهد.

**انرژی ذخیره ای** مقدار انرژی است که جسم بعلمت مکان خود دارد: آب بالای يك آبشار دارای انرژی ذخیره ای است چون وقتی در اثر افتادن مکان خود را عوض می کند قادر است کار انجام دهد.

**انرژی داخلی** مقدار انرژی است که جسم بعلمت درجه حرارت و ساختمان شیمیائی مخصوص بخود دارد. تغییرات شیمیائی، که تغییرات در ساختمان ترکیبی يك جسم است، معمولاً با تغییرات انرژی توأم هستند. حرارت - نورو الکتريسته انواع انرژی های هستند که در این تغییرات همراه هستند.

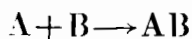
**قانون بقاء انرژی** چنین بیان می کنند که در شرایط معمولی انرژی نه بوجود می آید و نه از بین می رود ( مجدداً منظور از کلمه معمولی شرایطی است که در آزمایشگاههای روی زمین وجود دارد). ولی می توان انرژی را از يك شکل به شکل دیگری در آورد. مثلاً وقتی به يك قطعه آهن با چکش ضرباتی وارد می آید قطعه آهن گرم میشود. انرژی جنبشی به انرژی حرارتی تبدیل گشته است. انرژی ذخیره ای يك آبشار را می توان بكمك يك مولد به انرژی الکتریکی تبدیل نمود. وقتی این انرژی الکتریکی را از يك لامپ عبور دهیم هم انرژی نوری و هم انرژی حرارتی حاصل می گردد. در تمام این تغییرات انرژی نه تولید شده است و نه از بین رفته است بلکه از يك حالت به حالت دیگر درآمده است.

درست فوق از انرژی حرارتی بحث شد بدون آنکه در باره آن توضیحی داده شده باشد. گرچه تا بامطالب فصول بعد آشنا نشویم به معنی حقیقی آن پی نخواهیم برد ولی فعلاً می توانیم معنی آن را با درجه حرارت مربوط بدانیم. يك جسم که درجه حرارت بالاتری دارد دارای مقدار بیشتری انرژی حرارتی است تا جسمی که درجه حرارتش پائین تر است. علاوه بر این يك جسم با درجه حرارت زیاد می تواند مقداری از انرژی حرارتی خود را به جسم دیگری که درجه حرارتش پائین تر است انتقال دهد. این انرژی که در حال انتقال است حرارت نام دارد

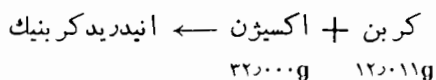
**حرارت مقدار انرژی است که از يك دستگاه به دستگاه دیگر بعلمت تفاوت در درجه حرارت های دو دستگاه منتقل می گردد.** تفاوت بین حرارت و انرژی حرارتی در فصل بعد شرح داده خواهد شد. واحد حرارت که معمولاً بوسیله شیمی دانها مورد استفاده قرار میگیرد کالری نام دارد. يك کالری مقدار حرارتی است که می تواند درجه حرارت يك گرم



آب را از ۱۴/۵ به ۱۵/۵ درجه سانتی گراد بالا برد .  
 هر گونه تغییر در ترکیب شیمیایی معمولاً با تغییر در انرژی داخلی همراه است . مثلاً در واکنش ترکیبی زیر :

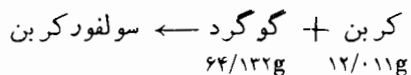


ترکیبات A و B دارای انرژی داخلی مربوط به ساختمان شیمیایی خود هستند . ترکیب جدید AB نیز دارای انرژی داخلی مخصوص بخود است . اگر مجموع انرژی A و B از انرژی ترکیب AB بیشتر باشد مازاد انرژی معمولاً بصورت نور - حرارت و یا الکتریسته آزاد میگردد . وقتی در یک فعل و انفعال به محیط حرارت داده میشود واکنش را گرمازا می گویند . برای مثال میتوان از احتراق کربن نام برد .



این واکنش ۹۴۰۵۰ کالری حرارت آزاد می کند.

ولی اگر مجموع انرژی های A و B از انرژی جسم جدید AB کمتر باشد مواد موقع ترکیب شدن حرارت از محیط دریافت می کنند. این انرژی بصورت حرارت - نور و الکتریسته جذب می گردد . وقتی در یک فعل و انفعال شیمیایی از محیط حرارت جذب میگردد واکنش گرماگیر است مثلاً .



این واکنش ۲۵۴۰۰ کالری حرارت جذب می کند .

۹- نتیجه: در طول هزاران سال تاریخ ثبت شده، انسان حقایق زیادی را درباره دنیا کشف کرده است . در پنج قرن گذشته دوره نوردیک بهم علوم ، شیمی و فیزیک مقدار زیادی توسعه پیدا کرده اند تاروش های جدید برای بدست آوردن حقایق با سرعت زیادتری بوجود آورند . فیزیک تحقیق درباره انرژی است. شیمی تحقیق درباره ماده است . ولی ماده و انرژی آنقدر بهم نزدیک هستند که تقسیم تحقیقات درباره آنها به دوره نوردیک مصنوعی بنظر می رسد .

وقتی یک تغییر شیمیایی رخ می دهد مواد ترکیب شونده ازین می روند و جای خود را به اجسام جدیدی می دهند. در همان موقع انرژی بصورت حرارت یا به محیط داده میشود و یا از محیط جذب میگردد .

در فعل و انفعالات معمولی شیمیایی ماده نه ازین می رود و نه بوجود می آید (قانون بقاء



۷- در واکنش های شیمیائی منظور از اصطلاحات گرماگیر و گرمازا چیست ؟  
 ۸- اگر مایعات بنزن - آب و جیوه در یک لیوان ریخته شوند سه لایه مشخص را در لیوان تشکیل می دهند . از بالا به پائین نشان دهید که این لایه ها از کدام یک از این سه مایع تشکیل شده اند .  
 ۹- بر حسب تصادف مقداری ش وارید شکر شده است . چگونه می توان این دورا از هم جدا نمود ؟

مسائل زیر را حل کنید

- ۱-  $V = \frac{m}{\rho}$  ۷۶ گرم آهن چه حجمی را اشغال می کند ؟ ۳۴۵ پوند چقدر ؟
- ۲-  $m = V \times \rho$  وزن  $12/3$  سانتی متر مکعب نقره چقدر است ؟  $0.432$  فوت مکعب چقدر ؟
- ۳- ابعاد یک ظرف مکعبی شکل  $0.100$  متر در  $43/2$  سانتی متر در  $200$  میلی متر است . چند گرم آب در آن جا میگیرد .
- ۴- وزن  $222$  سانتی متر مکعب آب را تعیین کنید . وزن همان حجم آمونیاک ( سنگینی نسبی آن  $0.87$  است ) . ( گلیسرین ( سنگینی نسبی  $1.26$  ) - اسید سولفوریک ( سنگینی نسبی  $1.84$  ) - آلومینیوم ( سنگینی نسبی  $2.70$  ) - مس ( سنگینی نسبی  $8.92$  ) چقدر است .
- ۵- اگر والانس گرم مس  $31/8$  گرم باشد با چند گرم اکسیژن ترکیب میشود ؟
- ۶- اگر  $19/62$  گرم روی از یک ترکیب  $0.6047$  گرم نیدرژن را جابجا کند والانس گرم روی چقدر است ؟
- ۷- یک ترکیب اکسیژن و ازت از  $63/6$  درصد ازت و  $36/4$  درصد اکسیژن تشکیل شده است . والانس گرم ازت در این ترکیب چقدر است ؟
- ۸- نسبت اکسیژن به منیزیوم  $39/68$  به  $60/32$  است . اگر  $31/3$  گرم منیزیوم را بسوزانیم چند گرم اکسیژن با آن ترکیب میشود و چند گرم اکسید منیزیوم بدست می آید ؟
- ۹- اگر والانس گرم منیزیوم  $12/16$  گرم باشد . چند گرم آن با  $24/0$  گرم اکسیژن ترکیب میشود ؟
- ۱۰- والانس گرم نقره در یک ترکیب نقره با اکسیژن  $107/77$  گرم است . درصد اکسیژن و نقره را در این ترکیب حساب کنید .

- ۱۱- اگر والانس گرم آلومینیوم  $۹/۰$  گرم باشد برای جابجا کردن  $۱۵/۱۲$  گرم نئیدرژن چند گرم از این فلز لازم است ؟
- ۱۲-  $۱۰$  گرم مس با  $۲/۵$  گرم اکسیژن ترکیب می‌شود . والانس گرم مس در این ترکیب چقدر است ؟
- ۱۳- در یک اکسید کرم  $۵۲$  درصد کرم و  $۴۸$  درصد اکسیژن وجود دارد . والانس گرم کرم در این ترکیب چقدر است ؟
- ۱۴-  $۶۳/۶$  گرم آهن با  $۳۶/۴$  گرم گوگرد ترکیب میشود و سولفور آهن می‌دهد . مخلوطی از  $۱۰۰$  گرم گرد نرم آهن و  $۷۵$  گرم گوگرد را حرارت می‌دهیم . پس از خاتمه فعل و انفعالات چه عنصری و چه مقدار از آن ترکیب نشده باقی می‌ماند ؟

## فصل دوم

### اتم و ملکول

ماده تصور میشود از اتمها و ملکولهای ترکیب شده است که آنقدر کوچک هستند که با قویترین میکروسکوپها هم نمیتوان آنها را دید . با وجود این وجود آنها بوسیله شواهد تجربی چنان ثابت شده است که هیچکس شکی در این باره ندارد . بوسیله اتمها و ملکولها بهتر می شود فعل و افعالات شیمیائی را که در فصول بعدی مورد بحث قرار میگیرند درک نمود.

**۱- تعریف: ملکولهای يك جسم واحد تشکیل دهنده آن جسم در حالت گازی است.**

گرچه در بیشتر اجسام در حالت مایع نیز این ملکولها بدون تغییری وجود دارند ولی در تعداد زیادی از اجسام ، ملکول واحد ساختمانی حالت مایع و ساختمان بلورین نیست . بهمین دلیل با وجود اینکه تعریف بالا دقیق تر است معمولاً ملکول را بصورت زیر تعریف می کنند:

**ملکولهای يك جسم کوچکترین ذرات آن جسم هستند .**

در یونان قدیم درباره طبیعت ماده دو مکتب فکری وجود داشت . در یک مکتب که رهبر آن ارسطو بود معتقد بودند که مثلاً يك میله آهنی را می توان به دو قطعه و بعد به هشت و شانزده قطعه و غیره تقسیم نمود . ارسطو مدعی بود که حدی برای تقسیم کردن يك جسم وجود ندارد و يك جسم را می توان بی نهایت مرتبه تقسیم نمود بدون آنکه تغییری در ساختمان شیمیائی آن رخ دهد . دموکریت که رهبر مکتب دوم بود معتقد بود که گرچه يك میله آهن را می توان بدفعات زیادی تقسیم نمود ولی بالاخره به ذره ای می رسیم که امکان ندارد بتوان آن را تقسیم کرد . هر جسمی از ذرات کوچک مخصوص بخود تشکیل شده است . به این ذرات اکنون ملکول گفته میشود .

برای بهتر درک کردن، در ذهن خود يك قطعه شکر را که يك ترکیب از اکسیژن- کربن و هیدروژن است شروع به تقسیم کردن کنید . ذرات دائماً کوچک و کوچکتر می شوند تا بالاخره

به کوچکترین آنها که ملکولها می باشد می رسید . حال اگر ملکولها را تقسیم کنید شکر به عناصر جدا گانه کربن-اکسیژن و ئیدرژن تجزیه می گردد . بنابراین ملکول کوچکترین ذره يك جسم است که ساختمان شیمیائی آن جسم را دارا باشد . ملکولهای يك جسم از همه لحاظ شبیه یکدیگر هستند و ملکولهای اجسام مختلف باهم فرق دارند . تمام ملکولهای شکر شبیه یکدیگرند و تمام ملکولهای آمونیاك مثل هم هستند ولی ملکولهای شکر با ملکولهای آمونیاك فرق دارند .

ملکولها آنقدر کوچک هستند که برای آنکه طولشان به يك سانتی متر برسد بایستی میلیونها از آنها را کنار هم چید . قطريك ملکول ئیدرژن در حدود  $10^{-8}$  سانتی متر است . گرچه ملکول اجسام دیگر بزرگتر هستند ولی اندازه آنها تقریباً در همین حدود است . سرعت حرکت ملکولهای گازها از سرعت گلوله تفنگ زیادتر است (در حدود دو کیلومتر در ثانیه) . هر ملکول از گازها در هر ثانیه میلیاردها مرتبه با ملکولهای دیگر تصادم می کند.

**۲- قانون حجم های ترکیبی :** در سال ۱۸۰۸ گیلوساک تحقیقاتی در باره نسبت ترکیب حجمی گازها انجام داد . نتیجه تجربیات او نشان داد که گازهای زیر (در فشار و درجه حرارت ثابت) به نسبت هائی که در زیر نشان داده شده اند باهم ترکیب شده اند .

ئیدرژن + کلر ← کلرورئیدرژن  
حجم ۱      حجم ۱      حجم ۲

ئیدرژن + اکسیژن ← آب (مایع)  
حجم ۲      حجم ۱      حجم ۲

ئیدرژن + ازت ← آونیاك  
حجم ۳      حجم ۱      حجم ۲

این نتایج بنام **قانون حجم های ترکیبی** گیلوساک بصورت زیر جمله بندی شدند :  
**در فعل و انفعالات شیمیائی بین گازها در همان فشار و درجه حرارت، نسبت حجم ها از اعداد صحیح و کوچکی تشکیل شده اند .** حجم را می توان بر حسب هر واحدی (میلی لیتر یا فوت مکعب) تعیین کرد بشرط آنکه در هر فعل و انفعال از يك واحد استفاده شود .

**۳- فرضیه آوگادرو :** در سال ۱۸۱۱ آوگادرو يك حدس غیر مترقبه ای زد که به او امکان داد تا تشریح کند چگونه گازها بطریقی که گیلوساک کشف کرده بود باهم ترکیب میشوند . فرضیه آوگادور چنین بیان می کند که در همان درجه حرارت و فشار ، تعداد **ملکول های حجم معینی از همه گازها برابرند** . بنابراین نسبت حجمی بایستی برابر با نسبت ملکولی باشد . مثلاً

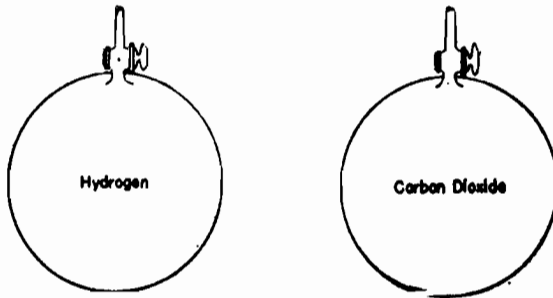
ئیدرژن + کلر ← کلرورئیدرژن  
۱ ملکول      ۱ ملکول      ۲ ملکول

ئیدرژن + اکسیژن ← آب (گاز)  
 ۲ ملکول      ۱ ملکول      ۲ ملکول

ئیدرژن + ازت ← آمونیاک  
 ۳ ملکول      ۱ ملکول      ۲ ملکول

آورگادر و متذکرشده که علت اینکه يك حجم ئیدرژن دقیقاً بايك حجم کلرترکیب میشود این است که تعداد ملکولها در هر دو این حجمها برابر است. بدین معنی که يك ملکول ئیدرژن با يك ملکول کلرترکیب میگردد. درمثال دوم دو ملکول ئیدرژن با يك ملکول اکسیژن و درمثال سوم سه ملکول ئیدرژن با يك ملکول ازت ترکیب میشود. (در این جا چنین بنظر می رسد که جمع حجمها درمثالهای دوم و سوم صحیح بنظر نمی آید چون سه حجم ئیدرژن و يك حجم ازت فقط دو حجم آمونیاک تولید می کنند. علت آن در آخر این فصل پس از مطالعه روی اتمها روشن خواهد شد). در هر حال ارزش فرضیه آوگادرو در این نیست که قانون حجمهای ترکیبی را توجیه می کند بلکه در این است که از روی آن می توان وزن ملکول اجسام را تعیین نمود.

**۴- وزن ملکولی:** ملکولهای اجسام مختلف دارای وزنهای مختلف هستند. چگونه ممکن است بتوان وزن يك ذره کوچکی مثل ملکول را تعیین کرد؟ در حقیقت این عمل تازگی انجام شده است. قبلاً شیمی دانها به يك سیستم اوزان ملکولی نسبی اکتفا میکردند. فرضیه آوگادرو روشی برای محاسبه این اوزان ملکولی نسبی پیشنهاد می کرد.



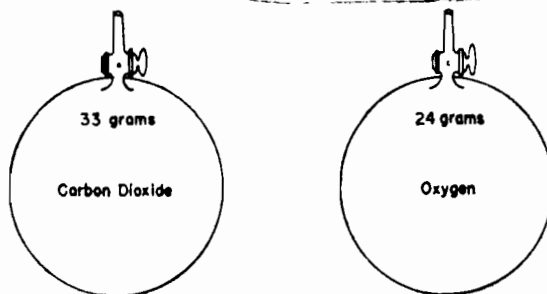
شکل ۵ وزن نسبی گازها

اگر وزن دو گاز را که در دو محفظه با حجم مساوی که یکی دارای گاز کربنیک و دیگری دارای ئیدرژن (در همان درجه حرارت و فشار) است مقایسه شود مشاهده میشود که وزن گاز کربنیک ۲۲ مرتبه از وزن ئیدرژن بیشتر است. چون طبق فرضیه آوگادرو، هر دو حجم دارای

همان تعداد ملکول هستند. می توان چنین نتیجه گرفت که يك ملکول گاز کربنیک ۲۲ مرتبه از يك ملکول ئیدرژن سنگین تر است .

چنین مقایسه بین اوزان را می توان در باره تمام گازها انجام داد. وزن اتم را می توان با وزن گاز کربنیک-آمونیاک - یا ئیدرژن مقایسه نمود . اگر مقیاسی برای واحد وزن ملکولی تعیین نگردد این نوع مقایسه نتیجه ای جز آشفتگی نخواهد داشت . ئیدرژن که سبک ترین گازها است يك موقع بعنوان مقیاس مورد استفاده قرار می گرفت ولی تجربه نشان داده است که اکسیژن مقیاس بهتری است . وزن ملکولی اکسیژن را ۳۲ قرار داده اند .

وزن ملکولی يك جسم عددی است که وزن يك ملکول از آن جسم را با مقایسه با وزن يك ملکول اکسیژن که بر حسب قرار داد ۳۲/۰۰ گرفته شد دست نشان می دهد .



شکل ۶ محاسبه وزن ملکولی از طریق

وزن ملکولی يك گاز ، مثل گاز کربنیک ، را می توان با مقایسه وزن حجم معینی از آن با وزن همان حجم اکسیژن در همان درجه حرارت و فشار تعیین کرد . اگر حجم را طوری انتخاب کرده باشند که وزن اکسیژن ۲۴ گرم شود ، وزن گاز کربنیک برای همان حجم برابر با ۳۳ گرم خواهد شد (شکل ۶) . بنابراین ملکول گاز کربنیک  $\frac{۳۳}{۲۴}$  سنگین تر از ملکول اکسیژن است :

$$۳۲ \times \frac{۳۳}{۲۴} = ۴۴ \quad \text{یا}$$

وزن ملکولی گاز کربنیک ۴۴ است.

چون اعداد فقط نسبت های وزنی را نشان می دهند بنابراین اوزان ملکولی فاقد واحد وزن می باشند .

۵- ملکولی گرم : شیمی دانها ممکن است از واحدهای وزنی مختلفی در محاسبات



خود استفاده کنند. گرچه معمولاً از گرم و پوند استفاده میشود ولی استفاده از واحد دیگری بنام **ملکول گرم**، که وزن مقداری از جسم که برابر با وزن ملکولی آن به گرم است، راحت تر است. جدول شماره ۳ تعداد گرم‌های موجود در یک ملکول گرم از اجسام معمولی را نشان می‌دهد. به واحد ملکول گرم مول نیز گفته میشود. اگر یک شیمی‌دان بخواهد ازدو مول آب در یک واکنش شیمیایی استفاده کنند ۳۶ گرم ( $2 \times 18g$ ) از آن را وزن میکنند. این واحد وزن در محاسبات شیمیایی بسیار با ارزش است. علت آن پس از مطالعه مبحثی که درباره **حجم يك ملکول گرم** نوشته شده است واضح تر می‌گردد.

یک ملکول گرم اکسیژن ۳۲ گرم وزن دارد. چه حجمی این مقدار اکسیژن اشغال خواهد کرد؟ تعیین این جواب در آزمایشگاه کار ساده‌ای است. با یک آزمایش میتوان پی برد که ۳۲ گرم اکسیژن  $22/4$  لیتر فضا را در صفر درجه سانتی گراد و فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه (شرایط متعارفی) اشغال میکند. وقتی که حجم یک ملکول گرم گاز کربنیک در همان شرایط اندازه گرفته شود مشاهده خواهد شد که  $22/4$  لیتر میشود. سنجش روی سایبر گازها نشان داده است که یک ملکول گرم از هر جسمی در حالت گازی در شرایط متعارفی  $22/4$  لیتر فضا را، حجم ملکولی، اشغال میکند.

جدول شماره ۳

### ملکول گرم‌های بعضی از اجسام

جسم	وزن ملکولی	ملکول گرم
نئیدزن	۲	۲ گرم
آمونیاک	۱۷	» ۱۷
آب	۱۸	» ۱۸
اکسیژن	۳۲	» ۳۲
تازازوبیک	۴۴	» ۴۴
اتر	۷۴	» ۷۴
شکر	۳۴۲	» ۳۴۲

اینکه حجم يك ملکول گرم از يك گاز برابر حجم يك ملکول گرم از گاز دیگر است تعجب آور نیست چون وزنهای ملکولی از مقایسه حجم های مساوی تعیین شده اند . ولی چیرا حجم ملکولی  $۲۲/۴$  لیتر است؟ قرار دادن اختیاری وزن ملکولی اکسیژن برابر با  $۳۲$  حجم ملکولی را در  $۲۲/۴$  لیتر تثبیت کرد . چون  $۳۲$  گرم اکسیژن در شرایط متعارفی  $۲۲/۴$  لیتر از فضا را اشغال میکند . اگر وزن ملکولی اکسیژن را  $۸$  انتخاب میکردند آنوقت حجم ملکولی بجای  $۲۲/۴$  لیتر در شرایط متعارفی  $۵/۶$  لیتر می شد .

حجم يك ملکول گرم از هر جسم گازی شکل ججمی است که يك ملکول گرم از گاز اشغال میکنند . حجم  $۲۲/۴$  لیتر فقط در شرایط متعارفی صادق است . در درجه حرارت و فشار دیگر حجم يك ملکول از گازها مقدار دیگری خواهد بود .

سنگینی يك جسم در حالت گازی معمولاً بر حسب وزن يك لیتر آن تعیین می گردد . اگر سنگینی گازها را در همان درجه حرارت و فشار تعیین کنیم اعداد بدست آمده وزن همان تعداد ملکولهای هر يك از اجسام را نشان میدهند . بنابراین با در دست داشتن وزن ملکولی سنگینی گازها را میتوان تعیین کرد

مثال : سنگینی گاز کربنیک در شرایط متعارفی حساب نمید

جواب :

وزن ملکولی گاز کربنیک  $۴۴$  است . حجم يك ملکول گرم در شرایط متعارفی  $۲۲/۴$  لیتر است . سنگینی

می شود .

$$\frac{۴۴ \text{ g/mol}}{۲۲/۴ \text{ l/mol}} = ۱/۹۶ \text{ g/l}$$

چون يك ملکول گرم از هر جسمی در حالت گازی  $۲۲/۴$  لیتر از فضا را اشغال میکنند، و چون حجم معینی از گازها در همان شرایط دارای همان تعداد ملکول است پس وقتی يك شیمی دان يك ملکول گرم از گازی را وزن میکند در حقیقت او با تعداد معینی از ملکولهای آن گاز که همیشه همان تعداد است سروکار دارد .

حالا میتوان روش آزمایشگاهی را که برای تعیین وزن ملکولی يك جسم گازی بکار میرود شرح داد . تنها کاری که بایستی انجام داد تعیین وزن  $۲۲/۴$  لیتر از آن گاز در شرایط متعارفی است . این وزن در حقیقت همان وزن يك ملکول گرم از جسم خواهد بود ولی اگر از واحد وزن صرف نظر شود عدد بدست آمده همان وزن ملکولی جسم است .

از روش دوماً برای تعیین وزن ملکولی اجسام فرار (احتمالی که نقطه جوش آنها از  $۱۰۰^{\circ}\text{C}$  کمتر است) استفاده میشود . چند میلی لیتر از جسم را درون يك حباب شیشه ای میریزند . حباب را سپس وارد آب جوش میکنند . پس از اینکه عمل تبخیر کاملاً انجام گرفت در حباب شیشه ای پراز گاز را مسدود میکنند . حجم حباب را تعیین میکنند . مثلاً  $۳۰۰$  میلی لیتر است . اگر درجه حرارت آب جوشان  $۱۰۰^{\circ}\text{C}$  و فشار جو  $۷۴۰$  میلی متر حیموه باشد،

حجم گاز در شرایط متعارفی میشود :

$$\text{میلی لیتر } ۲۱۴ - ۲۷۳ \times \frac{۲۷۳}{۲۴۰} \times \frac{۳۰۰}{۲۷۶}$$

اگر وزن حباب خالی را از وزن حباب پراز گاز مسدود شده کم کنیم وزن گاز بدست می آید . مثلاً ۲/۲۵ گرم . سپس وزن ملکولی جسم بصورت زیر محاسبه میشود .

$$\text{گرم } ۲۳۶ - ۲۲۴۰۰ \times \frac{۲/۲۵}{۲۱۴}$$

( وزن گاز را اگر به حجم آن تقسیم کنیم وزن يك میلی لیتر آن بدست می آید . اگر وزن يك میلی لیتر را در ۲۴۰۰ ضرب کنیم وزن ۲۲/۴ لیتر از گاز بدست می آید ) . با صرف نظر کردن از واحد وزن ، گرم ، وزن ملکولی گاز ۲۳۶ محاسبه میشود .

**۶- عدد آوگادرو :** يك ملکول گرم واحد خوبی است برای استفاده شیمی دانها چون آنها میدانند که يك ملکول گرم از هر جسمی دارای همان تعداد ملکول است . چند ملکول در يك ملکول گرم جسم وجود دارد ؟ جواب آن  $۱۰^{۲۳} \times ۶/۰۲۳$  ملکول است . این عدد را که بنام عدد آوگادرو موسوم است میتوان با چند روش مختلف تعیین نمود . حالاکه تعداد ملکول های موجود در يك ملکول گرم از جسم معلوم شده است میتوان وزن يك ملکول از هر جسمی را تعیین کرد . مثلاً مقادیر زیر وزن يك ملکول از اجسام اکسیژن آب - گاز کربنیک را بترتیب نشان میدهند :

$$\text{گاز کربنیک} = \frac{۴۴}{۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}} \text{g} \quad \text{و} \quad \text{آب} = \frac{۱۸}{۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}} \text{g}$$

$$\text{و} \quad \text{اکسیژن} = \frac{۳۲}{۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}} \text{g}$$

اوزان ملکولی بصورت اعداد صحیح داده شده اند چون روش هایی که برای تعیین آن ها بکار می روند دقیق - ترا این نیستند . با روش های دقیق تری که برای تعیین وزن ملکولی خیلی دقیق مورد استفاده قرار می گیرند بعداً آشنا خواهیم شد .

## اتم

**۷- قانون نسبت های مضری :** در بخش های قبلی وزن های ترکیبی (والانس گرم) عناصر مورد بحث قرار گرفتند . تجربه نشان داده است که دو عنصر ممکن است بایکدیگر با بیش از يك نسبت معینی ترکیب گردند . دالتون اولین کسی بود که در سال ۱۸۰۴ در این باره

\* در فصل بعد در باره این محاسبه بحث خواهد شد .

تحقیق کرد. از چند ترکیب ازت و اکسیژن میتوان بعنوان مثال برای آشنائی با آنچه که کشف شده است استفاده کرده. جدول شماره ۴ نسبت وزنهائی که این دو عنصر باهم ترکیب میشوند نشان میدهد. چهارده گرم ازت میتواند با ۱-۲-۳-۴ و ۵ والانس گرم اکسیژن ترکیب شده و پنج اکسید مختلف ازت تولید کند.

این نتایج بوسیله دالتون بصورت قانون نسبت‌های مضربی پیشنهاد شد. طبق این قانون اگر دو عنصر باهم ترکیب شوند و بیش از یک ترکیب بوجود آورند اوزان يك عنصر که با وزن ثابتی از عنصر دیگر ترکیب میگردند نسبتی از اعداد صحیح و کوچک است.

جدول شماره ۴

### ترکیبات ازت و اکسیژن

نعداد والانس گرم‌های اکسیژن	وزن اکسیژن	وزن ازت	اسید
۱ (۱ × ۸)	۸g	۱۴g	اسید نیتریک
۲ (۲ × ۸)	۱۶g	۱۴g	اسید نیتریک
۳ (۳ × ۸)	۲۴g	۱۴g	انیدرید نیتریک
۴ (۴ × ۸)	۳۲g	۱۴g	اسید ازت
۵ (۵ × ۸)	۴۰g	۱۴g	انیدرید نیتریک

چرا عناصر بایستی با این روش ساده با یکدیگر ترکیب کردند؟ این سؤال است که دالتون از خود کرد. جواب او فرضیه اتمی است.

**۸- فرضیه اتمی دالتون:** از قانون نسبت‌های مضربی، دالتون به این نتیجه رسید که عناصر بصورت واحدهای وزنی ثابتی وارد فعل و انفعالات شیمیائی میگردند. چنین بنظر او رسید که عناصر از ذرات خیلی کوچک ماده تشکیل شده‌اند. وزن هر ذره از یک جسم برابر با وزن هر ذره دیگر آن جسم است و هر ذره واحدی است که تحت شرایط معمولی قابل تقسیم نمی باشد. این ذرات کوچک را او اتم نامید. فرضیه اتمی دالتون را می توان بصورت زیر بیان کرد:

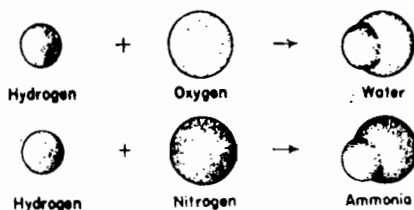
- الف- عناصر از ذرات بسیار کوچک غیر قابل تقسیم بنام اتم تشکیل شده‌اند.
- ب- اتم‌های هر عنصر دارای جرم و خواص مشابه هستند.
- پ- اتم‌های عناصر مختلف از نظر جرم و خواص باهم فرق دارند.

ت- اتم‌های عناصر مختلف در واکنش‌های شیمیایی به تعداد کم با هم ترکیب میشوند و ملکول ترکیبات را بوجود می‌آورند .  
اگر اتم بعضی از عناصر را بصورت زیر نشان دهیم :



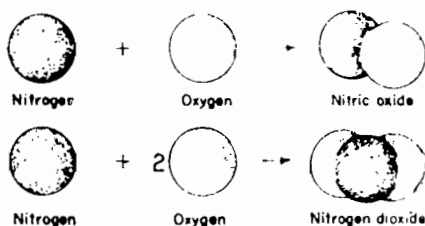
شکل ۷

دو مثال که نشان دهند که این اتمها چگونه با هم ترکیب میشوند و ملکول هارا بوجود می‌آورند ممکن است بشرح زیر باشد :



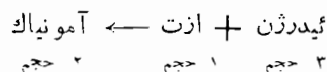
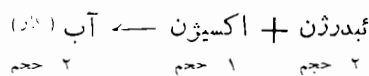
شکل ۸

فرضیه، قانون نسبت‌های دضربی را بصورت زیر بیان می‌کند . يك اتم از يك عنصر می‌تواند با يك یا چند اتم از عنصر دیگر ترکیب شود و چندین ترکیب مختلف را بوجود آورد بطوری که نسبت دو عنصر در این ترکیبات مختلف بوده و بصورت اعداد کوچک و صحیحی باشند . مثلاً در جدول شماره ۴ نشان داده شده است که وزن اکسیژنی که با ۱۴ گرم از ترکیب شده است در بی‌اکسید ازت دو برابر اکسید نیتریک است . طبق فرضیه دالتون با نوشتن واکنش‌ها بصورت زیر این امر را میتوان تشریح کرد .

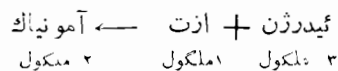
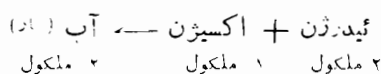


شکل ۹

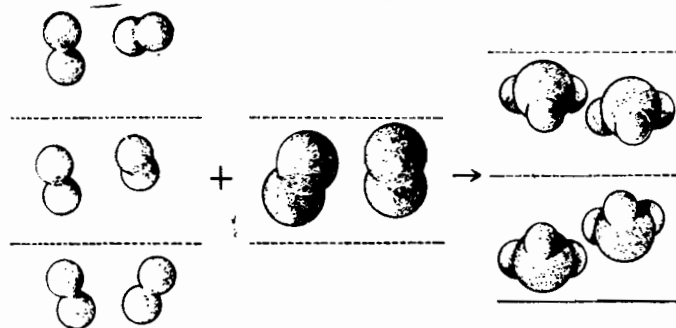
در معادله دوم بجای يك ملکول دو ملکول اكسيژن با يك اتم ازت تركيب ميگردد . فرضي كه دالتون در نوشتن معادلات زير نمود كه اتم‌های يك عنصر در حالت آزاد همیشه بصورت اتمهای مفرد يافت میشوند ثابت شده است كه صحيح نيست . اين فرض بانسبت‌های -حجمي كه قبلا مشاهده شده بود (نسبت‌های ترکیبی حجمی گیلوساك) مغایرت دارد . مثلا در تركيب نیدرژن با اكسيژن وازت بطوریکه دالتون در بالا نشان داده است فقط يك اتم از هر عنصر دیده میشود . در صورتیکه نسبت حجمی حقیقی بصورت زیر است .



طبق نظر آوگادرو حجم معینی از گازها در همان شرایط فشار و درجه حرارت دارای همان تعداد ملکول است . بنابراین داریم :



ساده‌ترین راهی که برای توجیه این نسبت‌های ملکولی و حجمی داریم این است که فرض کنیم که ملکول‌های این عناصر دو اتمی هستند . یعنی هر ملکول از این عناصر از دو اتم



ملکول‌های نیدرژن  
حجم ۳

ملکول‌های ازت  
حجم ۱

ملکول‌های آمونیاك  
حجم ۲

شکل ۱۰

تشکیل شده است. مثلاً در آخرین معادله، هر ملکول آمونیاک بایستی حداقل یک اتم ازت داشته باشد تا بصورت آمونیاک درآید. ولی دو ملکول آمونیاک از یک ملکول ازت تشکیل شده است. بنابراین هر ملکول ازت بایستی ازدو اتم ازت تشکیل شده باشد. در نتیجه معادله را بصورت شکل ۱۰ نشان داد.

اگر بعضی از عناصر دارای ملکولهای دو اتمی هستند، اتم را بایستی کوچکترین ذره یک عنصر که میتواند در ملکولهای آن و یادر ملکولهای هر یک از ترکیبات آن وجود داشته باشد تعریف کرد.

آیا تمام عناصر دو اتمی هستند؟ نه. تجربه ثابت کرده است که هلیوم - نئون و عده دیگری از عناصر یک اتمی هستند. در این عناصر اتم و ملکول یکی است. عناصر گازی ئیدرژن اکسیژن - ازت - کلروبرم دو اتمی هستند، در بعضی از آنها بیش از دو اتم در ملکول وجود دارد. در ملکول گوگرد تا هشت اتم می تواند وجود داشته باشد. جدول شماره ۵ بعضی از عناصر معمولی و تعداد اتمهای موجود در ملکولهایشان را نشان می دهد.

**۹- وزن اتمی:** چون ملکولها از اتمها تشکیل شده اند بنابراین وزن یک ملکول بایستی مجموع وزنهای اتمهایی باشد که آن را تشکیل داده اند. در قسمت قبل وزن های نسبی ملکولی مورد بحث قرار گرفتند و برای مقیاس از وزن ملکول اکسیژن استفاده شد. بر حسب قرارداد وزن یک ملکول اکسیژن را ۳۲ انتخاب کردند. چون ملکول اکسیژن از دو اتم اکسیژن تشکیل شده است پس هر اتم اکسیژن بایستی وزنی برابر با ۱۶ داشته باشد | **وزن اتمی هر عنصر عددی است که نسبت وزن یک اتم از آن عنصر را با مقایسه با وزن یک ملکول اکسیژن که برابر با ۳۲ گرفته شده است نشان میدهد. اتم گرم یک عنصر وزن اتمی آن عنصر به گرم است و از نظر مقدار برابر با وزن اتمی آن است. ۱**

اکنون ممکن است به این سؤال که «چرا وزن ملکولی اکسیژن را برابر با ۳۲ قرار داده اند؟» جواب داد. این عدد برای این انتخاب شد چون وقتی از آن بعنوان مقیاس استفاده شود وزن اتمی بیشتر عناصر بصورت اعداد صحیح درآمده و وزن اتمی ئیدرژن، سبکترین عناصر، تقریباً برابر با یک میگردد. مثلاً وزن اتمی کربن میشود ۱۲/۰۱۱ و وزن اتمی ازت میشود ۱۴/۰۰۸ و وزن اتمی ئیدرژن ۱/۰۰۸ میگردد.

## تعداد اتمهای موجود در ملکولهای عناصر معمولی

تعداد اتمها در هر ملکول	درجه حرارت بر- حس سانتیگراد	عنصر
۱	۸۸۰	سدیم
۱	۷۶۰	پتاسیم
۱	۳۷۵	جیوه
۱	۱۷۰۰	یُد
۲	۱۸۵	یُد
۳	-۱۱۲	ازن
۴	۲۸۷	فسفر سفید
۲	۱۰۰۰	کوکورد
۸	۴۴۵	کوکورد

اتم گرم يك عنصر را بطور تقریب میتوان با مطالعه دقیق ملکول گرم و درصدتر کبیبی تعداد زیادی از ترکیبات آن عنصر تعیین کرد . جدول شماره ۶ نتایج مطالعه روی بعضی از ترکیبات ازت را نشان میدهد .

این اوزان ملکولی را از روی تجربه‌های آزمایشگاهی بوسیله تعیین وزن  $4/22$  لیتر از جسم در حالت گازی در شرایط متعارفی بدست می‌آورند . در سداژت در ترکیبات را بوسیله تجربه تعیین می‌کنند . آخرین ستون جدول سهم ازت را در ملکول گرم جسم نشان میدهد . چون  $14/0$  گرم کوچکترین وزنی است که در این ستون مشاهده میشود همین فرض میشود که این عدد اتم گرم ازت است . ارزش این فرض در این است که تعداد زیادی از ترکیبات عنصر مورد مطالعه قرار گیرد ، چون در بین این همه ترکیب مسلمانیک ترکیب وجود خواهد داشت که تعداد اتمهای عنصر در آن برابر با یک است . هر چه بر تعداد ترکیبات مورد مطالعه افزوده شود بیشترین حاصل میگردد که عدد بدست آمده همان اتم گرم عنصر است . در هر حال دقت این روش بستگی به دقتی است که در تعیین وزن ملکولی بکار می‌رود . چون حدتزد



جدول شماره ۶  
تعیین وزن اتمی ازت

جسم	ملکول گرم (۴/۲۲ لیتر در شرایط معارفی)	درصد ازت درجه	بخشی از ملکول گرم جسم مربوط به ازت
ازت	۲۸/۰g	۱۰۰/۰۰	۲۸/۰g
اکسید نیترو	۴۴/۱ «	۶۳/۷۰	۲۸/۱ «
اکسید نیترونیک	۳۰/۰ «	۴۶/۷۴	۱۴/۰ «
سیانوزن	۵۲/۲ «	۵۲/۶۴	۲۸/۰ «
آمونیاک	۱۷/۰ «	۸۲/۲۸	۱۴/۰ «

خطا در تعیین وزن ملکولی چند درصد است بنابراین اتم گرم های بدست آمده نیز تقریبی هستند .

روش دقیق تر در تعیین اتم گرم تعیین تجربی والانس گرم جسم است . برای ازت والانس گرم هائی برابر با ۴/۶۶۹ گرم - ۷/۰۰۴ گرم و ۱۴/۰۰۸ گرم از تجزیه اکسیدهای آن بدست آمده اند . در آزمایشگاه عمل تجزیه دقیق تر انجام میگیرد تا آزمایش تعیین وزن ملکولی . وقتی درصد ازت در یک اکسید ازت معلوم شود با در دست داشتن والانس گرم اکسیژن که بعنوان مقیاس بکار می رود می شود والانس گرم ازت را تعیین کرد . چون اتم گرم ازت تقریباً در حدود ۱۴ گرم بدست آمده است (از روی تعیین وزن ملکولی) بنابراین رقم سوم یعنی ۱۴/۰۰۸ گرم که والانس گرم ازت است همان اتم گرم صحیح ازت نیز هست .

همانطور که در فصل اول گفته شد کربن نیز یکی دیگر از عناصر است که دارای چند والانس گرم متفاوت است . از روی ملکول گرم های ترکیبات آن، اتم گرم کربن در حدود ۱۲/۰ تعیین شده است . سه والانس گرم کربن که از روی ترکیبات آن تعیین شده اند عبارتند از : ۳/۰۰۲۸ گرم ، ۳/۰۰۵۵ گرم و ۱۲/۰۱۱ گرم . برای بدست آوردن اعدادی نزدیک به ۱۲/۰ گرم کافی است که اعداد فوق را در ۱۹۲٫۴ ضرب نمود .

$$۱۲/۰۱۱ \times ۱ = ۱۲/۰۱۱$$

$$۳/۰۰۵۵ \times ۲ = ۱۲/۰۱۱$$

$$۳/۰۰۲۷ \times ۴ = ۱۲/۰۱۲$$

بنابراین صحیح‌ترین اتم گرم کربن ۱۱/۰۱۲ است. این سؤال پیش‌می‌آید که مضرب های ۱، ۲ و ۳ چه هستند؟ جواب این سؤال در بخش ۱۳ این فصل داده خواهد شد. چند روش دیگر برای تعیین اوزان اتمی وجود دارند که یکی از آنها در فصول بعدی شرح داده شده است.

### علامات اختصاری

۱۰ - منشأ علامات : شیمی دانهای قرون گذشته از علامت نامانوس ستاره شناسی برای نشان دادن عناصری که با آنها آشنائی داشتند استفاده میکردند. در کتابهایی که ۱۰۰ سال پیش چاپ شده‌اند علامت زیر یافت میشوند.



شکل ۱۱

برزیلیوس (۱۸۴۸-۱۷۷۹) علامت جدید نیمه‌ای را که از یک یا دو حرف نام عنصر تشکیل شده‌اند پیشنهاد نمود. جدول شماره ۷ نشان میدهد که گاهی بیشتر از یک حرف برای یک عنصر لازم است چون ممکن است حرف اول چند عنصر یکی باشد.

جدول شماره ۷

### علامت اختصاری و ظرفیت بعضی از عناصر معمولی

عناصر	علامت	ظرفیت	شماره	ظرفیت	عناصر
آلومینیوم	Al	۳	رب	Pb	۲، ۴
باریم	Ba	۲	سرب	Mg	۲
برم	Br	۱	سیاه	Hg	۱ و ۲
مسیم	Cu	۲	ازن	N	۳
کربن	C	۴	اکسیژن	O	۲
کلر	Cl	۱	پتاسیم	K	۱
مس	Cu	۱ و ۲	نقره	Ag	۱
فلور	F	۱	سدیم	Na	۱
ید	I	۱	نوارد	S	۲
آهن	Fe	۲ و ۳	روی	Zn	۲

### ۱۱- معانی علامت اختصاری : علامات اختصاری جدید برای شیمی‌دانها

ارزش زیادی دارد چون هر علامت این معانی را میرساند :

الف - يك روش کوتاه برای نوشتن نام عنصر

ب - يك اتم از عنصر

پ - يك اتم گرم از عنصر

ارزش کامل معانی بالا موقعی روشن می‌گردد که مطالب بقیه این فصل را مطالعه کرده

باشیم .

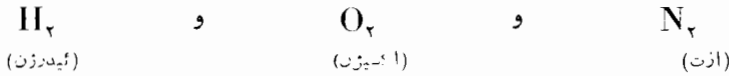
### فرمول

### ۱۲- معانی فرمول‌ها : چون ملکول‌ها از اتم‌ها تشکیل شده‌اند و هر اتم را

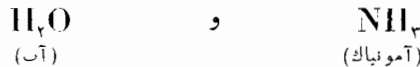
میتوان بوسیله يك علامت اختصاری مشخص نمود ، امکان دارد که با بهم پیوستن علامات

اختصاری مناسب ملکول اجسام را بتوان بوسیله فرمول‌هایی معرفی نمود . مثلاً ملکول‌های نیدرژن--

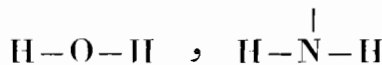
اکسیژن وازت را با فرمول‌های زیر میتوان مشخص کرد



فرمول ملکول‌های آب و آمونیاک میشود :



و با گاهی بصورت زیر



دو فرمول آب هر دو يك چیزی را نشان می‌دهند : يك مگول آب ازدو اتم نیدرژن و

يك اتم اکسیژن تشکیل شده است . فرمول آمونیاک نشان میدهد که هر ملکول آمونیاک از

سه اتم نیدرژن و يك اتم ازت تشکیل شده است .

هر فرمول ملکولی يك جسم (عنصر یا ترکیب) این معانی را میرساند :

الف - يك روش کوتاه برای نوشتن نام جسم

ب - يك ملکول از جسم

ب - يك ملکول گرم از جسم

**۱۳- ظرفیت عناصر:** گرچه ظرفیت در فصول بعدی مفصلاً شرح داده می شود، يك آشنايي مختصر در این موقع با آن لازم است. ظرفیت يك عنصر را میتوان بعنوان عددی که نشانه قابلیت ترکیبی يك اتم از عنصر است دانست. ترکیبات زیر را ملاحظه کنید:

CHH	HCl
Cl, Ca	H <sub>2</sub> O
Cl, Al	H <sub>2</sub> N
Cl, C	H <sub>2</sub> C

بر حسب ساده ترین فرض میتوان گفت که ظرفیت ئیدرژن و کلر يك است چون در CHH يك اتم کلر با يك اتم ئیدرژن ترکیب شده است. ستون دست چپ ترکیبات در بالا نشان میدهد که روی همین اصل ظرفیت کلسیم دو و ظرفیت آلومینیوم ۳ و ظرفیت کربن چهار است چون يك اتم از این عناصر بترتیب بادو - سه و چهار اتم کلر ترکیب شده است. همینطور از ستون دست راست میتوان پی برد که ظرفیت اکسیژن دو - ظرفیت ازن سه و ظرفیت کربن چهار است چون يك اتم از این عناصر به ترتیب بادو - سه و چهار اتم ئیدرژن ترکیب شده اند.

يك تعریف موقت برای ظرفیت بشرح زیر است: ظرفیت يك عنصر برابر است با تعداد اتمهای ئیدرژن (یا کلر) که با يك اتم از آن عنصر ترکیب میگردد. اگر عنصر مستقیماً با ئیدرژن و یا کلر ترکیب نمی گردد، ظرفیت آنرا میتوان از روی ترکیب آن با سایر عناصر تعیین نمود. مثلاً در Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ظرفیت اکسیژن میدانیم از روی ملکول H<sub>2</sub>O برابر با دو است. بنابراین اگر فرض شود که در این ترکیب ظرفیت آن ثابت باقی میماند و اینکه ظرفیت کامل آهن بایستی برابر با ظرفیت کامل اکسیژن گردد ظرفیت آهن برابر با سه میگردد. يك عنصر ظرفیت (قدرت ترکیبی) خود را در موقع ترکیب شدن با سایر عناصر نشان می دهد. در حالت ترکیب نشده ظرفیت يك عنصر صفر است.

رابطه بین اتم گرم و والانس گرم يك عنصر را میتوان الان مشخص کرد. نسبت اتم گرم به والانس گرم يك عنصر برابر با ظرفیت آن عنصر است. پس اعداد ۱ - ۲ و ۴ که در بخش ۹ این فصل به آنها اشاره شده است ظرفیت کربن در ترکیبات مختلف آن است.

ظرفیت بعضی از عناصر در جدول ۷ داده شده است. با ظرفیت عدد دیگر بعداً آشنا خواهیم شد. بعضی از عناصر مثل ازن و کربن می توانند بایش از يك نسبت وزنی با هم ترکیب شوند. این نشان می دهد که یکی از آنها بایستی بیشتر از يك ظرفیت داشته باشد. جدول های ۷ و ۸ عده ای از این عناصر که دارای چند ظرفیت هستند نشان می دهند. با ملاحظه

ساختمان اتمی با ماهیت ظرفیت و اینکه چرا بعضی عناصر بیش از يك ظرفیت دارند بهتر- آشنا می شویم .

جدول شماره ۸

### بعضی از عناصر با ظرفیت های متغیر

ظرفیت	ترکیب	ظرفیت	ترکیب
Cu <sup>۱</sup>	ClCu	Cr <sup>۲</sup>	CrO
Hg <sup>۲</sup>	Cl <sub>۲</sub> Cu	Cr <sup>۳</sup>	Cr <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>
Hg <sup>۱</sup>	Cl <sub>۲</sub> Hg <sub>۲</sub>	Cr <sup>۶</sup>	CrO <sub>۳</sub>
Hg <sup>۲</sup>	Cl <sub>۲</sub> Hg	Fe <sup>۲</sup>	FeO
		Fe <sup>۳</sup>	Fe <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>

#### ۱۴- تعیین فرمول يك ترکیب :

**الف - از تجزیه يك ترکیب :** فرمول ملکولی يك ترکیب تعداد اتمهای هر عنصر را در ترکیب نشان می دهد . فرمول ملکولی را می توان از روی تعیین وزن ملکولی و تجزیه يك جسم تعیین کرد . مثلاً تجزیه بنزن نشان داده است که از ۹۲/۲۶ درصد کربن و ۷/۷۴ درصد هیدروژن بر حسب وزن تشکیل شده است . وزن ملکولی آن ۷۸ تعیین شده است:

$$۷۸ \times \frac{۹۲/۲۶}{۱۰۰} = ۷۲/۰ \quad (\text{وزن کربن در هر ملکول})$$

$$۷۸ \times \frac{۷/۷۴}{۱۰۰} = ۶/۰۴ \quad (\text{وزن هیدروژن در هر ملکول})$$

پس کربن و هیدروژن در بنزن به نسبت  $\frac{۷۲}{۶}$  وجود دارند . اکنون بایستی نسبت

وزنی را به نسبت اتمی تبدیل نمود. این کار را میتوان با تقسیم کردن وزن هر عنصر به وزن اتمی آن انجام داد .

$$\text{اتم کربن} = \frac{۷۲/۰}{۱۲/۰۱} = ۶ \quad \text{و} \quad \text{اتم هیدروژن} = \frac{۶/۰۴}{۱/۰۰۸} = ۰.۸$$

فرمول ملکولی بنزن بنا بر این  $C_6H_6$  است. هر ملکول بنزن ۱۲ اتم دارد ۶ اتم کربن و ۶ اتم هیدروژن.

وزن ملکولی بعضی از ترکیبات مثلاً نیترات سدیم را نمی توان بروش های ذک-ر شده در قسمت های قبل تعیین کرد چون این ترکیبات بجای تیخیر شدن تجزیه می گردند. همچنین واحد ترکیبی بعضی از اجسام در حالت گازی شیبه واحد ترکیبی آنها در حالت مایع و جامد نیست. درباره این ترکیبات شیمی دانها از روش تجزیه کمی استفاده میکنند و بدین طریق ساده ترین فرمول جسم یعنی کوچکترین نسبت اتم های موجود در ملکول را تعیین میکنند. این فرمول تعداد اتمهای عناصر را در یک ملکول از جسم نشان نمی دهد.

برای ترکیباتی که فقط ساده ترین فرمول آنها را میتوان تعیین کرد نمی توان وزن ملکولی در نظر گرفت. برای این ترکیبات بکار بردن وزن فرمولی صحیح تر است تا وزن ملکولی. بهر جهت ذوال بر این است که مول را برای هر دو نوع وزن بکار برند.

تجزیه نیترات سدیم نشان می دهد که از  $27/06$  درصد سدیم  $16/47$  درصد ازت و  $56/47$  درصد اکسیژن تشکیل شده است. ساده ترین فرمول آن چیست؟ این درصدها نسبت وزنی عناصر موجود در ترکیب را نشان می دهند. اول نسبت های وزنی را با تقسیم کردن وزن هر عنصر به وزن اتمی آن به نسبت اتمی تبدیل می کنند:

$$\frac{27/06}{22/99} = 1/177 \quad \text{برای سدیم}$$

$$\frac{16/47}{14/00} = 1/175 \quad \text{برای ازت}$$

$$\frac{56/47}{16/00} = 3/527 \quad \text{برای اکسیژن}$$

تبدیل این نسبت های اتمی به اعداد کوچک و صحیح با تقسیم کردن آنها به کوچکترین آنها حاصل می گردد:

$$\frac{1/177}{1/175} = 1 \quad \text{برای سدیم}$$

$$\frac{1/175}{1/175} = 1 \quad \text{برای ازت}$$

$$\frac{3/527}{1/175} = 3 \quad \text{برای اکسیژن}$$

بنابر این ساده ترین فرمول نیترات سدیم  $NO_3Na$  است. اگر وزن ملکولی جسم در دست نباشد فرمول ملکولی آن را نمی توان تعیین کرد.

مسلماً بعضی از ترکیبات هم دارای فرمول ملکولی وهم دارای ساده ترین فرمول هستند که با هم فرق دارند. مثلاً از روی تجزیه و وزن ملکولی، فرمول ملکولی بنزن  $C_6H_6$

بدست می‌آید درحالی‌که ساده‌ترین فرمول آن  $CH$  است. مثال دیگر اتان است که فرمول ملکولی آن  $C_2H_6$  و ساده‌ترین فرمول آن  $CH_3$  است.

**ب - از روی ظرفیت: ناسر و بنیان‌ها:** فرمول تعداد زیادی از ترکیبات ساده را با دانستن ظرفیت عناصر و بنیان‌ها می‌توان نوشت. بنیان‌ها مجموعه‌ای از اتم‌ها هستند که در فعل و انفعالات شیمیائی مثل یک واحد عمل میکنند. بنیان‌های  $(SO_4)^{2-}$  و فسفات  $(PO_4)^{3-}$  دو مثال قابل ذکر هستند.

برای نوشتن فرمول اکسید سدیم کافی است بدانیم که ظرفیت اتم سدیم یک و ظرفیت اتم اکسیژن ۲. دو اتم سدیم بایستی با یک اتم اکسیژن ترکیب شود که فرمول آن  $Na_2O$  است. برای سولفات پتاسیم فرمول  $K_2SO_4$  است چون اتم پتاسیم یک ظرفیتی و بنیان سولفات دو ظرفیتی است. همینطور فرمول فسفات کلسیم  $Ca_3(PO_4)_2$  است چون ظرفیت اتم کلسیم دو و ظرفیت بنیان فسفات سه است.

در نتیجه اگر فرمول را بتوان به دو قسمت تقسیم کرد مجموع ظرفیت‌های یک قسمت بایستی برابر با مجموع ظرفیت‌های قسمت دیگر گردد.

در اوائل این فصل گفته شد که فرمول‌ها برای شیمی‌دانها اهمیت زیادی دارند چون ساختمان ترکیبی اجسام را نشان می‌دهند. تمام فرمول‌ها با استفاده از روش‌های تجزیه آزمایشگاهی تعیین شده‌اند. مثلاً فرمول اسید سولفوریک  $SO_4H_2$  است. با یک نگاه شیمی‌دان می‌تواند بفهمد که این ترکیب از عناصر ئیدرژن - گوگرد و اکسیژن به نسبت اتمی ۲ به ۱ به ۴ تشکیل شده است. علاوه بر این اگر اوزان اتمی این عناصر را در اختیار داشته باشد وزن ملکولی آن را میتواند از روی فرمول آن محاسبه کند

۲ اتم ئیدرژن	$2 \times 1/008 = 2/016$
۱ اتم گوگرد	$1 \times 32/066 = 32/066$
۴ اتم اکسیژن	$4 \times 16/000 = 64/000$

جمع  $98/082$

با کمی محاسبه ساده نیز می‌تواند درصد ترکیبی وزنی جسم را محاسبه کند.

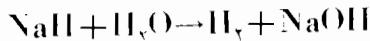
$$\text{درصد ئیدرژن} = \frac{2/016}{98/082} \times 100 = 2/06\%$$

$$\text{درصد گوگرد} = \frac{32/066}{98/082} \times 100 = 32/7\%$$

$$\text{درصد اکسیژن} = \frac{64/000}{98/082} \times 100 = 65/2\%$$

## معادلات

**۱۵- طبیعت معادلات شیمیائی:** شیمی دانها برای تشریح فعل و انفعالات شیمیائی از علائم اختصاری استفاده میکنند. در این روش از علامات و فرمولهای اجسام بجای آنها استفاده میشود. مثلاً اگر بخواهند نشان دهند که نئیدورسدم با اب ترکیب میشود نئیدورژن و سود میدهد، بصورت زیر می نویسند:



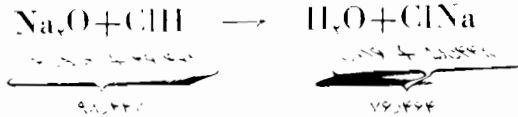
یک معادله شیمیائی این اطلاعات را می دهد:

الف: یک روش کوتاه برای تشریح فعل و انفعال شیمیائی.

ب: کمترین تعداد ذراتی که وارد فعل و انفعال می گردند. واحد واکنش.

پ: وزن، تعداد ملکول گرمها و حجم (گازها) احسانی که درواکنش دخالت دارند.

**۱۶- موزون کردن معادلات:** یک معادله موزون معادله ای است که در آن تعداد اتمهای هر یک از عناصر قبل از عمل و بعد از اتمام فعل و انفعال برابر باشد. یک معادله نامتعادل در حقیقت یک معادله نیست بلکه عبارتی است که نشان می دهد واکنشی قابل انجام است. این نوع معادلات تمامی آنچه را که در حین عمل انجام میگیرد نشان نمی دهند. حرا موزون کردن عمل را کامل تر نشان می دهد. برای حوات دادن معاین سؤال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



وزن فرمولی هر یک از اجسام را که در معادله دخالت دارند می توان از روی وزن اتمی عناصر متشکله آنها تعیین کرد. بطوریکه در محاسبات معادله بالا نشان داده شده است، جنس بنظر میرسد که ۹۸/۴۴۷ قسمت وزنی موادی که وارد فعل و انفعال شده اند (اجسام دست چپ فلش) تولید ۷۶/۴۶۴ قسمت مواد حاصل از فعل و انفعال را نموده اند (اجسام دست راست فلش). ظاهراً ماده در این واکنش بایستی از زمین رفته باشد. مسلماً در این معادله اشتباهی بایستی وجود داشته باشد چون این برخلاف قانون بقای ماده است. امکان دارد در موزون کردن معادله بتوان حقیقت را بیان داشت. معادله احتیاج به توزین دارد و این عمل را می توان با قرار دادن ضریبهای در حلقو فرمول اجسام بطوریکه تعداد هر نوع اتم در دو طرف معادله برابر گردد انجام داد.

اعداد زیر نویس در فرمول را بایستی هرگز تغییر داد. این اعداد نسبت ترکیبی جسم را بیان می کنند و در اثر تجربه بدست آمده اند. ولی قرار دادن ضریبی در حلقو فرمول

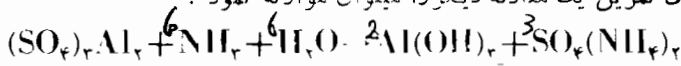


تعداد واحدهای آن جسم را که در واکنش شرکت دارند تغییر می دهد . وقتی معادله ای متعادل شد، تعداد حقیقی واحدهای اجسامی را که در واکنش شرکت دارند نشان می دهد . ضرائب بایستی کوچکترین اعداد صحیح ممکن باشند . قرار دادن ۲ جلو  $\text{ClNa}$  و  $\text{ClH}$  در معادله بالا آن را موزون می کند



فردول سایر اجسام دارای ضریب ۱ هستند که احتیاج به نوشتن ندارد. حالاً معادله نشان می دهد که  $134912$  قسمت مواد ترکیب شوند  $134912/912$  قسمت مواد دیگر را تولید می کنند و متعادل است.

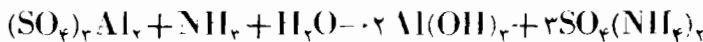
برای تمرین یک معادله دیگر را می توان موازنه نمود :



بعضی از عناصر بصورت گروه در پراکنش نوشته شده اند چون آنها بصورت واحد عمل کرده و در واکنشها تجزیه نمی گردند . به این گروهها بنیان (رادیکال) گفته میشود . در این واکنش سولفات آلومینیوم با آمونیاک و آب ترکیب شده سولفات آمونیوم و هیدرات آلومینیوم میدهند . بنیانها را موقعی داخل پراکنش مینویسند که ضریب آنها در فرمول از یک بیشتر باشد . عدد زیر نویس بعد از پراکنش در تمام اجرای داخل پراکنش ضرب میگردد . مثلاً در  $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2$  ۲ اتم آلومینیوم ، ۳ اتم گوگرد و ۱۲ اتم اکسیژن وجود دارد . زیر فردول  $\text{Al}(\text{OH})_3$  خط کشیده شده تا نشان دهد این ترکیب در آب نامحلول است . اگر مواد ترکیب شوند و بعد در آب حل شوند و مخلوط گردند  $\text{Al}(\text{OH})_3$  راسب میگردد .

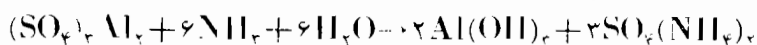
ظرفیت بنیانهایی که در این واکنش شرکت دارند چیست ؟ ظرفیت آلومینیوم ۳ است بنابراین ظرفیت OH باید یک باشد چون در مقابل هر اتم آلومینیوم در  $\text{Al}(\text{OH})_3$  سه بنیان OH است . فرمول  $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2$  نشان میدهد که ظرفیت  $\text{SO}_4$  دو است . ظرفیت  $\text{NH}_4$  برابر با یک است .

برای موزون کردن معادله فوق  $2\text{Al}(\text{OH})_3$  و  $3\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  لازم است چون در فرمول  $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2$  دو Al و سه  $\text{SO}_4$  وجود دارد .



حالا  $2 \times 3 = 6$  بنیان  $\text{NH}_4$  در طرف راست معادله وجود دارد در حالیکه در طرف چپ فقط یک بنیان دیده میشود . برای تصحیح آن یک ضریب ۶ در مقابل  $\text{NH}_4$  در طرف چپ معادله قرار داده میشود . حالا اتمهای هیدروژن و اکسیژن نامتعادل هستند . در طرف راست تعداد اتمهای هیدروژن ۳۰ اتم است . اگر ضریب ۶ در مقابل فردول آب بگذاریم تعداد اتمهای هیدروژن طرف چپ را نیز به ۳۰ می رساند . با شمارش تعداد اکسیژنهای دو

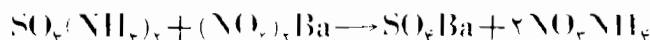
طرف مشاهده میشود که در هر طرف ۱۸ اتم اکسیژن یافت میشود. معادله موزون است.



نام و ظرفیت بعضی از بنیان‌های معمولی بشرح زیر است

$(NO_3)^-$	نیتریت	$(SO_3)^2-$	سولفیت
$(NO_2)^-$	نیترات	$(CO_3)^2-$	کربنات
$(PO_4)^3-$	فسفات	$(CO_3H)^-$	بی‌کربنات
$(ClO_3)^-$	کلرات	$(CrO_4)^2-$	کرمات
$(ClO_4)^-$	پرکلرات	$(MnO_4)^-$	پرمنگنات

اعداد بالای پرانتز ظرفیت بنیان‌ها را نشان می‌دهد. از روی معادله زیر می‌توان به این مطلب که بنیان‌ها بصورت واحد عمل می‌کنند پی برد.



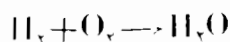
چون بنیان‌های سولفات، نیترات و آمونیم در هر دو طرف معادله بصورت واحد وجود دارند، در هنگام موزون کردن معادله بایستی آن‌ها را بصورت واحد محاسبه نمود. احتیاجی نیست اتم‌های مختلف موجود در بنیان را جداگانه شمرد.

یک واغده که کمک زیادی می‌کند این است که هرگز با اتم‌هایی که بیش از یک مرتبه در یک طرف معادله تکرار شده‌اند برای موازنه کردن شروع معادلات شماره ۱-۵ و ۷ مسئله ۱۰ آخر این فصل تمرین خوبی برای این کار است.

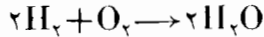
### ۱۷- محاسبات با استفاده از معادلات: مسائل مربوط به معادلات شیمیایی را

اگر به چند نکته توجه شود بر احمق می‌توانید حل کنید. این نکات عبارتند از:

- الف- اطمینان حاصل کنید که فرمول اجسام صحیح هستند.
  - ب- معادله قبل از محاسبه بایستی موزون باشد.
  - پ- اطلاعات واعدادی را که صورت مسئله در اختیار شما قرار داده است و جواب یا جواب‌هایی را که خواسته است در فکر خود حلال کنید.
  - ت- راحت‌تر است اگر اوزان داده شده را بصورت ملکول گرم در آورید.
- مثال ۱- برای تراز شدن، با  $20/16$  گرم  $H_2$  در هر طرف معادله زیر موازنه است



جواب:



قدم دوم محاسبه نسبت ترکیبی اکسیژن به هیدروژن است. بطوریکه در معادله نشان داده شده، هر ملکول اکسیژن با دو ملکول هیدروژن و یا هر ملکول گرم اکسیژن با دو ملکول گرم هیدروژن و بالاخره هر ۳۲ گرم اکسیژن با  $2 \times 2 / 0.16$  گرم هیدروژن ترکیب می‌گردد. پس نسبت

ترکیبی اکسیژن به هیدروژن  $\frac{32}{2 \times 2 / 0.16}$  است

حال اگر این عدد را در وزن هیدروژن ضرب کنیم جواب مسئله بدست می‌آید

$$\frac{32}{2 \times 2 / 0.16} \times 20 / 16 = 16.0g$$

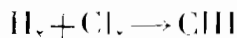
البته می‌توان با تناسب بندی نیز به این جواب رسید. بصورت زیر:

اکسیژن	هیدروژن
۳۲g	۲۰ × ۲ / ۰.۱۶g
x	۲۰ / ۱۶

$$x = \frac{32 \times 20 / 16}{2 + 2 / 0.16} = 16.0g$$

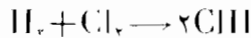
همانطور که ملاحظه میشود اعداد و محاسبات در هر دو روش یکسان است منتجی روش حل مسئله متفاوت است

مثال ۲- اگر یک لیتر هیدروژن در شرایط معارفی در آنجا که در آن یک لیتر کلرور هیدروژن در شرایط معارفی بدست می‌آید؟



جواب:

قدم اول موازنه کردن معادله است و بصورت زیر:



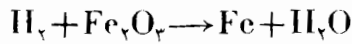
قدم دوم محاسبه نسبت ملکولی و جواز مسئله: چون مواد در حالت تری هستند بجای وزن ملکولی ارجح ملکولی استفاده می‌کنیم. به نظر نه در معادله نشان داده شده است یک ملکول هیدروژن یا یک حجم ملکولی هیدروژن دو ملکول HCl تولید می‌کند. پس نسبت حجمی کلرور هیدروژن به هیدروژن میشود.

$$\frac{2 \times 22.4}{22.4} = 2$$

حال اگر این عدد را در حجم هیدروژن ضرب کنیم حجم کار کلرور هیدروژن بدست می‌آید.

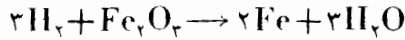
$$2 \times 10 = 20 \text{ لیتر } HCl$$

مثال ۳- با ۱۵/۰ گرم  $Fe_2O_3$  چند لیتر هیدروژن در شرایط متعارفی ترکیب میشود؟



جواب :

قدم اول موازنه کردن معادله بصورت زیر:



قدم دوم محاسبه نسبت ملکولی و جواب مسئله : در این مسئله اول تعداد ملکول گرم های هیدروژن لازم را تعیین می کنیم بعد با استفاده از قانون آوگادرو آنرا به حجم تبدیل می کنیم . همانطور که از معادله مشاهده میشود تعداد ملکول گرم های هیدروژن ۳ برابر تعداد ملکول گرم های اکسید آهن است و تعداد ملکول گرم های اکسید آهن میشود

$$Fe_2O_3 = \frac{15/0}{159/7} = 0/094 \text{ ملکول گرم}$$

اگر این عدد را در سه ضرب کنیم تعداد ملکول گرم های هیدروژن بدست می آید.

$$H_2 = 3 \times 0/094 = 0/282 \text{ ملکول گرم}$$

برای تبدیل آن به حجم در شرایط متعارفی داریم

$$0/282 \times 22/4 = 6/33 \text{ لیتر}$$

### به این پرسشها جواب دهید

۱- اصطلاحات زیر را تعریف کنید :

الف - ملکول                      ث - مول

ب - اتم                                ج - علامت اتمی

پ - وزن ملکولی                ج - فرمول

ت - وزن اتمی                        ح - معادله

۲- چرا حجم ملکولی گازها در شرایط متعارفی همیشه ۲۲/۴ لیتر است :

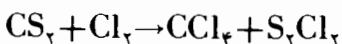
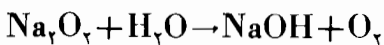
۳- چرا وزن اتمها و ملکولها را بدینجهله هیچ یک از واحدهای وزنی موجود

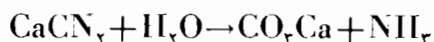
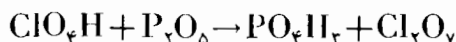
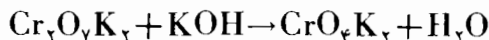
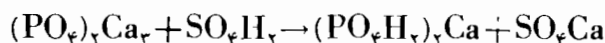
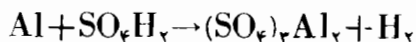
نمی سنجیم ؟

۴- قانون نسبت های مضرابی را شرح داده و یک مثال برانید :

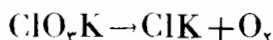
## مسائل زیر را حل کنید

- ۱- درصد ترکیبی وزنی ترکیبات زیر را تعیین کنید: نیترات سدیم - سولفات سدیم سولفات پتاسیم - نیترات استانو و فسفات کلسیم.
- ۲- سنگینی آرگون در شرایط متعارفی  $1/781g/l$  است. وزن ملکولی آرگون را حساب کنید.
- ۳- وزن ملکولی گاز اتان  $30$  است. سنگینی آن را در شرایط متعارفی حساب کنید.
- ۴- اگر  $30/0$  میلی لیتر گاز نئون در شرایط متعارفی  $0/0269$  گرم وزن داشته باشد وزن ملکولی آن را تعیین کنید.
- ۵- وزن  $200$  میلی لیتر یک گاز خشک در  $20^{\circ}C$  و  $720$  میلی متر جیوه فشار  $0/826$  گرم است. وزن ملکولی آن چقدر است.
- ۶-  $400$  میلی لیتر اکزنون در  $90^{\circ}C$  و  $735$  میلی متر جیوه فشار  $3/28$  گرم وزن دارد. وزن ملکولی آن چقدر است.
- ۷- درصد وزنی یک ترکیب بصورت زیر است:  $39/97$  درصد نربن -  $6/73$  درصد نیدروژن و  $53/30$  درصد اکسیژن. فرمول ملکولی آن را تعیین کنید اگر وزن ملکولی آن  $181$  باشد.
- ۸- درصد وزنی یک ترکیب بشرح زیر است:  $69/7$  درصد نربن -  $11/6$  درصد نیدروژن و  $18/7$  درصد اکسیژن. وزن ملکولی این ترکیب  $172$  است. فرمول ملکولی آن را تعیین کنید.
- ۹- چهار ترکیب مختلف **A** و **B** و **C** و **D** دارای درصد ترکیبی بشرح زیر هستند
- ترکیب A  
 $27/06$  درصد سدیم -  $16/47$  درصد اورت و  $56/47$  درصد اکسیژن
- ترکیب B  
 $43/71$  درصد فسفر و  $56/29$  درصد اکسیژن
- ترکیب C  
 $36/91$  درصد اورت و  $63/09$  درصد اکسیژن.
- ترکیب D  
 $20/75$  درصد سدیم -  $28/81$  درصد گوگرد و  $50/44$  درصد اکسیژن  
 ساده ترین فرمول آنها را تعیین کنید.
- ۱۰- معادلات زیر را موازنه کنید.

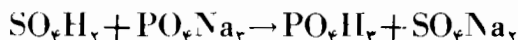




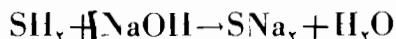
۱۱- از تجزیه ۲۰/۱ گرم کلرات پتاسیم چند لیتر گاز اکسیژن در شرایط متعارفی بدست می آید؟



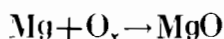
۱۲- از روی معادله زیر حساب کنید از بکار بردن ۳۱۲ گرم  $\text{SO}_4\text{H}_\gamma$  چند گرم  $\text{PO}_4\text{H}_\gamma$  بدست می آید.



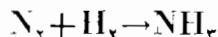
۱۳- چند گرم  $\text{NaOH}$  برای ترکیب شدن با ۱۵۰ میلی لیتر گاز  $\text{SH}_\gamma$  در  $17^\circ\text{C}$  و ۷۶۴ میلی متر جیوه فشار لازم است.



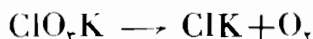
۱۴- ۲۰ گرم منیزیم را در ۲۰ گرم اکسیژن می سوزانیم. چند گرم  $\text{MgO}$  بدست می آید؟



۱۵- برای تولید ۲۵ لیتر گاز آمونیاک در  $500^\circ\text{C}$  و ۶۰۰۰ اتمسفر فشار چند لیتر ازت لازم است. فرض کنید که واکنش کامل انجام میگیرد.



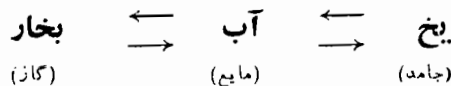
۱۶- مخلوطی از دو نمک سفید  $\text{ClO}_4\text{K}$  و  $\text{ClK}$  ۶/۰۰ گرم وزن دارد. حرارت دادن آن بمدت طولانی ۰/۸۰۰ گرم اکسیژن آزاد می کند. درصد  $\text{ClO}_4\text{K}$  را در مخلوط تعیین کنید.



## فصل سوم

### سه حالت ماده

از نظر تئوری و بر حسب درجه حرارت و فشار تمام اجسام میتوانند در سه حالت گاز مایع و جامد یافت شوند. رابطه بین بخار - آب و یخ، معمولی ترین مثال در این باره است.



تغییر از یک حالت به حالت دیگر را می توان با تغییر دادن درجه حرارت و فشار ممکن ساخت. خصوصیات گازها - مایعات و جامدات را می توان بوسیله فرضیه جنبشی ملکولی که در این فصل مورد بحث قرار میگیرد توضیح داد. آشنائی با قوانین گازها و فرضیه هائی که برای توجیه آنان پیشنهاد شده اند از دو نظر مهم است: اول اینکه مثال خوبی برای شناختن طرز کار روش های علمی است و دوم اینکه اساس فرضیه اتمها و ملکولها بر روی این قوانین پایه ریزی شده است.

### گازها - مایعات - جامدات

۱- حالت گازی: سعی در تعریف هوا با گفتن اینکه فقط یک گاز است یا آب یک مایع است و یا آهن یک جامد است اشتباه است مگر آنکه درجه حرارت و فشار نیز در تعریف گنجانده شود. بیشتر اجسام هم در حالت گازی، هم در حالت مایع و هم در حالت جامد میتوانند یافت شوند و این بستگی به درجه حرارت و فشاری دارد که جسم تحت آن قرار دارد.

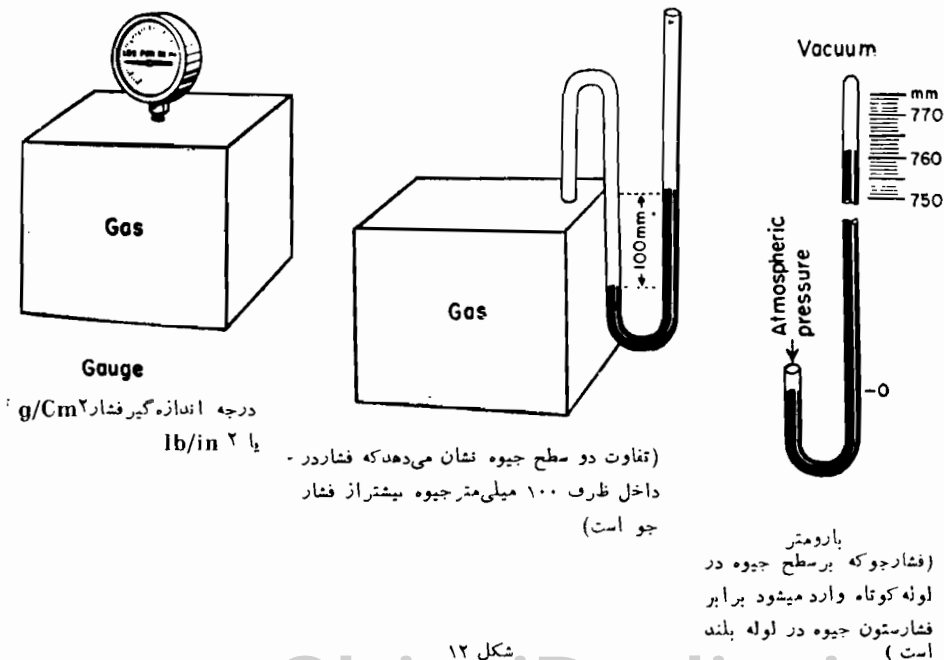
مثلاً تمام اجسامی را که در حالت عادی بصورت گاز هستند توانسته‌اند به مایع وبعد به جامد تبدیل کنند. اصولاً وقتی کلمه گاز بکار برده میشود مقصود جسمی است که در شرایط معینی در حالت گازی قرار دارد. در شرایط دیگری از فشار و یا درجه حرارت این جسم ممکن است در حالت مایع و یا جامد باشد.

یکی از خواص مهم و مسلم گازها فشار است که (تقریباً) بطور مساوی به تمام جوانب بدنه ظرفی که گاز در آن قرار دارد وارد میشود (دلیل اینکه از کلمه تقریباً استفاده شده است این است که بعلم نیروی جاذبه ثقلی اگر ارتفاع ظرف باندازه کافی زیاد باشد فشار در قسمت پائین ظرف بیشتر از بالای ظرف خواهد بود. در شرایط عادی این تفاوت آنقدر کم است که محسوس نیست.) فشار عبارت است از نیروی وارده به واحد سطح جسم.

$$P = \frac{f}{A}$$

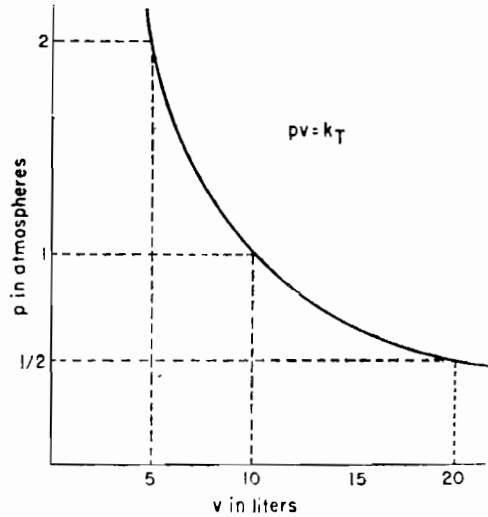
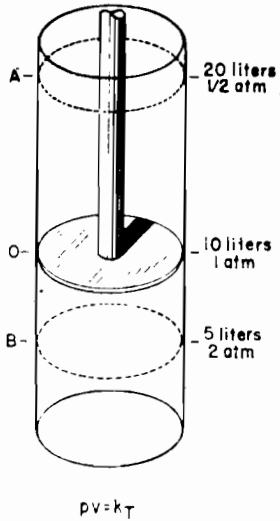
واحد آن در دستگاه متریک  $\frac{\text{گرم}}{\text{ساعتی متر مربع}}$  و در دستگاه انگلیسی  $\frac{\text{پوند}}{\text{اینچ مربع}}$  است.

فشار یک گاز را می‌توان مستقیماً بوسیله یک فشارسنج که بر حسب واحد مورد نظر زینه بندی شده تعیین نمود. و یا اینکه از یک مانومتر یا بارومتر برای سنجش آن استفاده کرد. (شکل شماره ۵.)





فشار گاز در حجم‌های مختلف بمقداری که در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده‌اند تغییر نمیکنند. این اعداد نسبت معکوس را بین فشار و حجم نشان میدهند. چون وقتی یکی زیادتر میگردد دیگری کم‌تر میشود بطوریکه حاصل ضرب هر دو آنها يك عدد ثابت است.



شکل ۱۳ دستگاه آرمایس قانون بویل، وقتی که درجه حرارت در مقدار معینی ثابت نگهداشته شود، حجم آزاد داخل استوانه بطور غیرمنتظره، با فشاری که بر بستون وارد میشود مطابقت می‌دهد.

شکل ۱۴ نمودار نشان دهنده قانون بویل

رابرت بویل (در سال ۱۶۶۰) اولین کسی بود که چنین اندازه‌گیری‌هایی روی گازها انجام داد. او نتایج آزمایشهای خود را در آنچه که امروز بنام قانون بویل معروف است خلاصه نمود. (مثل تمام قوانین قانون بویل نیز يك تعريف مختصر از حقایق مشاهده شده است.) در درجه حرارت ثابت، حجم اشغال شده بوسیله وزن معینی از يك گاز با فشار آن نسبت معکوس دارد. این قانون را می‌توان بصورت يك عبارت ریاضی مختصر نوشت:

$$V = \frac{K_T}{P} \quad (T \text{ ثابت است})$$

$$PV = K_T \quad (T \text{ ثابت است})$$

که در آن  $K_T$  ثابت تناسب است که مقدار آن بستگی به وزن گاز دارد. (زیر نویس

T زیر K نشان این است که درجه حرارت ثابت است.  $K_T$  را با اندازه گرفتن P و V می توان حساب نمود. مثلاً در شکل ۱۴ مشاهده میشود که  $PV = K_T = ۱۰$  بر حسب لیتر اتمسفر. یک لیتر اتمسفر واحدی است که از ضرب کردن حجم بر حسب لیتر در فشار بر حسب اتمسفر بدست می آید واحدهائی مثل لیتر - سانتی متر و غیره را می توان مثل اعداد ضرب یا تقسیم نمود. ولی برای استفاده از قانون بویل در این درس احتیاجی به تعیین این ثابت نیست. اگر حجم یک گاز در فشار دیگری مورد احتیاج باشد می توان آن را بصورت زیر محاسبه نمود.

مثال: حجم مقداری از گاز در فشار ۲ اتمسفر ۵ لیتر است. حجم گاز را در فشار ۵ اتمسفر حساب کنید اگر درجه حرارت ثابت نگهداشته شود.

جواب: طبق قانون بویل وقتی فشار کم میشود حجم جدید گاز به نسبت عکس زیاد میشود.

بنابراین حجم اولیه بایستی در نسبت دو فشار که بزرگتر از واحد است ضرب شود تا حجم جدید بدست آید یا

$$۵ \times \frac{۲}{۰.۱۵} = ۲۰ \text{ لیتر}$$

$$۲ \times ۵ = ۱۰$$

$$۱۰ \times ۰.۱۵ = ۱.۵$$

$$۱.۵ \times ۲ = ۳$$

$$۳ \times ۵ = ۱۵$$

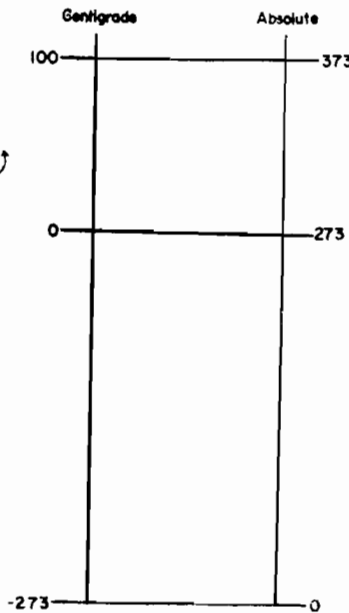
گرچه این تنها راهی نیست که می توان به سوال فوق جواب داد ولی نسبت به سایر راهها برتری دارد چون انسان را وادار می کند در جهت قانون بویل فکر کند. کمی فکر نشان می دهد که اگر حجم ۵ لیتر در نسبت  $\frac{۲}{۵}$  ضرب شود حجم کوچکتری بدست می آید. این درست برخلاف قانون است چون طبق قانون وقتی فشار کم میشود حجم بایستی زیاد گردد.

$$v = \frac{F}{S} = \frac{m \cdot g}{S}$$

$$d = \frac{m}{V} \quad m = d \times V$$

$$P = \frac{d \times V \times g}{S}$$

$$P = h \times d \times g$$



$$V S \times 10^3 \quad S \times 9 A.$$

$$P = 1 \text{ Atm} = 1.013 \times 10^5$$

زینہ بندی میزان الحرارةها. درسیستم گراد صفر نقطه ذوب یخ و ۱۰۰ نقطه جوش آب در فشاریک اتمسفر است

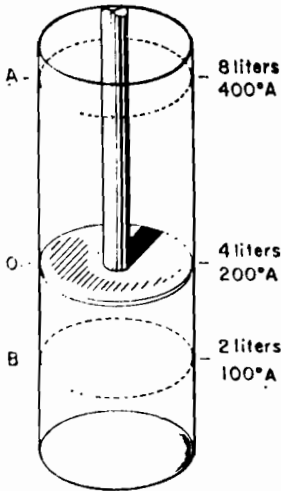
شکل ۱۵

### ۳- قانون چارلز: در قانون بویل که در بالا شرح آن داده شد گفته شد که در محاسبه

فشار و حجم درجه حرارت گاز بایستی ثابت بماند. این سؤال پیش می آید که تغییر درجه حرارت چه تأثیری روی گاز دارد. چارلز - کیلوساک و دالتون در حدود سال ۱۸۰۰ کشف کردند که اگر فشار یک گاز ثابت نگهداشته شود حجم گاز در مقابل ازدیاد درجه سانتیگراد باندازه  $\frac{1}{273}$  حجم آن در صفر درجه سانتی گراد افزایش مییابد. چون این جمله را نمیتوان بصورت یک عبارت ریاضی نوشت کلوین یک روش جدید زینه بندی کردن درجه حرارت را پیشنهاد نمود. به این درجه حرارت زینه بندی شده درجه حرارت کلوین یا درجه حرارت مطلق گفته میشود (شکل ۱۵) و طوری تعریف شد، است که بتوان تغییرات حجم یک گاز را بر حسب تغییرات درجه حرارت بصورت ساده زیر نوشت.

$$V = K_p T \quad (P \text{ ثابت است})$$

این یک صورت از قانون چارلز است. در فشار ثابت، حجم اشغال شده بوسیله وزن معینی از یک گاز با درجه حرارت مطلق آن نسبت مستقیم دارد. هر چه درجه حرارت زیادتر باشد، حجم بیسترمی گردد. شکل های ۱۶ و ۱۷ اطلاعات بیشتری در این باره می دهند. زیر نویس P در ثابت تناسب  $K_p$  نشان می دهد که فشار ثابت است.



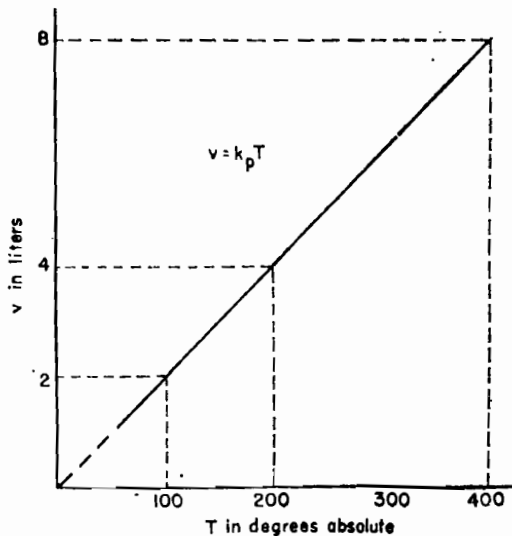
$$v = k_p T$$

شکل ۱۶

دستگاه آزمایش قانون چارلز. وقتی فشار روی بیستون در حد معینی ثابت نگهداشته شود، گاز در استوانه بطور مستقیم با درجه حرارت

مطلق مطابقت می کند

بطوریکه در شکل ۱۷ نشان داده شده است، طبق قانون چارلز وقتی درجه حرارت



شکل ۱۷

نمودار نشان دهنده قانون چارلز

مطلق يك گاز به صفر می‌رسد حجم گاز نیز به صفر می‌رسد. ولی قبل از رسیدن به این درجه حرارت تمام گازها مایع و بعد جامد می‌گردند. وقتی که حجم ثابت نگهداشته شود، فشار مستقیماً با درجه حرارت تغییر می‌کند.

$$P = K_V T \quad (V \text{ ثابت است})$$

در حجم ثابت، فشار وارده بوسیله وزن معینی از يك گاز با درجه حرارت مطلق آن نسبت مستقیم دارد. این يك صورت دیگر از قانون چارلز است. مثلاً اگر يك قوطی حلبی از هوا پر شود، در آن محکم بسته و حرارت داده شود، جداره اطراف آن باد می‌کند. این نشانه این است که فشار درون قوطی زیاد شده است. اگر درجه حرارت باندازه کافی بالا برده شود قوطی می‌ترکد.

درجه حرارت مطلق را با حرف  $T$  یا  $A$  و درجه‌ساتی گراد را با حرف  $C$  و درجه فارنهایت را با حرف  $F$  نشان می‌دهند. جدول آخر کتاب رابطه این‌ها را باهم نشان میدهد.  
مثال: حجم مقدار معینی از يك گاز در  $173^\circ C$  - برابر با ۲ لیتر است. درجه حرارت بالا برده میشود تا به  $127^\circ C$  برسد. اگر فشار ثابت مانده باشد حجم جدید گاز را حساب کنید.  
جواب: چون درجه حرارت‌های داده شده بر حسب سانتی‌گراد است، اول بهتر است آنها را به درجه حرارت مطلق تبدیل کنیم.

$$-173^\circ + 273^\circ = 100^\circ A$$

$$127^\circ + 273^\circ = 400^\circ A$$

طبق قانون چارلز با بالا رفتن درجه حرارت با ازدیاد حجم توأم است. بنابراین حجم در درجه‌های حرارت که از واحد بزرگتر است ضرب می‌کنیم.

$$2 \times \frac{400}{100} = 8 \text{ لیتر}$$

#### ۴- قانون عمومی گازها: اگر درجه حرارت و فشار باهم تغییر نکنند، حجم

جدید را می‌توان با یکبار بردن قانون بویل و چارلز یکی بعد از دیگری تعیین نمود.

مثال: در فشار يك اتمسفر و  $27^\circ C$  درجه حرارت حجم مقدار معینی از گاز ۶ لیتر است. حجم گاز را در فشار ۲ اتمسفر و  $127^\circ C$  حساب کنید.

جواب: اول درجه حرارت را بایستی به درجه حرارت مطلق تبدیل کرد.

$$27^\circ + 273^\circ = 300^\circ A$$

$$127^\circ + 273^\circ = 400^\circ A$$

گرچه هم فشار و هم درجه حرارت تغییر می‌کند مسئله را میتوان دو دهر جمله حل کرد. اول فرض میشود که درجه حرارت در  $300^\circ A$  ثابت می‌ماند و از قانون بویل استفاده می‌شود. با توجه به اینکه فشار از يك اتمسفر به دو اتمسفر تغییر می‌کنند چنین نتیجه گرفته میشود که حجم جدید بایستی کمتر باشد.

$$6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ لیتر } (T = 300^\circ A)$$

حالا فشار ثابت فرض میشود و از قانون چارلز استفاده میشود. چون با بالا رفتن درجه حرارت حجم زیاد

میشود پس

$$PV = n \cdot R \cdot T$$

دسته گازها  
 $V \propto n, T, \frac{1}{P}$   
 ۴۹ ← تعداد مول

سه حالت ماده

$$6 \times \frac{1}{4} \times \frac{400}{300} = 4$$

$$6 \times \frac{400}{300} = 8$$

محاسبات بالا نشان می‌دهد که گرچه هر سه متغیرها تغییر می‌کنند ولی می‌توان مسئله را حل کرد، البته امکان دارد که اول ارفاقون چارلز استفاده کرد و بعد ارفاقون بویل و همین جواب را بدست آورد.

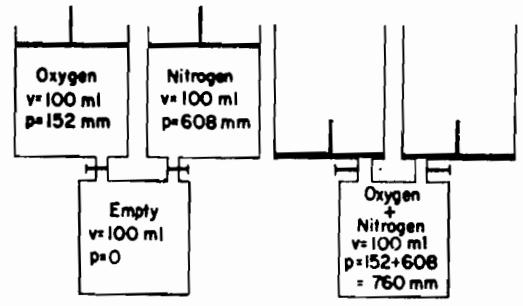
اگر در حل مسئله بالا بجای اعداد از حروف P و T و V استفاده شود و طبق همان روش مسئله حل گردد آخرین معادله بصورت زیر درمی‌آید :

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1}$$

که از تنظیم آن بصورت زیر قانون عمومی گازها بدست می‌آید .

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

همانطور که فشاریك ستون جیوه به ارتفاع ۷۶۰ میلی‌متر را فشار متعارفی می‌نامند درجه حرارت صفر درجه سانتی‌گراد را نیز درجه حرارت متعارفی می‌گویند . به هر دو آنها شرایط متعارفی گفته میشود و باعلامات اختصاری ش . م نشان داده میشوند.



قبل از مخلوط کردن      بعد از مخلوط کردن

شکل ۱۸  
 قانون فشارنسب دالتون

از تاریخ اولین آزمایش روی گازها تا بحال روش‌های آزمایشگاهی دقیق‌تر شده‌اند و چنین کشف شده‌است که قانون گازها کاملاً دقیق نیست . ولی در فشارهای کم استفاده از قانون اشتباهی خیلی کمتر از یک درصد بجا می‌گذارد . برای اینکه نشان داده شود که قانون صد درصد صادق نیست به آن قانون گازهای کامل گفته میشود .

۵- قانون دالتون : جان دالتون (در حدود ۱۸۸۰) پس از آزمایشهای زیاد روی مخلوط گازها کشف کرد که فشار مخلوطی از گازها با مجموع فشارهای گازهای موجود در

مخلوط برابر است. همانطور که در شکل ۱۸ نشان داده شده است که در مخلوط اکسیژن و ازت

$$P = P_{\text{ازت}} + P_{\text{اکسیژن}}$$

$$760 = 152 + 608$$

ظاهراً هر یک از گازها در مخلوط مستقل از دیگران فشار اولیه خود را به حدار ظرف وارد می‌آورد. فشاری که هر یک از گازها وارد می‌آورد اگر بمنهایی در همان درجه حرارت و در همان ظرف وجود داشت بنام فشار نسبی خوانده میشود. جمله‌ای که رابطه بین گازها را در یک مخلوط تعریف میکند بنام **قانون فشارهای نسبی دالتون موسوم است**. طبق این

قانون دالتون **فشار مخلوطی از گازها برابر با مجموع فشارهای نسبی گازها است**.

قانون دالتون برای محاسبه حجم گازی که روی آب جمع شده است مفید است. مثلاً اگر اکسیژن جای آبی را در یک لیوان پراز آب و ارونه اشغال کند، قسمتی از فضای روی آب را بخار آب (در حالت گازی) اشغال کرده است. فشار بخار آب در درجه حرارت‌های مختلف در قسمت‌های آخر این کتاب داده شده است. در شکل ۱۹ اکسیژن روی آب جمع شده است. حجم اکسیژن و بخار آب که با آن مخلوط شده است جمعاً ۱۰۰ میلی‌لیتر اندازه گرفته شده است. اگر سطح آب درون و خروج لیوان برابر باشد فشار درون لیوان برابر با فشار جواست. طبق قانون دالتون:

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

فشار بخار آب در  $20^{\circ}\text{C}$  برابر با  $17/5$  میلی‌متر جیوه است. چون فشار جو برابر با  $760$  میلی‌متر داده شده است بجای  $17/5$  از  $18$  استفاده می‌کنیم. پس داریم:

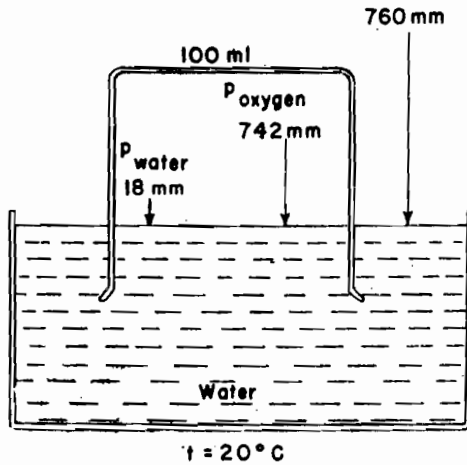
$$760 = 18 + P_{\text{اکسیژن}}$$

$$P_{\text{اکسیژن}} = 760 - 18 = 742 \text{ میلی‌متر جیوه}$$

در این فشار حجم اکسیژن  $100$  میلی‌لیتر است. اگر اکسیژن با بخار آب مخلوط شده بود در  $760$  میلی‌متر فشار چه حجمی داشت؟ اگر فشار اکسیژن را از  $742$  به  $760$  میلی‌متر جیوه اضافه کنیم و بخار آبی وجود نداشته باشد طبق قانون بویل حجم بایستی کم شود.

$$100 \times \frac{742}{760} = 98 \text{ میلی‌لیتر}$$

مثال: برای استفاده از هر سه قانون گازها فرض شود که گاز اکسیژن روی آب در شیشه‌ای به حجم  $500$  میلی‌لیتر در فشار  $768$  میلی‌متر جیوه و در درجه حرارت  $25^{\circ}\text{C}$  جمع آوری گردد. حجم آن در شرایط متعارفی و خشک چند است؟ (خشک یعنی با بخار آب مخلوط نباشد.)  
جواب: فشار بخار آب از روی جدول در  $25^{\circ}\text{C}$  میشود  $23.8$  میلی‌متر. اول فشار نسبی اکسیژن حساب می‌شود.



شکل ۱۹  
فشار نسبی محاط اکسیژن و بخار آب

$$۷۶۸ - ۲۴ = ۷۴۴$$

بعد درجه سانتیگراد به مطلق تبدیل میگردد .

$$۲۵ + ۲۷۳ = ۲۹۸ \quad ۲۷۳ = ۲۷۳$$

سپس با استفاده از قوانین چارلز و بویل حجم جدید حساب میشود .

این مقدار را در

$$۵۰۰ \times \frac{۱۲۴}{۷۶۰} \times \frac{۲۷۳}{۲۹۸} = ۴۴۸$$

**۶- قانون گراهام :** وقتی گازی در گاز دیگری یا در خلأ انتشار می یابد، سرعت

انتشار آن بستگی به سنگینی آن دارد . گازهای سبک تر سریع تر منتشر می گردند . توماس گراهام اولین کسی بود که این حقیقت را بوسیله یک رابطه کمی که به قانون گراهام موسوم است نشان داد . او مستقیماً سرعت انتشار گازها را اندازه نگرفت بلکه سرعت خارج شدن

گازها را از یک منفذ کوچک تعیین نمود . در همان درجه حرارت و فشار ، سرعت خروج گازها با ریشه دوم سنگینی آنها نسبت معکوس دارد . برای دو گاز قانون فوق را میتوان بصورت جمله ریاضی زیر نوشت .

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

سنگینی ئیدرژن در ش . م .  $۰/۰۷۹۹$  گرم بر لیتر و اکسیژن  $۱/۴۲۹$  گرم

بر لیتر است . قراردادن این اعداد در معادله فوق

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{۱/۴۲۹}{۰/۰۷۹۹}} = ۳/۹۹$$

نشان می‌دهد که سرعت انتشار ایدرژن تقریباً چهار برابر سرعت انتشار اکسیژن است.

چون  $d = \frac{m}{V}$  و برای گازها اگر  $m$  وزن ملکولی در نظر گرفته شود  $V$  حجم

ملکولی خواهد بود و چون حجم ملکولی گازها با هم برابر است پس می‌توان قانون فوق را بصورت زیر نوشت (طبق فرضیه آوگادرو که شرح آن بعداً داده خواهد شد حجم یک ملکول گرم از گازها در شرایط مساوی برابر است)

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

و در محاسبه فوق اگر بجای سنگینی وزن ملکولی اکسیژن و ایدرژن گذارده شود، داریم

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{32/0}{2/0.16}} = 3/99$$

در همان درجه حرارت و فشار، سرعت انتشار گازها باریشه دوم وزن ملکولی آنها نسبت معکوس دارد.

نسبت  
ایدرژن  
اکسیژن

### ۶- فرضیه جنبشی گازها

۷- فرضیه گازها - فرضیه جدید حالت گازی برای اولین در تبه بوسیله برنولی در سال ۱۷۳۸ پیشنهاد شد و در طول قرن نوزدهم بوسیله ماکسول - کلاسیوس و دیگران اهمیت آن نشان داده شده.

پس از اینکه این دانشمندان دقیقاً درباره خواص متراکم شدن و انتشار گازها وهم- چنین فشار گازها مطالعه کردند به این نتیجه رسیدند که گازی که میتواند دارای چنین خواصی باشد بایستی از تعداد زیادی اذرات بسیار کوچک بنام ملکول تشکیل شده باشد. فاصله این ذرات نسبت به قطرشان بایستی خیلی زیاد بوده و دائماً در حال حرکت سریع و بدون هدف باشند. بعضی از ذراتی که چرا این نمونه برای حالت گازی انتخاب شده است در جدول شماره ۸ نشان داده شده اند.



جدول شماره ۸

## فرضیه جنبشی ملکولی گازها

خواص گازها	توجیه آن بوسیله فرضیه
۱- قابلیت تراکم	۱- ملکولها نسبتاً بفاصله زیادی ازهم دورند
۲- انتشار	۲- ملکولها ازهم دور رفته و دارای حرارت سریع بدون هدف هستند.
۳- فشار	۳- ملکولها دائماً با یکدیگر و با جدار ظرف در حال برخورد هستند.
۴- قانون ویل $V = \frac{kT}{P}$	۴- اگر همان تعداد ملکول در حجمی نصف حجم اولیه جمع آوری گردد، تعداد برخورد با جداره دو برابر شده و در نتیجه فشار نیز دو برابر میگردد
۵- قانون چارلز بصورت $P = k_v T$	۵- ازدیاد فشار با ازدیاد درجه حرارت مطلق باین معنی است که ملکولها بسایستی سریعتر حرکت کنند و در نتیجه تعداد برخورد آنها در واحد زمان با جدار طرف بیشتر بوده و در نتیجه نیروی بیشتری به آن وارد می کنند.
۶- قانون دالتون $P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$	۶- فاصله ملکولها نسبت به اندازه آنها آندقدر زیاد است که تغییرات در اندازه های آنها محسوس نیست. تمام آنها وقتی مخلوط میشوند مانند یک گاز حاصل رفتار می کند.
۷- قانون گراهام $r_1 = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$	۷- ملکولهای سبک تر سریعتر از ملکولهای سنگینتر حرکت می کنند.
۸- تمام گازها را بوسیله سرد کردن و تغییر فشار میتوان به حالت مایع درآورد.	۸- فشار حجم را کم کرده و ملکولها را بهم نزدیک ترمی کند. سرد ردن آنها باعث میشود که از سرعت آنها کاهته شود.

مطالعه بیشتر روی قسمت پنجم در جدول فوق این نتیجه را می رساند که درجه حرارت مطلق نسبت مستقیم بامتوسط انرژی جنبشی ملکولهای یک گاز دارد. این جمله را میتوان بصورت عبارت زیر نوشت

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

یا ثابت تعادل  $kT = \frac{2}{3} \times$  متوسط انرژی جنبشی

$$Pv = \frac{m}{V} m u^2$$

۵۴ برآیند جنبش درجه حرارتی متوسط

اگر متوسط سرعت ملکولی گاز با حرف  $u$  و جرم هر ملکول با  $m$  نشان داده شود

$$\frac{1}{2} m u^2 = K \times T = \text{متوسط انرژی جنبشی}$$

که در آن  $K$  ثابت تعادل است.

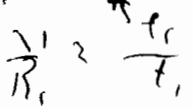
این نظریه را که درجه حرارت مطلق میزان متوسط انرژی جنبشی یک ذره را تعیین می کند می توان از روی قانون کراهام بشرح زیر ثابت کرد. در هر درجه حرارت متوسط انرژی جنبشی یک ناز مقدار معینی است که مربوط به آن درجه حرارت است. بنابراین چون فرضیه انرژی جنبشی برای تمام گازها صادق است تمام گازها در همان درجه حرارت دارای متوسط انرژی جنبشی برابری هستند. پس برای دو ذره در همان فشار

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

$$\frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{m_2}{m_1}$$

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

طبق فرضیه آوگادرو تعداد ملکولهای موجود در حجم معینی از گازها در همان درجه حرارت و فشار با هم برابر است. بنابراین جرم یک ملکول از آن نظریه معین با سنگینی آن متناسب است.



$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{d_2}{d_1}$$

و از جای جرم از سنگینی در معادله بالا استفاده شود

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

پس این فرضیه نه درجه حرارت مطابق سنجشی از متوسط انرژی جنبشی ملکولهای یک گاز ثابت میگردد

گرچه بیشتر ملکولها با سرعتی نزدیک به متوسط سرعت گاز حرکت میکنند، بعضی از آنها بایستی سریع تر و بعضی کندتر حرکت کنند. در تصادمهای بدون هدف ملکولها با یکدیگر، سرعت آنها بایستی دائماً با تفاوت زیادی از صفر تا سرعتهای خیلی زیاد، در حال تغییر باشد. تمام این سرعتهای متغیر وقتی با هم جمع شوند و بر تعداد ملکولها تقسیم گردند متوسط سرعت گاز بدست می آید. این سرعت متوسط بوسیله رابطه زیر متناسب با درجه حرارت مطلق میباشد.

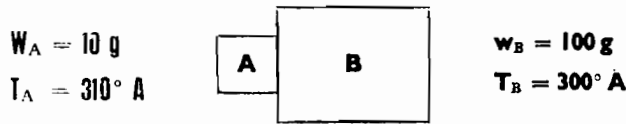
$$K \times T = \frac{1}{2} m u^2 = \text{متوسط انرژی جنبشی}$$

این متوسط انرژی جنبشی بصورت زیر با انرژی حرارتی متناسب است. انرژی حرارتی یک گاز عبارت است از تمام انرژی جنبشی آن.

اگر متوسط انرژی جنبشی یک ملکول را بشود محاسبه نمود با ضرب کردن آن در تعداد ملکولهای موجود در گاز می توان انرژی متوسط تمام گاز را محاسبه نمود

اکنون میتوان تفاوت بین انرژی حرارتی و حرارت را که قبلاً شرح آن رفته است بیان نمود

اگر دو نمونه گاز در درجه حرارت مختلف ، مثلاً گرم اکسیژن در  $100^{\circ}\text{C}$  و گرم اکسیژن در  $300^{\circ}\text{C}$  را در دو ظرف مختلف قرار داده و در جوار هم قرار داده شوند (شکل زیر) حرارت از یکی (V) به دیگری (B) منتقل میگردد (شکل ۱۳).



(شکل ۲۰)

در این شکل فرض شده است که دو ظرف به حالت متناسبی با هم تماس دارند مثلاً بوسیله یک غشاء نازک ارتجاعی.)

انرژی حرارتی (تمام انرژی جنبشی) گاز A ممکن است ، از انرژی حرارتی گاز B کمتر باشد چون وزن A از وزن B کمتر است . ولی چون درجه حرارت (متوسط انرژی جنبشی) A بیشتر از B است ، انرژی جنبشی از A به B منتقل میگردد . این انرژی در حال انتقال را حرارت می نامند .

چرا انرژی جنبشی از A به B منتقل میشود ؟ فرضیه انرژی جنبشی جوابی برای این سوال دارد . وقتی ملکولهای سریع A با ملکولهای B که کندتر حرکت می کنند برخورد کنند (بوسیله غشاء نازک ارتجاعی) ملکولهای کندتر سرعت پیدا کرده تا اینکه متوسط سرعت همه ملکولها در هر دو ظرف یکسان شود . اگر دو گاز مختلف با ملکولهای باجرم مختلف در دو ظرف قرار داشته باشند متوسط انرژی جنبشی آنها بجای متوسط سرعت باهم برابر میگردد .

برای اینکه دانشجویان کاملاً با این موضوع آشنا شوند تکرار می شود که این انرژی که از A به B بعلاوه اختلاف در درجه حرارت آنها منتقل میگردد حرارت نام دارد . اگر تعجب نکنید بایستی گفت که در هیچ یک از دو نمونه گاز فوق حرارت وجود ندارد ، در حقیقت در هیچ جسمی حرارت وجود ندارد در خوردشید نیز حرارت وجود ندارد !

این طوری توان از مبحث بالا نتیجه گرفت که:

الف - درجه حرارت مطلق متوسط انرژی جنبشی ملکول گازها را می سنجد .

ب - انرژی حرارتی تمام انرژی جنبشی مربوط به حرکات ملکولی یک گاز است .

پ - حرارت مقدار انرژی است که بعلت اختلاف در درجه حرارت از يك دستگاه به دستگاه دیگر منتقل میگردد .

۸ - انحراف از قانون گازهای کامل : مشاهده شده است که در فشارهای زیاد و در درجه حرارت‌های پائین گازها از قانون عمومی گازها پیروی نمی‌کنند. مثلاً اگر در درجه حرارت ثابت فشار يك گاز از يك اتمسفر به دو اتمسفر برسد حجم آن  $\frac{1}{2}$  حجم اولیه می‌گردد

ولی اگر فشار از ۱۰۰۰ اتمسفر به ۲۰۰۰ اتمسفر برسد حجم جدید کاملاً برابر با  $\frac{1}{2}$  حجم اولیه نیست . همینطور در فشار ثابت اگر در حرارت يك گاز از ۳۰۰ به ۲۰۰ درجه کلوین تغییر داده شود حجم جدید گاز دوسوم حجم آن است ولی اگر در درجه حرارت از ۳۰۰ به ۲۰۰ تغییر کند تغییر حجم به اندازه تغییر حجم قبلی نخواهد بود . در فشارهای خیلی زیاد و در درجه‌های خیلی پائین حجم گاز تقریباً ناپدید میگردد . گاز بحالت مایع در می‌آید ، پدیده‌ای که با گازهای کامل فاصله زیادی دارد .

علت این انحراف از گازهای کامل چیست ؟ در فرضیه جنبشی گازها دو اصل در نظر گرفته شده است . الف - حجم حقیقی ملکول‌ها نسبت به فضای خالی بین آنها قابل صرف نظر است و ب - بین ملکول‌های هیچ نیروی جاذبه‌ای وجود ندارد . تحت چه شرایطی این اصول صادق هستند ؟ در فشار زیاد که ملکول‌ها خیلی بهم نزدیک هستند حجم حقیقی آنها دیگر قابل صرف نظر نیست . فشار زیاد باعث میشود که ملکول‌ها بهم نزدیک گردند تا جائیکه دیگر فضای خالی بین آنها وجود نداشته باشد . بنابراین در فشارهای زیاد حجم حقیقی ملکول‌ها بیشتر از آن است که در قانون گازهای کامل در نظر گرفته شده است . اصل دوم کاملاً صحیح نیست . چون بین ملکول‌ها نیروی جاذبه‌ای وجود دارد . ولی درجه حرارت زیاد سرعت حرکت ملکول‌ها آنقدر زیاد است که این نیروهای جاذبه‌ای اهمیتی ندارند . در درجه حرارت پائین این نیروهای جاذبه‌ای اهمیت پیدا می‌کنند و حجم گاز را کمتر از آنچه که در قانون گازهای کامل پیش‌بینی کرده نشان می‌دهند .

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT$$

ماینات

وقتی يك نمونه از گازی را تحت فشار قرار دهیم با سرد کنیم به مایع تبدیل میگردد . در این تحول ملکول‌های گاز، که بطور متوسط از هم دور هستند ، سرعتشان کم شده و بهم نزدیک

میگردند تا آنجا که نیروهای جاذبه بین آنها قابل ملاحظه گردند. ملکولهای جدا از هم دور یکدیگر جمع شده و بصورت قطره‌ای درآمد و در تنه ظرف بحالت مایع جمع میگردند.

### ۹- خواص مایعات: مایعات عملاً غیر قابل تراکم هستند. برخلاف گازها،

وقتی که فشار روی مایعات را تغییر بدهیم تغییرات محسوسی در حجم آنها ایجاد نمی‌گردد حتی اگر میزان فشار از هزاران اتمسفر هم بالاتر رود. فرضیه جنبشی ملکولها این خاصیت را اینطور توجیه می‌کند که در حالت مایع فاصله بین ملکولها تقریباً بحداقل رسیده است.

**مایعات دارای حجم ثابت هستند.** حجم مایع درون یک ظرف بدون توجه به شکل و اندازه آن ثابت می‌ماند. ده میلی لیتر از یک مایع چه در یک لیوان قرار گیرد چه در یک سطل حجم آن همان ده میلی لیتر باقی می‌ماند در حالیکه گازها آنقدر انبساط پیدا می‌کنند تا تمام حجمی که به آن دسترسی دارند اشغال کنند. چون در گازها ملکولها بطور مستقل از هم وجود دارند و می‌توانند به هر جایی که بتوانند بروند حجم آن ثابت نمی‌ماند. در مایعات ملکولها بهم نزدیک هستند و در اثر نیروی جاذبه بین آنها آزادی حرکت زیادی ندارند.

**مایعات دارای شکل بخصوصی نیستند.** یک مایع شکل ظرف محتوی خود را میگیرد. بر حسب فرضیه جنبشی ملکولی در مایعات ملکولها جای معینی ندارند. ملکولها میتوانند روی یکدیگر بلغزند تا جایی را اشغال کنند که نسبت به زمین حد اقل انرژی پتانسیل را دارا باشد.

**مایعات بکندی منتشر می‌شوند.** وقتی یک قطره مرکب را در یک لیوان آب بیاندازیم در ابتدا یک مرز مشخص بین قطره و آب وجود دارد. سرانجام رنگ سیاه در تمام حجم مایع پخش می‌گردد. در گازها عمل انتشار خیلی سریع تر انجام میگیرد. علت انتشار ملکولهای اجسام داشتن انرژی جنبشی است که آنها را از یک محل به محل دیگری انتقال میدهد. در مایعات ملکولها نمی‌توانند مسافت زیادی را بدون برخورد کردن با ملکولهای مجاور طی کنند. متوسط فاصله بین دو برخورد در مایعات کوتاه است. سرانجام هر ملکول مایع از یک طرف به طرف دیگر مهاجرت می‌کنند ولی برای این مهاجرت میلیاردها مرتبه بایستی با ملکولهای دیگر تصادف کند. در گازها تعداد این تصادفها خیلی کمتر است چون بیشتر فضای گازها خالی است و متوسط فاصله بین دو برخورد طولانی است. به همین دلیل ملکول گازها سریع تر می‌توانند از محلی به محل دیگر بروند.

**مایعات دارای تنش سطحی هستند.** تنش سطحی نیروئی است که هدف آن کم شدن سطح خارجی مایعات است. ملکولهای داخلی یک مایع دارای تعادل هستند چون نیروهای که از طرف ملکولهای اطراف آنها به آنها وارد می‌گردد در تمام جهات برابر است. ولی در سطح مایع این نیروهای جاذبی از طرف ملکولهای داخل مایع خیلی بیشتر از ملکولهای

بخار روی مایع است. در نتیجه ملکول‌های سطح مایع تلاش می‌کنند تا این عدم تعادل را خنثی کنند. بهترین راهی را که می‌توانند انتخاب کنند تا این عدم تعادل به حداقل برسد کم کردن سطح خارجی است. بهمین دلیل است که قطرات مایع و حباب‌ها گازها درون یک مایع همیشه کروی شکل هستند چون در این حالت سطح خارجی آنها حداقل ممکن است. نیروئی که از داخل به سطح مایع وارومی آید و باعث تراکم آن می‌گردد تلاش سطحی نام دارد.

تلاش سطحی مایعات در تمام نقاط سطح مایع یک اندازه است. تلاش سطحی را بر حسب دین اندازه میگیرند و برابر با نیروئی است در طول یک سانتی‌متر که مانع انبساط سطح مایع میگردد. تلاش سطحی توام با قابلیت مایعات در تر کردن شیشه باعث میشوند که مایع داخل لوله‌های موئین بالا یا پائین برود. اگر یک لوله موئین در آب و یا مایعی که شیشه را تر میکند فروبریم مایع درون آن بالای پائین رود تا از سطح ترشده بکاهد. از طرف دیگر تر نشدن شیشه بوسیله حیوه باعث میشود که سطح حیوه برای کم کردن سطح خارجی درون شیشه پائین بیاید. اگر درجه حرارت مایعی بالا رود از تلاش سطحی آن کاسته میگردد با جایی که دردمای بحرانی به صفر می‌رسد.

باتمام تفاوت‌هایی که بین مایعات و گازها وجود دارد در یک خاصیت وجه مشترک دارند. هر دو آنها سیال هستند. یعنی اینکه هیچکدام دارای شکل معینی نیستند. مایعات و گازها درون لوله‌ها جریان می‌یابند و اگر در ظرفی ریخته شوند شکل ظرف را بخود می‌گیرند.

یکی از خواص مهم سیالات ویسکوزیته آنها است. بعضی از سیال‌ها مانند شیر-عسل یا روغن‌های سنگین ماشین‌ها وقتی درون لوله‌ای جریان یابند یا از ظرفی ریخته شوند آهسته حرکت می‌کنند. بعضی دیگر مثل آب و روغن‌های سبک سریع‌تر جریان پیدامی‌کنند. سیالاتی که آهسته‌تر جریان پیدامی‌کنند دارای ویسکوزیته زیادی هستند. ویسکوزیته یک سیال میزان مقاومت داخلی آن را در مقابل سیلان نشان می‌دهد. بالا رفتن درجه حرارت از ویسکوزیته سیالات می‌کاهد. تجربه نشان داده است که روغن موتور در یک روز گرم تابستان بیشتر از صبح یک روز سرد زمستان روان است.

### بجاء اتم

وقتی گازی سرد شود ملکول‌ها بدون داشتن محل معینی دور هم جمع شده و بحالت مایع

درمی آیند. اگر به عمل سرد کردن ادامه داده شود مایع منجمد شده و بحالت جامد درمی آید. خواص جامدات کدامند؟

### ۱۰ خواص جامدات :

**جامدات عملاً غیر قابل تراکم هستند.** این تعجب آور نیست چون حتی در حالت مایع نیز ملکولها باهم در تماس هستند. مانند مایعات جامدات را نمی توان متراکم کرد.

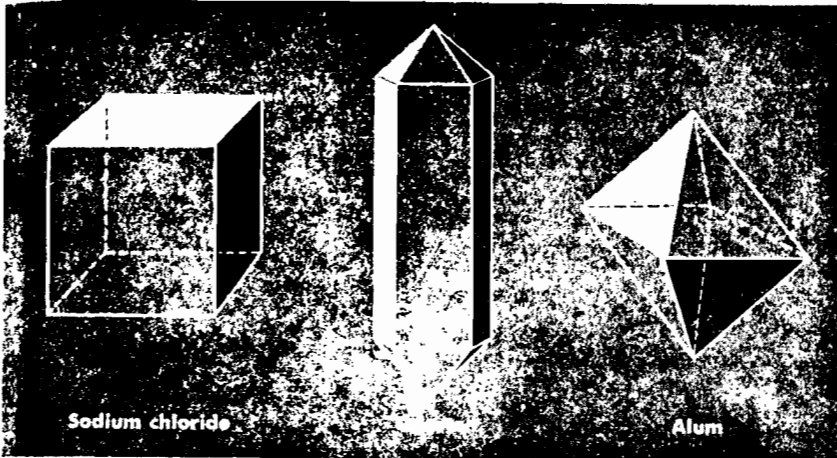
**جامدات دارای حجم ثابتی هستند.** این حجم تابع شکل و حجم ظرفی که جسم جامد در آن است نیست در جامدات نیروی جاذبه بین ملکولها آنقدر زیاد است که باعث می شود مانند مایعات ملکولها دورهم اجتماع کنند.

**جامدات دارای شکل ثابتی هستند.** جامدات سخت بوده و در شرایطی روان نمیگردند. از این نظر بین جامدات از یک طرف و مایعات و گازها از طرف دیگر تفاوتی وجود دارد. شکل مایعی تغییر می کند چون ملکولهای آن میتوانند روی یکدیگر بلغزند. اینک جامدات سخت هستند نشان می دهد که ملکولهای جسم جامد دارای مکان ثابتی هستند که از آن نمیتوانند تغییر محل بدهند.

**سرعت انتشار جامدات بی نهایت ناچیز است.** برای اثبات این ادعا کافی است که بشکل سنگهایی که میلیونها سال در جوارهم بوده اند توجه شود. این سنگها مرزهای مشخص خود را همانطور که در اول بوده است حفظ کرده اند. علت آن این است که در جامدات ملکولها نمی توانند از محل ثابت خود حرکت کنند.

**جامدات تشکیل بلوره میدهند.** بلورها اجسامی باشکل هندسی مشخص هستند. شکل بلور یک جسم با جسم دیگر فرق می کند. بلورهای اجسام دارای سطوح خارجی مشخص هستند. زاویه بین این سطوح در اجسام مختلف فرق میکند. مثلاً ککروسدیم بشکل بلورهای مکعبی شکل که سطوح آنها با هم زاویه ۹۰ درجه تشکیل میدهند منجمد می گردد. وقتی بلوری شکسته می شود در جهت های مشخص که از مختصات آن بلور است خرد می گردد بطوریکه شکل سطوح حاصل پس از خرد شدن و زاویه بین آنها پس از شکسته شدن نیز بهمان حالت اصلی است. شکل شماره ۲۱ بلورهای بعضی از مواد شیمیایی را نشان می دهد.

بایستی در نظر داشت که در شرایط مختلف یک جسم شیمیایی می تواند به شکل های مختلفی متبلور گردد. مثلاً اگر ککروسدیم همیشه بصورت مکعب متبلور می گردد ولی می توان آن را بصورت هشت وجهی (Octahedral) مثل بلورزاج (Alum) متبلور نمود. به این خاصیت پلی مرفی (Polymorphism) گفته میشود و این گونه اجسام را پلی مرفی یا چند شکل می نامند. تشکیل کریستال را می توان چنین توجیه کرد که ملکولها و یا اتم های یک جسم در موقع انجماد بحالت منظمی در جای بخصوصی قرار میگیرند. برخلاف مایعات که در طرز



شکل ۲۱

قرار گرفتن ملکول‌ها و با اتمها نسبت بهم در آنها هیچگونه نظمى وجود ندارد در بلورهايک نظم خاصی وجود دارد که بر حسب آن واحد ساختمانی بلور مرتباً تکرار می‌گردد . تمام جامدات بحالت بلورین یافت نمی‌شوند بعضی از اجسام مثل شیشه و قیر بیشتر خواص جامدات مثل شکل معین - حجم معینی و عدم قابلیت انتشار را دارا هستند ولی تشکیل بلور نمی‌دهند . به این اجسام اغلب جامدات بی‌شکل گفته میشود .

### باین پرسشها پاسخ دهید

- ۱- منظور از اجسام پلی‌مرف ، الونروپ ، و بی‌شکل چیست ؟
- ۲- قوانین زیر را شرح دهید . قانون چارلز ، قانون بویل و قانون فشار نسبی دالتون .
- ۳- بر حسب فرضیه جنبشی ملکولی نازها خواص زیر را بیان کنید : انتشار گازها قابلیت تراکم گازها - فشار گازها - قانون بویل و قانون چارلز .
- ۴- بر حسب فرضیه جنبشی ملکولی گازها ، دهمی که برحجم بیشتر مایعات در اثر بالارفتن درجه حرارت افزوده میشود .
- ۵- بر حسب فرضیه جنبشی ملکول گازها نشان دهید که : الف- جامدات اصولاً غیر قابل تراکم اند در حالی که گازها بسولت در اثر فشار کاهش حجم پیدامی‌کنند . ب- جامدات شکل خود را حفظ می‌کنند ولی مایعات سیال هستند ب- انتشار ملکولی در جامدات چندین مرتبه کندتر از مایعات و گازها انجام می‌گیرد

### مسائل زیر را حل کنید

۱۹ حجم گازی در ۷۲۰ میلی‌متر جیوه فشار و  $25^{\circ}\text{C}$  حرارت ۲۲ لیتر است . حجم گاز را در شرایط متعارفی تعیین کنید .



$$\rho = \frac{w}{M} \rightarrow \text{وزن خاصه} \rightarrow \text{جرم نسبی} \rightarrow \text{سه حالت ماده}$$

۶۱

۴- حجم ۴ گرم گاز متان را در  $27^{\circ}\text{C}$  و  $2/5$  اتمسفر فشار تعیین کنید .  
 ۵- سنگینی آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) را در  $100^{\circ}\text{C}$  و  $800$  میلی متر جیوه فشار بر حسب گرم بر لیتر تعیین کنید .

۶- فشار حاصل از قرار دادن ۲ گرم اسیزن در یک محفظه دولیتری در  $200^{\circ}\text{C}$  تعیین کنید .

۵- درصد حجمی مخلوطی از نازنا بنویسید :

$$\text{N}_2 = 730 \quad \text{CO} = 50 \quad \text{H}_2 = 150 \quad \text{O}_2 = 50$$

درصد وزنی نازنا را تعیین کنید .

۶- فشار دل حاصل از قرار دادن ۲ گرم اتان و ۳ گرم  $\text{C}_2\text{H}_6$  در یک محفظه ۵ لیتری در  $50^{\circ}\text{C}$  تعیین کنید .

۷- ۵۰۰ سانتی متر مکعب گاز نیتروژن تحت فشار ۴۰۰ میلی متر جیوه و  $1000$  سانتی متر مکعب ارب تحت فشار ۶۰۰ میلی متر جیوه را وارد ظرفی به کنجاریس ۲ لیتر که تخلیه شده است می‌نمائیم . فشار حاصل چقدر است .

۸- با استفاده از قانون گازها نشان دهید که حجم ملکولی یک گاز کامل در  $25^{\circ}\text{C}$  و یک اتمسفر فشار برابر با  $24/465$  لیتر می‌باشد .

۹- اگر معدل سرعت ملکول‌های  $\text{O}_2$  در شرایط معارفی  $1/0 \times 10^3$  ثانیه بر در ساعت باشد، معدل سرعت ملکول‌های  $\text{SO}_2$  را در همان شرایط تعیین کنید .

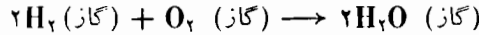
۱۰- ۱/۲۶ گرم نوزدان را داریم . معین کنید :  
 ۱- تعداد ملکول‌های نوزدان در آن  
 ۲- تعداد ملکول‌های آن ۳- عدد اتم‌های نوزدان در آن  
 ۴- تعداد اتم‌های نوزدان در آن  
 ۵- حجم آن بر حسب لیتر در شرایط معارفی ۶- حجم آن در ۶۰ سانتی متر جیوه فشار و  $77^{\circ}\text{C}$  بر حسب لیتر .

۱۱- دوشیشه با حجم مساوی را در درجه حرارت معینی ثابت نگاه میداریم . در یکی مقداری نیتروژن و در دیگری بهمان مقدار اکسیژن داخل می‌کنیم . معین کنید :  
 ۱- در کدام شیشه تعداد ملکول‌ها بیشتر است .  
 ۲- در کدام شیشه فشار زیادتر است  
 ۳- سرعت حرکت ملکول‌ها در کدام شیشه بیشتر است .

۱۲- موقعی که عنصر رادیوم به علت فعالیت رادیواکتیو تجزیه می‌گردد از خود ذرات آلفا خارج می‌سازد . این ذرات آلفا الکترون جذب کرده به اتم هلیوم تبدیل می‌گردند . تعداد ذرات آلفا را که از رادیوم خارج می‌گردد، میتوان به وسیله دستگاه شمارش گایگر شمرد . در یک آزمایش واقعی  $1/82 \times 10^{17}$  عدد ذره آلفا شمرده شده است و گاز هلیوم حاصل  $0/00734$  میلی لیتر در  $19^{\circ}\text{C}$  و فشار ۷۴۵ میلی متر جیوه اشغال می‌کند . اگر حجم ملکولی گازها در شرایط معارفی  $22/414$  لیتر باشد عدد آوادور را حساب کنید .

۱۳- دو نمونه از در دو ظرف آرد در دو ظرف یکسان قرار دارند . فشار هر دو ظرف یکسان می‌باشد ولی درجه حرارت یکی بر حسب  $^{\circ}\text{K}$  دو برابر دیگری میباشد . از نظر کمی این دو گاز را از نظر تعداد ملکول - سرعت حرکت ملکولی - عدد برخورد در ثانیه با دیواره طرف - معدل انرژی سینتیک هر ملکول مقایسه کنید .

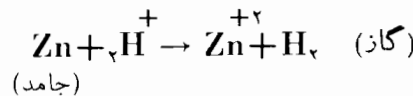
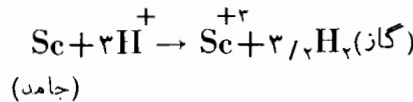
۱۴- ۰/۲۰۲ گرم نئیدرژن و ۰/۸۰ گرم اکسیژن را با هم در یک محفظه خالی بظرفیت ۲/۲۴ لیتر وارد می‌کنیم. اگر درجه حرارت  $273^{\circ}\text{C}$  باشد فشار نهائی در محفظه را تعیین کنید. اگر جرقه از داخل محفظه عبور دهیم تا نئیدرژن و اکسیژن با هم بصورت زیر ترکیب گردند.



فشار نهائی محفظه را پس از فعل و انفعال تعیین کنید اگر درجه حرارت بهمان اندازه نگهداشته شود.

۱۵- وزن ملکولی یک مایع فرار را می‌توان با قرار دادن مقداری از مایع درون یک حباب شیشه‌ای و حرارت دادن آن تا تماماً بصورت بخار درآید بطوریکه مازاد بخار آن بتواند از منفذی بخارج حباب برود و بالاخره سرد کردن حباب و بخار درون آن تا مجدداً بحالت مایع تقطیر گردد تعیین می‌کنند. از اطلاعات داده شده در زیر وزن ملکولی مایع را تعیین کنید. فرض میشود که بخار مایع یک گاز کامل است.

وزن حباب تنها	۸۳/۱۹۲ گرم
وزن حباب + وزن مایع	۸۳/۹۱۳
درجه حرارت تبخیر	۹۸/۶ درجه سانتی‌گراد
حجم حباب	۲۲۶ میلی‌لیتر
فشار	۷۴۶ میلی‌متر جیوه
۱۶- یک مخلوط اسکاندیوم و روی را میتوان بوسیله ترکیب کردن آنها با اسید و تعیین حجم نئیدرژن آزاد شده تجزیه کرد. از روی اطلاعات زیر درصد هر کدام از دو عنصر را در مخلوط آنها تعیین کنید.	
وزن مخلوط	۲/۴۴۷۸ گرم
حجم نئیدرژن آزاد شده	۱/۲۴۸ لیتر
درجه حرارت نئیدرژن	۲۱ درجه سانتی‌گراد
فشار	۷۵۳/۶ میلی‌متر جیوه
معادلات:	



۱۷- درصد وزنی یک نمونه از هوا بصورت زیر است.

$$\text{N}_2 = 74/7 \quad \text{CO}_2 = 0/1 \quad \text{A} = 1/3$$

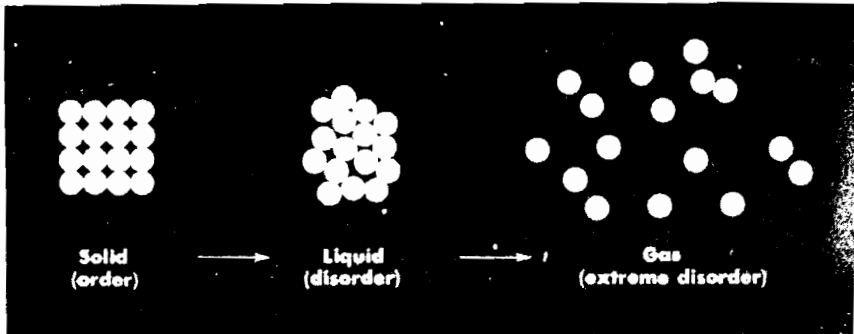
$$\text{O}_2 = 22/9 \quad \text{بخار آب} = 1/0$$

سنگینی آن را در ۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۷۵۰ میلی‌متر فشار تعیین کنید.

## فصل چهارم

### تغییر حالات

وقتی جسم جامدی حرارت داده میشود ذوب شده و بحالت مایع درمی آید . اگر عمل حرارت دادن ادامه پیدا کند مایع تبخیر گشته بحالت گاز درمی آید . درحالت جامد ذرات جسم بطور منظم در کنارهم قرار گرفته اند . درحالت مایع این نظم کمتر به چشم می خورد و درحالت گازی اصولاً نظمی درطرز قرار گرفتن ذرات نسبت بهم وجود ندارد . ذوب و تبخیر بنا براین تحول های نا منظم کننده ای هستند . شکل زیر (شکل ۲۲) این تغییرات حالت را نشان می دهد .



شکل ۲۲ تغییر حالات

۱- **تبخیر** : اگر مایعی مثل آب ، الکل یا اتر روی زمین ریخته شود یا در ظرف سربازی ریخته شود ، پس از مدتی ناپدید میشود چون تغییر حالت داده بصورت گاز درآمده و با هوا مخلوط میگردد . این تغییر حالت را **تبخیر** می گویند .  
فرضیه جنبشی ملکولی فرض میکنند که یک مایع از ملکول هایی که نسبتاً خیلی بهم

نزدیک هستند تشکیل شده است. درجه حرارت مایع اندازه متوسط سرعت ملکول‌های آن را نشان میدهد. سرعت تمام ملکولها به یک اندازه نیست. بعضی ملکولها از دیگران سریع تر حرکت میکنند.

چون این ملکولها خیلی بهم نزدیک هستند در نتیجه نیروهای جاذبی بین آنها نسبتاً زیاد است. به یک ملکول در سطح مایع از همه طرف نیرو وارد می‌شود جز از طرف بالا که هوا است. این عدم توازن نیروها باعث میشود که ملکولهای سطحی نتوانند از مایع خارج گردند. فقط ملکولهای با سرعت زیاد انرژی لازم را برای حرکت بطرف بالا و خروج از سطح مایع را دارا می‌باشند. ولی هنگامیکه از مایع خارج میگردند بعلت جاذبه ملکولهای مایع که در زیر آنها قرار گرفته‌اند از سرعت آنها کاسته میگردد. در نتیجه درجه حرارت بخار مایع روی مایع لزومی ندارد که از درجه حرارت مایع بیشتر باشد.

بهمحض اینکه ملکولی از مایع خارج شد، بصورت یک ذره معمولی گاز درمی‌آید. از نظر شیمیائی تغییری در آن داده نشده است. تنها فرق بین یک مایع و یک گاز در فاصله بین ذرات آنها است. بنابراین تبخیر را چنین می‌توان تعریف کرد که ملکول‌های سریع مایع خود را وارد فضای روی مایع کرده و تبدیل به ملکول‌های گازی گردند.

اگر شخصی چند قطره آب، الکل، یا اتر را روی دست خود قرار دهد، در دست خود احساس خنکی می‌کند چون تبخیر باعث خنک شدن مایع باقی مانده میگردد. درجه حرارت میزان متوسط سرعت ملکولها است. وقتی ملکول‌های سریع هنگام تبخیر از مایع خارج میگردند فقط ملکول‌های کند باقی‌مانند. بنابراین درجه حرارت ملکول‌های باقی‌مانده کم میگردد. ولی سرعت تبخیر ملکولهای بیشتر مایعات که در شرایط عادی در یک ظرف سر باز قرار دارند آنقدر کم است که تغییر محسوسی در درجه حرارت آنها دیده نمی‌شود. چون حرارت از محیط وارد مایع شده و تعادلی بین درجه حرادت محیط و مایع برقرار میگردد. اگر تبخیر یک مایع در درجه حرارت ثابتی انجام گیرد، از طرف محیط بایستی به مایع انرژی حرارتی داده شود. گرمای تبخیر یک مایع مقدار حرارتی است که برای تبدیل یک گرم مایع به گاز در درجه حرارت ثابت لازم است. گرمای تبخیر چند مایع بصورت زیر است:

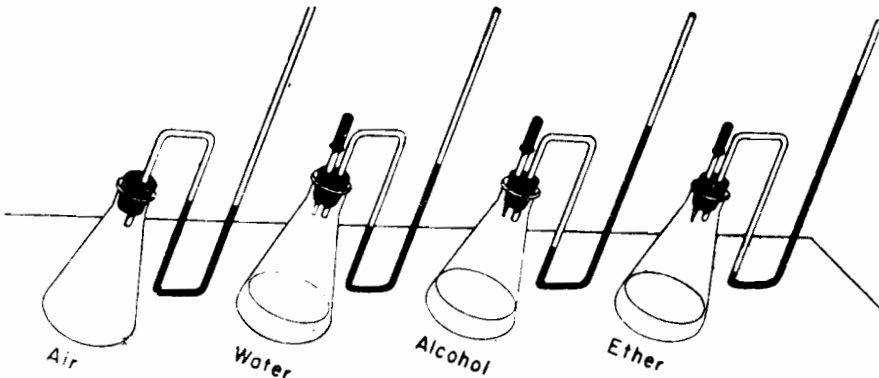
آب ۵۳۹ کالری برای هر گرم - آمونیاک ۳۲۷ کالری بر گرم و انیدرید سولفور ۹۴ کالری بر گرم در  $10^{\circ}\text{C}$  - است.

گرمای تبخیر مایعات در درجه حرارت‌های مختلف فرق میکند. بهمین دلیل همراه گرمای تبخیر درجه حرارت را نیز بایستی قید کرد. وقتی که گرمای تبخیر مایعات فوق با گرمائی که لازم است تا یک گرم آب را به بخار تبدیل کند مقایسه شود مشاهده

میشود که این مقادیر خیلی بزرگ هستند. این مقدار حرارت لازم است تا ملکول‌های این اجسام را از هم جدا کرده و هوا را گسترش داد. چون در اثر تبخیر بر حجم افزوده میشود.

## ۲- فشار بخار: فشار بخاریک مایع را می‌توان بوسیله دستگاهی مطابق شکل ۲۳

سنجید. اگر چند میلی‌لیتر آب، الکل و واتر را در سه بالن جداگانه بریزیم، سطح حیوه در مانومتر از محلی که در ابتدا داشته است (شیشه محتوی هوا) به محل‌های جدیدی که در شیشه‌ها حاوی آب، الکل و اتر هستند می‌رسد. این تغییر محل سطح حیوه نتیجه ازدیاد فشار درون بالن‌ها در اثر تبخیر این مایعات است. بخار یا گاز حاصل از تبخیر آنها نمی‌تواند از شیشه خارج گردد. ملکول آنها درست مثل ملکول گازها با یکدیگر و با جدار شیشه برخورد می‌کنند. بعضی از این ملکول‌ها با سطح مایع درون بالن برخورد کرده و جذب آن می‌گردند. همینکه این ملکول‌ها جذب مایع شدند مانند ملکول‌های مایع رفتار می‌کنند. این تغییر حالت که عکس تبخیر است تراکم نام دارد.



شکل ۲۳

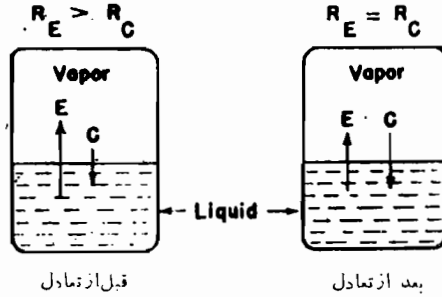
فشار بخار مایعات مختلف در همان درجه حرارت.

وقتی اول این مایعات درون بالن ریخته میشوند بخار آنها در شیشه وجود ندارد. ولی بلافاصله مایع بر حسب درجه حرارت و ساختمان خود شروع به تبخیر میکند. هر چه عمل تبخیر بیشتر انجام گیرد مقدار بخار مایع در شیشه در بسته بیشتر می‌گردد. با ازدیاد تعداد ملکول‌های بخار در شیشه به سرعت عمل تراکم نیز افزوده میشود. اگر سرعت عمل تبخیر ( $R_E$ ) نسبتاً ثابت باشد و سرعت عمل تراکم ( $R_C$ ) از صفر شروع کند و روبه‌تزیاید رود، پس از مدتی این دو با هم برابر می‌گیرند.

$$R_E = R_C$$

وقتی این حالت اتفاق بیافتد هیچگونه تغییر ظاهری در بالن رخ نمی‌دهد چون

بهمان سرعت که مایع تبخیر می‌گردد بخار نیز به حالت مایع در می‌آید. به این حالت **تعادل دینامیکی** گفته میشود. در یک تعادل دینامیکی دو تغییر مخالف هم‌در یک زمان و با همان سرعت انجام میپذیرد.



تعادل دینامیکی بین یک مایع و بخار آن

شکل ۲۴

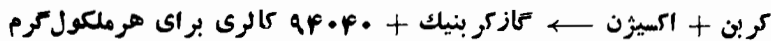
این تعادل تا هوقبلیکه درجه حرارت ثابت نگهداشته شود بهمان حال باقی می‌ماند. ولی اگر درجه حرارت تغییر کند تغییر در تعادل طبق **قانون وانت هوف (Van't Hoff)** انجام میگیرد. طبق قانون وانت هوف اگر درجه حرارت یک سیستم در حال تعادل دینامیکی افزایش داده شود، تعادل جدیدی به طرف تغییر حالتی که حرارت جذب می‌کند حاصل می‌شود.



$\Delta H +$  نشانه جذب حرارت از محیطه در فشار و درجه حرارت ثابت است. مثلاً وقتی که یک گرم آب در  $100^\circ\text{C}$  از حالت مایع به حالت بخار در می‌آید  $539$  کالری حرارت جذب می‌کند.



$-\Delta H$  نشان می‌دهد که در تغییر حالت و یا فعل انفعال حرارت به محیط داده شده است. این روش قراردادی است که در ترمودینامیک مورد استفاده قرار میگیرد و حالا سایر شاخه‌های علوم نیز از آن استفاده می‌کنند. در روش قدیم مقدار حرارت را جزئی از معادله قرار می‌دادند. مثلاً:



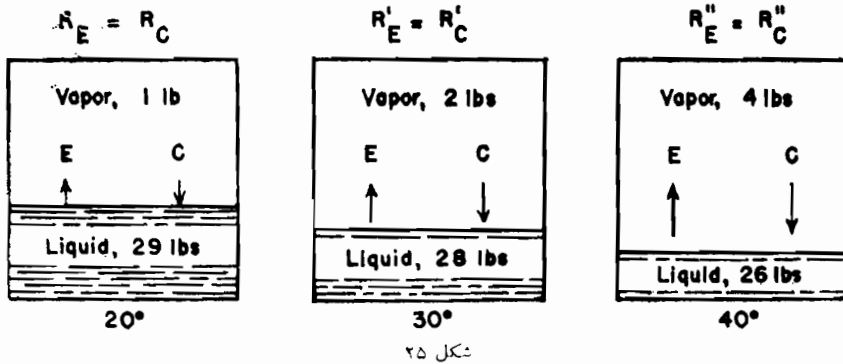
ولی در روش جدید معادله و مقدار حرارت را با علامت مخالف جدا از هم می‌نویسند.



اگر جهت واکنش تغییر نکند علامت  $\Delta H$  نیز تغییر می‌کند مثلاً اگر بخار آب به مایع تبدیل

گردد  $\Delta H = -539$  میشود.

ابتدا ممکن است که این قانون کمی پیچیده بنظر برسد ولی با استفاده از شکل ۲۵ می توان براحتی آنرا تشریح کرد .



شکل ۲۵

این شکل قانون وازت هوف را نشان می دهد

وقتی درجه حرارت سیستم در حال تعادل از  $۲۰^{\circ}$  به  $۳۰^{\circ}$  اضافه گردد ، سرعت تبخیر  $R_E$  اضافه گشته و به  $R'_E$  می رسد و این باعث می شود که تعادل بوم بخورد . چون  $R'_E$  حالا بزرگ تر است پس تعداد ملکولهای بخار بیشتر است . همچنین در درجه حرارت بیشتر سرعت حرکت ملکولها بیشتر است . بنابراین  $R_C$  نیز اضافه میشود تا اینکه سرعت تراکم جدید  $R'_C$  برابر با  $R'_E$  گردد . یعنی اینکه یک تعادل جدید حاصل شده است . ولی در درجه حرارت بالاتر . با مقایسه مقدار نسبی مایع در شکل ۲۵ مشاهده میشود که سرعت تغییر حالتی که حرارت جذب می کند ( تبخیر ) بیشتر شده است . هدف اعداد داده شده در شکل ۲۵ فقط مشخص کردن تغییرات نسبی در مقدار مایع و بخار موجود در تعادل است و مقدار حقیقی را نشان نمی دهند . در شکل ۲۵ با نشان داده شده است که اگر به سیستم در حال تعادل در  $۳۰^{\circ}$  حرارت داده شود تا درجه حرارت آن به  $۴۰^{\circ}$  برسد تعادلی جدیدی بوجود می آید .  $(R''_E = R''_C)$  و تغییری که حرارت جذب میکند ( تبخیر ) سرعت بیشتری پیدا می کند . در هر درجه حرارت مقدار بخار در حال تعادل با مایع در یک سیستم بسته تا موقعی که درجه حرارت ثابت بماند ثابت است . فشار حاصل از این مقدار بخار برای هر درجه حرارت ثابت است . بنابراین فشار بخار یک مایع عبارت است از فشار نسبی بخار در حال تعادل با مایع . فشار بخار نشانه تعادل مایع به تبخیر است . هر چه فشار بخار مایعی بیشتر باشد دلیل آن است که سرعت تبخیر آن بیشتر است . مثلاً اتر از الکل و هر دوی آنها از آب سریع تر تبخیر میگردند .

۳- جوشش : وقتی مایعی می جوشد ، مشاهده میشود که حبابهای بخار آن بطرف

سطح مایع در حال بالا رفتن هستند . اینکه این حبابها پایدار بوده و در هم نمی شکنند نشانه

این است که فشار درون آن‌ها برابر با فشار وارده بر آن‌ها است. این فشارها چپ هستند؟ فشار درون حباب فشار مایع در آن درجه حرارت است. فشار وارده بر حباب فشار وارده بر سطح مایع است و اگر مایع در ظرف سربازی در حال جوشیدن باشد فشار برابر با فشار جو است. **نقطه جوشش** يك مایع عبارت از درجه حرارتی است که فشار بخار مایع برابر با فشار وارد بر سطح مایع باشد. . . . از این تعریف چنین نتیجه گرفته میشود که نقطه جوشش مایعات با تغییرات فشار تغییر میکنند. با بالا رفتن فشار نقطه جوشش مایع نیز بالا رفته و بالعکس. با يك آزمایش ساده تغییرات نقطه جوشش را با فشار میتوان نشان داد. درون يك بالن مقداری آب را بجوش بیاورید. درجه حرارت آب در حال جوشش در فشار يك اتمسفر  $100^{\circ}\text{C}$  است. با چوب پنبه‌ای در بالن را مسدود کنید. حرارت دادن را متوقف کنید مشاهده خواهید کرد که آب از جوشیدن می‌افتد. علت آن بالا رفتن فشار بر سطح آب در داخل بالن است. این ازدیاد فشار باعث مجبوس شدن ملکول‌های بخار آب است. حال بالن را وارونه کرده و روی آن آب سرد بریزید. مشاهده میشود که آب مجدداً در بالن شروع به جوشیدن می‌کند. علت آن این است که در اثر سرد کردن مقداری از بخار آب درون بالن بحالت مایع درآمده و در نتیجه فشار روی آب در بالن کم شده است. در اینجا با وجود آنکه درجه حرارت آب پائین آورده شده است (مثلاً  $80^{\circ}$ ) ولی فشار بخار آن از فشار روی مایع بیشتر است و آب شروع به جوشیدن می‌کند. حالا اگر بالن را از زیر آب سرد خارج کنیم جوشیدن آن نیز متوقف میگردد چون بخار آب حاصل درون بالن جمع شده و فشار روی مایع زیادتر میگردد.

**تقطیر** عبارت است از جوشاندن (مایع ← گاز) و متراکم کردن (گاز ← مایع) بخار است حاصل از جوشاندن مایع است. از این عمل برای خالص کردن عده زیادی از مایعات استفاده میشود. برای مایعاتی که در درجه حرارت‌های زیاد تجزیه می‌گردند عمل تقطیر را در فشار کم یا خلاء انجام می‌دهند. با پائین آوردن فشار نقطه جوشش مایع نیز پائین آمده و عمل تبخیر بدون تجزیه شدن مایع انجام میگردد.

برای بالا بردن نقطه جوشش مایعات می‌توان فشار روی آنها را زیاد کرد. این همان کاری است که در دیگ‌های زودپز انجام میگردد. برای پختن گوشت و سبزیجات و سایر مواد غذایی در درجه حرارت‌های بالاتر از نقطه جوشش آب ( $100^{\circ}\text{C}$ ) مانع از خروج بخارات آب از درون دیگ می‌گردند. در اثر ازدیاد ملکول‌های بخار فشار روی مایع و در نتیجه نقطه جوشش آن بالایی رود. با بالا رفتن درجه حرارت سرعت پختن مواد غذایی بیشتر میگردد.

**۴- مایع کردن گازها:** میعان و تراکم دو اصطلاحی هستند که برای تغییر حالت اجسام



از گاز به مایع بکار برده میشوند. تفاوت این‌ها در این است که **تراکم (Condensation)** برای بخار موادی بکار می‌رود که در درجه حرارت و فشار عادی بحالت مایع هستند در حالیکه **میعان (liquefaction)** درباره موادی بکار می‌رود که در حالت عادی بصورت **گاز** هستند.

گرچه با سرد کردن گاز و کم کردن سرعت حرکت ملکول‌های آن می‌توان آنرا بحالت مایع درآورد ولی اغلب اذفشار نیر برای نزدیک کردن ملکول‌ها بیکدیگر استفاده میشود. تمام گازهای شناخته شده را با کم کردن درجه حرارت و بالا بردن فشار بحالت مایع درآورده‌اند. با استفاده از فشار به تنهایی نمی‌توان گازی را بحالت مایع درآورد مگر آنکه درجه حرارت آن از **درجه حرارت بحرانی** جسم پائین‌تر باشد.

**درجه حرارت بحرانی** یک جسم درجه حرارتی است که هر چه قدر هم که فشار را زیاد کنیم بالاتر از آن نمی‌شود آن جسم را از حالت گازی بحالت مایع درآورد. مایع کردن گازها با استفاده از فشار به تنهایی امکان پذیر نیست مگر آنکه درجه حرارت گاز از **درجه حرارت بحرانی** آن پائین‌تر باشد. هر چه درجه حرارت گاز پائین‌تر باشد فشار لازم برای مایع کردن آن کمتر میگردد. فشار لازم برای مایع کردن یک گاز وقتی که درجه حرارت آن برابر با **درجه حرارت بحرانی** آن باشد **فشار بحرانی** نام دارد.

برای مایع کردن یک گاز اینطور عمل میکنند. اول گاز را خالص میکنند. بعد آن را تحت فشار قرار میدهند. پس از بالا بردن فشار گاز آنرا سرد میکنند. گاز تحت فشار سرد شده را وارد محفظه بازی میکنند تا فشار آن یکدفعه پائین بیاید. این عمل باعث میشود که درجه حرارت گاز نیز یکدفعه پائین رود. این عمل آنقدر ادامه پیدا میکند تا گاز بحالت مایع درآید.

اهمیت تبرید و رابطه آن با بحث فعلی (جوشش و میعان) ایجاب میکند که درباره طرز کار دستگاهها، تبرید توضیح بیشتری داده شود.

**تبرید** یعنی درجه حرارت یک جسم را از درجه حرارت معمولی پائین‌تر بردند. از یخ برای این کار میتوان استفاده کرد چون موقعی که یخ ذوب میگردد از محیط حرارت جذب میکند. این عمل باعث میشود که درجه حرارت محفظه‌ای که در آن یخ وجود دارد از درجه حرارت معمولی کمتر شود.

سرد کننده‌های جدید برای سرد کردن از عمل جوشاندن استفاده میکنند. یک دستگاه مبرد (یخچال) از چهار قسمت تشکیل شده است:

(۱) - یک کمپرسور که باعث میشود فشار ماده مبرد بالا رود. با بالا رفتن فشار

ملکول‌های یکدیگر نزدیک‌تر شده و درجه حرارت گاز بالا می‌رود .

(۲) - يك رادياتور که گاز گرم وارد آن شده و سرد می‌گردد و در نتیجه گاز بحالت مایع درمی‌آید .

(۳) - يك منبع ذخیره که ماده میرد مایع شده را تا مرحله بعد در خود نگه‌میدارد .

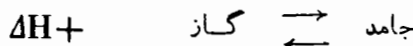
(۴) - يك واحد سرکننده که در آن مایع مبرد می‌جوشد و بحالت گاز درمی‌آید و در نتیجه از محیط حرارت جذب میکند .

این دوره‌های چهار مرحله‌ای آنقدر ادامه پیدا میکند تا درجه حرارت داخل محفظه دستگاه مبرد به مقدار مورد لزوم پائین آید . بدین صورت دستگاه حرارت داخل خود را بخارج منتقل میکند .

متداول‌ترین مواد مبرد گازهای فریون - آمونیاک و ایتیلن - سولفور هستند . فریون نام صنعتی دی‌کلر و دی‌فلورومتان است .

۵ - تصعید : شکی نیست که همه مایوی نفتالین را حس کرده‌ایم . این نشان می‌دهد که جامدات نیز تبخیر می‌گردند .

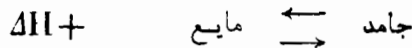
در قسمت‌های قبل گفته شد که جامدات دارای ساختمانی بلورینی هستند که از ذرات کوچک ماده که دائماً در حال حرکت ارتعاشی هستند تشکیل شده‌اند . وقتی يك قطعه جسم جامد در درون يك ظرف سر بسته قرار داده شود مثل مایعات دارای فشار بخار می‌گردد . این نشان می‌دهد که گرچه نیروهای جاذبه بین ذرات در يك جامد بیشتر از مایع است با وجود این بعضی ذرات آن از سطح آن خارج گشته و تولید فشار بخار میکنند . مثل مایعات تعادلی بین جامد و بخار آن حاصل می‌گردد و فشار بخار آن با ازدیاد درجه حرارت افزایش می‌یابد . جامدات از نظر تمایل به تبخیر تفاوت زیادی با هم دارند . کافور - پدوفتالین در درجه حرارت عادی دارای فشار بخار زیادی هستند . گاز کربنیک جامد ( یخ خشک ) در ۸۰ درجه زیر صفر فشار بخاری برابر با ۷۶۰ میلی‌متر جیوه دارد . از طرف دیگر فشار بخار اجسامی که نقطه ذوب آنها بالاست، مثل آهن، در درجه حرارت معمولی قابل اندازه‌گیری نیست . وقتی درجه حرارت این اجسام به نقطه ذوبشان رسانده شود فشار بخار آنها مشهودتر می‌گردد . تغییر حالت از جامد به بخار را تصعید (sublimation) می‌گویند . مانند مایعات ، جامدات نیز وقتی در درجه حرارت ثابت تغییر حالت می‌دهند و بحالت گازی در می‌آیند حرارت جذب میکنند . حرارت تصعید يك جامد مقدار حرارتی است که جذب می‌گردد تا يك گرم آن در درجه حرارت ثابت تبخیر گردد .



حرارت تصعید زیاد مورد استفاده قرار نمی گیرد . مقدار آن‌ها را می‌توان از اضافه کردن حرارت تبخیر به حرارت ذوب بدست آورد .

**۶- انجماد و ذوب :** بالا برن درجه حرارت يك جامد باعث میشود که ذرات بلور آن سرعت حرکت بیشتری پیدا کرده و انرژی جنبشی آنها افزوده شود . در بعضی از جامدات این باعث میشود که سرعت تصعید زیادتر گردد ولی در بیشتر جامدات ساختمان بلورین درهم می‌شکند و -ایمی بدست می‌آید . جسم جامد ذوب میشود چون از دیدن سرعت حرکت ذرات بیشتر از نیروهای جاذبه در بلور می‌گردد .

در درجه حرارتی که جسم ذوب میشود اگر به جسم حرارت بیشتری داده شود مشاهده خواهد شد که درجه حرارت جسم بالا نمی‌رود . اگر هنگامیکه جسم جامدی با مایع خود قرار دارد حرارت دادن را قطع کنیم سیستم به يك حالت تعادل می‌رسد . یعنی اینکه بهمان سرعتی که جسم جامد ذوب میشود مایع آن نیز به حالت جامد بر می‌گردد . نقطه ذوب يك جامد و یا نقطه انجماد يك مایع درجه حرارتی است که جامد و مایع آن در حال تعادل باشند .



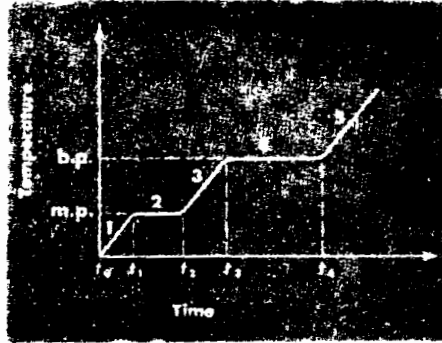
گرمای ذوب (دمای نهانی ذوب) يك جسم جامد مقدار حرارتی است که لازم است تا يك گرم از جامد را به حالت مایع در درجه حرارت ثابت درآورد . گرمای ذوب بعضی از جامدات بصورت زیر است: آب  $79.7/7$  کالری بر گرم در صفر درجه، آمونیاک  $83.9/9$  کالری بر گرم در  $0^{\circ}\text{C}$  و جیوه  $2.82/82$  کالری بر گرم در  $0^{\circ}\text{C}$  .

**۷- نمودار حرارت دادن :** تغییرات درجه حرارت که همراه با تغییر حالات اجسام

است در شکل ۲۶ نشان داده شده است. نمودار نشان داده شده يك نمودار حرارتی است که نشانه يك نواخت حرارت دادن به جسمی است که در اصل به حالت جامد است . چون حرارت بطور يك نواخت به جسم داده میشود فاصله‌های محور زمان نیز نمودار مقدار حرارت اضافه شده است .

در زمان  $t_0$  درجه حرارت صفر مطلق است . وقتی حرارت به جسم داده میشود هر ذره بطرف جلو و عقب نوسان میکند . هر چه مقدار حرارت داده شده بیشتر گردد شدت نوسانات بیشتر میگردد . گرچه هیچ تغییر ظاهری در جسم دیده نمیشود ولی نظم داخلی بلورها بهم خورده است . حرارت اضافه شده باعث میگردد که حرکت جنبشی ذرات بیشتر

گردد. چون درجه حرارت معرف متوسط انرژی جنبشی جسم است، در قسمت ۱ شکل ۲۶ درجه حرارت بالایی رود



شکل ۲۶ نمودار حرارت دادن

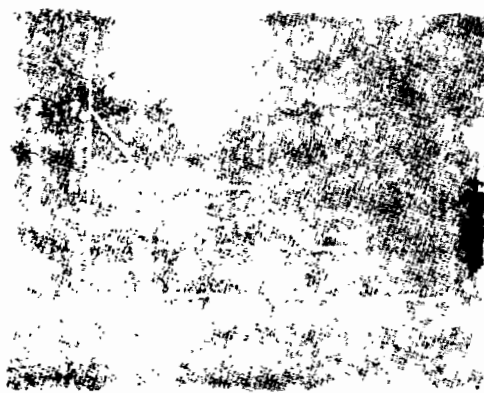
در نقطه ذوب شدت ارتعاشات آنقدر زیاد است که حرارت اضافه شده باعث می‌گردد که پیوندهای بین ذرات مجانب در بلور ضعیف‌تر گردد. در نتیجه از زمان  $t_1$  تا  $t_2$  حرارت اضافه شده باعث ازدیاد متوسط انرژی جنبشی ذرات نشده بلکه انرژی ذخیره‌ای آنها را زیاد می‌کند. انرژی ذخیره‌ای اضافه می‌شود چون در مقابل نیروهای جاذبی بین ذرات کار انجام شده است. در این مدت تغییری در متوسط انرژی جنبشی جسم داده نمی‌شود و در نتیجه درجه حرارت جسم تغییر نمی‌کند. از زمان  $t_1$  تا  $t_2$  از مقدار جامد متدرجاً کاسته شده و به مقدار مایع افزوده می‌گردد.

بالاخره (در زمان  $t_3$ ) آنقدر حرارت به جسم داده می‌شود تا تمام بلورها درهم بشکنند. در قسمت ۳ نمودار، حرارت اضافه شده باعث می‌شود که انرژی جنبشی ذرات زیاد شده و در نتیجه درجه حرارت مایع بالا رود. این تا نقطه جوش مایع ادامه پیدا می‌کند. در نقطه جوش حرارت داده شده باعث شکستن نیروهای جاذبی بین ذرات و جوار می‌گردد. در قسمت ۴ شکل انرژی ذخیره‌ای ذرات بدون آنکه تغییری در متوسط انرژی جنبشی آنها داده شود زیادتر می‌گردد. از زمان  $t_3$  تا  $t_4$  مایع بگاز تبدیل می‌گردد. عاقبت پس از آنکه تمام مایع بگاز تبدیل شد، حرارت داده شده باعث اضافه شدن متوسط انرژی جنبشی گاز همانطور که در قسمت ۵ شکل نشان داده شده است می‌گردد.

۸- نمودار سرد کردن: نمودار سرد کردنی وقتی که بطوریک نواخت از جسمی حرارت گرفته می‌شود بدست می‌آید. برای یک جسم خالص که در اصل بحالت گاز است، تغییرات

درجه حرارت برحسب زمان در شکل ۲۷ نشان داده شده است. وقتی حرارت از گاز گرفته میشود درجه حرارت گاز بطوریکه در قسمت ب نمودار نشان داده شده است پائین می آید. در این مدت متوسط انرژی جنبشی ذرات گاز نیز بایستی کاهش یابد تا با مقدار حرارت داده شده به محیط مطابقت نماید. این کاسته شدن سرعت حرکت ملکولها آنقدر ادامه پیدا میکند تا نیروی جاذبه بین ذرات بر انرژی جنبشی آنها پیروز گردد.

در زمان  $t_1$  ذرات دور هم جمع شده و مایع تشکیل میگردد. در عمل میعان ذرات از حالت گازی خارج شده و وارد حالت مایع میگردند چون برای تبدیل یک ذره از حالت مایع به حالت گاز بایستی به آن انرژی داد، تحول عکس آن یعنی تبدیل یک ذره از حالت گازی به حالت مایع با ازدست دادن انرژی توأم است. کاهش انرژی ذخیره ای به هنگام تراکم ملکولهای گاز تولید حرارت می کند. این مقدار حرارت برابر با مقدار حرارتی است که به محیط داده میشود. پس هنگام میعان درجه حرارت پائین نمی آید و سرعت حرکت ذرات کاهش نمی یابد. در نتیجه درجه حرارت گاز و مایع آن برابر است و متوسط انرژی جنبشی ذرات در هر دو حالت برابر است. از  $t_1$  تا  $t_2$  درجه حرارت در  $T_1$  که درجه حرارت تراکم یا میعان است ثابت میماند.



شکل ۲۷

نمودار سرد کردن

در زمان  $t_2$  تمام ذرات گاز متراکم شده و بحالت مایع درآمده اند. گرفتن حرارت بیشتر از سیستم باعث میشود که از سرعت حرکت ذرات کاسته شود. با کاهش متوسط انرژی جنبشی سیستم درجه حرارت آن نیز پائین می آید. این در قسمت [شکل ۲۷ نشان داده شده است. این کاهش سرعت تا به نقطه  $t_3$  که مایع شروع به تبدیل شدن به جامد میکند ادامه پیدا می کند.

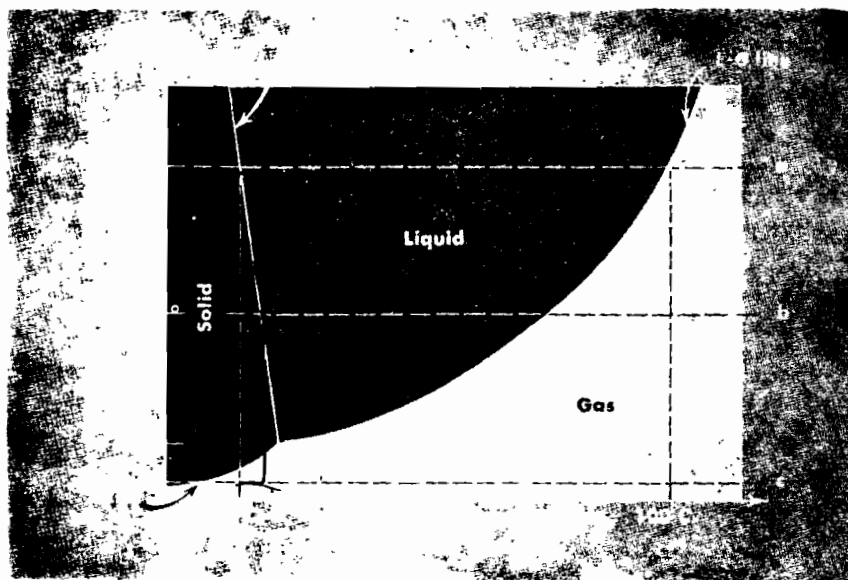
موقعی که ذرات مایعی به حالت جامد درمی آیند از آزادی حرکت آنها کاسته میگردد. وقتی که ذرات در جای خود برای تشکیل بلور قرار گیرند از انرژی ذخیره ای آنها کاسته میشود. انرژی حرارتی که از سیستم در این زمان گرفته میشود از همین کاهش انرژی ذخیره ای تأمین میگردد. متوسط انرژی جنبشی ذرات هنگام تبلور ثابت باقی میماند. در درجه حرارت تبلور حرکت ذرات آهسته تر از حرکت آنها در حالت مایع نیست ولی محدود تر است. از  $t_3$  تا  $t_4$  که ذرات از حالت مایع به حالت جامد در آمدند اگر حرارت از جسم گرفته شود درجه حرارت آن پائین می آید. این در آخرین قسمت نمودار نشان داده شده است.

نمودار بروندی درست عکس نمودار حرارتی است. درجه حرارتی که گاز بصورت مایع در می آید (نقطه هیمنان) برابر درجه حرارتی است که مایع بحالت گاز در می آید (نقطه جوشش). همینطور درجه حرارتی که مایع به جامد تبدیل میگردد (نقطه انجماد) برابر با درجه حرارتی است که جامد بحالت مایع در می آید (نقطه ذوب).

### ۹- دیاگرام فازها :

رابطه بین حالات جامد - مایع و گاز یک جسم را با درجه حرارت و فشار می توان در یک شکل که بنام **دیاگرام فازها** نامیده میشود خلاصه نمود. هر جسمی دارای دیاگرام فاز مربوط به خود میباشد که از نتایج آزمایشگاهی بدست آمده است. شکل ۲۷ دیاگرام فاز را برای آب نشان می دهد. در این دیاگرام نقاط مختلف نشانه جسم آب در حالت جامد - مایع و گازی است. هر یک از سه منطقه مربوط به جسم به همان حالتی که در فاز نشان داده شده است باقی میماند. مثلاً در فشار ۳۸۰ میلی متر جیوه آب در  $10^\circ\text{C}$  بحالت مایع و در  $100^\circ\text{C}$  در حالت گازی است. خطوطی که مناطق را از هم جدا می کنند خطوط تعادل هستند که تعادل بین دو فاز را نشان می دهند. در دیاگرام خط  $S-L$  تعادل بین جامد و مایع، خط  $L-G$  تعادل بین مایع و گاز و خط  $S-G$  تعادل بین جامد و گاز را نشان می دهد. محل تقاطع سه خط نقطه مثلث است که در آن تمام فازها نسبت بهم در حال تعادل هستند. به ارزش دیاگرام فاز با در نظر گرفتن خواص آب وقتی که در فشار ثابت به آن حرارت داده میشود می توان پی برد. در دیاگرام این با حرکت از چپ بر راست در شکل مطابقت می کند. سه حالت نمونه را در نظر میگیریم :

(۱) - فشار روی  $H_2O$  در  $760$  میلی متر جیوه ثابت نگهداشته شده است. آزمایش بدین صورت است: یک قطعه یخ درون استوانه ای قراردادده شود بطوریکه تمام فضای استوانه را پر کند. یک پیستون روی یخ قراردادده میشود تا فشاری معادل یک اتمسفر بر آن وارد سازد.  $H_2O$  در ابتدا بحالت جامد است. وقتی به آن حرارت داده شود درجه حرارت بالایی رود. این با حرکت روی خط نقطه چین  $a$  در شکل ۲۸ مطابقت می کند. روی خط  $L-S$  حرارت داده شده باعث میشود که یخ ذوب گردد. تعادل بین جامد و مایع در نقطه



شکل ۲۸ - دیاگرام فاز آب

ذوب یا  $^{\circ}C$  . برقرار می‌گردد تا تمام یخ به حالت مایع درآید. آب به حالت گاز در این موقع وجود ندارد چون فشار به ازای کمتر از مقدار لازم است که لازم است تا پیستون روی استوانه را بالاتر برده و جا برای بخار وجود آورد. در این حرارت دادن آب از  $^{\circ}C$  تا خط  $G-S$  گرمتر می‌شود. در این نقطه درجه حرارت  $^{\circ}C$  است. فشار بخار آنقدر زیادست تا بتواند پیستون را بالا برد و جا برای حجم زیاد بخار باز کند. چون فشار در یک اتمسفر ثابت نگهداشته شده است، مایع در نقطه جوش عادی خرد به حالت گازی درمی‌آید. از اینجا به بعد گاز فقط گرم می‌گردد.

(۲) - فشار روی  $H_2O$  در  $380$  میلی‌متر جیوه ثابت نگهداشته می‌شود. مجدداً  $H_2O$  در ابتدا به حالت جامد است. درجه حرارت بالا برده می‌شود. این دفعه حرکت روی خط نقطه‌چین انجام می‌گیرد.  $H_2O$  به حالت جامد باقی میماند تا به درجه حرارتی برسد که در آن درجه ذوب می‌شود. به علت مایل بودن خط  $S-I$  به طرف چپ، درجه حرارتی که  $H_2O$  در  $380$  میلی‌متر فشار ذوب می‌گردد بالاتر از درجه حرارت در فشار  $760$  میلی‌متر است. در فشار  $380$  میلی‌متر جیوه نقطه ذوب  $^{\circ}C$   $+0.7005$  است. پس از آنکه درجه  $^{\circ}C$   $+0.7005$  تمام یخ به مایع ذوب شد حرارت داده شده به جسم باعث می‌شود که مایع گرمتر شده تا به نقطه جوشش روی خط  $I-G$  برسیم. مایع موقعی می‌جوشد که فشار بخار آن برابر با  $380$  میلی‌متر جیوه گردد. درجه حرارتی که این عمل اتفاق می‌افتد  $^{\circ}C$   $82$  است که از نقطه جوش

آب در فشار معمولی کمتر است . بالاتر از  $82^{\circ}\text{C}$  فقط گاز آب در فشار  $280$  میلی متر جیوه وجود دارد .

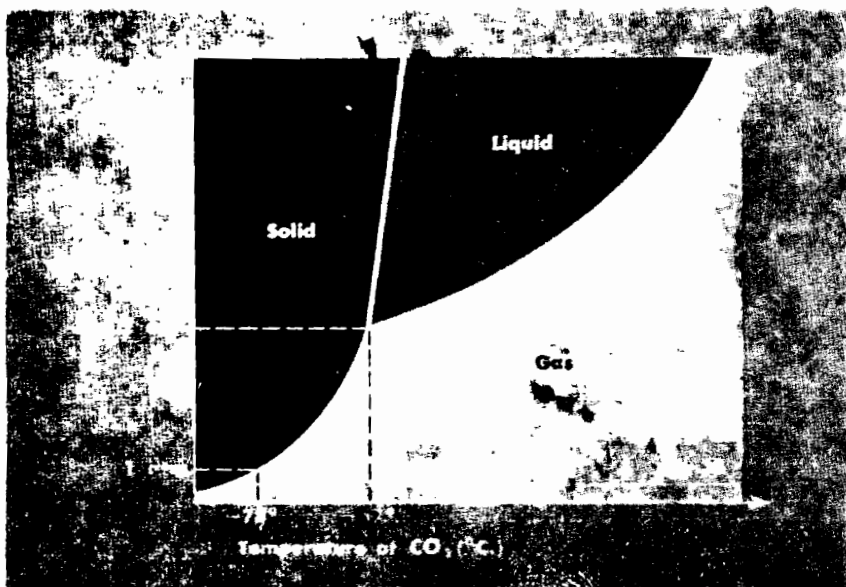
(۳) فشار روی  $\text{H}_2\text{O}$  در یک میلی متر جیوه ثابت نگهداشته شده است . اگر فشار در این مقدار ثابت نگهداشته شود  $\text{H}_2\text{O}$  فقط در طول خط نقطه چین C وجود دارد . وقتی که که درجه حرارت بالا برده شود  $\text{H}_2\text{O}$  جامد گرم می شود تا به خط S-G برسد . تعادل بین جامد و گاز برقرار می گردد یعنی جامد به گاز تبدیل می گردد . وقتی که تمام جامد به گاز تبدیل شد درجه حرارت گاز بالایی دور . عمل ذوب در این حالت رخ نداده و سیستم از حالت مایع عبور نمی کند . یکی از خصوصیات جالب دیاگرام فاز  $\text{H}_2\text{O}$  این است که خط S-L که تعادل بین جامد و مایع را نشان می دهد در اثر ازدیاد فشار بطرف چپ متمایل می گردد . این غیر عادی است چون برای تبخیر اجسام این خط بطرف راست کج می شود . جهت انحراف خط مهم است چون نشان می دهد که نقطه ذوب با بالا رفتن فشار زیاد می گردد یا کم . در باره  $\text{H}_2\text{O}$  وقتی فشار زیاد گردد (بطرف بالا در دیاگرام) درجه حرارت تعادل بین مایع و جامد (بطرف چپ در دیاگرام) پائین می آید . کاهش در نقطه ذوب برای هر آتمسفر فشار در حدود  $0.01^{\circ}\text{C}$  است .

کاهش در نقطه ذوب در اثر بالا رفتن فشار در قانون لوشا توله پیش بینی شده است . سنگینی یخ  $0.9$  گرم برای هر سانتی متر مکعب است . سنگینی آب  $1.0$  گرم برای هر سانتی متر مکعب است یک گرم  $\text{H}_2\text{O}$  در حالت جامد حجمی برابر با  $1/1$  سانتی متر مکعب را اشغال می کند . در حالت مایع یک گرم  $\text{H}_2\text{O}$  یک سانتی متر مکعب را اشغال می کند . پس حجمی را که یک گرم یخ اشغال می کند بیشتر از یک گرم آب مایع است . یک سیستم در حال تعادل از آب و یخ در یک آتمسفر فشار در نقطه ذوب عادی آن یعنی  $0^{\circ}\text{C}$  است . اگر فشار روی  $\text{H}_2\text{O}$  افزوده شود سیستم تحت فشاری قرار می گیرد که تنها بوسیله کم کردن حجم از یخ آن رها می گردد . این عمل با تبدیل یخ به آب انجام می گیرد . ولی ذوب شدن یخ احتیاج به انرژی حرارتی دارد . اگر سیستم کاملا از نظر حرارتی عایق شده باشد تنها منبع انرژی حرارتی انرژی جنبشی ملکول های آن است . ملکول ها با ازدست دادن انرژی جنبشی آهسته تر حرکت کرده و درجه حرارت آن ها پائین می آید . نتیجه این است که جامد و مایع در فشار زیادتر در درجه حرارت پائین تر در حال تعادل قرار می گیرند .

یک دیاگرام جالب دیگر دیاگرام گاز کربنیک ،  $\text{CO}_2$  ، است . از نظر ظاهر شباهت زیادی بین دیاگرام  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  وجود دارد (شکل ۲۹) . ولی خط تعادل بین مایع و جامد در  $\text{CO}_2$  بطرف راست متمایل است چون با بالا رفتن فشار نقطه ذوب  $\text{CO}_2$  نیز بالا می رود . نقطه مثلث فشار  $5/2 \text{CO}_2$  آتمسفر است و نقطه مثلث حرارت آن  $57^{\circ}\text{C}$  است . چون نقطه مثلث فشار  $\text{CO}_2$  از فشار آتمسفر خیلی بالاتر است بنابراین در شرایط عادی  $\text{CO}_2$



در حالت مایع یافت نمی‌شود. برای تولید  $\text{CO}_2$  مایع فشار بایستی از  $5/2$  اتمسفر بیشتر باشد. در یک اتمسفر فقط جامد و گاز یافت می‌شوند. وقتی گاز کربنیک جامد بصورت یخ خشک در تبرید بکار برده می‌شود، در فشار یک اتمسفر  $\text{CO}_2$  جامد به گاز در  $78^\circ\text{C}$  تبدیل می‌شود. این درجه حرارت تاموقعیکه تمام  $\text{CO}_2$  جامد بحالت گاز درآیند ثابت می‌ماند.



شکل ۲۹

دیاگرام فاز  $\text{CO}_2$ 

### به این سوال‌ها پاسخ دهید.

- ۱- نموداری بکشید و نشان دهید اگر به یک جسم خالص به ذرات آن ملکولی هستند بطور یکنواخت حرارت داده شود چه تغییراتی در درجه حرارت آن داده می‌شود تا جسم جامد شروع کرده مایع و گاز آن را نیز بحساب بیاورید. عرفست از نمودار را با حرفی مشخص کنید. مشخص کنید که در هر قسمت از نمودار چه تغییراتی در متوسط انرژی جنبشی و انرژی ذخیره‌ای ملکول‌ها رخ می‌دهد.
- ۲- یک محفظه بسته حاوی یخ - آب و بخار آب در نقطه مثلث است این سه فاز را نسبت به (الف) سنگینی فاز - (ب) متوسط انرژی جنبشی ملکول‌ها - (ج) متوسط انرژی ذخیره‌ای ملکول‌ها - (د) قابلیت تراکم فاز - (ه) نظم ملکول‌ها نسبه دهید و بکنید و بگرو (ح) فشار  $\text{H}_2\text{O}$  مقایسه کنید.
- ۳- بوسیله نمودارهایی هر یک از حالات زیر را نشان دهید - (الف) توزیع انرژی در ملکول‌ها یک مایع - (ب) تعادل فشار بخار یک مایع بر حسب درجه حرارت - (ج) سرد کردن

یک گاز به مایع و جامد بوسیله گرفتن حرارت بطوریک نواخت از آن .

۴- دیاگرام فاز  $H_2O$  را رسم کرده و قسمت‌های مختلف آن را علامت گذاری کنید بوسیله یک خط نقطه چین نشان دهید وقتی که  $H_2O$  از  $-30^{\circ}C$  تا  $+150^{\circ}C$  حرارت داده میشود چه رخ می‌دهد. بشرط آنکه فشار در یک اتمسفر ثابت نگداشته شود. تغییرات حاصل را شرح داده و آن‌ها را با تعبیرانی که در  $1/01$  و  $0/99$  آتوسفیشار رخ می‌دهد مقایسه کنید .

۵- در یک ظرف کاملاً عایق شده به آب گرم یخ اضافه می‌شود . مقدار یخ در مخلوط برای مدتی کاسته شده و پس از آن ثابت باقی میماند . درج حرارت نهایی مخلوط چیست ؟ اگر فشار روی مخلوط به مقدار زیادی اضافه گردد چه تغییراتی در درج حرارت مخلوط رخ می‌دهد ؟ در مقدار یخ چه تغییری رخ می‌دهد ؟

۶- برای ذوب کردن  $150$  گرم یخ چه قدر حرارت لازم است ؟ اگر سه برابر این مقدار یخ را به  $100$  سانتی مترمکعب آب  $20^{\circ}C$  در یک ظرف کاملاً عایق اضافه شود درج حرارت نهایی آب چه قدر خواهد شد ؟

۷- اگر به یک مخلوط آب و یخ که خوب بهم خورده باشند آب گرم یا یخ اضافه شود تغییری در درجه حرارت مخلوط داده نمی‌شود . چرا ؟

۸- اگر در یک زیرزمین یک بشکه آب قرار داده شود از یخ زدن میوه‌ها در آن زیرزمین در زمستان و از فاسد شدن آن‌ها در تابستان جلوگیری می‌کند . چرا ؟

۹- مقداری یخ در یک ظرف مسدود که تمام هوای آن خارج شده است قرار داده شده است. نقطه ذوب یخ چه قدر است؟ این مقدار را با نقطه ذوب یخ اگر در ظرف باز بود مقایسه کنید .

۱۰- یک قطعه یخ  $50$  گرمی را در یک سبد توری بسته گذارده و در ته یک ظرف کاملاً عایق شده پر از آب صفر درجه قرار داده میشود. پس از مدتی درون سبد فقط آب وجود دارد و در عوض روی آب یک قطعه یخ  $50$  گرمی شناور است . علت را شرح دهید .

۱۱- شرح دهید وقتی درجه حرارت یک سیستم متشکل از مایع و بخار آن در حال تعادل از  $20^{\circ}C$  به  $30^{\circ}C$  برسد چه تغییری در تعادل سیستم رخ می‌دهد .

۱۲- چرا تبخیر با پائین رفتن درجه حرارت مایع توأم است .

۱۳- چرا در فشار کمتر نقطه جوش مایعات پائین تر است ؟ چه مزیتی تقطیر در خلا دارد ؟

## فصل پنجم

### طبقه بندی عناصر

جدول تناوب عناصر را بهترین نمونه طبقه بندی در تمام رشته‌های علوم دانسته‌اند . هدف قراردادن جدول تناوب در این قسمت کتاب این است که از آن در فصول بعدی استفاده کرده و در راه شناختن اتم بیا کمک کند .

#### ۱- گروه‌های سه تایی دو براینر (Dobereiner's Triad) :

در سال ۱۸۲۹ دو براینر ملاحظه نمود که در بعضی از گروه‌های سه تایی عناصر شباهت خیلی زیادی بین عناصر وجود دارد . مثلاً کربن ، برم و ید از نظر خواصشان نسبت به سایر عناصر خیلی شبیه یکدیگرند . این شباهت اولاً در ظرفیت آنها که یک است مشهود است . ثانیاً هر سه آنها غیر فلزات فعالی هستند که با فلزات فعالی مثل سدیم ترکیب میشوند . سایر گروه‌های سه تایی در جدول شماره ۱۰ با مثالی از یک ترکیب آنها که ظرفیت آنها را مشخص میکند نشان داده شده‌اند .

جدول شماره ۱۰

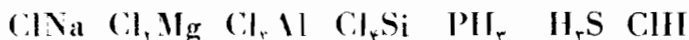
#### گروه‌های سه تایی

SH <sub>۲</sub>	گوگرد	Cl <sub>۲</sub> Ca	کلسیم	ClLi	لیتیوم
SeH <sub>۲</sub>	سلنیوم	Cl <sub>۲</sub> Sr	استرنتیوم	ClNa	سدیم
TeH <sub>۲</sub>	تلوریوم	Cl <sub>۲</sub> Ba	باریم	ClK	پتاسیم

دو برابر نسبی کرد که رابطه‌ای بین خواص اعضای این گروهها با وزن اتمی آنها پیدا کند. او مشاهده کرد که وزن اتمی عنصر وسط این گروهها تقریباً برابر با معدل دو وزن ملکولی دو عنصر دیگر است. از آن تاریخ به بعد، تا این اواخر، تمام کوشش‌هایی که برای طبقه‌بندی عناصر شده است با استفاده از وزن اتمی صورت گرفته است.

## ۲- قانون اکتانویولاند: در سال ۱۸۶۳ جان نیولاند (John Newlands)

انگلیسی کشف جالبی را اعلام کرد. وقتی که او عناصر را بر حسب وزن اتمی آنها ردیف کرد (نیدرژن را بحساب نیاورد) متوجه شد که خواص آنها، بخصوص ظرفیت آنها، بعد از یک دوره هفت تایی تکرار میشود. جدول شماره ۱۱ این را نشان می‌دهد. بایستی تذکر داد که ذرات دو قاعده‌های غیرفعال کشف نشده بودند. اعداد بالای جدول ظرفیت عناصری هستند که در ستون زیر آنها قرار گرفته‌اند. نه تنها این ظرفیت‌ها هفت در میان تکرار شده است، بلکه تغییر ظرفیت یک ستون با ستون بعدی بیش از یک نیست. این تناوب در خواص را می‌توان با نوشتن فرمول ترکیب عناصر دوردیف اول با کلمه نیدرژن بهتر مشخص کرد.



به این ردیف‌های افقی دوره‌های تناوب گفته میشود. از موقعی که گازهای غیرفعال

(He/Ne/Ar/Xe/Rn) کشف شده اند در هر یک از این دوره‌ها بجای هفت عنصر هشت عنصر قرار دارد. با رجوع به جدول شماره ۱۸ مشاهده میشود که دوره‌های بالا با عناصر Ar و Ne ختم میگردد. در جدول شماره ۱۸ فلزات ستون اول را فلزات قلیائی مینامند. پس هر یک از دو دوره جدول شماره ۱۲ با یک فلز قلیائی شروع شده و به یک گاز غیرفعال خاتمه می‌پذیرد. این تعریف را می‌توان برای تمام دوره‌ها بکاربرد با استثنای دوره اول که با نیدرژن شروع میشود که یک فلز قلیائی نیست. بنابراین تعریف را بصورت زیر می‌توان بیان کرد: **با استثنای دوره اول که شامل H و He است یک دوره شامل عناصر از یک فلز قلیائی تا یک فلز غیر فعال است.**

با وجود نظم خارق‌العاده‌ای که در دو دوره هشت عنصری وجود داشت، کشف نیولاند مورد تحقیر و یابی اعتنائی شیمی دانهای زمان خودش قرار گرفت. علت آن را بیشتر در این میشود دانست که این نظم در دوره‌های بعدی آنطور که نیولاند پیشنهاد کرده بود وجود نداشت. بالاتر از این شاید بیشتر برای اینکه کسی نمیتوانست دلیل منطقی برای این نظم پیشنهاد کند.

جدول شماره ۱۱

## قانون اکتا نیولاند

۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
Li	Be	B	C	N	O	F
۶٫۹۴۰	۹٫۰۱۲	۱۰٫۸۱۲	۱۲٫۰۱۱	۱۴٫۰۰۸	۱۶٫۰۰۰	۱۹٫۰۰۰
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
۲۲٫۹۹۱	۲۴٫۳۰۴	۲۶٫۹۸۱	۲۸٫۰۸۶	۳۰٫۹۷۴	۳۲٫۰۶۶	۳۵٫۴۵۳
K	Ca					
۳۹٫۰۹۸	۴۰٫۰۷۸					

## ۳- جدول های میر و مندلیف : قدم های بعدی در درده بندی کردن عناصر بر حسب

وزن اتمی آنها جدا گانه بوسیله میر (L. Meyer) در آلمان و مندلیف (D. Mendeleef) در روسیه برداشته شد . ظاهراً چنین بنظر میرسد که هیچکدام از آنها از کشف نیولاند با اطلاع نبوده است .

مشکلی که نیولاند نتوانسته بود حل کند این بود که: پس از کلسیم ، عناصر سنگین تبعیت از ترتیب تغییرات ظرفیت که در دو دوره اول که بآلیتیم و سدیم شروع شده اند وجود دارد نمی کردند . (اگرچه جدول شماره ۱۸ مراجعه شود و دوره ها در جدول مشخص شوند بهر آن از این بحث نتیجه گرفته میشود .) دو دوره ای که با عناصر K و Rb شروع میشوند دارای ۱۸ عنصر هستند و دوره بعدی شامل ۳۲ عنصر است . قراردادن این عناصر در دوره های هشت ستونی خیلی مشکل است .

اولین کوشش مندلیف برای حل این مشکل در جدول شماره ۱۲ نشان داده شده است . اگر این جدول بطرف راست چرخانده شود قسمت بالای آن شبیه جدول شماره ۱۱ است . بقیه آن نشان می دهد که مندلیف در ابتدا مثل نیولاند سعی نکرده است که بقیه عناصر را در دوره های هشت تایی قرار دهد . ولی دو سال بعد او نیز تغییر عقیده داد و جدول هفت ستونی را که میر نیز پیشنهاد کرده بود بکار برد . (پس از کشف گازهای غیر فعال بجای ۷ از ۸ ستون استفاده شده است و جدول بصورت جدول هشت ستونی درآمد .)

جدول شماره ۱۲

جدول تناوب اصلی مندلیف

			Ti=۵۰	Zr=۹۰	۲=۱۸۰
			V=۵۱	Nb=۹۴	Ta=۱۸۲
			Cr=۵۲	Mo=۹۶	W=۱۸۶
			Mn=۵۵	Rb=۱۰۴٫۳۴	Pt=۱۹۷٫۳۴
			Fe=۵۶	Ru=۱۰۴٫۳۴	Ir=۱۹۸
			Ni=۵۹	Pd=۱۰۶٫۳۶	Os=۱۹۹
			Cu=۶۳٫۵۴	Ag=۱۰۸	Hg=۲۰۰
H=۱	Be=۹٫۰۴	Mg=۲۴	Zn=۶۵٫۳۷	Cd=۱۱۲	
	B=۱۱	Al=۲۷٫۰۸	۲=۶۸	Ur=۱۱۶	Au=۱۹۷
	C=۱۲	Si=۲۸	۲=۷۰	Sn=۱۱۸	
	N=۱۴	P=۳۱	As=۷۵	Sb=۱۲۲	Bi=۲۰۸
	O=۱۶	S=۳۲	Se=۷۹٫۶	Te=۱۲۸	
	F=۱۹	Cl=۳۵٫۴۵	Br=۸۰	I=۱۲۷	
Li=۷	Na=۲۳	K=۳۹	Rb=۸۵٫۴۷	Cs=۱۳۳	Tl=۲۰۴
		Ca=۴۰	Sr=۸۷٫۶۲	Ba=۱۳۷	Pb=۲۰۷
		۲=۴۵	Ce=۹۲		
		Er=۱۵۲	La=۹۴		
		Yt=۹۰	Di=۹۵		
		In=۷۵٫۳۶	Tb=۱۱۸		

میرومندلیف متوجه شدند که در دو انتهای دو دوره ۱۸ عنصری خواص عناصر شبیه خواص دو عنصر اول دوره‌های ۸ عنصری است. مثلاً K اولین عنصر اولین دوره طویل ظرفیتش برابر سدیم است و در انتهای این دوره Br ظرفیتی برابر با ظرفیت کلردارد (جدول شماره ۱۳). یک راه برای بهم پیوستن انتهای این ستون‌ها برای نشان دادن این شباهت‌ها دوبله کردن دوره‌های طویل در دو ردیف است. این عمل درباره دوره چهارم در جدول شماره ۱۳ انجام گرفته است. بدینصورت دو انتهای دوره طویل چهارم طوری قرار داده میشوند که با دو انتهای دوره کوتاه سوم در یک ستون قرار گیرند.

جدول شماره ۱۳

	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
۱	H								He
۲	Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
۳	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
۴	K	Ca	□	×	×	×	×		×××
	×	×	□	□	As	Se	Br		Kr

در این جدول ضرب درجای عناصری بکاررفته اند که در وسط دوره طویل قرار گرفته ولی خواص آنها با خواص عناصر بالاتر در ستونشان شبیه نیست. ضرب در زیر کربن بجای منگنز قرار گرفته است. ظرفیت Mn یک نیست و درحالیکه Cl یک غیر فلز است، Mn یک فلز است. ولی Mn از جهتی شباهتی با کربن دارد و آن این است که هر دو دارای یک ظرفیت ۷ هستند که در فصل‌های بعد درباره آن بحث خواهد شد. با قراردادن سه عنصر خارج از ستون‌های جدول (سه ضرب در در انتهای دوره ۴) سایر عناصر در جاهای خود قرار میگیرند بطوریکه ظرفیت آنها با ظرفیت ستون آنها یکی است.

یک کوشش دیگر برای حل کردن مشکل دوره‌های طویل در جدول شماره ۱۸ نشان داده شده است. این طرز تنظیم جدول بصورت ۱۸ ستونی نیز بوسیله مندلیف پیشنهاد شد. ولی هیچکدام از این جدول‌ها قانع کننده نبودند چون هنوز از ساختمان اتم اطلاعات زیادی در دسترس نبود. پس از آنکه ساختمان اتمی عناصر شناخته شد آنوقت ممکن شد که جدول را بر حسب ساختمان اتمی عناصر تنظیم شود و این مشکل برطرف گردید.

جدول تناوب عناصر با نام مندلیف بجای نام میرهمراه است برای اینکه مندلیف در سال ۱۸۷۱ توانست یک پیش‌بینی تعجب‌آوری بکند. او کشف سه عنصر جدید را که حالا به نام‌های اسکندنیوم - گالیوم و ژرمانیوم موسومند پیش‌بینی کرد و بالاتر از این جرات کرد که خواص آنها را نیز مشخص کند. وقتی این سه عنصر کشف گردید خواص آنها شبیه خواصی بود که مندلیف پیش‌بینی کرده بود. بعضی از خواص ژرمانیوم که بوسیله مندلیف پیش‌بینی شده بود با خواصی که بوسیله کاشف این عنصر وینکلر (Winkler) پس از ۱۵ سال تعیین شده است در جدول شماره ۱۴ مقایسه شده است. مندلیف برای ژرمانیوم نام *eka-silicon* را انتخاب کرد چون در جدول زیر سیلیسیم قرار میگیرد.

در جدول شماره ۱۳ سه علامت بصورت مربع قرار داده شده است. این سه عنصری است

که کشف آنها را مندلیف پیش بینی کرده بود. خواص آنها را مندلیف بر حسب خواص عناصری که در همان ستون قرار گرفته اند پیش بینی کرده بوده است چون عناصری که ستون دارای خواص مشابه و بخصوص دارای ظرفیت یکسان هستند.

جدول شماره ۱۴

خواص ژرمانیوم کشف شده بوسیله وینکار (۱۸۸۶)	خواص پیش بینی شده بوسیله مندلیف (۱۸۷۱) Eka - Silicon	
Ge ۷۲/۶	ES ۷۲	وزن اتمی
Ge ۵/۴۷	ES ۵/۵	سنگینی
GeO <sub>۲</sub> ۴/۷۰۳	EsO <sub>۲</sub> ۴/۷	سنگینی اکسید
Ge خاکستری روشن	Es خاکستری	رنگ
GeCl <sub>۴</sub> ۸۶°	EsCl <sub>۴</sub> کمتر از ۱۰۰°	نقطه جوشش نمک کلرور
GeCl <sub>۴</sub> ۱/۸۸۷	EsCl <sub>۴</sub> ۱/۸	سنگینی کلرور
Ge(C <sub>۲</sub> H <sub>۵</sub> ) <sub>۴</sub> ۱۶۰°	Es(C <sub>۲</sub> H <sub>۵</sub> ) <sub>۴</sub> ۱۶۰°	نقطه جوشش ائیل آن
Ge(C <sub>۲</sub> H <sub>۵</sub> ) <sub>۴</sub> تقریباً ۱	Es(C <sub>۲</sub> H <sub>۵</sub> ) <sub>۴</sub> -/۹۶	سنگینی ائیل آن

### جدول تناوب هشت ستونی

#### ۴- دوره تناوب: یک دوره تناوب (به استثنای دوره اول که از H و He تشکیل

شده) شامل عناصری از یک فلز قلیائی تا یک گاز غیر فعال است. ادامه جدول شماره ۱۳، یکی از دو جدول پیشنهاد شده بوسیله مندلیف، به جدول شماره ۱۵ ختم میگردد. ستون دوم تعداد عناصر را در هر دوره تناوب معین می کند. دوره پنجم در جدول شماره ۱۵ شامل ۱۸ عنصر است. ولی دوره ششم دارای ۳۲ عنصر است، ۱۴ عنصر اضافی در این دوره نسبت به دوره پیش بنام فلزات سری لانتانیم خوانده می شوند. چون تمام این چهارده عنصر دارای ظرفیت اولیه برابر با سه میباشند تمام آنها را بالاتانیم (شماره ۵۷) در یک محل در جدول قرار داده اند. این عمل برای قراردادن عناصر در یک جدول هشت ستونی لازم است.

در بعضی از محل ها در جدول شماره ۱۵ نظمی که از نظر از دید مرتب وزنی وجود داشت



دیده نمی‌شود. محل سه زوج عنصر: آرگون و پتاسیم، ید و تلوریوم، کوبالت و نیکل عوض شده است. این تعویض بدین جهت بوده است که تشابه بین خواص عناصر در یک ستون محفوظ باقی بماند.

بدون این استثناها، شماره‌های داده شده به هر عنصر در جدول نشان می‌دهد که بهمان ترتیب وزن اتمی آنها در جدول افزوده می‌شود. به این شماره‌ها **اعداداتمی** گفته می‌شود. اعداد ستون اول جدول شماره ۱۵ مربوط به دوره های تناوب است. اعداد ستون دوم تعداد عناصر را در هر دوره نشان می‌دهد. این اعداد: ۲/۸/۸/۱۸/۱۸/۳۲ را بایستی بخاطر سپرد چون این اعداد کمک بزرگی در شناختن ساختمان اتم می‌کنند. در دوره‌های تناوب دوم و سوم یکی از خواص بارز جدول مشهود است. این تغییرات تناوبی ظرفیت عناصر است که در بالای جدول شماره ۱۳ بوسیله اعدادی نشان داده شده است. در فصول بعد راجع به این خواص دوره‌های تناوب بحث خواهد شد. ولی در این جا رابطه آن را با تناوب در خواص فیزیکی مثل نقطه جوش و سنگینی نسبی در حالت جامد نشان داده می‌شود. جدول ۱۶ تناوب خواص را برای دوره تناوب سوم نشان می‌دهد. برای مقایسه ظرفیت آنها نیز داده شده است.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
۱	H ۱							He ۲	
۲	Li ۳	Be ۴	B ۵	C ۶	N ۷	O ۸	F ۹	Ne ۱۰	
۳	Na ۱۱	Mg ۱۲	Al ۱۳	Si ۱۴	P ۱۵	S ۱۶	Cl ۱۷	Ar ۱۸	
۴	K ۱۹	Ca ۲۰	Sc ۲۱	Ti ۲۲	V ۲۳	Cr ۲۴	Mn ۲۵	Kr ۳۶	Fe ۲۶
	(n) ۲۹	Zn ۳۰	Ga ۳۱	Ge ۳۲	As ۳۳	Se ۳۴	Br ۳۵	Kr ۳۶	Co ۲۷
۵	Rb ۳۷	Sr ۳۸	Y ۳۹	Zr ۴۰	Nb ۴۱	Mo ۴۲	Tc ۴۳	Xe ۵۴	Ru ۴۴
	Ag ۴۷	Cd ۴۸	In ۴۹	Sn ۵۰	Sb ۵۱	Te ۵۲	I ۵۳	Xe ۵۴	Rh ۴۵
۶	Cs ۵۵	Ba ۵۶	La ۵۷ ۵۸-۷۱	Hf ۷۲	Ta ۷۳	W ۷۴	Re ۷۵		Os ۷۶
	Au ۷۹	Hg ۸۰	Ti ۸۱	Pb ۸۲	Bi ۸۳	Po ۸۴	At ۸۵	Rn ۸۶	Ir ۷۷
۷	Fr ۸۷	Ra ۸۸	Ac ۸۹						Pt ۷۸

یکی دیگر از خواص يك دوره که در این جا قابل ذکر است این است که هر چه بطرف چپ برویم خواص فلزی مشهودتر می گردد . مثلا در دوره سوم ، Na يك فلز خیلی فعال است و با آب بشدت ترکیب میگردد :



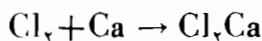
(سریع)

Mg ، عنصر بعدی در جدول ، از نظر فلزی کمتر فعال است ، ترکیب آن با آب در درجه حرارت عادی خیلی آهسته انجام می گیرد .



(آهسته)

Al با فعالیت کمتری دارد . وقتی به Cl برسیم خواص فلزی کاملا از بین رفته است . Cl يك غیر فلز فعال است . بایبشتر فلزات بشدت ترکیب می گردد . مثلا :



جدول شماره ۱۶

تناوب در دوره سوم

عنصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
ظرفیت	۱	۲	۳	۴	۳	۲	۱	
سختی نسبی جامد	۰/۹۷	۱/۷۴	۲/۷	۲/۴	۲/۲	۲/۰۷	۱/۹	۱/۶۵
نقطه جوش (°C)	۸۸۰	۱۱۰۰	۱۸۰۰	۲۶۰۰	۲۸۰	۴۴۵	-۳۴	-۱۸۶

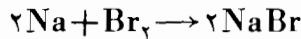
۵- خانواده و گروه : بعلمت اینکه دوره های طولانی را بتوان در يك جدول

۸ ستونی جاداد لازم شده است که آنها را در دو ردیف قرار دهند . بهمین دلیل آنها را از وسط به دو قسمت کرده اند . این تقسیم بندی بدین معنی است که نشان دهد که مثلا مس ، نقره و طلا با فلزات قلیائی همان ستون از نظر بعضی خواص متفاوت هستند و برای همین تفاوت ها است که مس ، نقره و طلا را در طرف راست ستون و فلزات قلیائی را در طرف چپ ستون قرار داده اند . این دو قسمتی بودن يك ستون یکی از اشکالاتی است که به جدول های هشت ستونی گرفته می شود. علت آن آشفتگی هائی است که در اثر وجود گروه های فرعی در جدول پیش می آید .

فلزات قلیائی Li ، Na ، K ، Rb ، Cs و Fr را خانواده و با گروه مینامند .

خانواده فلزات قلیائی یا گروه ۱. مس، نقره و طلا را گروه فرعی می‌گویند. درباره این گروه‌های فرعی که هم‌آهنگی در خواص شیمیائی را در جدول بهم می‌زنند بایستی کمی بیشتر توضیح داده شود. به گروه VII خانواده هالوژن‌ها (نمک‌زا) گفته می‌شود. این گروه شامل  $\text{F, Cl, Br, I, At}$  است. گروه دوم خانواده فلزات قلیائی خاکی نام دارد که شامل  $\text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra}$  است. سایر خانواده‌ها را بوسیله شماره آن گروه‌ها مشخص می‌کنند و اسم بخصوصی ندارند.

بارزترین خصوصیت يك خانواده یا يك گروه شباهت عناصر آن با يكديگر است. مثلا تمام اعضای خانواده فلزات قلیائی با هالوژن‌ها ترکیب می‌شوند و تشکیل ترکیبات مشابهی می‌دهند. يك معادله شبیه سایر معادلاتی که برای تمام اعضای این خانواده می‌شود نوشت بصورت زیر است:



این شباهت خانوادگی کمک می‌کند تا بتوان خواص عناصر را براحتی بخاطر آورد. ولی منگنز، که با کلردیک ستون قرار گرفته است، تعداد کمی از خواص کلر را داراست. سایر اعضای این گروه فرعی یعنی تکنسیوم و رنیوم نیز شباهتی کمی با کلر دارند. این‌ها فلز هستند درحالی‌که هالوژن‌ها غیر فلزند. در سایر گروه‌های فرعی نیز همین وضع وجود دارد. وجود آنها باعث شده است که نتوان براحتی عناصر را رده‌بندی نمود. در فصل‌های بعد دلائل وجود این تشابه در خواص در بین اعضای يك خانواده شرح داده میشوند. با استفاده از دو خاصیت فیزیکی می‌توان نشان داد با وجود تشابه زیادی که بین اعضای هر خانواده وجود دارد باز تفاوت‌هایی نیز دیده میشود. تفاوت در نقطه ذوب و سنگینی خانواده فلزات قلیائی در جدول شماره ۱۷ نشان داده شده است.

جدول شماره ۱۷

### تغییرات در خواص اعضاء يك خانواده

عنصر	نقطه جوش (°C)	سنگینی نسبی (جامد)
لیتیم	۱۸۶	۰/۵۳
سدیم	۹۷/۵	۰/۹۷
پتاسیم	۶۲/۳	۰/۸۶
روبیدیوم	۳۸/۵	۱/۵۳
سزیوم	۲۸/۵	۱/۹۰

### ۶- اشکالات تنظیم جدول هشت ستونی : اشکالاتی که در یک جدول هشت

ستونی وجود دارد بقرار زیرند :

- الف- دوره‌های طویل بایستی در هشت ستون قرار گیرند .
- ب- وجود گروه‌های فرعی تولید آشفته‌گی می‌کند .
- پ- بین فلزات و غیرفلزات مرز مشخصی وجود ندارد .
- ت- در جدول جای مناسبی برای سه گروه فرعی که با عناصر  $\text{Ni}$  و  $\text{Co}$  شروع میشوند وجود ندارد .
- ث- سری لانتانیم بایستی در محل یک عنصر قرار داده شوند .
- ج- سری اکتینیم نیز بایستی در محل یک عنصر قرار داده شوند .
- چ- جدول جای مشخصی برای ئیدرژن ندارد .

### جدول هجده ستونی

#### مزیت‌های جدول هجده ستونی : جدول تناوب بسط داده شده که در جدول

شماره ۱۸ نشان داده شده است اصولاً بر مبنای اصولی که در ابتدا بوسیله مندلیف پیشنهاد شده‌اند تنظیم شده است .

در جدول هجده ستونی بجای آنکه دوره‌های طویل را به دو قسمت کنند دوره‌های کوتاه را بدو قسمت کرده‌اند و بین دو قسمت فاصله گذارده‌اند تا عناصر مشابه در یک ستون قرار گیرند. مزیت‌های جدول هجده ستونی که سهولت در جدول شماره ۱۸ مشهودند بصورت زیرند:

الف - دوره‌های هجده عنصری دیگر برای جا داده شدن در جدول به دو ردیف تقسیم نشده‌اند .

- ب- گروه‌های فرعی دیگر ایجاد آشفته‌گی نمی‌کنند .
- پ- بین فلزات و غیرفلزات مرزی وجود دارد؛ غیر فلزات را در گوشه شمال شرقی جدول جمع کرده‌اند .

ت- گروه‌های فرعی که با عناصر  $\text{Fe}$  ،  $\text{Co}$  ، و  $\text{Ni}$  شروع می‌شوند در جدول جای مشخصی دارند. بدین صورت چهارمشکل از هفت مشکل جدول حل شده‌اند. دومزیت اصلی این جدول مزیت‌های دوم و سوم هستند. چون گروه‌های فرعی با گروه‌های اصلی مخلوط نشده‌اند امکان دارد که فلزات را از غیرفلزات جدا کرد. فعال‌ترین غیرفلزات در شرقی‌ترین قسمت جدول و در بالا قرار گرفته‌است. در وسط عناصر معمولاً زیاد فعال نیستند . بعضی از آنها گاهی

بصورت فلز و گاهی دیگر بصورت غیر فلز عمل می کنند . به اینها اغلب متالوئید (شبه فلز) گفته میشود .

بعلت جدا شدن فلزات از غیر فلزات این جدول برای بخاطر آوردن بعضی از خواص عناصر مثل ترکیب اکسید آنها با آب بسیار مفید است . مثلاً باید نگاه به جدول این حقیقت را که بوسیله دو معادله زیر نشان داده شده است فوراً بخاطر انسان می آورد .



Handwritten notes and diagrams:

- Top left:  $\overset{-}{O}$
- Middle left:  $\overset{+}{O}$
- Bottom left:  $\overset{-}{F} \overset{+}{H}$  and  $\overset{-}{Cl} \overset{+}{H}$
- Center:  $H_2O$  with arrows pointing to  $\overset{+}{H}$  and  $\overset{-}{O}$
- Right side:  $\frac{2}{3}$  and  $\frac{2}{6}$

جدول تناوب هجده ستونی

شماره گروه

دوره	۱A	۲A	۳B	۴B	۵B	۶B	۷B	۸B	۹B	۱۰B	۱۱B	۱۲A	۱۳A	۱۴A	۱۵A	۱۶A	۱۷A	۱۸A	
۱	H																		He
دو عنصر	۱۱																		۲
۲	Li	Be																	B
هفت عنصر	۳	۴																	۵
۳	Na	Mg																	۶
هفت عنصر	۱۱	۱۲																	۱۳
۴	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
هجده عنصر	۱۹	۲۰	۲۱	۲۲	۲۳	۲۴	۲۵	۲۶	۲۷	۲۸	۲۹	۳۰	۳۱	۳۲	۳۳	۳۴	۳۵	۳۶	
۵	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
هجده عنصر	۳۷	۳۸	۳۹	۴۰	۴۱	۴۲	۴۳	۴۴	۴۵	۴۶	۴۷	۴۸	۴۹	۵۰	۵۱	۵۲	۵۳	۵۴	
۶	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
سوی دوازده عنصر	۵۵	۵۶	۵۷	۷۲	۷۳	۷۴	۷۵	۷۶	۷۷	۷۸	۷۹	۸۰	۸۱	۸۲	۸۳	۸۴	۸۵	۸۶	
۷	Fr	Ra	Ac																
	۸۷	۸۸	۸۹																
			۹۰-۱۰۲																

سوی پانزده	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	۵۸	۵۹	۶۰	۶۱	۶۲	۶۳	۶۴	۶۵	۶۶	۶۷	۶۸	۶۹	۷۰	۷۱
سوی اکتیویوم	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
	۹۰	۹۱	۹۲	۹۳	۹۴	۹۵	۹۶	۹۷	۹۸	۹۹	۱۰۰	۱۰۱	۱۰۲	

### ۸- اشکالات جدول هجده ستونی: مطالعه جدول شماره ۱۸ نشان می‌دهد

که گرچه چهارمشکل از هفت مشکل جدول هشت ستونی بوسیله این جدول حل گردیده است، نیدرژن و سری‌های لانتانیم و اکتینیم در این جدول مکان منطقی ندارند.

علاوه بر این بافاصله‌گذاردن بین عناصر دوره‌های دوم و سوم مشکل دیگری اضافه شده است. این دو گروه را بدو قسمت کرده‌اند تا عناصر انتقالی را در جدول قرار دهند. ولی این جدائی بین عناصر تغییرات تناوبی ظرفیت گروه‌های اصلی که در جدول هشت ستونی بخوبی نمایان بود از بین برده است.

ترتیب جدول طبقه‌بندی عناصر همیشه بوسیله شیمی‌دانها یکی از مهمترین خصوصیات آن بشمار می‌رفت.

عناصر انتقالی (Transitional) تماماً فلز هستند که ظرفیت اصلی آنها یک، دو یا سه است. بعضی از آنها چند ظرفیتی هستند. مثلاً آهن دارای دو ظرفیت دو و سه و مس دو ظرفیت یک و دو است. قراردادن این‌ها بین ستون دوم و سوم جدول دلخواه‌ترین خواص آن را از بین می‌برد.

برای مدت ۵۰ سال این دو نوع جدول شیمی‌دانها را بخود مشغول داشته بوده تا آنکه ساختمان الکترونی آنها شناخته شد. با وجود آنکه هیچکدام از این دو جدول کاملاً رضایت‌بخش نبودند ولی کمک بزرگی به شناسائی ساختمان اتم کردند.

### ۹- جدول ساختمان اتمی: پس از اینکه ساختمان اتمی عناصر شناخته شد تهیه یک جدول

تناوبی رضایت‌بخش تری ممکن شد. این جدول (داخل جلد آخر کتاب) بوسیله گاردنر انگلیسی (۱۹۳۰)، مازو کلی ایتالیائی (۱۹۳۰)، زیما کرینسکی روسی (۱۹۳۴) و ابل آمریکائی (۱۹۳۸) طرح شده است. بیشتر مزیت‌های این جدول بامشاهده خود جدول نمایان می‌گردد.

اشکالات موجود در جدول تهیه شده از روی وزن اتمی در جدولی که از روی ساختمان

اتمی تهیه شده وجود ندارد.



## فصل ششم

### ساختمان اتمی

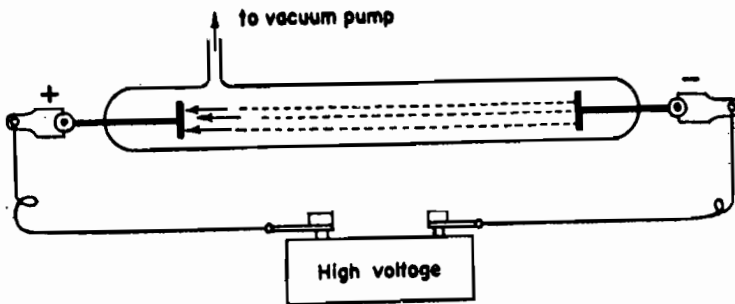
برای تنظیم يك فرضیه کامل درباره ساختمان اتم شیمی دانها همکاری نزدیکی با فیزیک دانها دارند . گرچه جدول تناوب شیمی دانها كمك زیادی به شناختن طبیعت اتم کرده است ولی اطلاعاتی که فیزیک دانها از تحقیق درباره انرژی بدست آورده اند نیز مورد نیاز است . در این فصل اول درباره ذرات ابتدائی که اتم را بوجود آورده اند بحث خواهد شد . بعد اطلاعاتی درباره ساختمان اتم بصورت يك هسته مثبت که از الکترون های منفی احاطه شده است داده خواهد شد . بعد فرضیه جدید درباره طرز قرار گرفتن الکترون ها در اتم تشریح میگردد .

### ذرات ابتدائی

#### ۱- الکترون :

**الف- اشعه کاتدی :** در فشارهای عادی گازها هادی خوبی برای هدایت الکتروسیته نیستند . ولی وقتی اختلاف سطح بین دو قطعه سیم که درون گازی قرار داده شده اند بمقدار کافی زیاد گردد ، يك نوع درهم شکستگی در گاز رخ داده و در فاصله بین دو قطعه سیم جرقه ای زده میشود . چنین جرقه هایی ولی بزرگتر در يك هوای طوفانی همراه با رعد و برق مشاهده می گردد .

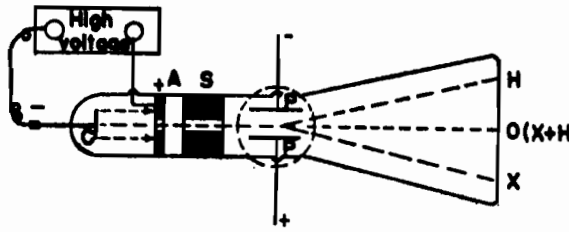
در هوا و در فشار يك اتمسفر برای آنکه در فاصله‌ای به اندازه يك سانتی متر جرقه‌ای زده شود ، اختلاف سطحی برابر با ۳۰۰۰۰ ولت لازم است . ولی وقتی سیم‌ها در انتهای يك لوله لحیم شوند ، جریان برق بین آنها در فشارهای کمتر به تدریج می‌گردد (شکل ۳۰). در فشاری در حدود ۰/۰۰۱ سانتی متر تمام لوله مثل چراغ‌های نئون روشن میگردد . وقتی که فشار از این مقدار نیز کمتر گردد، روشنایی داخل لوله ناپدید میگردد و يك پرتو اشعه کاتدی (Cathode Rays) بصورت فلورسانس یا درخشندگی انتهای لوله مقابل کاتد (قطب منفی) مشاهده میشود .



شکل ۳۰ لامپ اشعه کاتدی

گرچه در ابتدا تصور میشد که این اشعه کاتدی شعاع‌های نوری لامپ هستند که از کاتد تابیده میشوند ولی بزودی کشف کردند که این اشعه در میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی منحرف میگرددند. جهت انحراف آنها در این میدان‌ها نشان می‌دهد که این اشعه از ذرات با بار منفی تشکیل شده‌اند . مثلاً در يك میدان الکتریکی این ذرات بطرف قطب مثبت منحرف می‌شوند .

**ب - تعیین نسبت بار الکتریکی به جرم :** کمی بعد از آنکه مشخص شد که اشعه کاتدی از پرتوهایی با سرعت زیاد و از ذرات بسیار کوچک با بار منفی تشکیل شده‌اند ، کلمه **الکترون** که در سال ۱۸۰۱ بوسیله استونی (G . J . stoney) پیشنهاد شده بود برای نام آنها انتخاب شد . در سال ۱۸۹۷ تامسون (J. J. Thomson) در آزمایشگاه کاوندیش دانشگاه کمبریج انگلستان نسبت بار الکتریکی به جرم 'e/m' این ذرات را تعیین کرد . e مقدار بار الکتریکی يك الکترون و m جرم آن است . او این کار را بوسیله دستگاه خارق‌العاده‌ای که در شکل ۳۱ نشان داده شده است انجام داد. لامپ‌های شبیه این امروزه در تلویزیون و رادار مورد استفاده قرار میگیرند .



شکل شماره ۳۱ دستگاهی که بوسیله تامسون برای تعیین  $e/m$  در الکترون مورد استفاده قرار گرفت

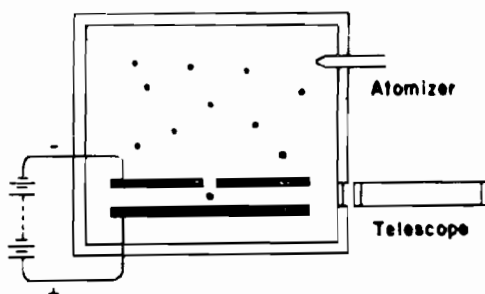
اشعه کاتی که از کاتد C خارج میگردند از سوراخی در آند A و از درون استوانه S میگذرند. در اثر عبور از این سوراخها اشعه بصورت یک پرتو باریک درمی آیند که انتهای لامپ را در نقطه O بوسیله فلورسانس روشن می کنند. وقتی که به دو صفحه موازی PP که بوسیله علامات + و - مشخص شده اند یک باتری با ولتاژ زیاد متصل گردد، پرتو منحرف گشته بطوریکه بجای نقطه O نقطه X را در انتهای لامپ روشن می کند. وقتی که در مسیر این پرتو یک مغناطیس قرار داده شود، دایره نقطه چنین در شکل (یک قطب عمود به صفحه کتاب و یک قطب عمود به پشت صفحه)، انحرافی بهمان میزان ولی در جهت دیگر در مسیر آن ایجاد میگردد و پرتو نقطه H را در انتهای لوله روشن میسازد. از روی نتایج بدست آمده از انحراف پرتو در میدان مغناطیسی و از انتخاب میدان های الکتریکی و مغناطیسی مناسب بطوریکه وقتی پرتو تحت تأثیر هر دو میدان قرار گیرد انحرافی نداشته باشد، تامسون توانست نسبت بار به جرم الکترونها را در اشعه کاتی اندازه بگیرد. او معادله ای را بدست آورد که با استفاده از نتایج آزمایش خود نسبت بار به جرم برای الکترون را بمقدار زیر از روی آن محاسبه کرده است.

نسبت بار الکترون به جرم آن

$$\frac{e}{m} = 1,759 \times 10^{-8} \frac{\text{کولومب}}{\text{گرم}}$$

(کولومب یکی از واحدهای الکتریکی است و مقدار معینی الکتریسته را مشخص میکند)  
**پ - بار الکترون:** چون از روی آزمایشات تامسون جرم یا بار الکترون به تنهایی محاسبه نمی شود، عده زیادی از محققین آزمایشهایی را وضع کردند که از روی آنها بشود بار الکترون را اندازه گرفت. یکی از این محققین که در کار خود در این باره بیش از دیگران موفق شد میلیکان (R. A. Millikan) بود که در سال ۱۹۱۳ آزمایش معروف خود سقوط قطره روغن را انجام داد (شکل ۳۲). او به یک قطره روغن در اثر قرار گرفتن در معرض اشعه X بار الکتریکی داد و سقوط آن را در یک میدان الکتریکی مشاهده کرد. با تغییر ولتاژ روی صفحات کندانسور او توانست قطره را بین صفحات معلق نگهداشته و مانع از

سقوط آن گردد و یا آنکه باعث شود قطره بطرف بالا حرکت کند . چون قطره بطرف بالا



شکل شماره ۳۲ تعیین بار الکترون بوسیله میلیکان بوسیله مشاهداتی که روی یک قطره روغن باردار بین دو صفحه کندانسور انجام گرفته است . صفحات کندانسور بصورت خطوط افقی سیاه مشخص شده اند .

حرکت کرده بنابراین بایستی دارای بار مثبت بوده و بهمین دلیل بوسیله صفحه مثبت زیرین دفع شده و جذب صفحه منفی روئی گردیده است .

از روی نتایج این آزمایش بار الکتریکی قطره را اندازه گرفت . با آزمایش روی قطرات روغن مختلف نتایج مختلف بدست آورد (جدول شماره ۱۹) . تمام این نتایج بدست آمده ضربی از یک عدد هستند ،  $1.6 \times 10^{-19}$  کولومب ( $1.6 \times 10^{-19}$  واحد بار الکتروستاتیک) . چون تمام این بارهای اندازه گیری شده مثبت بودند تصور شد که قطرات روغن خنثی در اثر اندست دادن یک یا چند بار منفی در حدود مقدار اندازه گیری شده دارای بار مثبت گردیده اند . تا بحال بار کوچکتر از این مقدار در آزمایشات بدست نیامده است . بنابراین این مقدار را بعنوان واحد بار منفی الکتریکی قرارداده اند و چنین فرض شده است این برابر با بار یک الکترون است .

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ کولومب}$$

جدول شماره ۱۹

نتایج تصحیح شده آزمایش سقوط قطره روغن  
(اشتباهات آزمایش در این اعداد گنجانیده نشده است)

بار روی الکترون بر حسب کولومب	مضرب	بار روی قطره روغن بر حسب کولومب
$1/6.02 \times 10^{-19}$	۲	$3/2.04 \times 10^{-19}$
$1/6.02 \times 10^{-19}$	۱	$1/6.02 \times 10^{-19}$
$1/6.02 \times 10^{-19}$	۳	$4/8.06 \times 10^{-19}$
$1/6.02 \times 10^{-19}$	۲	$3/2.04 \times 10^{-19}$
$1/6.02 \times 10^{-19}$	۱	$1/6.02 \times 10^{-19}$
$1/6.02 \times 10^{-19}$	۲	$3/2.04 \times 10^{-19}$
$1/6.02 \times 10^{-19}$	۱	$1/6.02 \times 10^{-19}$

ت - جرم الکترون: با اندازه گرفتن بار الکترون تعیین جرم آن کار ساده‌ای است. چون اگر بار الکترون در نسبت بار به جرم قرار داده شود جرم آن تعیین می‌گردد، بصورت زیر:

کولومب  $\frac{e}{m} = 1,759 \times 10^8$  گرم

و  $e = 1/6.02 \times 10^{-19}$  کولومب (از آزمایش میلیکان)

پس  $m = \frac{1/6.02 \times 10^{-19}}{1,759 \times 10^8} = 9,11 \times 10^{-28}$  گرم

این جرم بسیار کوچکی است. آنقدر کوچک که در وزن ملکول که منشاء آن است نیز بحساب نمی‌آید.

ت - منشاء الکترون: در این بحث درباره الکترون تا بحال فقط ازدو طریق مشاهده آن نام برده شده است. اولین طریق استفاده از لامپ اشعه کاتدی است.

آزمایشات نشان داده اند که این اشعه از کاتد خارج میگردد و نوع فلزی که در ساختن کاتد مصرف شده است تأثیری در آن ندارد. از این چنین میشود نتیجه گرفت که الکترون در تمام فلزات وجود دارد و این چیزی است که امروزه همه به آن معتقد هستند.

روش دومی که برای مشاهده الکترون مورد بحث قرار گرفت بمباران کردن ملکول گازها بوسیله اشعه ایکس است. این همان روش است که میلیکان در آزمایش سقوط قطره روغن خود بکاربرد. وقتی از یک ملکول يك یا چند الکترون خارج گردد بصورت يك ذره باردار با بار مثبت درمی آید. به این ملکول های باردار یون گفته میشود.

یون اصطلاحی است که درباره ذرات با بار الکتریکی بکار می رود. يك ذره باردار وقتی بوجود می آید که يك اتم یا يك ملکول يك یا چند الکترون از دست داده و یا بدست بیاورد.

وقتی اشعه ایکس به فلزات تابانده شود همین اثر نیز دیده میشود. حتی نور مرئی نیز می تواند از فلزات فعال مثل سدیم و منیزیم الکترون خارج سازد. این اثر فوتوالکتریکی مبنای ساختمان چشم الکتریکی (Photoelectric Cell) است.

اثر ترمویونیک روش سومی است که الکترون ایجاد می کند. بعضی فلزات را وقتی زیاد حرارت بدهند الکترون از سطح خارجی آنها خارج شده و جذب اجسامی که دارای بار مثبت هستند میشود. اثر ترمویونیک ساختن و استفاده از لامپ های خلاء را (Vacuum Tube) که در رادیو و سایر وسایل الکترونی بکار می روند ممکن میسازد.

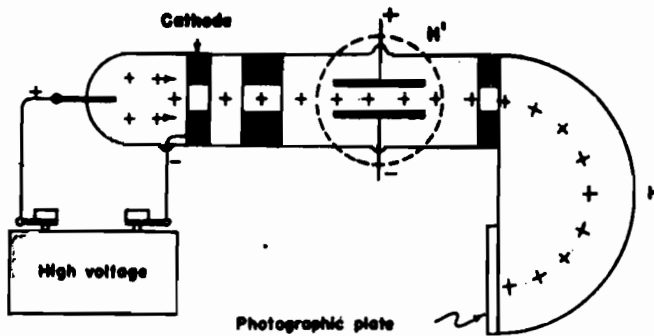
از روش های ذکر شده در بالا چنین میتوان نتیجه گرفت که الکترون بایستی یکی از ذرات ساختمانی اصلی اتمها باشد. چون سهولت می شود به وجود آنها پی برد چنین میتوان تصور کرد که در اتم این الکترون در خارجی ترین قسمت قرار گرفته باشند.

## ۲ = پروتون (Proton)

**الف - اشعه مثبت:** (Positive Rays): در سال ۱۸۸۶ گلدشتاین (E. Goldstein) کشف کرد که اگر سوراخی در کاتد قرار داده شود و اگر مقدار گاز داخل لامپ زیاد کم نباشد به وجود اشعه مثبت می توان پی برد. با قراردادن پرتوی از این اشعه در میدان های مغناطیسی و الکتریکی مشاهده شده است که این اشعه دارای بار الکتریکی مثبت هستند ولی این اشعه از آند خارج نمی شوند. چون اگر آند خارج میکشند انحراف آنها در میدان مغناطیسی همیشه در یک جهت بود. در حالیکه انحراف آنها در یک میدان مغناطیسی مشابه برای گازهای مختلف فرق میکند. از این انحرافها بوسیله روشی شبیه روش تومسون می توان نسبت بار

به جرم ذرات را تعیین کرد. ازارزش یابی مقادیری که برای نسبت  $\frac{e}{m}$  بدست آمده اند. چنین نتیجه گرفته شده است که اشعه مثبت یون‌های مثبتی هستند و از هر نوع سازی که در لامپ باشد حاصل میشوند. توجیه این امر بدین سان است که موقعی که ملکول‌های گاز با اشعه کاتدی که با سرعت زیاد حرکت می‌کنند برخورد میکند الکترون اذ دست داده و تبدیل به یون‌های مثبت میگردند.

با تغییراتی که در لامپ اشعه مثبت بوسیله آستون و دیگران داده شد وسیله‌ای ساخته شد بنام اسپکتروگراف جرمی. استفاده از این وسیله دقیق‌ترین روش تعیین وزن اتمی عناصر است. شکل ۳۳ ساختمان جدیدترین نوع آن را که بوسیله بین بریج (K.T. Bainbridge) ساخته شده است نشان می‌دهد. طرز کار با آن شبیه طرز کار بالامپ اشعه کاتدی تومسون است با این تفاوت که طرز تنظیم میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی در آن فرق میکند. با قراردادن اکسیژن بعنوان مقیاس مانند سایر روش‌های تعیین وزن اتمی اوزان اتمی با دقت ۱٪ درصد را می‌توان بوسیله این دستگاه تعیین کرد.



شکل ۳۳

اسپکتروگراف جرمی. یون‌های مثبت اول از یک میدان الکتریکی و مغناطیسی، «M»، عبور کرده و بعد وارد یک میدان مغناطیسی «H» تنها میگردند. مسیر حرکت آن‌ها در این میدان مغناطیسی مثل مسیر تمام ذرات بار دار در یک میدان مغناطیسی منحنی است. شعاع این منحنی که روی صفحه عکاسی ضبط می‌گردد جرم هر نوع ذره را مشخص می‌کند.

**پ - بار و جرم پروتون:** وقتی داخل لامپ اشعه مثبت گاز فیدرژن قرار داده شود،

نسبت  $\frac{e}{m}$  یون‌های مثبت حاصل بصورت زیر محاسبه میشود:

$$\frac{e}{m} = \frac{\text{کولومب}}{\text{گرم}} = 9.58 \times 10^4$$

که در آن e بار و m جرم یون است. اگر فرض شود که هر یک از این یون‌های

مثبت يك اتم ئیدرژن هستند که يك الکترون از دست داده اند، چنین نتیجه گرفته میشود که این یونها دارای يك بار مثبت هستند که از نظر مقدار برابر با باریک الکترون است. پس اگر نسبت بار الکترون به جرم آن را به نسبت بار یون ئیدرژن به جرم آن تقسیم کنیم چنین نتیجه میشود.

$$\frac{e}{m} = \frac{1/759 \times 10^{-9}}{9/58 \times 10^{-4}}$$

$$\frac{e}{m'}$$

$$\frac{m'}{m} = 1836$$

یا:

بنابراین جرم يك یون ئیدرژن ۱۸۳۵ مرتبه از جرم يك الکترون بیشتر است. چون اتم ئیدرژن کوچکترین و سبکترین اتمها است چنین فرض شده است که یون ئیدرژن (اتم منهای يك الکترون) ابتدائی ترین ذره ای است که دارای يك واحد بار مثبت است. این ذره را پروتون نامیده اند

**پ - ایزوتوپ :** مطالعه ذرات مثبت بوسیله اسپکترومتر جرمی نشان داده است که تمام اتمهای يك عنصر دارای جرم ثابتی نیستند. مثلاً وقتی که نسبت  $\frac{e}{m}$  برای ذرات مثبتی که از یک نمونه گاز نئون بدست می آید اندازه گیری شود مشاهده میشود که مقادیر مختلفی بدست می آید. بعضی از این مقادیر عبارتند از:

$$+4/33 \times 10^{-3} \quad \text{و} \quad +9/62 \times 10^{-3} \quad \text{و} \quad +4/81 \times 10^{-3}$$

کولومب بر گرم. دومین مقدار درست و برابر اولی است. ظاهراً چنین بنظر می آید که بعضی اتمها بجای يك الکترون دو الکترون از دست داده اند. و در نتیجه نسبت بار به جرم در آنها

وجود ایزوتوپها تنظیم يك جدول اوزان اتمی را مشکل می کند چون اکسیژن که بعنوان مقیاس بکار رفته است در طبیعت بصورت سه ایزوتوپ یافت میشود. در جدول اوزان اتمی فیزیکی به کوچکترین این ایزوتوپها جرمی برابر با ۱۶ واحد جرم اتمی (a.m.u) داده اند. دو ایزوتوپ دیگر در اینصورت دارای جرم هائی برابر با ۱۷/۰۰۵ ( برای ایزوتوپ وسط ) و ۱۸/۰۰۵ واحد جرم اتمی ( برای سنگینی ترین ایزوتوپ ) هستند. دهر مخلوط طبیعی گاز اکسیژن ۹۹/۷۶ درصد اتمها از نوع سبکتر و ۰/۲۹ درصد از نوع وسط و ۰/۲۰ درصد از نوع سنگین تر هستند. بنابراین میانگین وزن اتمی فیزیکی اکسیژن طبیعی ۱۶/۰۰۴۳۶ است. در جدول اوزان اتمی شیمیائی وزن اتمی اکسیژن طبیعی (مخلوط سه ایزوتوپ) برابر با ۱۶ گرفته شده است. بعلمت این تفاوت در انتخاب وزن مقیاس اوزان اتمی شیمیائی کوچکتر از اوزان اتمی فیزیکی هستند. برای تبدیل اوزان اتمی شیمیائی به اوزان اتمی فیزیکی کافیست که آنها در عدد ۱/۰۰۰۲۷۲ ضرب شوند.



دو برابر شده است. ولی سومین مقدار هیچگونه نسبتی با دوتای دیگر ندارد و نمی‌توان این تفاوت را در تعداد الکترون‌های ازدست داده شده دانست. این نشان می‌دهد که این ذرات در جرم بایستی تفاوت داشته باشند. بعبارت دیگر در نمونه گزینشون آنها از نظر جرم یکسان نیستند. این **اتمهای يك عنصر که بایکدیگر از نظر جرم فرق دارند، ایزوتوپ نامیده میشوند.** برای هر عنصر دو یا بیشتر ایزوتوپ شناخته شده است.

**۳- پوزیترون Positron:** در سال ۱۹۲۸ دبراک (P. Dirac) از نظر تئوری وجود يك ذره با بار مثبت را که دارای جرم و باری برابر با الکترون است پیش‌بینی کرد. این ذره بوسیله اندرسون (C. D. Anderson) وقتی که روی اشعه کیهانی مطالعه می‌کرد در سال ۱۹۳۲ کشف شد. اشعه کیهانی تشعشعات قابل نفوذی هستند که ظاهراً از کهکشان‌ها سرچشمه می‌گیرند. وقتی يك شعاع کیهانی به يك اتم برخورد کند آن را به چندین ذره که در جهت‌های مختلف پراکنده می‌شوند متلاشی می‌کنند. از مسیر حرکت این ذرات حاصل از تصادم می‌توان در محفظه بخار آب و پلسون (شکل ۳۴) عکس‌برداری نمود. این مسیرها بوسیله قطرات آبی که روی یون‌های حاصل از برخورد ذرات سریع السیر با ملکول‌ها تقطیر می‌گردند ایجاد میشوند.



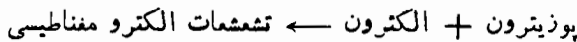
شکل ۳۴

والکترون پوزیترون

وقتی این محفظه در تحت اثر يك میدان مغناطیسی قرار گیرد، مسیر الکترون‌ها که از تصادم اشعه کیهانی بدست آمده‌اند دارای يك انحنای متناسب با نسبت  $\frac{e}{m}$  آنها است.

ولی گاهی سایر ردپاهائی یافت میگردند که دارای همان انحناء هستند منتهی در جهت مخالف (شکل ۳۴). بنابراین ذرات بایستی دارای همان مقدار  $\frac{e}{m}$  باشند ولی با باری مخالف بار الکترون. این ذرات پوزیترون نامیده میشوند.

بعلت طول عمر خیلی کم، تقریباً در حدود ۸-۱۸ ثانیه، مشاهدات روی پوزیترون بسیار مشکل است. وقتی که سرعت آن پس از ایجاد در اثر تصادم کم گردد بایک الکترون از اتتهای واقع شده در مسیر خود ترکیب میگردد. پس از ترکیب هر دو ناپدید شده و زایل میگردند و از خود بجز تشعشعات الکترومغناطیسی چیزی بجا نمیگذارند. ماده از بین می رود:



این خاصیت برخلاف قانون بقاء ماده است و این قانون در اینگونه تغییرات صادق نیست ولی جرم این ذرات طبق معادله اینشتاین بصورت انرژی تشعشی درمی آید. طبق معادله اینشتاین:

$$E = mc^2$$

که در آن E انرژی بر حسب ارگ (erg) m جرم بر حسب گرم و C، سرعت حرکت نور، برابر با  $3 \times 10^{10}$  سانتی متر بر ثانیه است. معادله اینشتاین قوانین بقاء ماده و انرژی را تماماً نشان میدهد.

#### ۴- نوترون Neutron: با جود تفاوت زیاد در جرم، پروتون و الکترون از

نظر مقدار بار الکتریکی شبیه یکدیگرند. این تفاوت در جرم این شك را پدید می آورد که پروتون شاید يك ذره ابتدائی نبوده بلکه مجموعه از دو ذره یکی با جرم پروتون و بار خنثی و دیگری با جرم الکترون و بار مثبت است. گرچه در سال ۱۹۲۰ راتر فورد برای ذره خنثی نام نوترون را انتخاب کرده بود ولی کشف آن در سال ۱۹۳۲ بوسیله چادویک (J. Chadwick) انجام گرفت. بعلت نداشتن بار الکتریکی تحقیقات روی نوترون خیلی مشکل تر از ذرات باردار است. جرم نوترون کمی بیشتر از جرم پروتون و ۱۸۳۹ برابر جرم الکترون است.

#### ۵- علامات ذره های ابتدائی: علامات اختصاری الکترون - پروتون - نوترون

و پوزیترون همراه با وزن اتمی و بار الکتریکی آنها در جدول شماره ۲۰ داده شده است. عدد جرمی هر ذره در طرف چپ و بالا و بار الکتریکی در طرف چپ و پایین علامت اختصاری آن قرار داده شده است.

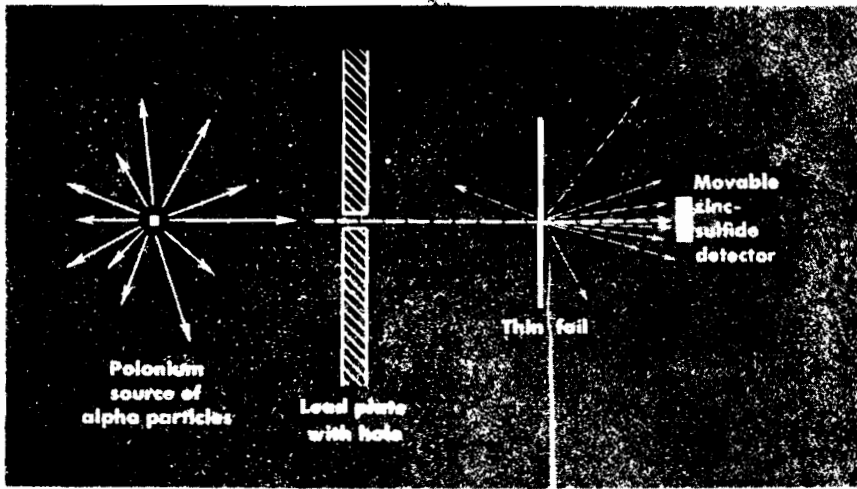
جدول شماره ۲۰

ذرات سازنده اتم

ذره	علامت اختصاری	بار الکتریکی	عدد جرم	وزن ( $16 = 0$ )
الکترون	$-e$	-۱	۰	$1/1836$
پروتون	${}^1_1\text{H}$	+۱	۱	$1/1$
نوترون	${}^1_0\text{n}$	۰	۱	$1/1$
پوزیترون	$+e$	+۱	۰	$1/1836$

۶- اتم هسته‌ای : این سوال را میتوان حالا مطرح کرد که جزئیات ساختمانی اتم از چه قرار است ؟ تومسون در سال ۱۸۹۸ پیشنهاد کرد که اتم‌ها بصورت يك کره با بار الکتریکی فرض شود که بارهای منفی در میان آن مثل تخمه درون هندوانه پراکنده شده باشند. در این اتم بیشتر جرم آن مربوط به قسمتی است که دارای بار مثبت است. این را از سنگین‌تر بودن وزن ذرات مثبت نسبت به ذرات منفی نتیجه گرفت. رفته بود . در سال ۱۹۱۱ لرد راترفورد (Lord Rutherford) آزمایشی را انجام داد که در آن مدل اتمی تومسون در معرض آزمایش قرار می گرفت . او درباره پراکندگی ذرات آلفا بوسیله يك ورقه نازک فلز تحقیق می کرد . بر حسب مدل تومسون ، فلزات از آن تهائی تشکیل شده‌اند که بصورت کره‌هایی با بار مثبت هستند و الکترون های منفی در آن پراکنده‌اند. بعبارت دیگر فلز اساساً يك دریائی از بار الکتریکی مثبت است که حاوی بارهای منفی نیز هست . چون انرژی ذرات آلفا خیلی زیاد است تصور میشد که وقتی با ورقه نازک فلز برخورد کردند ؛ بدون تغییر از آن عبور خواهند کرد . اگر جرم و بار مثبت در تمام فضای اتم يك نواخت توزیع شده باشد دلیلی وجود ندارد که ذره آلفا از مسیر خود منحرف گردد .

شکل ۳۵ جزئیات آزمایش راترفورد را نشان می‌دهد. ذرات آلفا از عنصر رادیواکتیو پولونیوم بدست می‌آید و يك صفحه ضخیم سربی با سوراخی در میان آن باعث میشود که ذرات آلفا بصورت يك پرتو درآیند. در مسیر این پرتو يك ورقه نازک فلزی قرار داده شده است. ذرات آلفا پس از عبور از این صفحه روی يك ورقه ای که با سولفور روی اندود شده‌اند جذب شده و تشخیص داده میشوند .

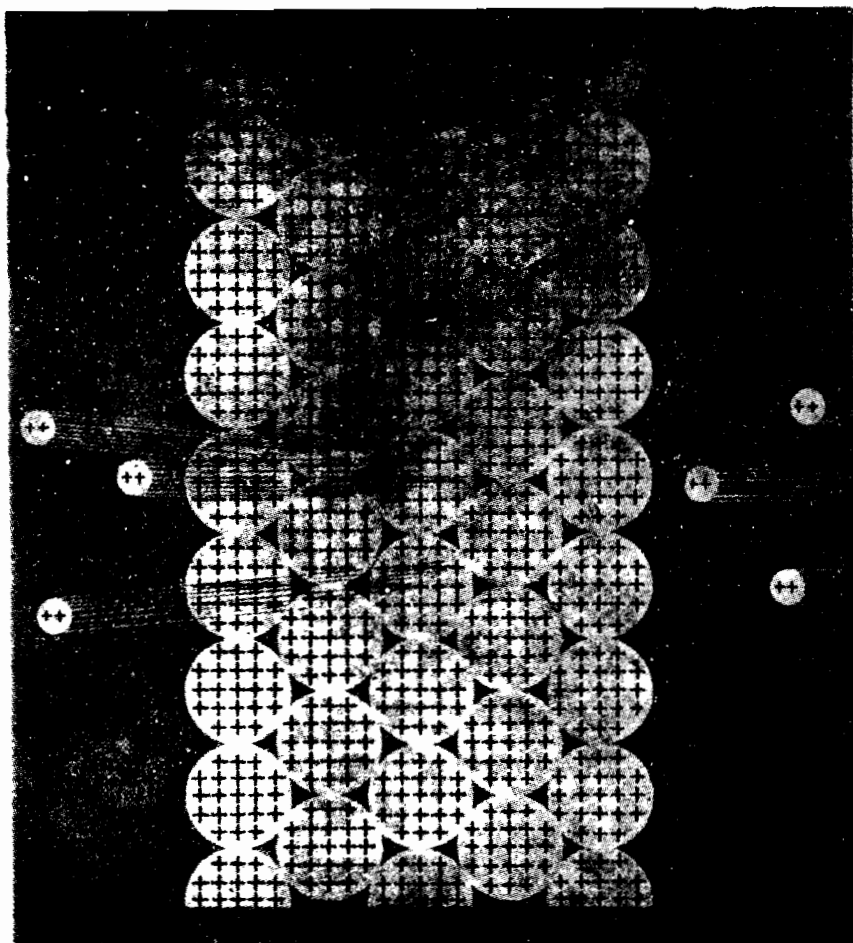


شکل ۳۵

آزمایش راترفورد در رابطه پراکندگی ذرات آلفا، وسیله ورقه نازک و لمرات

بطوریکه انتظار می‌رفت ۹۹ درصد از ذرات آلفا بدون تغییر در مسیرشان از ورقه نازک فلز عبور کردند. ولی بعضی از آنها با زاویه‌های بزرگی از مسیر خود منحرف شدند. چندتای آنها عملاً در جهت عکس مسیر خود منعکس گردیدند. برای راترفورد این نتایج غیر قابل باور بود. مدل اتمی تومسون نمی‌توانست این انحرافات را توجیه کند. اگر جرم و بار مثبت در تمام فضای اتم یکنواخت توزیع شده باشد ذره آلفا نیابتی دارای چنین انحرافی در مسیر خود **خودگرد**د. شکل ۳۶ این امر را نشان می‌دهد. طبق نظریه راترفورد برای توجیه این انحرافات بایستی گفت که بار مثبت و جرم اتم بایستی در منطقه خیلی کوچکی از اتم قرار قرار گرفته باشند. همانطور که در شکل ۳۷ نشان داده شده است بیشتر ذرات آلفا از ورقه فلز بدون انحراف خارج می‌گردند، گاهی یکی از آنها به منطقه با بار مثبت نزدیک می‌گردد. این منطقه با بار مثبت باعث داشتن جرم زیاد قابل جابجا شدن نیست. چون ذرات هم نام در اثر نزدیک شدن بهم هم دیگر را دفع می‌کنند، ذرات آلفا نیز در اثر نزدیک شدن به این منطقه‌های با بار مثبت انحراف پیدا می‌کنند. این انحراف گاهی آنقدر هست که آن‌ها را از مسیر اصلی خودشان خیلی دور کند. بنابراین راترفورد پیشنهاد کرد که اتم دارای یک هسته، یا مرکزی است، که در آن جرم و بار مثبت اتم قرار گرفته است.

نتایج کمی آزمایش راترفورد دو آزمایش‌های شبیه آن نشان دادند که قطر هسته یک اتم تقریباً ۱۲-۱۰ سانتی‌متر است. محاسبات روی قطرات نشان دادند که قطر اتم ۱۰۰۰۰۰ مرتبه بزرگتر از این است. بعبارت دیگر هسته یک منطقه بسیار کوچکی از فضای اتم را اشغال می‌کند. عملاً تمام فضای اتم بوسیله الکترون‌ها اشغال شده است. مثلاً اگر هسته آنقدر

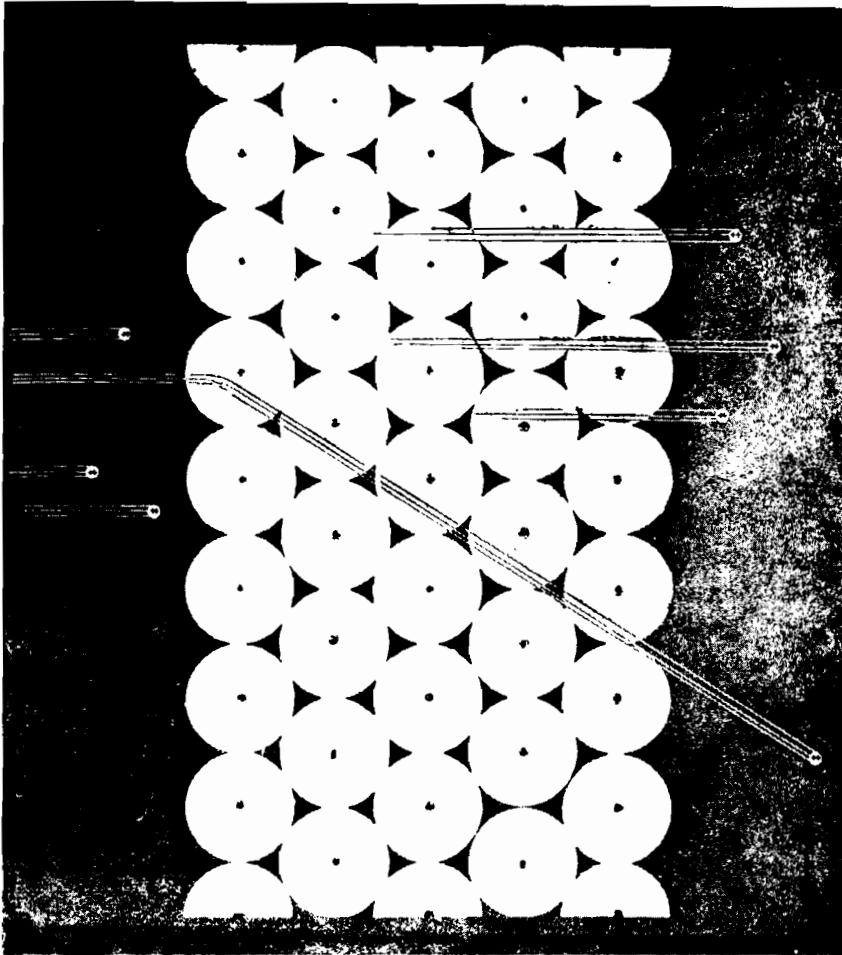


شکل ۳۶

نفوذ ذرات آلفا در ورقه نازک فلر طبق نظر تومسون

بزرگ شود که به اندازه یک نقطه درآید آنوقت اندازه اتم برابر با اندازه یک خانه دو طبقه است .

در یک اتم خنثی ، بار منفی الکترون ها درست برابر بار مثبت هسته است . بار مثبت هسته بعلت وجود پروتون ها در آن است . علاوه بر پروتون در هسته نوترون هم وجود دارد . بطور خلاصه ، چنین در نظر گرفته شده است که اتم از الکترون - پروتون و نوترون تشکیل شده است . در منطقه خارج از هسته که عملاً تمام فضای اتم را شامل میشود جز ذرات الکترون ذره دیگری یافت نمیشود ، هسته که تقریباً تمام جرم اتم را دارا است از پروتون ها و نوترون ها



شکل ۳۷

مدل راترفورد برای توجیه انحراف ذرات آلفا در مسیر خود .

تشکیل شده است . چون هر ذره پروتون دارای یک واحد بار مثبت است پس بار مثبت هسته برابر با تعداد پروتون‌های موجود در آن است . مثلاً اگر در هسته هشت پروتون وجود داشته باشد (مثل هسته اکسیژن) هسته دارای  $+8$  بار الکتریکی است و به تعداد پروتون‌ها در هسته عدد اتمی گفته میشود . این عدد برای هر عنصر منحصر بفرد می باشد ( مثلاً اکسیژن فقط اکسیژن عدد اتمی برابر با ۸ دارد) و بوسیله حرف  $Z$  مشخص میگردد . در هر اتم خنثی تعداد الکترون‌ها نیز برابر با  $Z$  است ، چون تعداد الکترون‌های منفی بایستی برابر با تعداد پروتون‌های مثبت باشد تا اتم خنثی گردد .

مجموع تعداد پروتون‌ها و تعداد نوترون‌ها را عدد جرم  $A$  می نامند . برای مشخص

کردن يك هسته راحت تر است اگر از يك علامت مثل  ${}_{11}\text{Na}^{23}$  استفاده شود. زیر نویس ۱۱ همان Z است و بالانویس ۲۳، A را می‌رساند. اگر Z را از A کم کنیم تعداد نوترون‌ها بدست می‌آید. در مثال بالا تعداد نوترون‌ها برابر با ۱۲ است.  $(23 - 11 = 12)$ . چون جرم يك پروتون و يك نوترون تقریباً برابر با يك واحد جرم اتمی است بنابراین جرم يك هسته تقریباً برابر با عدد جرمی آن است.<sup>۵</sup>

وجود ایزوتوپ‌ها بعلمت تغییراتی در هسته اتم‌ها است. تمام اتم‌های يك عنصر دارای همان تعداد الکترون و در نتیجه همان تعداد پروتون هستند. ولی این اتم‌ها از نظر تعداد نوترون‌ها ممکن است باهم فرق کنند. در حقیقت ایزوتوپ‌ها را می‌توان اتم‌هایی با همان عدد اتمی ولی با تعداد نوترون متفاوت دانست. بعضی عناصر تا ۲۰ ایزوتوپ دارند. کلاً فقط دارای دو ایزوتوپ طبیعی  ${}_{17}\text{Cl}^{35}$  و  ${}_{17}\text{Cl}^{37}$  است. در ایزوتوپ اول ۱۷ پروتون و ۱۸ نوترون و در ایزوتوپ دوم ۱۷ پروتون و ۲۰ نوترون وجود دارد. هر دو ایزوتوپ دارای خواص شیمیائی مشابه هستند. ظاهراً تعداد نوترون‌های هسته اثری در خواص شیمیائی عنصر ندارد. متوسط وزن اتمی که در آزمایشگاه اندازه‌گیری میشود متوسط وزن ایزوتوپ‌های آن عناصر هستند. مثلاً کلراز ۷۵/۴ درصد ایزوتوپ سبک (جرم اتمی ۳۴/۹۷) و ۲۴/۶ درصد ایزوتوپ سنگین (جرم اتمی ۳۶/۹۷) تشکیل شده است. متوسط وزن اتمی آن بصورت زیر محاسبه میشود.

$$\frac{(75/4 \times 34/97) + (24/6 \times 36/97)}{100} = 35/46$$

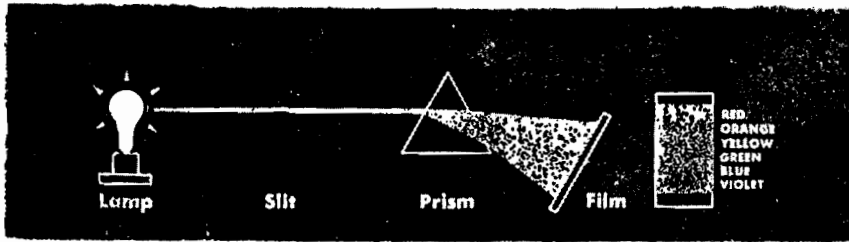
### سطوح انرژی الکترونی: اینکه تصور شود اتم از يك هسته مثبت که بوسیله

الکترون‌های منفی احاطه شده است تشکیل شده مشکلی ایجاد می‌کند. چون الکترون‌ها دارای بار مخالف هسته هستند ناچاراً جذب آن میگردند. اگر الکترون‌ها فاقد حرکت باشند بسرعت بداخل هسته کشیده میشوند. پس باید قبول کرد که برای جلوگیری از جذب هسته شدن الکترون بایستی دارای يك نوع حرکت باشد. ولی اگر الکترون‌ها دارای حرکت باشند ناچاراً مثل سایر ذرات باردار که در يك محیطی با بار مخالف خود در حال حرکت هستند بایستی انرژی تشعشی از خود دفع کنند. این ازدست دادن انرژی از سرعت حرکت الکترون کاسته و مقاومت آن را در مقابل حرکت بطرف هسته و جذب آن شدن کاهش میدهد. در نتیجه الکترون کم‌کم به هسته نزدیک شده و جذب آن میگردد و ساختمان اتم درهم میشکند.

۵ ولی کاملاً مساوی نیستند. ظاهراً در تشکیل يك هسته از پروتون و نوترون، مقداری از جرم آنها تبدیل به انرژی میگردد بطوریکه جرم هسته کاملاً برابر با مجموع جرم‌های اولیه پروتون‌ها و نوترون‌های تشکیل دهنده آن نیست.

چون ساختمان اتم ها درهم نمی‌شکنند پس در طرز استدلال بالا بایستی اشتباهاتی وجود داشته باشد .

کلید حل این معما از مطالعه روی نور پراشیده شده از اجسامی که حرارت داده میشوند بدست می‌آید . این يك حقیقتی است که نور سفید از رنگ‌های مختلف تشکیل شده و وقتی از منشوری عبور داده شود به رنگ‌های تشکیل دهنده خود تجزیه می‌گردد . فرض شود که نور سفیدی که از يك جسم جامد ملتهب خارج می‌گردد ، فیلامن يك لامپ برق ، از منشوری عبور داده شود (شکل ۳۸) . اگر نور عبور داده شده از منشور روی صفحه عکاسی ضبط گردد يك



شکل ۳۸ طیف پیوسته

طیف پیوسته از رنگ‌های مختلف که کم کم در هم دیگر ادغام می‌گردند بدست می‌آید . رنگ‌ها مربوط به نورهای با انرژی مختلف هستند . وقتی از منشور عبور می‌کنند نوری که بیشتر از همه انرژی دارد (نور بنفش) بیش از همه خم می‌گردد و نوری که کمترین انرژی را دارد (نور قرمز) کمتر از همه خم می‌گردد .

اگر آزمایش فوق تکرار شود ولی بجای نور فلز گداخته شده از نور شعله‌ای که به آن يك نمک قابل تبخیر اضافه شده است استفاده شود ، طیفی که بدست می‌آید دیگر پیوسته نیست . همانطور که در شکل ۳۹ نشان داده شده است طیف از خطوط مجزا تشکیل شده است ، چون هر کدام از خطوط معرف يك نور با انرژی مشخص است ، وجود طیف مخطط ثابت می‌کند که اتم‌ها قادرند فقط بعضی انرژی‌ها را از خود دفع کنند . بعبارت دیگر هر نوع انرژی از اتم خارج نمی‌گردد بلکه فقط انرژی‌های معینی با مقادیر مشخص خارج می‌گردند .



شکل ۳۹ طیف مخطط



وقتی که ترکیبات عناصر مختلف بعنوان منشاء نور آزمایش فوق بکار روند و طیف آنها مورد آزمایش قرار گیرد، مشاهده میشود که هر عنصر دارای طیف مختلط مخصوص بخود است. علاوه بر این مشاهده شده است که در خطوط طیف يك عنصر يك نظم بخصوص وجود دارد و رابطه‌ای بین طیف يك عنصر و سایر عناصر دیده میشود.

نیل بوهر (Niels Bohr) دانشمند دانمارکی در سال ۱۹۱۳ فرضیه‌ای را پیشنهاد نمود که نه تنها وجود خطوط رادرفی عناصر توجیه میکرد بلکه علت درهم نشکستن اتم را نیز بیان میکرد. او این پیشنهاد انقلابی را نمود که انرژی کامل (جنبشی باضافه ذخیره‌ای) يك الكترون در اتم گوانتیزه شده است. یعنی محدود به داشتن مقادیر ثابتی است. این بدین معنی است که فرض شود که در يك اتم الكترون نمی‌تواند هر مقدار انرژی که بخواهد داشته باشد بلکه فقط مقادیر معینی از انرژی را می‌تواند دارا باشد. تنها راهی که يك الكترون میتواند مقدار انرژی خود را تغییر بدهد با جهش از يك سطح انرژی معینی به يك سطح دیگر است.

این انتقال تدریجی نبوده بلکه بایستی یکدفعه انجام گیرد. اگر سطح پایینی تری وجود نداشته باشد اتم نمی‌تواند انرژی دفع کند. به همین دلیل اتم‌ها درهم نمی‌شکنند. اگر سطح انرژی پائین‌تر وجود داشته باشد، الكترون از خود انرژی بصورت تشعشع دفع می‌کند ولی به مقدار معینی. این مقدار انرژی بایستی برابر با تفاوت بین يك سطح انرژی با سطح دیگر باشد. در ایجاد طیف مختلط، الكترون‌ها در اثر جذب انرژی حرارتی از شعله به سطوح انرژی بالاتری صعود می‌کنند. وقتی که الكترون‌ها به سطوح پائین‌تر مجدداً بر میگردند نور با انرژی مشخص از آن‌ها می‌تابد.

فرضیه بوهر اساس تشکیل مکانیک کوانتومی شد. هدف مکانیک کوانتومی مطالعه روی قوانین حرکت ذرات کوچک است. ذرات کوچکی مثل الكترون از قوانین حرکت نیوتون و قوانین کلاسیک الكترو دینامیک که اثرات ذرات در حال حرکت را روی یکدیگر تشریح می‌کند، تبعیت نمی‌کند. قوانین جدیدی لازم است. يك اصل بدین صورت است که الكترون‌ها در اتم فقط می‌توانند در سطوح انرژی مختلفی قرار گیرند. این سطوح انرژی را شماره گذاری کرده‌اند و به پائین‌ترین آن شماره ۱ داده‌اند بقیه به ترتیب از السی آخر شماره گذاری شده‌اند. شماره سطح انرژی که بوسیله  $n$  مشخص می‌شود به عدد کوانتوم

اصلي موسوم است. یکی دیگر از اصول مکانیک کوانتومی میگوید که تعداد الكترون‌هایی که در

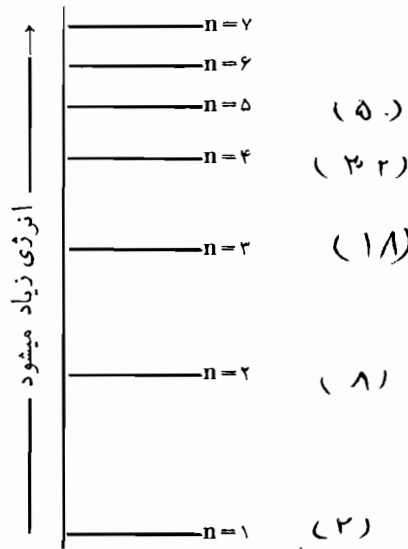
يك سطح انرژی میتوانند وجود داشته باشند محدود به  $2n^2$  است. در این صورت در پائین

ترین سطح انرژی ( $n=1$ ) حداکثر تعداد الكترون  $2(1)^2$  یا ۲ است. برای دومین سطح

تعداد الكترون‌ها محدود به  $2(2)^2$  یا ۸ است.

حالا میتوان يك دیاگرام برای سطوح انرژی رسم کرد. شکل ۴۰ يك چنین دیاگرامی است. خط پائین نشانه پائین ترین سطح انرژی است. سطحی که برای خارج کردن الکترون از اتم احتیاج به بیشترین مقدار انرژی دارد. سایر خطوط نماینده سطوح انرژی بالاتری هستند. دراصل تعداد سطوح انرژی بی نهایت است، ولی معمولاً هفت یا هشت سطح پائین تر را بایستی در نظر گرفت. همانطور که در شکل ۴۰ نشان داده شده است فاصله بین سطوح پائین تر بیشتر از فاصله بین سطوح بالاتر است.

اولین اصل مکانیک کوانتومی می گوید که الکترون ها در سطوح انرژی قرار دادند و هیچ الکترونی در فاصله بین این سطوح یافت نمی شود. دومین اصل تعداد الکترون های هر سطح را محدود می کند بطوریکه در پائین ترین سطح (سطح اول) ۲- در دومین سطح ۸- در سومین سطح ۱۸- در چهارمین سطح ۳۲ و در پنجمین سطح ۵۰ الکترون میتواند بجاقت شود.



شکل ۴۰

سطوح انرژی الکترونی

در اتم

الکترون های پائین ترین سطح انرژی ( $n=1$ ) الکترون های جام  $K$ ، اربیتال  $K$ ، یا داخلی ترین مدار نامیده میشوند\*. این الکترون ها بیش از سایر الکترون ها به هسته متصل

اصطلاحات «جام» و «مدار» از اصطلاحاتی هستند که در مدل های اولیه اتم بکار رفتند. دراصل بوهر پیشنهاد کرد که الکترون ها در مسیرهای منحنی بدور هسته در اتم در گردش هستند. این مسیر در دو بعد محدود نبوده بلکه در سه بعد می توانست قرار گیرد. بطوریکه مسیر الکترون در اتم اگر تصور میکردید سطح کره ای را نمایان میساخت. به این محیط کره پوسته یا جام (Shell) و به مسیر الکترون بدور هسته مدار (Orbit) گفته میشود. تمام الکترون های يك جام دارای يك نوع سطح انرژی هستند. نزدیکترین جام به هسته مطابق پائین ترین سطح انرژی است. البته امروزه این تصویر از اتم صادق نیست ولی با وجود این برای نشان دادن سطوح انرژی از کلمات جام و مدار هنوز استفاده میشود.

هستند . به الکترون‌های سطح دوم ( $n=2$ ) الکترون‌های جام  $L$  یا اربیتال  $L$  گفته می‌شود سطوح بالاتر را با شماره‌های  $n=3, 4, 5, \dots$  و یا حروف  $M, N, O, \dots$  بترتیب مشخص می‌کنند .

**۸- سطوح انرژی و جدول تناوبی :** اگر فرض شود که خواص اتمها بستگی به تعداد الکترونهای آخرین سطح انرژی آن دارد ، با استفاده از محدودیت تعداد الکترونها در يك سطح انرژی میتوان دلیل تناوب خواص را در اتمها توجیه کرد . تصور کنید که اتم با اضافه کردن الکترون به اطراف هسته با عدد اتمی مناسب ساخته شود . هر الکترونی که اضافه شود وارد پایین‌ترین سطح ممکن می‌گردد در غیردژن ( $Z=1$ ) تنها الکترون آن وارد جام  $K$  می‌گردد. در هلیوم، هسته دارای دو پروتون است بنابراین اتم دارای دو الکترون است و هر دو الکترون در جام  $K$  قرار می‌گیرند . در لیتیم ( $Z=3$ ) ، سومین الکترون وارد جام  $L$  می‌گردد چون حداکثر ظرفیت در جام  $K$  دو الکترون است . جدول شماره ۲۱ تعداد الکترون‌های موجود در سطوح انرژی ۱۸ عنصر را که بر حسب عددا اتمی خود مرتب شده‌اند نشان می‌دهد، چون جام  $K$  فقط دو الکترون می‌تواند در خود جای دهد بنابراین وقتی به گاز غیرفعال هلیوم برسیم کاملاً پر می‌گردد. بعد از هلیوم جام  $L$  شروع به پر شدن می‌کند و تعداد الکترون‌ها آن از لیتیم که يك است اضافه می‌شود تا به نئون که هشت است برسیم . در نئون وضع کاملاً شبیه هلیوم است . با دو الکترون در جام  $K$  و ۸ الکترون در جام  $L$  تمام جاهائی که الکترون دارند پر هستند و سایر جاهها کاملاً خالی هستند. نئون نیز يك گاز غیرفعال است. بعبارت دیگر پس از يك دوره هشت اتمی ، خاصیت غیرفعال بودن عنصر تکرار می‌شود. در هشت عنصر دیگر الکترون‌ها وارد جام  $M$  می‌گردند و بترتیب از ۱ تا ۸ الکترون در این جام قرار می‌گیرند . عنصر آرگون، شماره ۱۸ ، انتظار می‌رود که جزو گازهای غیرفعال نباشد چون ظرفیت کامل جام  $M$  ۱۸ الکترون است نه ۸ الکترون و بنابراین ۱۰ الکترون دیگر بایستی وارد این جام گردند تا آنرا پر کنند . ولی خواص آرگون نشان می‌دهد که آنها هم يك گاز غیرفعال است . چنین بنظر می‌رسد که جام سوم با هشت الکترون مثل يك جام با ظرفیت کامل عمل می‌کند، در این باره بعداً مفصلاً بحث خواهد شد .

اینکه خواص اتمها بستگی به تعداد الکترون‌ها در خارجی‌ترین جام آنها دارد با چند مثال زیر روشن‌تر می‌گردد .

$L$  لیتیم دارای يك الکترون در آخرین جام خود ، جام  $L$  ، است . سدیم نیز دارای يك الکترون در جام  $M$  ، خارجی‌ترین جام ، است . خواص سدیم و لیتیم شباهت خیلی زیادی باهم دارند . همینطور برلیوم ( $Z=4$ ) و منیزیم ( $Z=12$ ) نیز شبیه یکدیگرند. هر دو در خارجی‌ترین جام خود دارای دو الکترون هستند . در جدول طبقه



تناوب عناصر با خواص مشابه را زیر هم قرار داده اند. یعنی اینکه اتمهایی که در خارجی ترین جام خود دارای يك تعداد الكترون هستند در يك گروه قرار داده شده اند .

در جدول تناوب: اولین دوره دارای دو عنصر  $H$  و  $He$  ، است . این با محدودیت تعداد الكترون ها در جام  $K$  ، دو الكترون ، مطابقت می کند. در دوره دوم هشت عنصر (لیتیوم برلیوم - بر - کربن - ازت - اکسیژن - فلور و نئون) وجود دارد ، که در آن بترتیب به تعداد الكترون های جام  $L$  يك الكترون اضافه میشود تا به ظرفیت کامل ۸ برسد . چون در این اتمها خارجی ترین سطح انرژی همان جام  $L$  است بنابراین تغییرات محسوس در بین عناصر این دوره مشاهده میشود .

توضیح درباره دوره سوم که از سدیم شروع شده به آرگون ختم می گردد مشکل تراست. طبق نتایج بدست آمده از خواص آنها تعداد عناصر در این دوره هشت است ولی محاسبات روی سطح انرژی ۱۸ عنصر را برای این دوره نشان می دهد . [دلیل این تفاوت را چنین میتوان بیان کرد که پس از آنکه ۸ الكترون در جام  $L$  قرار گرفت دو الكترون بعدی وارد جام چهارم میگرددند اگر چه جام سوم کاملاً پر نشده باشد. در جدول ، عنصر سدیم که در خارجی ترین مدار خود يك الكترون دارد زیر لیتیوم در گروه اول و بهمین ترتیب منیزیم را زیر برلیوم در گروه دوم ، آلومینیوم را زیر بر در گروه سوم ، سیلیسیم را زیر کربن در گروه چهارم ، فسفر را زیر ازت در گروه پنجم ، گوگرد را زیر اکسیژن در گروه ششم ، کلر را زیر فلور در گروه هفتم و بالاخره آرگون را زیر نئون در گروه هشتم قرار داده اند . چون الكترون های خارجی ترین جام آنها یکسان است بهمین دلیل خواص زوج های عناصر فوق شبیه هم است .

دوره چهارم ، از پتاسیم تا کریپتون ، پیچیده تر از دوره سوم است . بطوریکه در جدول مشاهده میشود هجده عنصر در دوره چهارم وجود دارند . اعداد اتمی این عناصر از ۱۹ شروع شده به ۳۶ ختم میشود. از میان این عناصر خواص دو عنصر اول  $Ca$  و  $K$  و شش عنصر آخر  $Kr$  و  $Br$  ،  $Se$  ،  $As$  ،  $Ge$  ،  $Ga$  با اضافه شدن الكترون به خارجی ترین جام مطابقت می کند . ده عنصر میان آنها یعنی  $Zn$  ،  $Cu$  ،  $Ni$  ،  $Co$  ،  $Fe$  ،  $Mn$  ،  $Cr$  ،  $V$  ،  $Ti$  ،  $Sc$  در این عناصر پس از آنکه دو الكترون وارد جام آخر گردید دیگر الكترون وارد آن نمی گردد و الكترون های بعدی وارد جام تکمیل نشده سوم میگرددند . همین پر شدن جام ماقبل آخر در دوره های پنجم و ششم نیز اتفاق می افتد .

این روش پر شدن الكترون در دوره چهارم باعث شده است که در این دوره دو عنصر ، پتاسیم ( $Z=19$ ) و مس ( $Z=20$ ) دارای يك الكترون در خارجی ترین جام باشند. همینطور

کلسیم ( $Z = 20$ ) و روی ( $Z = 30$ ) دارای دو الکترون در خارجی ترین جام یا جام چهارم هستند. بنابراین و مس به علت داشتن همان تعداد الکترون در خارجی ترین جام دارای بعضی خواص مشابه هستند ولی این دو به علت تفاوت در تعداد الکترون در جام ماقبل آخر اختلافاتی از نظر عده‌ای از خواص باهم دارند (جدول شماره ۲۲). چنین بنظر می‌آید که جام ماقبل آخر نیز اثرات نسبتاً زیادی روی خواص شیمیایی عناصر دارد.

جدول شماره ۲۲

### ساختمان الکترونی Cu و K

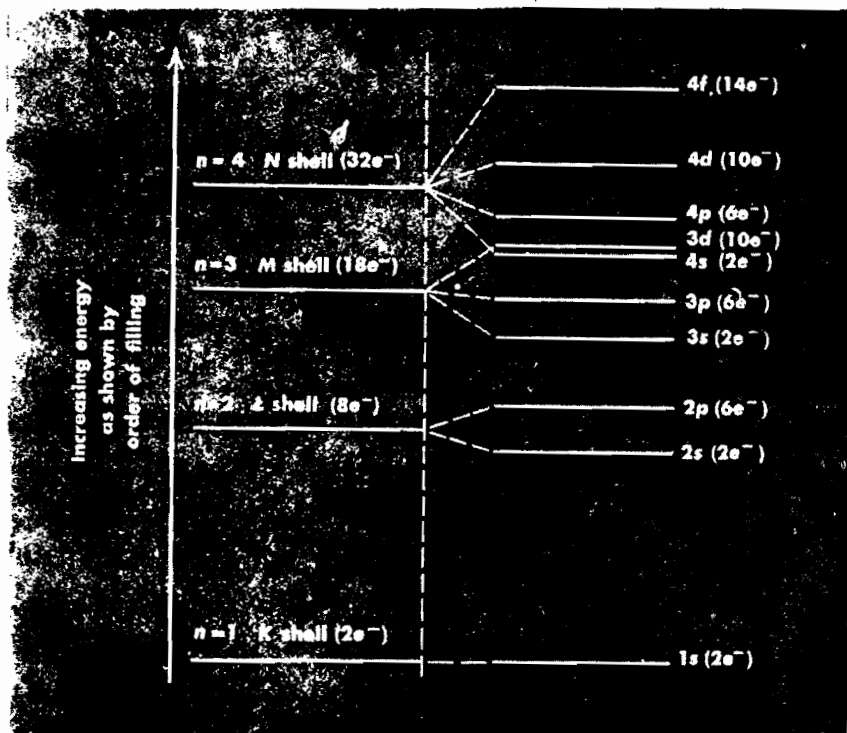
عنصر	Z	جام K	جام L	جام M	جام N
پتاسیم	۱۹	$2e^-$	$8e^-$	$8e^-$	$1e^-$
مس	۲۲	$2e^-$	$8e^-$	$18e^-$	$1e^-$

در دوره‌های بعدی، توسعه ساختمانی الکترون بهمین صورت ولی کمی پیچیده‌تر انجام می‌گیرد. قبل از ادامه این بحث باید يك نکته را روشن ساخت. در دوره سوم هشت عنصر وجود دارد. محاسبه روی سطوح انرژی ۱۸ عنصر را برای این دوره پیش‌بینی میکند. بنابراین دیاگرامی که برای سطوح انرژی قبلاً رسم شده بدون تصحیح قابل قبول نیست.

قبلاً چنین گفته شد که تمام الکترون‌های موجود در يك جام دارای همان مقدار انرژی هستند. این البته کاملاً صحیح نیست. مطالعه روی طیف‌های عناصر مختلف نشان داده است که در حقیقت هر سطح انرژی که در شکل ۴۰ نشان داده شده است از چند سطح انرژی جسیبده بهم تشکیل شده است. این را چنین میتوان بیان کرد که هر جام اصلی از چند جام فرعی و یا هر سطح انرژی از چند سطح انرژی فرعی تشکیل شده است. تعداد جام‌ها و یا سطوح انرژی فرعی در هر جام یا سطح انرژی برابر با عدد کوانتوم اصلی  $n$  است. پس جام  $K$  ( $n = 1$ ) از يك سطح انرژی تشکیل شده است. جام  $L$  ( $n = 2$ ) از دو جام یا سطح انرژی فرعی تشکیل شده است. در جام  $M$  ( $n = 3$ ) سه سطح انرژی فرعی و در جام چهارم چهار سطح انرژی فرعی و در جام‌های بعدی بهمین ترتیب سطوح انرژی فرعی وجود دارند. جام‌های فرعی را برش‌های مختلف علامت‌گذاری کرده‌اند. در متداول‌ترین روش، برای سطح انرژی فرعی با کمترین مقدار انرژی حرف  $s$  را انتخاب کرده‌اند. سطوح دیگر را بر ترتیب با

حروف  $f$  و  $d$ ،  $p$  نشان می‌دهند .

برای آشناسدن با این امر کافی است که جام سوم یعنی جام  $M$  در نظر گرفته شود . عدد کوانتوم اصلی این جام ۳ است . الکترون های این جام در سه سطح انرژی فرعی قرار میگیرند . انرژی سطح انرژی فرعی  $۳s$  کمی کمتر از انرژی سطح انرژی فرعی  $۳p$  است و این یکی کمتر از  $۳d$  انرژی دارد . بجای آنکه این سطوح بایک خط در دیاگرام مشخص شوند با سه خط موازی نزدیک بهم شناخته میشوند . ( شکل ۴۱ ) .



شکل ۴۱ دیاگرام سطوح انرژی با جام های فرعی

در طرف چپ خط نقطه چین در شکل ۴۱ جام های اصلی نشان داده شده اند . در طرف راست این خط سطوح انرژی فرعی مشاهده میشوند . یکی از نکات جالب این شکل تداخل سطوح انرژی فرعی در حد بالا است . بطوریکه در شکل دیده میشود سطح انرژی فرعی  $۴s$

حروف  $f$  و  $d$ ،  $p$ ،  $s$  در اصل از روی طیف عناصری مثل سدیم انتخاب شده اند . در طیف خطوطی زا که مشخص تر بودند بنام واضح (Sharp) نامیده اند که مربوط به انتقال انرژی در سطح انرژی  $s$  است . سایر خطوط طیف را بنام سری های اصلی (Principal) یا اکنده (diffuse) و اساسی (fundamental) نام گذاری کرده اند و سطوح انرژی وابسته به آن را با حرف اول این اساسی یعنی  $d$ ،  $p$ ،  $f$  خوانده اند .

پائین تر از  $3d$  قرار گرفته است و در حقیقت این دو سطح برهم منطبق گردیده اند. این نوع تداخلها در سطوح پنجم و ششم و بالاتر اگر در شکل وجود داشت بیشتر بی چشم میخورد همانطور که تعداد الکترونها ی جام های اصلی محدود هستند، تعداد آنها در جام های فرعی نیز محدود است. سطح انرژی فرعی  $8$  فقط  $2$  الکترون میتواند داشته باشد. جام فرعی  $6p$  الکترون؛ جام  $d$ ،  $10$  الکترون و جام  $f$ ،  $14$  الکترون ظرفیت دارند. در شکل  $41$  اعداد داخل پراکنش حداکثر تعداد الکترون های هر جام فرعی را نشان میدهند.

وجود این گروه های فرعی چه اثری در ساختمان اتم دارد؟ تا آنجا که مربوط به  $18$  عنصر اول جدول میگردد تعداد الکترون ها در جام های اصلی همان است که قبلا ذکر شد. بطوریکه در جدول شماره  $23$  نشان داده شده است عنصر شماره  $18$ ، آرگون، دو الکترون در  $18$ ،  $2$  الکترون در  $6d$ ،  $6$  الکترون در  $2p$ ،  $2$  الکترون در  $3d$  و  $6$  الکترون در  $3p$  دارد. چون سطح انرژی جام فرعی بعدی خیلی بالاتر از  $3p$  است آرگون از نظر خواص شیمیایی یک گاز غیر فعال است. چنین بنظر می رسد که در تمام جدول داشتن  $8$  الکترون در یک جام اصلی نشانه ثبات است.

در عنصر بعدی، پتاسیم با شماره  $19$ ، نوزدهمین الکترون وارد  $4s$  میگردد. چون  $4s$  از نظر انرژی از  $3d$  پائین تر است (شکل  $41$ ) بنابراین این جام سوم کاملاً پرنی گردد. در عنصر بعدی، عنصر کلسیم، الکترون بیستم نیز وارد جام فرعی  $4s$  میگردد.

در عنصر  $21$ ، اسکندیموم، بیست و یکمین الکترون وارد سطح انرژی موجود یعنی  $3d$  میگردد. سطوح فرعی جام سوم از این عنصر به بعد با کمی تغییر به ترتیب شروع به پر شدن میکند. اضافه شدن الکترون به جام فرعی  $3d$  در حالیکه جام فرعی  $4s$  پر است روی خواص شیمیایی این عناصر، از کلسیم تاروی، اتر جالبی دارد بدین صورت که با اضافه شدن تعداد الکترون ها در آنها تغییر محسوسی در خواص شیمیایی آنها ظاهر نمی شود. در دوره ششم شاهد بهتری برای این امر می توان یافت. در عناصر بین  $57$  تا  $71$  که بنام سری لانتانیم یا عناصر خاکی کم یاب خوانده میشوند، الکترون ها وارد سومین جام اصلی از خارج میگرددند. تغییرات در ساختمان الکترونی در داخل اتم تغییرات محسوسی در خواص آنها نمی دهد و این عناصر همگی دارای یک نوع خواص هستند.

ساختمان الکترونی تمام عناصر در جدول شماره  $24$  نشان داده شده است. این ساختمان مربوط به اتم در پائین ترین سطح انرژی است. توزیع الکترون در جام ها از روی طیف و خواص مغناطیسی عناصر انجام گرفته است. در مواردی که از علامت سؤال استفاده شده

است در توزیع صحیح الکترون ها مشکوک بوده اند. متأسفانه ساختمان الکترونی به تنهایی جوابگوی تمام خواص شیمیایی عناصر نیست.



پیش‌بینی‌هایی که از روی این ساختمان الکترونی شده‌اند همیشه صحیح نبوده‌اند .

جدول شماره ۲۳

ساختمان الکترونی بعضی از عناصر

ظرفیت الکترونی										عدد اتمی	عنصر
۴f	۴d	۴p	۴S	۳d	۳p	۳S	۲p	۲S	۱S		
					۶	۲	۶	۲	۲	۱۸	آرگون
			۱		۶	۲	۶	۲	۲	۱۹	پتاسیم
			۲		۶	۲	۶	۲	۲	۲۰	کلسیم
			۲	۱	۶	۲	۶	۲	۲	۲۱	اسکاندیوم
			۲	۲	۶	۲	۶	۲	۲	۲۲	تیتان

۹- توزیع الکترون در سطوح انرژی : جدول تناوبی را می‌توان با وجود سطوح انرژی مختلف در اتم‌ها مربوط دانست . خیلی بهتر است اگر این اختلاف در سطوح انرژی‌ها مربوط با اختلاف در حرکت الکترون‌ها در اتم دانست . ولی متأسفانه این امکان وجود ندارد . طبق اصل عدم اطمینان (uncertainty Principle) هایزبرگ امکان ندارد که بتوان محل و ممان یک الکترون در اتم را در یک موقع تعیین کرد تا بشود مسیری جهت حرکت الکترون در یک سطح انرژی بخصوص رسم کرد . هر نوع آزمایشی که  $\Delta x$ ، هر چه دقیق انجام گیرد ، برای تعیین ممان و محل الکترون در اتم انجام گیرد باعث میشود که تغییری در ممان یا محل الکترون بوجود آید . چون مسیری جهت حرکت الکترون نمی‌توان رسم کرد پس بهترین کار این است که از احتمال یافتن یک الکترون در محل بخصوصی در اتم صحبت کرد .

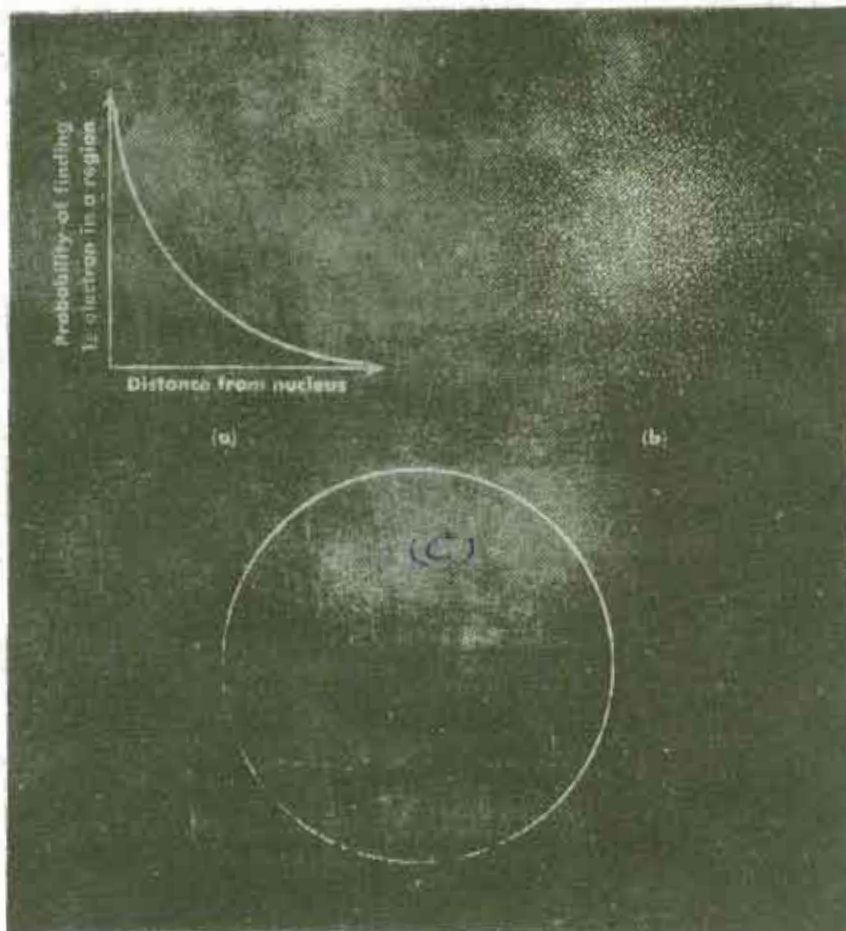
محاسبه احتمال یافتن یک الکترون در نقاط مختلف اتم کار بسیار مشکل و پیچیده‌ای است . این محاسبات را می‌توان با استفاده از اصول مکانیک موجی (Wave Mechanics) که در آن ذرات کوچک بصورت موج مورد بحث قرار گرفته‌اند انجام داد . آنچه که مکانیک موجی انجام می‌دهد این است که معادلات حرکت امواج را گرفته و درباره احتمال یافتن ذره کوچکی مثل الکترون بکار میبرد .

محاسباتی را که بوسیله مکانیک موجی درباره احتمال یافتن الکترون در اتم انجام می‌گیرد می‌توان بصورت نموداری همانطور که در قسمت ۸ شکل ۴۲ نشان داده شده است نشان

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

Z	Element	1		2		3		4		5		6		7		8		9	
		s	p	s	p	s	p	s	p	s	p	s	p	s	p	s	p	s	p
51	Sb	2	2 6	2 6	10	2 4	10	2 3											
52	Te	2	2 6	2 6	10	2 4	10	2 4											
53	I	2	2 6	2 6	10	2 4	10	2 5											
54	Xe	2	2 6	2 6	10	2 4	10	2 6											
55	Cs	2	2 6	2 6	10	2 4	10	2 6											
56	Ba	2	2 6	2 6	10	2 5	10	2 6											
57	La	2	2 6	2 6	10	2 5	10	2 6											
58	Ce	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
59	Pr	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
60	Nd	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
61	Pm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
62	Sm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
63	Eu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
64	Gd	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
65	Tb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
66	Dy	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
67	Ho	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
68	Er	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
69	Tm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
70	Yb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
71	Lu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
72	Hf	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
73	Ta	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
74	W	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
75	Re	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
76	Os	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
77	Ir	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
78	Pt	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
79	Au	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
80	Hg	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
81	Tl	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
82	Pb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
83	Bi	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
84	Po	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
85	At	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
86	Rn	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
87	Fr	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
88	Ra	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
89	Ac	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
90	Th	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
91	Pa	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
92	U	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
93	Np	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
94	Pu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
95	Am	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
96	Cm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
97	Bk	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
98	Cf	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
99	Es	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
100	Fm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
101	Md	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											
102	D	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6											

داد - در این نمودار احتمال یافتن الکترون ۱s در یک نقطه از فضا بر حسب تابعی از فاصله آن نقطه تا هسته رسم شده است. محلی که حداکثر احتمال وجود دارد نزدیک هسته است. در هیچ جا احتمال وجود الکترون به صفر نمی‌رسد، حتی در نقاطی خیلی دور از هسته امکان وجود الکترون هست گرچه خیلی ناچیز است.

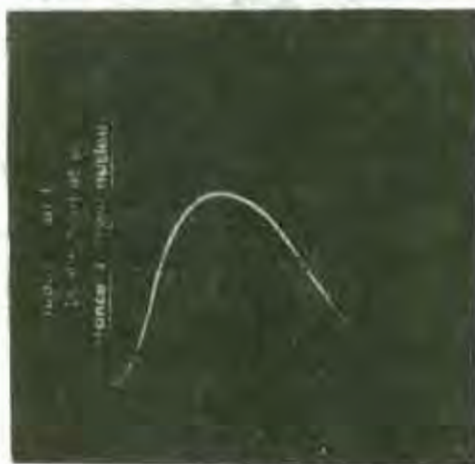


شکل ۴۲

توزیع الکترون ۱s در فضای اتمی

شکل (b) ۴۲ بزرگ ترینه دگر نشان دادن شکل (a) ۴۲ است. در این قسمت نوع تراکم در محل سایه‌زده شده نسبت احتمال یافتن الکترون ۱s را در آن نشان می‌دهد. طبق این نمودارها اینطور می‌توان تصور کرد که یک الکترون یک اتم سفر با درازمدت در اطراف هسته تشکیل می‌دهد. اغلب راحت‌تر است که شکل این اتم سفر را مشخص کرد مثل قسمت (c)

شکل ۴۲ - یاد نظر گرفتن اینکه اتم سه بعدی است شکل (e) ۴۲ را بایستی بصورت کره‌ای دانست که در آن احتمال یافتن الکترون حداکثر است - تا اینجا در شکل ۴۲ سه طریقۀ مختلف برای مشخص کردن توزیع فضائی الکترون در سطح انرژی ۱۸ نشان داده شده است. چون این روش‌های جایگزین فرنیبه بوهر در باره مدار حرکت الکترون گردیده‌اند میتوان گفت که این‌ها مدار ۱۸ را نشان می‌دهند. برای برطرف شدن هر نوع ابهام بین دو روش، چنین معمول شده است که هر وقت بخواهند درباره سطح انرژی مربوط به توزیع احتمالی الکترون در اتم صحبت کنند کلمه اوریبتال (Orbital) را بکار می‌برند.



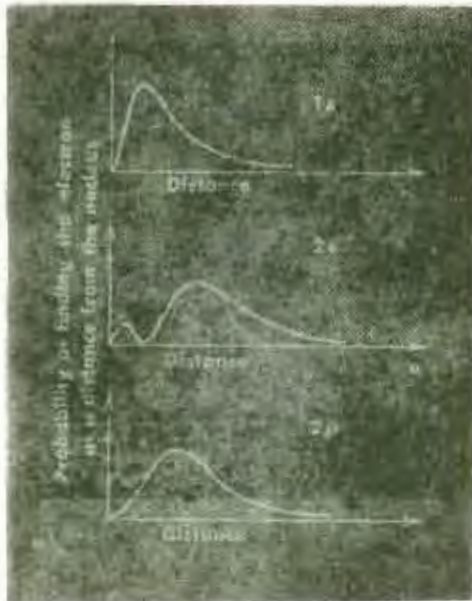
شکل ۴۳

مدار احتمال یافتن الکترون ۱۸

یک طریقۀ دیگر برای تشریح کردن اوریبتال الکترون ۱۸ وجود دارد. این روش فرضیه جام الکترونی را با فرضیه احتمال یافتن الکترون مربوط میسازد. فرض شود که از هسته در یک خط مستقیم بطرف خارج اتم حرکت می‌کنیم. شانس برخورد یا یافتن الکترون ۱۸ در این مسیر چقدر است؟

مسئله هرچه از هسته دور شویم شانس کمتر میشود. حالا فرض شود در فاصلۀ  $r$  از اتم به شعاع  $r$  مکان‌هایی را که احتمال وجود الکترون در فضای سه بعدی اتم در آنجا وجود دارد و شانس یافتن الکترون ۱۸ را حساب کنیم سپس به فاصله دیگری از هسته به شعاعی بزرگتر از  $r$  رفته و همین کار را انجام دهیم؛ این سؤال پیش می‌آید که: چه تغییری در شانس یافتن الکترون داده میشود؟ جواب در ابتدا کاملاً واضح نیست چون بایستی دو عامل زیر در نظر گرفته شود (یکی اینکه هرچه از هسته دور شویم شانس یافتن الکترون کمتر میگردد. دوم اینکه تعداد مکان‌هایی که ممکن است الکترون در آنجا یافت شود هرچه از هسته دور شویم

بیشتری گردد. درحقیقت می توان فرض کرد که اتم از لایه های متحدالمرکزی تشکیل شده است. احتمال یافتن هر الکترون در یک لایه را می توان با ضرب کردن احتمال یافتن الکترون در یک واحد حجم آن لایه در حجم کامل لایه بدست آورد. این محاسبات را اگر بصورت نموداری در آوریم شبیه شکل ۴۳ برای الکترون ۱s میگردد. در این منحنی حداکثر احتمال یافتن الکترون در اتم در فاصله ۵ از هسته نشان داده شده است که آن را می توان همان شعاع جام الکترونی دانست.



شکل ۴۳

نمودارهای یافت شدن الکترون های مختلف

نمودار احتمال یافت شدن الکترون برای الکترون های مختلف که در سطوح انرژی مختلف یافت میشوند متفاوت است. شکل ۴۳ احتمال یافت شدن الکترون های ۱s، ۲s و ۲p را در فواصل متفاوت از هسته نشان می دهد. اگر در شکل دقت شود مشاهده میشود که فاصله حداکثر احتمال یافتن الکترون های ۲s و ۲p تقریباً برابر و هر دو از ۱s خیلی بزرگترند. این با این حقیقت که الکترون های ۲s و ۲p در یک سطح انرژی قرار دارند و این سطح انرژی بالاتر از سطح انرژی الکترون ۱s است مطابقت دارد. برآمدگی کوچکی در نمودار ۲s نشان می دهد که این الکترون مقدار بیشتری از زمان را نزدیک تر بدسته برمی خورد تا الکترون ۲p. این بدین دلیل است که پیوند حسنه با الکترون ۲s بیشتر از پیوند آن با الکترون ۲p است و الکترون ۲s در سطح انرژی پایین تری قرار دارد. با نسی در نظر داشت که عرصه منحنی در

شکل ۴۴ روی عمده‌یک منطبق می‌گردد و این نشان می‌دهد که الکترون‌های خارجی وارد فضای اشغال شده توسط الکترون‌های داخلی درآم می‌گردد.

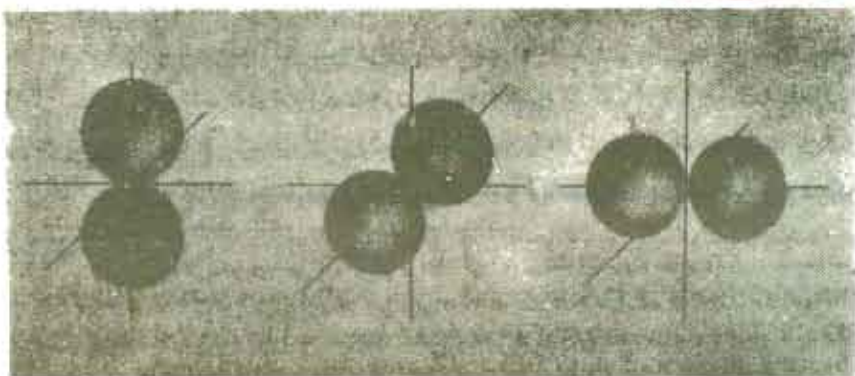


شکل ۴۴

توزیع الکترونی الکترون  $p$

درحقیقت تفاوت بیشتری بین الکترون‌های  $p$  و  $s$  وجود دارد که در شکل ۴۴ نشان داده شده است. توزیع فضای الکترون  $p$  کروی شکل است. بدین معنی که احتمال یافتن الکترون در یک فاصله از جمله در تمام جهات یکسانی است. ولی الکترون‌های  $p$  با در یک جهت از هسته بیشتر می‌توان یافت تا جهت دیگر. در حقیقت فضا ای که احتمال یافت شدن الکترون  $p$  می‌رود بشکل دو کره مجاور هم که هسته در وسط آن قرار گرفته باشد (شکل ۴۵) میباشد. به این فضا اربیتال  $p$  گفته میشود و احتمال پیدا کردن الکترون  $p$  در هر یک از این دو کره برابر است.

جام‌های فرعی  $p$  از سه تا از این نوع اربیتال‌ها تشکیل شده است که نسبت بهم عمود هستند (شکل ۴۶).

شکل ۴۶ - سه اربیتال‌های  $p$

جام‌های فرعی  $d$  از ۵ اربیتال و جام‌های فرعی  $f$  از ۷ اربیتال تشکیل شده‌اند و شکل فضائی که اشغال می‌کنند خیلی پیچیده و مبهم است.

۱۰- اسپین الکترون: در قسمت‌های قبل گفته شد که در جام فرعی  $g$  يك اربیتال، در جام فرعی  $p$  سه اربیتال، در  $d$  ۵ اربیتال و در  $f$  ۷ اربیتال وجود دارد. چون در این جام‌های فرعی بترتیب ۲، ۶، ۱۰ و ۱۴ الکترون میتواند قرار گیرد، بنابراین چنین نتیجه گرفته میشود که هر اربیتال فقط دو الکترون میتواند در خود جای دهد. این دو الکترون موجود در هر اربیتال در یک چیز باهم تفاوت دارند و آن داشتن اسپین مخالف هم است. از روی عکس العمل اجسام در میدان مغناطیسی به وجود اسپین در الکترون پی برده‌اند.

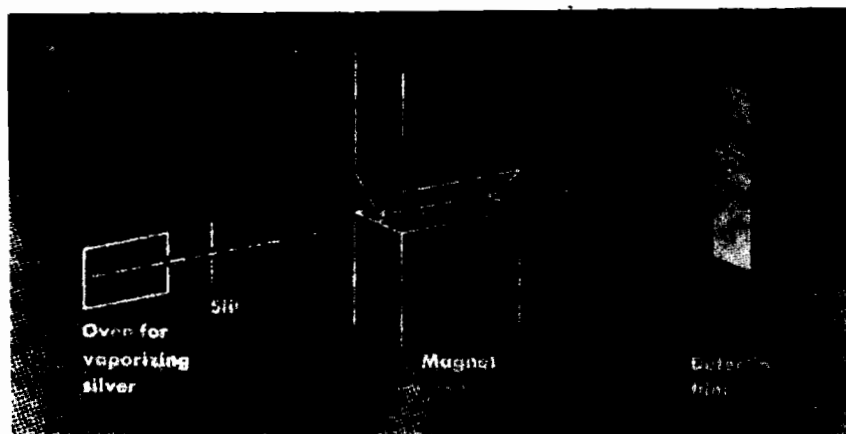
یکی از مشاهدات عمومی این است که بعضی از اجسام جامد مثل آهن بشدت جذب آهن‌ربا می‌گردند. به این اجسام فرومغناطیس (ferromagnetic) گفته میشود. سایر اجسام (که اجباری نیست که بحالت جامد باشند) مثل گاز اکسیژن و سولفات مس جذب آهن‌ربا می‌گردند ولی بشدت خیلی کمتری. به این اجسام پارامغناطیس (Paramagnetic) گفته میشود. ولی اجسامی وجود دارند مثل کلر و سدیم که بوسیله آهن‌ربا دفع می‌گردند. این اجسام را دیا مغناطیس (diamagnetic) می‌نامند. پدیده فرومغناطیس فقط از خواص حالت جامد است. هر سه این خواص مغناطیسی اجسام را مربوط به الکترون در اتم می‌دانند.

با آزمایش‌هایی شبیه آزمایشی که برای اولین مرتبه بوسیله اشترن (Stern) و گرایخ (gerlach) در سال ۱۹۲۱ انجام گرفت می‌توان اطلاعاتی درباره خواص مغناطیسی اتمها بدست آورد. در این آزمایش (شکل ۴۷) پرتوی اذاتم‌های خنثی نقره (از تبخیر نقره) از بین قطب‌های يك نوع آهن‌ربا عبور داده میشود. مشاهده میشود که پرتو پس از عبور از بین آهن‌ربا به دو نیم تقسیم میگردد بطوریکه نیمی از آن در یک جهت و نیم دیگر در جهت شکسته میگردد.

برای توجیه این امر چنین فرض شده است که الکترون مثل يك بار منفی که دارای حرکت دورانی است عمل می‌کند. چون هر بار الکتریکی که دارای حرکت دورانی است يك آهن‌ربا است، پس هر الکترون در اتم بمنزله يك آهن‌ربای کوچک است. دو جهت برای گردش الکترون بدور محورش ممکن است یکی در جهت عقربه‌های ساعت و دیگری

۵- بین چهارمین شاخصی است که برای شناسائی کامل يك الکترون در اتم لازم است. سه شاخص دیگر عبارتند از عدد کوانتوم اصلی که سطح انرژی را تعیین می‌کند. نوع جام‌های فرعی و بالاخره نوع اربیتال موجود در هر جام فرعی. معمولا هر کدام از این شاخص‌ها را بوسیله یک عدد کوانتوم مشخص می‌کنند. پس برای هر الکترون در اتم چهار عدد کوانتوم وجود دارد. در سال ۱۹۲۵ پاولی اصلی را پیشنهاد کرد که طاق آن دو الکترون در يك اتم نمی‌توانند دارای چهار عدد کوانتوم برابر باشند.





شکل ۴۷

آزمایش اشترن - گرلاخ که تقسیم یک پرتو ایزوتوپهای نقره را نشان می‌دهد .

در جهت عکس آن . پس میدان مغناطیسی یک الکترون مخالف میدان مغناطیسی الکترون دیگر با اسپین مخالف است . در نتیجه انتظار می‌رود که این دو آهن‌ربا همدیگر را جذب کنند . ولی چون دو الکترون با اسپین مخالف دارای بار الکتریکی هم نام هستند نیروی دافعه کولومبی حاصل آنقدر بزرگتر از نیروی جاذبه مغناطیسی است که این دو الکترون نمی‌توانند زیاد بهم نزدیک شوند . وقتی دو الکترون مجبور شوند نزدیک هم باشند ، مثل دو الکترون یک اربیتال ، الکترون‌ها سعی می‌کنند با الکترون‌های با اسپین مخالف خود تشکیل زوج بدهند . این زوج الکترونی دارای خواص آهن‌ربائی نیست چون هر کدام اثر میدان دیگری را خنثی می‌کند .

در اتم نقره ، همانطور که در جدول شماره ۲۴ نشان داده شده است تمام الکترون‌ها در جام‌های فرعی بصورت زوج وجود دارند مگر الکترون ۵s که بصورت فرد است . این الکترون نمی‌تواند با الکترون دیگری تشکیل زوج بدهد چون تعداد الکترون‌های اتم نقره بصورت فرد است ( $Z=82$ ) . بهمین دلیل این الکترون خواص مغناطیسی به اتم می‌دهد . تقسیم شدن پرتوهای نقره در آزمایش اشترن - گرلاخ در حقیقت جدا شدن دو نوع اتم نقره است که در آنها جهت اسپین الکترون فرد ۵s فرق میکند .

هر اتمی ، مثل اتم نقره ، که تعداد الکترون‌هایش فرد است بایستی پارامغناطیس باشد . علاوه بر این اتمهایی که تعداد الکترون‌های آنها نیز زوج است می‌توانند پارامغناطیس باشند بشرط آنکه دارای یک جام فرعی ناقص پر نشده باشند . ولی وقتی تمام الکترون‌های یک اتم زوج شده باشند ، جسم دیگر خاصیت پارامغناطیسی نداشته و دیامغناطیس است .



خاصیت دیافناطیس در اتمهای تمام عناصر دیده میشود ولی چون در اتمهایی که الکترون فرد دارند خاصیت پادافناطیس بارزتر است مشاهده نمی شود .

۱۱- اندازه های اتمی : اندازه يك اتم یکی از خواصی است که اندازه گیری

آن بسیار مشکل است . یکی از علت های آن این است که احتمال یافتن الکترون در فضای اطراف هسته حتی در فواصل خیلی دورتر از هسته هیچوقت صفر نمی شود . بنابراین فاصله های که برای تعیین بزرگی اتم بکار می رود يك اندازه اختیاری است . از طرف دیگر احتمال یافتن شدن الکترون در فضای يك اتم تحت تأثیر اتم های مجاور قرار می گیرد و در نتیجه اندازه يك اتم در يك حالت با اندازه آن در حالت دیگر فرق می کند . بنابراین در استفاده از جدول اندازه های اتمی بایستی در نظر داشت که ارزش این اندازه های داده شده قطعی ای مقایسه آنها با یکدیگر معنی ندارد . جدول ۲۵ شعاع های اتم ها را که از روی فاصله بین مراکز دو اتم مجاور حساب شده است نشان می دهد . این اندازه ها را از روی عکس های گرفته شده از اتم ها بوسیله اشعه ایکس و یا طیف بدست آمده از اتم ها در حالیکه با یکدیگر دارای پیوند هستند محاسبه کرده اند .

بطور کلی اندازه اتم ها وقتی از طرف چپ جدول بطرف راست برویم کم میشود و برعکس وقتی از بالا به پایین برویم زیاد میشود .

جدول ۲۶ تغییرات شعاع اتمها با در دوره تناوب دوم نشان می دهد . در این جدول بار هسته اتمها و ساختمان الکترونی آنها نیز داده شده است . در این دوره بار هسته از  $+۳$  تا  $+۹$  تغییر می کند . چنانچه این تغییر بار روی الکترونهای K دارد ۲ و در بزرگی از این عناصر دو الکترون K وجود دارند . الکترون بوسیله هسته با نیروی متناسب با بار هسته جذب می گردد . هر چه بار هسته بیشتر شود نیروی جاذبه بین آن و الکترون بیشتر می گردد و احتمال یافتن الکترون نزدیک تر به هسته بیشتر می گردد .

	H	He	B	C	N	O	F
Atomic number, A	1.01	0.80	0.80	0.77	0.73	0.73	0.72
Nuclear charge	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Shell configuration	2s	2s	2s	2s	2s	2s	2s
Electron configuration	1s	1s	1s	1s	1s	1s	1s

جدول ۲۶

تغییرات شعاع اتمی در یک دوره تناوب

ولی الکترون‌های جام L بطور ۳ در این جا وضع کمی پیچیده‌تر میگردد چون این الکترون‌ها بوسیله الکترون‌های جام K از هسته دور نگهداشته میشوند و اثر نیروی جاذبه هسته روی آنها برابر با مقدار جاذبه منفی الکترون‌ها واسط کم‌تر می‌گردد - مثلاً در لیتیم، خارجی‌ترین الکترون بوسیله نیروی جاذبه حاصل از بار ۳+ بطرف هسته کشیده نمی‌شود بلکه بوسیله جاذبه حاصل از جمع جبری این نیرو و نیروی خنثی‌کننده حاصل از بار منفی دو الکترون جام K که تقریباً برابر با ۱- است، بطرف هسته کشیده میشود .

در یرلیوم، الکترون‌های جام آخر بوسیله هسته‌ای بار بار ۳+ که بوسیله دو الکترون جام K پوشانده شده‌اند جذب می‌گردند . با وجود خاصیت پوشش الکترون‌های جام داخل در این دوره هر چه بطرف راست برویم نیروی مثبت هسته که الکترون‌های جام آخر را بطرف خود جذب می‌کند بترتیب زیادتر میگردد . همانطور که جام K در اثر نیروی جاذبه هسته کوچکتر می‌شود جام L نیز مرتباً کوچکتر می‌گردد .

تغییرات در اندازه اتم‌های يك خانواده چگونه است؟ جدول شماره ۲۷ اندازه اتم‌های خانواده فلزات قلیائی را نشان میدهد . اندازه اتمها از بالا به پایین بشماره سطوح الکترونی اشغال شده نیز بیشتر میگردد . هر چه تعداد سطوح بیشتر گردد اندازه اتم بزرگتر میشود . چون بترتیب از بالا به پایین به پاره‌سته اضافه میشود ، شعاع هر يك از جام‌ها کوچکتر می‌گردد ولی گویا اضافه شدن يك جام اثر بیشتری دارد تا اضافه شدن پاره‌سته . چنین تغییراتی در سایر گروه‌های جدول تناوب یافت میشود . ولی جاهایی در جدول وجود دارد که تغییرات اندازه اتمها در يك خانواده قابل ملاحظه نیست .

### جدول شماره ۲۷

تغییرات شعاع اتمی در يك خانواده

برای تخمین اندازه اتمها يك راه دیگر نیز وجود دارد که گاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد . در این روش از حجم يك اتم گرم یا حجمی که يك اتم گرم عنصر در حالت جامد



# داده‌های اتمی و شیمی عمومی

علامت طرف چپ معادله اتم خنثی سدیم را نشان می‌دهد. در این تحول یک یون مثبت سدیم بوجود می‌آید که در طرف راست نشان داده شده است. بالانویس + نشان می‌دهد که این یون دارای ۱+ بار الکتریکی است. الکترون بصورت - به جدا نوشته شده است. پتانسیل یونیزاسیون مقدار کاری است که لازم است تا این الکترون با بار منفی را از یون سدیم نابار مثبت جدا کند. بیمارت دیگر پتانسیل یونیزاسیون مقدار انرژی مورد نیاز برای گرفتن الکترون از یک اتم خنثی است. برای اندازه گرفتن این مقدار انرژی روش زیر عمل می‌کنند: مقداری ایزاتم عنصر مورد آزمایش را در یک لامپ تخلیه قرار می‌دهند. اختلاف سطح بین دو سر لامپ را کم کم زیاد می‌کنند. در ابتدا جریانی بین دو صفحه دوسر لامپ وجود ندارد. ولی محض اینکه مقدار اختلاف سطح به اندازه کافی بالا رود تا الکترون ایزاتم جدا گردد جریان برقرار می‌گردد. در این اختلاف سطح پتانسیل یونیزاسیون محاسبه می‌گردد. معمولاً واحد پتانسیل یونیزاسیون الکترون ولت است. یک الکترون ولت مقدار کمی انرژی برابر با  $1.6 \times 10^{-19}$  کالری است. یک الکترون ولت بزرگ اتم برابر با ۲۳ کیلوکالری برای N اتم است (N عدد آوگادرو است).

جدول ۲۹ پتانسیل یونیزاسیون عناصر دوره دوم را نشان می‌دهد. ناگهی استثنای از چپ بر است بر مقدار پتانسیل یونیزاسیون اضافه می‌شود. چرا جدا کردن یک الکترون از شون مشکل تر از جدا کردن آن از لیتیم است؛ لافل دو عامل بایستی در نظر گرفته شود. اول آنکه بار هسته از چپ بر است در جدول اضافه می‌شود. این خود باعث می‌شود که پتانسیل یونیزاسیون از لیتیم به شون افزایش یابد. دوم اینکه اندازه اتم‌ها ظاهراً از چپ به راست کوچکتر می‌گردد. تغییر اندازه بخودی خود تغییر در مقدار پتانسیل یونیزاسیون را باعث می‌شود. هر چه اندازه کوچکتر شود الکترون به هسته نزدیک‌تر می‌گردد و جدا کردن آن از هسته مشکل‌تر می‌شود.

## جدول شماره ۲۹

پتانسیل یونیزاسیون برای عناصر دوره دوم

Element	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Electron volts	5.4	9.3	8.3	11.3	14.5	13.6	17.4	21.6

یک جام هشت الکترونی، یا یک Octet، را خیلی سخت می‌توان پراکنده کرده. خصوصاً جدا کردن یک الکترون از یک اتم که در خارجی‌ترین جام خود هشت الکترون ندارد بسیار مشکل است.

اتم‌هایی مثل نئون دارای پتانسیل یونیزاسیون خیلی زیادی هستند. بیشتر نامنظمی های جدول ۲۹ را اینطور می‌توان توجیه کرد که جام‌های فرعی پر و یا نیمه پر دارای ثبات بیشتری هستند. در نتیجه پتانسیل یونیزاسیون Be (جام فرعی ۲s کامل) و N (با جام فرعی ۲p نیمه پر) بیشتر از مقدار پیش‌بینی شده است. بطور کلی کافی است بخاطر آورد که عناصر با پتانسیل یونیزاسیون زیاد در طرف راست و عناصر با پتانسیل یونیزاسیون کم در طرف چپ جدول قرار دارند.

## جدول شماره ۳۰

پتانسیل یونیزاسیون فلزات قلیایی

Element	Ionization potential, e.v.	Electronic configuration
Li	5.4	$2s^1 1s^2$
Na	5.1	$3s^1 2s^2 2p^6 1s^2$
K	4.3	$4s^1 3s^2 3p^6 2s^2 2p^6 1s^2$
Rb	4.2	$5s^1 4s^2 4p^6 3s^2 3p^6 2s^2 2p^6 1s^2$
Cs	3.9	$6s^1 5s^2 5p^6 4s^2 4p^6 3s^2 3p^6 2s^2 2p^6 1s^2$

چه در جداول بی پتانسیل یونیزاسیون اتم‌های يك خانواده وجود دارد ؟ جدول شماره ۳۰ مقادیر پتانسیل یونیزاسیون را در خانواده فلزات قلیایی نشان می‌دهد. از بالا به پایین بشود سطح مقدار پتانسیل یونیزاسیون کم می‌شود. این با تغییرات اندازه اتمی وفق می‌دهد. اتم لیتیموم خیلی کوچک است در نتیجه الکترونی که با پستی خارج گردد به هسته خیلی نزدیک است. حادده این الکترون به هسته خیلی بیشتر از الکترون دسریوم است که از هسته خیلی دور است. مقدار پتانسیل یونیزاسیون عناصر در جدول شماره ۳۹ داده شده است. برای عنصر مقدار داده شده اولین پتانسیل یونیزاسیون است. یعنی انرژی لازم برای جدا کردن اولین الکترون از اتم خنثی.

۹۳- جاذبه الکترونی (electron affinity): یکی دیگر از خواص اتم‌ها که در تعیین خواص شیمیایی آنها موثر است تمایل آنها به جذب الکترون است. این خاصیت را می‌توان بوسیله جاذبه الکترونی، مقدار انرژی که در اثر اضافه شدن الکترون به يك اتم خنثی آزاد می‌گردد تعیین کرد. وقتی يك اتم خنثی يك الکترون می‌گیرد تبدیل به يك یون منفی می‌گردد. مثلاً :

جدول شماره ۳۱

پتانسیل یونبراسیون عناصر

1																	2
H																	He
1.31																	24.6
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
5.4	9.3											8.3	11.3	14.5	13.6	17.4	21.6
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
8.1	7.6											6.0	8.1	11.0	10.4	13.0	15.8
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4.3	6.1	6.6	6.8	6.7	6.8	7.4	7.9	7.9	7.6	7.7	9.4	6.9	8.1	10	9.8	11.9	14.0
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
4.2	3.7	6.6	7.0	6.8	7.2	—	7.5	7.7	8.5	7.6	9.0	3.8	7.1	8.6	9.0	10.4	12.1
55	56	—	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	—	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
3.9	5.2	—	5.5	6	6.0	7.9	8.7	9.2	9.0	9.2	10.3	6.1	7.4	8	—	—	10.7
87	88	—															
Fr	Ra	—															
—	3.1	—															
—	—	—	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
—	—	—	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
—	—	—	5.6	6.9	5.8	6.5	—	5.6	5.7	6.2	6.7	6.8	—	—	—	6.2	5.9
—	—	—	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	—
—	—	—	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	—	—



انرژی آزاد شده در این تحول حاذبه الکترونی است. حاذبه الکترونی‌ها لوژنها در جدول شماره ۳۲ نشان داده شده است.

جدول شماره ۳۲

حاذبه الکترونی گروه VII

Element	Electron affinity, e.v.	Electron configuration
F	3.6	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
O	3.75	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
Br	3.53	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
I	3.2	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>

حاذبه الکترونی

F < 4 > Br < 1 >



جاذبه الکترونی در عناصر گروه هفت بایستی زیاد باشد چون اضافه شدن یک الکترون به جام آخر آنها تولید یک گروه هشت تایی، یک اکتت، می کند. کم شدن جاذبه الکترونی از Cl به I غیرمنتظره نیست چون اندازه اتم ها از بالا به پایین بزرگتر می گردد. درید، الکترونی که اضافه می گردد وارد جام پنجم می شود. الکترون اضافه شده چون از هسته خیلی دور است پیوند محکمی با آن، مثل سایر عناصر این خانواده، ندارد. جاذبه الکترونی کم فلور را که غیر معمول است نمی توان بوسیله فرضیه های ساده توجیه کرد.

با استفاده از پتانسیل یونیزاسیون و جاذبه الکترونی می توان تشخیص داد که چه اتمی قادر است از اتم های دیگر الکترون دریافت کند. متأسفانه اندازه گیری جاذبه الکترونی بسیار مشکل است و فقط درباره چند عنصر انجام گرفته است.

### پرسشهای زیر را پاسخ دهید

- ۱- از کدام شواهد تجربی می توان نتیجه گرفت که اشعه کاتدی اشعه نوری نیستند؟
- ۲- چگونه میلیکان توانست باریک الکترون را محاسبه کند؟
- ۳- مدل تامسون را برای تعیین نسبت بار به جرم الکترون شرح دهید.
- ۴- منشاء اشعه مثبت چیست؟
- ۵- خواص ایزوتوپ ها را شرح دهید. *اتم های بی خطرند که در مقدار مهم یکیم شد و است*
- ۶- با در نظر گرفتن ایزوتوپ های ئیدرژن و اکسیژن چند نوع «آب سنگین» می تواند وجود داشته باشد؟
- ۷- تفاوت بین مدل های اتمی دالتون، تامسون و مدل های امروزی را شرح دهید.
- ۸- نشان دهید که چگونه آزمایش راترفورد نظریه تامسون را درباره ساختمان اتم رد کرد.
- ۹- چگونه تغییرات پتانسیل یونیزاسیون را در یک دوره و در یک خانواده می توان توجیه کرد؟
- ۱۰- چرا  $(Z=20) \text{Ca}$  و  $(Z=30) \text{Zn}$  را در یک گروه قرار نمی دهند با وجود اینکه هر دو در آخرین جام خود دو الکترون دارند؟

۸ عدد اتمی است

$O_1^{16}$

۱۶ عدد پروتون در هسته عدد اتمی گرس

$N_7^{23}$

۲۳ عدد پروتون در هسته عدد اتمی شیمی

چون تعداد پروتون با اعداد اتمی برابر است مسائل زیر را حل کنید

- ۱- اتم خنثی يك عنصر دارای ۲ الکترون در جام  $K$  ، ۸- الکترون در جام  $L$  و ۵ الکترون در جام  $M$  است . تا آن جا که ممکن است تعیین کنید :
  - الف- جرم اتمی آن را .
  - ب- عدد اتمی آن را .
  - پ- تعداد الکترون های نوع  $s$  آن را
  - ت- تعداد الکترون های نوع  $p$  آن را
  - ث- تعداد الکترون های نوع  $d$  آن را
- ۲- سنگینی منیزیوم  $1/74$  گرم بر سانتی متر مکعب است . حجم اتم گرم آن را حساب کنید .
- ۳- تعداد نوترون های موجود در يك ایزوتوپ ازت با جرم اتمی ۱۷ و عدد اتمی ۷ را حساب کنید .
- ۴- عدد اتمی سدیم ۱۱ است . ساختمان هسته ایزوتوپ آن را با جرم اتمی ۲۴ تعیین کنید .
- ۵- جرم اتمی لیتیوم  $6/940$  است . فراوانی نسبی ایزوتوپ های لیتیوم را با جرم های اتمی  $6/015$  و  $7/015$  تعیین کنید .
- ۶- ساختمان الکترونی عناصر  $Mg$  ،  $Si$  ،  $P$  و  $Cl$  را بنویسید .
- ۷- حجم اتم گرم منیزیوم  $14/0$  سانتی متر مکعب است . اگر طرز قرار گرفتن اتم های منیزیوم در حالت جامد طوری باشد که فقط ۷۴ درصد از حجم کل را اشغال کند ، شعاع ظاهری اتم منیزیوم را تعیین کنید .
- ۸- فرض کنید که يك لیوان با حجم  $55/0$  سانتی متر مکعب پر از جیوه وجود داشته باشد . جرم اتمی جیوه  $200/61$  واحد جرم اتمی است .
  - الف- اگر سنگینی جیوه  $13/5$  گرم بر سانتی متر مکعب باشد ، چند گرم جیوه در لیوان وجود دارد ؟
  - ب- وزن يك اتم جیوه را حساب کنید .
  - پ- اگر جرم يك الکترون  $0/00055$  واحد جرم اتمی باشد و اتم جیوه ۸۰ الکترون داشته باشد جرم يك هسته جیوه را حساب کنید .
  - ت- از وزن کل جیوه در لیوان چه مقدار مربوط به الکترون ها و چه مقدار مربوط به هسته است ؟

ث- حجمی را که يك اتم جیوه اشغال می‌کند تعیین کنید.

ج- سنگینی ناحیه هسته اتم جیوه چقدر است؟ (هسته را مکعبی به ابعاد  $10^{-13} \text{cm} \times 8$  فرض کنید).

چ- سنگینی ناحیه الکترونی اتم جیوه چقدر است؟

ح- وزن محتوی لیوان جیوه را اگر فقط از الکترون های اتم جیوه پر شده بود حساب کنید.

خ- وزن محتوی لیوان جیوه را اگر فقط از هسته جیوه پر شده بود حساب کنید.

## فصل هفتم

### پیوندهای شیمیائی

در فصل ششم اصول ساختمان اتمی مورد بحث قرار گرفت. حالا بهتر می‌توان با رابطه ساختمان اتمی با خواص شیمیائی و ظرفیت آشناسد. سه نوع پیوند وجود دارد. در این فصل سعی شده است تا نشان داده شود که هر سه اینها مربوط به يك خاصیت اتم است و آن تعامیل الکترون برای پر کردن مکان‌های موجود در اتم است تا جائیکه هر مکان دارای دو الکترون گردد.

### ساختمان اتمی و ظرفیت

**۱- مبدای ظرفیت :** در فصل دوم ظرفیت بدینگونه تعریف شد : ظرفیت هر عنصر برابر با تعداد اتمهای ئیدرژن یا کلر است که با يك اتم آن عنصر ترکیب میگردد. ظرفیت در ترکیب شیمیائی يك اتم با اتم دیگر دخالت دارد. به آن می‌توان قدرت ترکیبی يك اتم با اتم دیگر گفت. پیوند ظرفیتی (پیوند شیمیائی) عبارت است از نیروئی که دو اتم را بهم مربوط می‌سازد. تا این اواخر این نیرو ناشناخته بود. گرچه به اصول آن پی برده شده است ولی هنوز مطالب زیادی بایستی درباره آن آموخت.

طبیعت این نیروئی که اتم‌ها را به یکدیگر مربوط می‌سازد چیست؟ با آشنائی به ساختمان الکترونی اتم ممکن حدس زده شود که این يك نیروی الکتریکی است. امکان دارد که الکترون که خارجی‌ترین قسمت اتم را تشکیل می‌دهد در این نیروها دخالت داشته باشد.

مثلا در نظر بگیرید وقتی يك قطعه سدیم درون يك شیشه کُله انداخته شود چه اتفاق می افتد . فعل و انفعال شدیدی حاصل میگردد که نتیجه آن تشکیل کلرور سدیم است . برای ترکیب شدن سدیم با کلر لازم نیست آنها را حرارت داد یا بوسیله دیگری آنها را کمک کرد چون آنها بلافاصله بایکدیگر ترکیب میشوند . این تمایل به ترکیب شدن بایکدیگر بایستی در نهاد آنها وجود داشته باشد . با توجه به ساختمان اتمی می توان به ماهیت پیوند شیمیائی که آنها را با یکدیگر متصل می سازد پی برد .

فرضیه کوانتوم با معادلات ریاضی از نظر کمی طبیعت این پیوندها را تشریح کرده است . چون مطالعه فرضیه کوانتوم احتیاج به آشنائی با ریاضیات عالی دارد که دوازدهم دروس دانشجویان سال اول دانشکدههاست بنابراین در این جا فقط دواصل آن ذکر می گردد :

۱- در ساختمان اتمها ، الکترون ها می توانند در جامه های اتمی فقط مکانهای بخصوصی (سطوح انرژی) را که اربیتال نام دارند اشغال کنند . ۲- يك اربیتال ناقص است مگر آنکه دارای دو الکترون باشد .

خوشبختانه برای فهمیدن دواصل ذکر شده احتیاج به آشنائی با فرضیه کوانتوم نیست . برای آشنائی بیشتر به جدول زیر (جدول شماره ۳۳) مراجعه شود . این جدول ساختمان الکترونی گازهای غیرفعال را نشان می دهد .

جدول شماره ۳۳

${}^2\text{He}$	۲					
${}^{10}\text{Ne}$	۲	۸				
${}^{18}\text{Ar}$	۲	۸	۸			
${}^{36}\text{Kr}$	۲	۸	۱۸	۸		
${}^{54}\text{Xe}$	۲	۸	۱۸	۱۸	۸	
${}^{86}\text{Rn}$	۲	۸	۱۸	۳۲	۱۸	۸

نگاهی به چهار عدد اولی که در جدول برای Rn ذکر شده نشان می دهد که تفاوت بین آنها به ترتیب ۶ و ۱۰ و ۱۴ است .

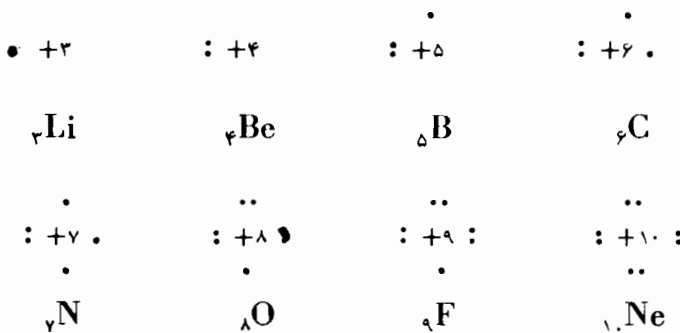
این اعداد را ظرفیت الکترونی جامه های فرعی در اتمها شناخته اند . مثلا جام اصلی دوم با ۸ الکترون ازدوجام فرعی با ۲ و ۶ الکترون به ترتیب تشکیل شده است .

جام اصلی سوم با ۱۸ الکترون شامل سه جام فرعی با ۲ و ۶ و ۱۰ الکترون است .

و جام اصلی چهارم از چهار جام فرعی با ۲ و ۱۰ و ۶ و ۱۴ الکترون تشکیل شده است .  
دقت کنید تمام این اعداد هضربی از ۲ هستند .

اینکه يك اربیتال کامل دارای ۲ الکترون است در جدول شماره ۳۳ نیز بدلائل زیر نشان داده شده است: ۱- تعداد الکترون‌ها در جام اول ۲ است . ۲- تعداد الکترون‌ها در تمام جامهای فرعی دیگر هضربی از ۲ است . ۳- تعداد الکترون‌ها در تمام جامهای اصلی نیز هضربی از ۲ است .

بامقایسه ساختمان اتمی گازهای غیرفعال در جدول شماره ۳۳ می‌توان وجود اربیتال های ناقص را نشان داد . مثلا تمام اتمهایی که بین He و Ne قرار گرفته‌اند دارای جام دوم ناقص پر شده هستند . این جام وقتی پر میشود که دارای ۸ الکترون در Ne میگردد . ۸ تعداد کامل الکترون برای جام دوم و ۲ برای جام اول است . اربیتال های جام دوم را می‌توان بافضاهای اشغال شده بوسیله الکترون‌ها بصورت زیر نشان داد :



هریک از این اربیتال‌ها را باهمان حروفی که برای نشان دادن جامهای فرعی بکار می‌رود مشخص می‌کنند . مثلا فضای اشغال شده بوسیله دو الکترون سمت چپ هسته هراتم را اربیتال ۲s و سایر مکان‌ها را اربیتال های ۲p می‌نامند . عدد ۴ در جلو s و p نشان می‌دهد که این اربیتال‌ها به جام دوم در اتم تعلق دارند .

اتم ازت در هر یک از اربیتال های ۲p خود دارای يك الکترون است . با مقایسه N با Ne مشاهده میشود که هر یک از این اربیتال‌ها می‌تواند يك الکترون دیگر در خود جای دهد . بهمین دلیل این اربیتال‌ها را اربیتال‌های نیمه پر مینامند . همینطور بامقایسه Ne با F و O مشاهده میشود که O دارای دو و F دارای يك اربیتال نیمه پر است .

از چنین مقایسه‌ای بین Ne و Be اینطور نتیجه گرفته میشود که Be دارای سه اربیتال ۲p کاملاً خالی است .

اگر طرز قرار گرفتن اتم‌ها در جدول طبقه‌بندی عناصر بستگی به اضافه شدن الکترون به اربیتال‌های ناقص دارد، آیا نمی‌توان چنین نتیجه گرفت که همین تمایل به اضافه کردن الکترون به اربیتال ناقص باعث ایجاد پیوند شیمیایی بین اتم‌ها گردد؟ آیا اتم‌ها می‌توانند با الکترون سایر اتم‌ها اربیتال‌های ناقص خود را پر کنند؟ جواب این سؤال مثبت است. یکی از دلایل آن این است که مجموع الکترون‌های ملکول‌های ترکیبات شیمیایی با چند استثنا زوج است. مثلاً مجموع الکترون ملکول  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{ClH}$  و  $\text{NH}_3$  به ترتیب ۱۰، ۱۸ و ۱۰ است در حالیکه تعداد الکترون‌های اتم‌های  $\text{H}$  و  $\text{Cl}$  و  $\text{N}$  فرد است.

به چنین الکترون‌هایی که می‌توانند اربیتال‌های اتم‌های دیگر را کامل کنند الکترون‌های ظرفیتی گفته می‌شود. در عناصر نماینده (Representative) الکترون‌های ظرفیتی همان الکترون‌های آخرین جام هستند.

از آنجا گفته شد چنین می‌توان نتیجه گرفت که: در هر جام فرعی هر اربیتال بایستی دارای یک الکترون گردد قبل از آنکه اربیتالی بتواند ظرفیت خود را کامل کند و الکترون بگیرد. مثلاً:

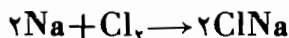
• : B	یک الکترون در اربیتال ۲p دارد
• : C •	دو الکترون تنها در اربیتال‌های ۲p دارد
• : N •	سه الکترون تنها در اربیتال‌های ۲p دارد

برای تشکیل  $\text{O}$ ،  $\text{F}$  و  $\text{Ne}$  سه اربیتال نیمه‌پر در  $\text{N}$  به ترتیب یکی یک الکترون دریافت می‌کنند. ظرفیت  $\text{O}$ ،  $\text{F}$  و  $\text{Ne}$  به ترتیب ۳، ۲ و ۱ صفر است. این ظرفیت‌ها برابر با تعداد الکترون‌های زوج نشده در این چهار اتم است. ازت، اکسیژن و فلور غیر فلزند. اگر اتم‌ها اربیتال‌های خود را با گرفتن الکترون از اتم فلزات تکمیل کنند یک رابطه مستقیم بین ظرفیت و تعداد الکترون‌های دریافت‌شده بوجود می‌آید. این رابطه برای توجیه ظرفیت در این فصل از کتاب مورد قبول واقع شده است. ظاهراً، ترکیبات شیمیایی موقعی تشکیل می‌گردند که اربیتال‌های ناقص یک اتم بوسیله الکترون‌های اتم دیگر کامل گردند.

## ظرفیت یونی

$$F > d > 0$$

۴- **نمک‌ها**: بیشتر عناصر را می‌توان به فلزات و غیرفلزات تقسیم کرد. تعداد غیر فلزات کم بوده و در طرف راست و بالای جدول تناوب قرار گرفته‌اند. فعال‌ترین غیرفلزات فلوراست و بعد از آن کلر و اکسیژن بترتیب از دیگران فعال‌تر هستند. فعال‌ترین فلزات سزیوم است که در جدول نقطه مقابل فلور (یعنی طرف چپ و پائین) قرار گرفته است. سدیم و سایر اعضای خانواده فلزات قلیائی کمی کمتر از سزیوم فعال هستند. وقتی یک غیرفلز فعال مثل کلر با یک فلز فعال مثل سدیم ترکیب شود، معادله آنرا میتوان بصورت زیر نوشت:



شواهد زیادی در دست است که نشان می‌دهند که محصول،  $\text{ClNa}$ ، از ملکول‌های  $\text{ClNa}$  تشکیل نشده بلکه واحد بلورهای آن یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^-$  هستند.

ترکیباتی که واحد بلورهایشان یون‌ها هستند و بوسیله جاذبه الکترواستاتیک بهم متصل هستند نمک نامیده میشوند. یک نمک یک ترکیب یونی است. دوشاهد تجربی برای اثبات این امر بقرار زیرند: ۱- هدایت الکتریسیته بوسیله نمک‌های مذاب و ۲- اندازه‌های بدست آمده از ساختمان بلورین بوسیله اشعه ایکس.

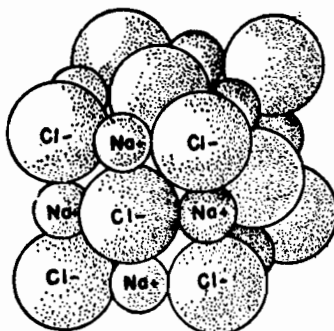
اگر دوسریمی که به یک لامپ متصل است وارد گلوکز مذاب شود و دوسریم دیگری که به یک منبع تولید نیروی الکتریسیته متصل است نیز وارد آن گردد مشاهده میشود که جریانی از گلوکز مذاب عبور نمی‌کند تا لامپ روشن گردد. ولی اگر همین آزمایش با نمک خوراکی مذاب بعمل آید لامپ با نور زیادی روشن می‌گردد. چون جریان الکتریسیته را مربوط به حرکت ذرات باردار می‌دانند پس هدایت الکتریسیته در نمک مذاب نشان می‌دهد که در آن بایستی ذرات بارداری که آزادی حرکت دارند وجود داشته باشند. علاوه بر هدایت الکتریسیته در نمک مذاب، سدیم در قطب منفی و کلر در قطب مثبت جمع می‌گردد. بنابراین یون‌های سدیم بایستی دارای بار مثبت و یون‌های کلر دارای بار منفی باشند.

محلول نمک در آب و در بعضی حلال‌های دیگر نیز الکتریسیته را بخوبی هدایت می‌کند. این نیز نشان می‌دهد که در این محلول‌ها یون‌ها آزادی حرکت دارند.

نمک‌ها حتی در حالت جامد نیز دارای ملکول‌های خنثی نمی‌باشند. واحد نمک‌ها یون‌ها هستند نه اتم‌ها و ملکول‌ها. از طرف دیگر گلوکز مثل بیشتر ترکیبات از ملکول‌های



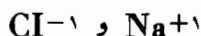
خنثی تشکیل شده است که وقتی ذوب گردد یا در آب حل گردد الکتروسیته را هدایت نمیکند. آزمایش روی ساختمان بلورین بوسیله اشعه ایکس این امر را ثابت می کند. واحد بلورهای گلوکز ملکولهای خنثی هستند و واحد بلورهای کلرورسدیم را یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلر تشکیل می دهند. یک تصویر از یک بلور خیلی کوچک کلرورسدیم در شکل ۴۸ نشان داده شده است.



شکل ۴۸ لایس بلور کلرورسدیم

هر یون سدیم بوسیله شش یون کلر و هر یون کلر بوسیله شش یون سدیم احاطه شده است. یک یون سدیم هرگز تنها با یک یون کلر مربوط نیست. بلکه هر یون بوسیله شش یون مخالف احاطه شده است بطوریکه تعداد یونهای مثبت برابر با تعداد یونهای منفی است. سایر املاح دارای ساختمان بلورین متفاوت هستند. از نمک که ساده ترین است بعنوان مثال استفاده شده است تا نشان داده شود که یونها واحدهای مستقلی هستند.

نمکها ترکیبات یونی هستند، ترکیباتی که پیوندیونی دارند (الکترو والانس) نمک هستند. نیروهایی که یونها را بهم متصل میکنند الکترواستاتیک هستند. برای اینکه نشان داده شود که نمک دارای ساختمان یونی است فرمول آن را میتوان بصورت زیر نوشت

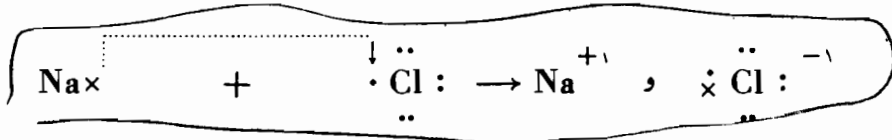


و « استقلال یونها را از هم نشان می دهد.

### ۳- پیوند یونی (الکترو والانس): از نظر سادگی معادلهای را که در بند ۲

این فصل نوشته شده است می توان واکنشی بین اتمهای خنثی سدیم و کلر دانست. ازعلامات الکترونی برای تشریح اینکه هنگام ترکیب این دو اتم چه اتفاق می افتد می توان کمک گرفت،

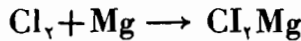
بشرح زیر:



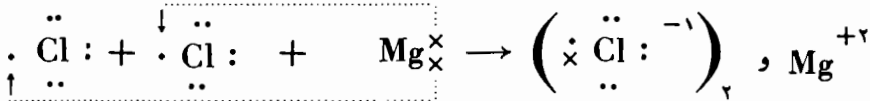
تنها الکترون ظرفیتی (الکترون خارجی ترین جام) که بوسیله  $\times$  نشان داده شده است از اتم سدیم به اتم کلر انتقال داده شده است. در نتیجه اتم سدیم (که قبلاً خنثی بود) با از دست دادن یک الکترون بصورت یک یون با بار مثبت درآمده است؛ و اتم کلر (که قبلاً خنثی بود) با بدست آوردن یک الکترون تبدیل به یک یون با بار منفی گردیده است. این یونها به علت داشتن بارهای مخالف بوسیله نیروهای الکترواستاتیکی به یک دیگر متصل می گردند. این خاصیت عمومی فعل انفجالات بین فلزات و غیر فلزات فعال است.

غیر فلزات یک یا چند الکترون بدست می آورند و فلزات یک یا چند الکترون از دست می دهند. فعال ترین غیر فلزات آنهایی هستند که تمایل بیشتری برای ربودن الکترون از اتم فلزات از خود نشان می دهند. فعال ترین فلزات آنهایی هستند که تمایل زیادی برای دادن الکترون به غیر فلزات از خود نشان می دهند.

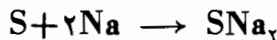
تشکیل  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  از کار و منیزیم را می توان بصورت زیر نوشت :



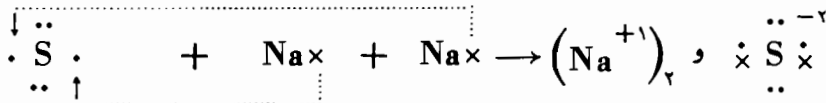
که با استفاده از علائم الکترونی بصورت زیر درمی آید :



ظرفیت منیزیم ۲ است چون هر اتم آن دو الکترون از دست می دهد و به یونی با بار مثبت ۲ تبدیل می گردد. در معادله :



که بصورت زیر می توان آن را نوشت :



ظرفیت گوگرد ۲ است چون هر اتم آن دو الکترون بدست می آورد و به یونی با بار

۲- تبدیل می‌گردد. در این دو مثال و مثال قبلی سدیم و کلردارای ظرفیت يك هستند چون يك الكترون ازدست داده و یا بدست می‌آورند.

به این نوع ظرفیت الكترو والانس یا ظرفیت یونی گفته میشود. مقدار آن برابر با تعداد الكترونهایی که ازدست داده میشود و یا بدست می‌آید. سدیم دارای الكترو والانس ۱+ و کلر ۱- است. پیوند یونی، نیروئی که یونها را بهم متصل میسازد، جاذبه الكترواستاتیک است که بارهای غیرهمنام نسبت بهم دارند.

چه چیزی تعداد الكترونهایی که از يك فلز به يك غیر فلز منتقل می‌گردد مشخص می‌کند؟ ظاهراً تعداد الكترونهای زوج نشده در غیر فلز مؤثر است. اتمهای غیر فلز اربیتال های ناقص خود را با گرفتن الكترون از اتمهای فلز کامل می‌کنند.

دراولین فرضیه‌هایی که برای ظرفیت بوسیله کاسل (W. Kossel)، لانگمیر (I. Langmuir) و لوئیز (G. N. Lewis) پیشنهاد شد عدددارای اهمیت زیادی بود. مثلاً در سه معادله الكترونی بالا، تمام اتمها پس از خاتمه عمل در خارجی ترین جام خود دارای ۸ الكترون میگردند. همان تعدادی که در خارجی ترین جام گازهای غیرفعال وجود دارد (بجز هلیوم که دو تا دارد). ولی در فرضیه جدیدی که بوسیله لندن (F. London) و دیگران پیشنهاد شده است تکمیل شدن اربیتالهایی که دارای يك الكترون هستند و یا الكترون ندارند و تشکیل زوج الكترونی در تعیین ظرفیت اهمیت دارد. ظرفیت یونی مربوط به زوج شدن الكترونها در اربیتالهای ناقص غیر فلزات در موقع ترکیب است. این الكترون در واکنش بوسیله غیر فلزات از فلزات گرفته میشود. بعلت این انتقال الكترونها ذرات باقی مانده دارای بارالکتريکی هستند.

### ۳- الكترونهای ظرفیتی:

الف عناصر نماینده (representative): به عناصری که ظرفیت جام های داخلی از نظر الكترون تکمیل باشد عناصر نماینده گفته میشود. اصطلاح الكترون های ظرفیتی برای الكترون های خارجی ترین جام اتمهای عناصر نماینده بکار میرود. بعضی از این الكترونها در تشکیل پیوندهای یونی ازدست داده و یا بدست آورده می‌شوند. وقتی غیر فلزات الكترون می‌آورند تا تبدیل به یونهای منفی گردند، خیلی کم اتفاق می‌افتد که بیشتر از دو الكترون برای هر اتم الكترون دریافت کنند. \* این بدین سبب است که نیروی دافعه الكتريکی دو بار منفی خیلی قوی است و مانع نزدیک شدن الكترون سوم میگردد. تعداد کمی از اتمهای فلزات هنگام تشکیل یون مثبت بیش از سه الكترون ازدست می‌دهند. این برای این است که گرفتن الكترون چهارم از یونی که دارای سه بار مثبت است بعلت جاذبه زیاد الكتريکی خیلی مشکل است. يك یا دو الكترونی که سهولت از اتم خارج میشوند از نوع الكترون های ظرفیتی و

\* شواهدی درست است که بعضی از نیترونها بصورت نمک هستند. اگر این صحیح باشد، این نمکها دارای تنها یونهای يك اتمی با سه بار منفی هستند.

متعلق به خارجی ترین جام الکترونی اتم است . به ندرت تشکیل پیوند یونی بوسیله عناصر نماینده نتیجه ازدست دادن و یا دریافت بیش از دو یاسه الکترون در اتم است .  
**ب- فلزات انتقالی (Transition):** در بیشتر این فلزات ظرفیت جام ماقبل آخر کامل نیست . اتم این عناصر دارای یک یا دو الکترون در جام آخر هستند. این ها الکترون های ظرفیتی هستند و سهولت هنگام تشکیل پیوند یونی به غیر فلزات داده میشوند . ولی در بعضی از ترکیبات مثل ترکیبات وانادیوم و کروم، تعداد الکترون هائی که هنگام تشکیل یون ازدست داده میشوند بیشتر از این الکترون های آخرین جام هستند. اتم وانادیوم دارای ۲ الکترون در جام آخر است و تشکیل ترکیب  $Cr_2V$  می دهد ولی ترکیب  $Cr_2V$  نیز وجود دارد . اتم کروم دارای یک الکترون در آخرین جام است ولی تشکیل  $Cr_2Cr$  نمی دهد ولی  $Cr_2Cr$  و  $Cr_2Cr$  وجود دارند . این چند ظرفیتی بودن از خواص اصلی این عناصر انتقالی است . بنابراین بعضی از الکترون های جام ماقبل آخر نیز بایستی جزو الکترون های ظرفیتی شمرده شوند .

این سؤال پیش می آید که چقدر؟ جواب این سؤال از مقایسه زیر بدست می آید .  
 ساختمان الکترونی اتم کروم (جدول ۲۴ فصل ۶) و ساختمان الکترونی کریپتون (یک گاز غیرفعال) بصورت زیر است :

${}_{24}Cr$	۲	۸	۱۳	۱
${}_{36}Kr$	۲	۸	۱۸	۸

بطوریکه آشکار است هم جام سوم و هم جام چهارم کروم ناقص پر شده اند . حال اگر با آرگون مقایسه بشود :

${}_{24}Cr$	۲	۸	۱۳	۱
${}_{18}Ar$	۲	۸	۸	

تفاوت (۱) (۵)

مشاهده میشود که در جام های سوم و چهارم ناقص خود کروم دارای ۶ الکترون اضافی است . فرض شود که هر شش الکترون اضافی از نوع الکترون های ظرفیتی باشند . علامت الکترونی کروم بصورت زیر در می آید :

۵ زمانی تصور میشود که یون هائی مثل  $Sn^{+4}$  در آب بصورت محلول وجود دارند . امروز کاملاً مسلم شده است که چنین نیست . مثلاً کلرور استاتیک خالص مایمی است که قابلیت هدایت الکتریکیته آن خیلی کم است که نشان می دهد یک ترکیب یونی نیست .

•  
: Cr :  
•

که شش الکترون ظرفیتی را نشان می‌دهد .

وجود اتمهایی مثل  $\text{Cr}$  ،  $\text{Cu}$  و  $\text{Mo}$  که يك يادوالکترون آخرین جام به جام ماقبل آخر رفته و در چند عنصر بعدی مجدداً به خارجی ترین جام بازگشته است نشانه این است که در حقیقت بین این دو جام چندان تفاوتی وجود ندارد . بنابراین الکترون های هر دو جام را می توان الکترون های ظرفیتی دانست . در نوشتن علامت الکترونی عنصر تفاوتی بین الکترون های این جام ها قائل نمی شوند .

الکترون های ظرفیتی برای بیشتر فلزات انتقالی که دارای يك جام ناقص ماقبل آخر هستند در هر دو جام یافت میشوند . به استثنای عناصر ستون آخر، الکترون های ظرفیتی فلزات انتقالی عبارتند از الکترون های خارجی ترین جام باضافه الکترون های پیش از هشت موجود در جام ماقبل آخر . عناصر ستون آخر (جدول داخل جلد آخر کتاب) دارای دو الکترون ظرفیتی هستند . این خاصیت عناصر انتقالی باعث میشود که این عناصر دارای چند ظرفیت الکترو والانس باشند . بعضی از آنها دارای هر سه ظرفیت  $+۱$  ،  $+۲$  و  $+۳$  هستند . مثلاً ترکیباتی از مس - نقره و طلا می توان تهیه کرد که هر سه ظرفیت در آنها نشان داده شود .

**۴- فلزات مشابه (انتقالی داخلی) :** این عناصر بیشتر از فلزات انتقالی به يك دیگر شبیه هستند . در بیشتر این فلزات دو جام آخر مثل هم هستند . علاوه بر ناقص بودن این دو جام ، سومین جام از خارج نیز ناقص است . گرچه فلزات مشابه دارای دو الکترون در خارجی ترین جام اتم های خود هستند ولی ظرفیت اصلی آنها سه است . این نشان می دهد که الکترون نهم از جام ماقبل آخر یا یکی قبل از آن را می توان از اتم خارج کرد . الکترون های ظرفیتی فلزات انتقالی داخلی سه تا هستند که دو تا در خارجی ترین جام و یکی در جام ماقبل آخر است . (در بعضی از ترکیبها، کووالانسی این عناصر که ظرفیت آنها از سه بیشتر است الکترون های سومین جام از آخر که ناقص است در تشکیل پیوند شرکت دارند ) .

### ظرفیت اشتراکی

#### ۵- پیوند اشتراکی

بیشتر ترکیبات شیمیایی نمک نیستند . یعنی اینکه ترکیبات یونی نیستند . چون در این نوع ترکیبات یون وجود ندارد پس نیرو هائی که باعث بهم پیوستن اتم ها به یکدیگر میگردند

نمی‌توانند نیروهای جاذبی بین ذرات منفی و مثبت باشند. گرچه طبیعت این نیروها در ترکیبات غیر یونی هنوز بخوبی شناخته نشده‌اند ولی به اندازه کافی با آن آشنائی هست که بتوان فرمول این ترکیبات و خواص آنها را پیش‌بینی کرد.

قبلاً درباره اینکه به ندرت ظرفیت یونی منفی یک اتم ازدو تجاوز می‌کند و یا اینکه ظرفیت یونی مثبت یک اتم به ندرت بیشتر از سه می‌شود بحث شده است. ولی ظرفیت ترکیبات غیر یونی اغلب چهار یا بیشتر است: مثلاً در  $\text{CCl}_4$  و  $\text{PF}_5$  و  $\text{SF}_6$  و  $\text{IF}_7$  و  $\text{OsF}_8$ .  
دو حقیقت را درباره این ترکیبات بایستی در نظر گرفت:

۱- که این ترکیبات (بخاطر اینکه در حالت مذاب الکتریسیته را هدایت نمی‌کنند) طبیعتاً یونی نیستند و ۲- که ظرفیت در این ترکیبات (بطوریکه از تعداد هالوژن‌ها در فرمول ترکیبات فوق مشاهده می‌شود) ممکن است به ۸ نیز برسد.

اگر فرض شود که اربیتال یک اتم بوسیله مشترک شدن الکترون‌های یک اتم دیگر کامل گردد، میتوان دواصلی را که در بالا گفته شد توجیه کرد. همان تمایل در زوج کردن الکترون‌ها در این جانیز صادق است یعنی الکترون‌های مفرد با یکدیگر تشکیل زوج الکترونی می‌دهند تا اربیتال‌های ناقص را تکمیل کنند. وقتی دو الکترون بوسیله دو اتم مشترک شوند یک پیوند اشتراکی بوجود می‌آید.

کلمه اشتراکی

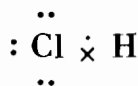
مثلاً فرمول الکترونی ئیدرژن کلره را می‌توان متشکل از ترکیب یک اتم کلر که دارای یک اربیتال نیمه پر است:



با یک اتم ئیدرژن که آن نیز دارای یک اربیتال نیمه پر است:

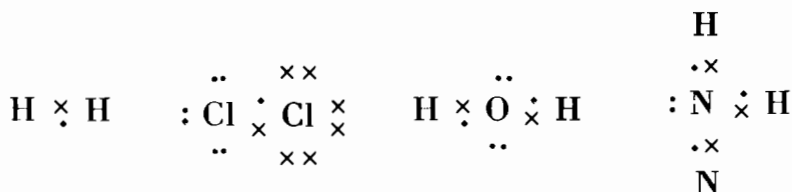


دانست. برای اینکه الکترون‌های ظرفیتی هر یک از اتم‌ها مشخص گردند با نقطه و ضربدر مشخص شده‌اند. فرمول الکترونی  $\text{ClH}$  میشود:

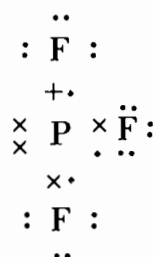


هر اتم یک الکترون ازدوج الکترونی مشترک بین خودشان را تأمین می‌کند. زوج الکترونی مشترک شده بین اتم‌های کلر و ئیدرژن را یک پیوند ظرفیتی محسوب می‌کنند. با

این حساب ، ظرفیت ئیدرژن و کلردر این ترکیب برابر بایک است .  
فرمولهای الکترونی ملکولهای کووالانتهی  $H_2O$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2$  و  $NH_3$  بصورت زیر است :



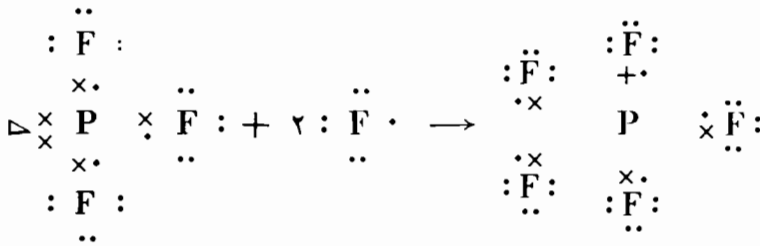
در هر يك از مثالهای بالا يك زوج الکترون مشترك شده بين دو اتم بصورت يك پیوند ظرفیتی بين دو اتم عمل می کند . بدین صورت ظرفیت ازت در  $NH_3$  برابر سه است .  
گرچه پیوندهای اشتراکی از پیوندهای یونی محکم تر هستند ، ولی آنها بوسیله جاذبه الکترواستاتیک به یکدیگر متصل نیستند چون ذرات بار داری وجود ندارد . اتمهایی که تشکیل پیوندهای اشتراکی می دهند اتمهایی هستند که جدا کردن الکترون از آن ها خیلی مشکل است . وقتی دو اتم از این نوع اربیتالهای خود را با اشتراك الکترون تکمیل کنند ، هیچکدام از آنها الکترون اذست نمی دهد و در نتیجه دو اتم به یکدیگر می چسبند .  
فرمول پنتا فلورورفسفر  $PF_5$  است . برای توجیه آن بهتر است که باتری فلورورفسفر شروع کرد ، فرمول الکترونی آن



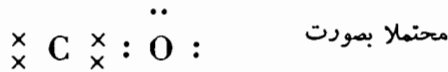
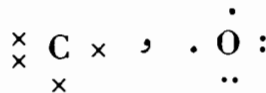
است که از ترکیب  $P \times \times$  با  $\left( : F : \right)$  ۳ بدست می آید . فرمول الکترونی

$PF_5$  نشان می دهد که تمام الکترون ها بصورت زوج در آمده اند . پس چگونه  $PF_5$  تبدیل به  $PF_5$  که ( عملاً همینطور است ) می گردد ؟ اتم فلور تعامیل زیادی بنحذب الکترون دارد

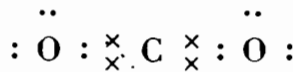
این نیروی جاذبه بین اتم فلور و الکترون از تمام اتمهای دیگر بیشتر است. دو الکترون نوع s در ملکول  $PF_3$  برای تشکیل پیوند بین فسفر و سایر اتمها مورد استفاده قرار نگرفته اند. ظاهراً دو اتم فلور قادرند که این زوج را از هم جدا کرده و با آنها تشکیل پیوند اشتراکی بدهند:



مثلاً بین زوج الکترونی تنها (زوج الکترونی مشترک نشده با اتمهای دیگر) نشان می‌دهد که در طول عمل این دو الکترون از هم جدا می‌شوند. در این فرمول اتم فسفر دارای ده الکترون در اربیتال‌های ظرفیتی خود می‌باشد. ده الکترون پیوندزا. این جدا کردن زوج‌های الکترونی در خیلی ترکیبات دیگر نیز مشاهده شده است. مثلاً، گرچه فرمول الکترونی اکسید کربن از



است که در آن هر دو اتم دو الکترون تنهای خود را به کمک الکترون‌های فرد اتم دیگر بصورت زوج در آورده‌اند، فرمول گاز کربنیک بایستی بصورت:

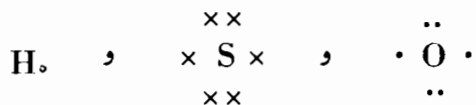


باشد. بنابراین زوج الکترونی تنهای اتم C در  $CO$  بایستی بوسیله دو مین اتم اکسیژن

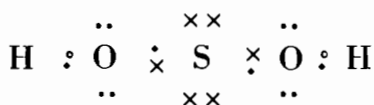
در تشکیل  $CO_2$  از هم جدا شده باشد.



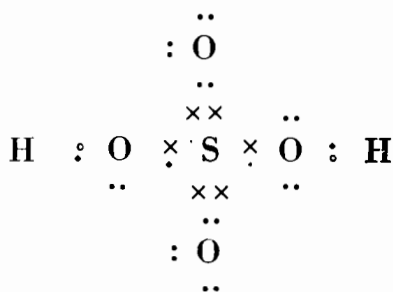
برای مثال دیگر اسید سولفوریک  $\text{SO}_4\text{H}_2$  مورد بحث قرار میگیرد . برای توجیه ساختمان الکترونی این اسید از ترتیب خیالی زیر استفاده می شود . علامات الکترونی اتم های موجود در اسید بصورت زیر هستند:



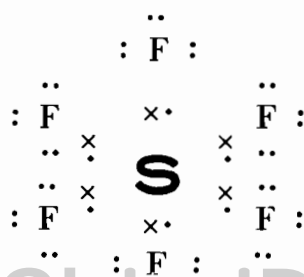
بازوج کردن تعداد الکترون ها به اندازه ممکن فرمول خیالی زیر بدست می آید ( که البته فرمول اسید نیست ) .



حالا اگر دو اتم اکسیژن دیگر که هر یک دارای دو الکترون مفرد هستند دوزوج الکترون مشترک نشده گوگرد را از هم جدا کرده و با آن تشکیل پیوند بدهند ، فرمول الکترونی اسید سولفوریک میشود :

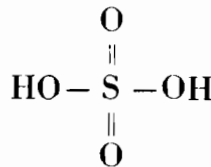


در این فرمول اتم گوگرد دارای **دوازده** الکترون پیوندا است، درست مثل گوگرد در ترکیب هگزا فلورور گوگرد :

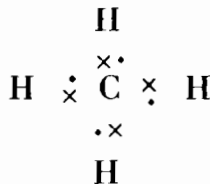


زمانی فرمول اسیدسولفوریک را طوری می‌نوشتند که فقط هشت الکترون پیوندزا را نشان دهد. ولی حالا که مشخص شده است که اتم‌های توانند بیشتر از هشت الکترون پیوندزا داشته باشند فرمول قدیمی دیگر صادق نیست. ولی این موضوع هنوز گام‌ها حل نشده است. در این کتاب، از پیوند مضاعف با اکسیژن استفاده خواهد شد چون حس می‌شود بیشتر از فرضیه‌های دیگر مورد قبول واقع شده است.

اغلب، از یک خط اتصال برای نشان دادن یک زوج الکترون مشترک شده بین دو اتم استفاده می‌شود و معمولاً زوج‌های الکترونی مشترک نشده را در فرمول الکترونی نشان نمی‌دهند. طبق این روش فرمول الکترونی اسیدسولفوریک بصورت زیر درمی‌آید:



سابقاً شیمی‌دانها تصویری کردند که بجز بُردن، سایر اتم‌هایی که تشکیل پیوندهای اشتراکی می‌دهند برای این است که تعداد الکترون‌های جام آخر خود را به هشت برسانند. مثلاً فرمول الکترونی متان:



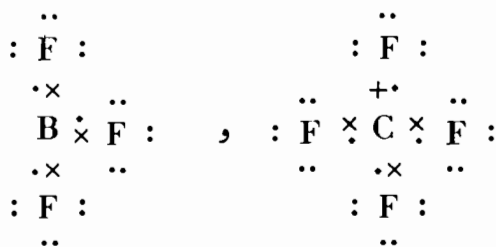
نشان می‌دهد که کربن در خارجی‌ترین جام خود دارای هشت الکترون است. ولی حالا چنین بنظر می‌آید که عدد هشت دارای اهمیت کمتری است تا عدد دو: در اربیتال‌های الکترون‌ها بصورت زوج درمی‌آیند. هر یک از این اربیتال‌ها ممکن است یک الکترون داشته باشد ولی ظرفیت کامل آن‌ها دو الکترون است. عدد هشت بدین جهت مهم بنظر می‌آید که حداکثر تعداد الکترون (که در چهار اربیتال وجود دارد) در جام دوم برابر با هشت است و کربن که از عناصر دوره دوم است تشکیل ترکیبات زیادی می‌دهد که در آن دارای هشت الکترون در خارجی‌ترین جام خود می‌گردد. ولی برای اتم‌های دوره سوم به بعد جدول تناوب، تعداد الکترون‌های جام ظرفیتی یک اتم در ملکول ممکن است تا ۱۶ برسد (جدول ۳۴).

جدول ۳۴

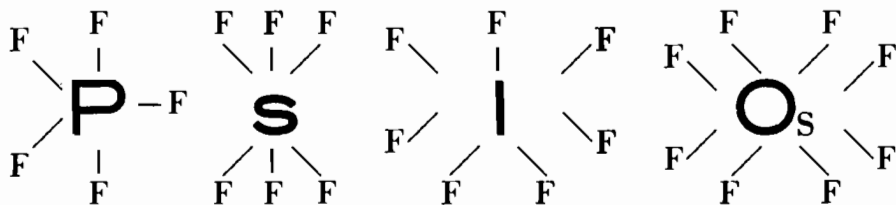
تعداد الکترون‌های پیوندزا در اتم مرکزی

Os	I	S	P	C	B	اتم خنثی
۸	۷	۶	۵	۴	۳	تعداد الکترون‌های ظرفیتی
$OsF_8$	$IF_7$	$SF_6$	$PF_5$	$CF_4$	$BF_3$	ترکیب بافلور
۱۶	۱۴	۱۲	۱۰	۸	۶	تعداد الکترون‌های پیوندزا

فرمول الکترونی  $BF_3$  و  $CF_4$  عبارتند از :



برای جلوگیری از اشتباهات ناشی از استفاده از تعداد زیادی نقطه و ضربدر از خط اتصال در نوشتن فرمول‌های  $PF_5$  و  $SF_6$  و  $IF_7$  و  $OsF_8$  استفاده میشود .



مطالعه روی این فرمول‌ها و سایر فرمول‌ها نشان می‌دهد که زوج شدن الکترون و نه تشکیل هشت الکترون در تشکیل پیوندهای اشتراکی اهمیت دارد .

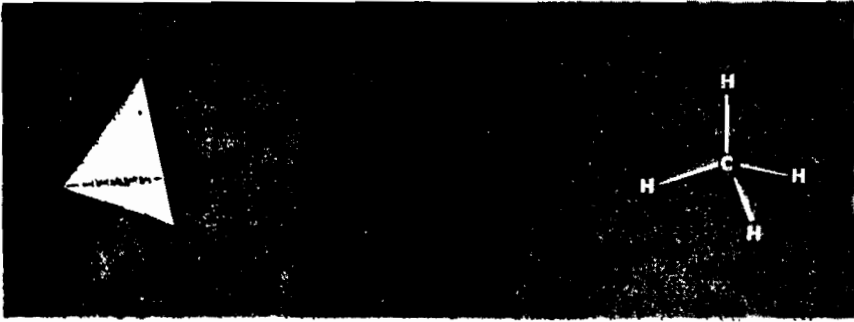
۶- شکل ملکول‌ها : در بخش‌های قبل تشکیل ملکول‌ها با استفاده از اعلامات

الکترونی (نقطه و ضربدر) نشان داده شده است. بایستی گفت که نشان دادن الکترون‌ها بوسیله

نقطه‌ها و ضربدرها در حقیقت چیزی از فضای الکترونی ملکول مشخص نمی‌کنند. از آن گذشته بدین وسیله شکل ملکول‌ها اصولاً نشان داده نمی‌شوند. فرضیه‌های مربوط به شکل ملکول‌ها فرضیه‌های پیچیده‌ای هستند ولی در این جا می‌توان با چند مثال ساده آشنا شد.

ملکول‌هایی که ازدواتم تشکیل شده‌اند ناچاراً ملکول‌های خطی هستند ولی آنهایی که سه‌اتم یا بیشتر دارند ساختمان پیچیده‌تری دارند. مثلاً، چرا ملکول آب خطی نیست؟ برای جواب دادن به این سؤال بایستی طبیعت اربیتال‌هایی که در پیوند بین  $\text{O}$  و  $\text{H}$  اکسیژن بکار گرفته‌اند در نظر گرفته شود. همینطور اتمسفر الکترونی اطراف هسته‌های  $\text{O}$  و  $\text{H}$  از آنها بایستی منظور گردد. تصور کنید که ملکول آب از روی هم‌سوار کردن دواتم  $\text{O}$  و  $\text{H}$  اکسیژن بدست می‌آید. هر اتم  $\text{O}$  دارای یک الکترون  $2p$  است که اتمسفر الکترونی آن در اطراف هسته اتم  $\text{O}$  قرار دارد. اتم  $\text{H}$  اکسیژن در خارج‌ترین جام خود دارای دو الکترون  $2s$  (با اتمسفر قرینه) و چهار الکترون  $2p$  است. با توجه به شکل سه‌اربیتال  $2p$  (شکل ۴۶) مشاهده می‌شود که از این چهار الکترون  $2p$  دو تا در یک اربیتال و دو تا در یک اربیتال به تنهایی قرار دارند. در تشکیل پیوند شیمیایی بین اکسیژن و  $\text{H}$  اکسیژن  $\text{O}$  و  $\text{H}$  اکسیژن‌ها با الکترون‌های  $2p$  زوج نشده اکسیژن تشکیل زوج الکترونی می‌دهند. این اشتراك باعث می‌شود که اتمسفر بار الکترونی در جهت اربیتال الکترون  $2p$  متمرکزتر گردد. برای ترکیب دواتم  $\text{O}$  و  $\text{H}$  اکسیژن دو الکترون دو اربیتال  $2p$  اکسیژن که نسبت به هم عمود هستند بایستی بکار روند. بدین جهت انتظار می‌رود که دو پیوند بین  $\text{O}$  و  $\text{H}$  نسبت به هم عمود باشند. در حقیقت زاویه بین دو پیوند کمی بزرگتر و برابر با  $104^\circ 31'$  است.

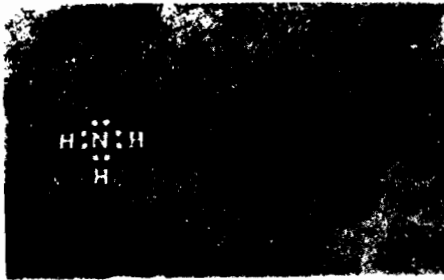
تفسیر  $\text{CH}_4$  شکل یک چهار وجهی (شکل ۴۹) که کربن در مرکز آن قرار گرفته است می‌دهد. در این شکل  $\text{O}$  و  $\text{H}$  اکسیژن‌ها در چهار رأس چهار وجهی قرار دارند. زاویه بین پیوندهای  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$   $109^\circ 28'$  است. مسلماً در تشکیل این ملکول اشکالاتی وجود دارد چون زاویه‌ها بر هم عمود نبوده و چهار پیوند مساوی بایستی بین  $\text{C}$  و  $\text{H}$  تشکیل گردد در حالی که سه اربیتال  $2p$  بیشترند! در ظاهر بایستی از الکترون‌های  $2s$  کربن نیز استفاده شود. در حقیقت تشکیل ملکول  $\text{CH}_4$  را می‌توان از جانشین شدن چهار اربیتال مساوی بجای یک اربیتال  $2s$  و سه اربیتال  $2p$  در اتم کربن تصور کرد بطوریکه جهت این اربیتال‌های جدید بطرف گوشه‌های یک چهاروجهی منتظم باشد. اشتراك الکترون بین این اربیتال‌ها و اربیتال‌های  $2s$  و  $2p$  اکسیژن شکل متان را بوجود می‌آورد.



(شکل ۴۹)

چهاروجهی ملکول  $\text{CH}_4$ 

از اربیتال‌های چهاروجهی می‌توان برای توجیه شکل ملکول‌هایی که چهار پیوند اشتراکی ندارند نیز استفاده کرد. مثلاً ملکول  $\text{NH}_3$  را می‌توان چنین تصور کرد که از اتم ازتی تشکیل شده است که ۵ الکترون ظرفیتی آن تشکیل چهار اربیتال چهار وجهی مساوی داده‌اند. بطوریکه دو تا از ۵ تا الکترون تشکیل یک زوج را داده و یکی از اربیتال‌ها را اشغال کرده‌اند. سه الکترون دیگر با سه الکترون سه اتم نئیدرژن تشکیل سه زوج داده و سه اربیتال دیگر را تکمیل می‌کنند. نتیجه آن تشکیل یک هرم است که سه اتم نئیدرژن قاعده را تشکیل داده (شکل ۵۰) و زوج الکترون مشترک نشده رأس آن را تشکیل می‌دهد. زاویه بین پیوندهای  $\text{N}-\text{H}$  در  $108^\circ$  درجه است که تقریباً برابر با زاویه‌ای است که در یک چهاروجهی انتظاری رود وجود داشته باشد.



(شکل ۵۰)

ملکول آمونیاک

از اربیتال‌های چهاروجهی نیز برای توجیه زاویه بین  $\text{O}$  و  $\text{H}$  در  $\text{H}_2\text{O}$  می‌توان استفاده نمود. طبق همان روش که درباره  $\text{NH}_3$  بکار رفت  $\text{H}_2\text{O}$  نیز بایستی شبیه  $\text{NH}_3$  باشد با این تفاوت که در آب دو زوج الکترونی تنها وجود دارد. شکل ۵۱ سعی کرده است

۱۰۹  
۱۲  
۱۸

شیمی عمومی

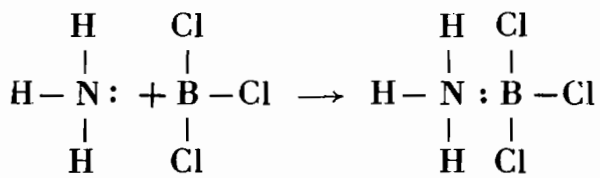
که دوزج الکترون مشترک نشده و دو پیوند بین H و O را که در جهت گوشه‌های یک چهار وجهی قرار گرفته‌اند نشان دهد .



(شکل ۵۱)

ملکول آب

۷- پیوند اشتراکی کوآوردینانس : وقتی تری کلروربر و آمونیاک ، که هر دو در درجه حرارت عادی گاز هستند ، با یکدیگر مخلوط شوند گرد سفیدی بدست می‌آید . معادله این فعل و انفعال را می‌توان بصورت زیر نوشت :



جسم بدست آمده یک ترکیب اضافی است. گرچه پیوند بین ازن و بریک پیوند اشتراکی است ، ولی هر دو الکترون این پیوند بوسیله ازن به اشتراک گذارده شده است . این نوع پیوندها را پیوند اشتراکی کوآوردینانس می‌نامند. در این پیوند اتم گیرنده بایک دوج الکترون تنهای اتم دهنده مشترک می‌شود . این روش سومی است که ارییتال ناقص یک اتم بوسیله الکترون اتم‌های دیگر تکمیل می‌گردد .

۸- الکترون‌های ظرفیتی در پیوندهای اشتراکی : الکترون‌های ظرفیتی برای تشکیل پیوند اشتراکی همان الکترون‌های ظرفیتی هستند که در تشکیل پیوندیونیک بکار می‌روند : در عناصر عادی الکترون‌های خارجی‌ترین جام و در عناصر انتقالی و انتقالی داخلی الکترون‌های خارجی‌ترین جام با اضافه الکترون‌های جام ماقبل آخر مزاد برهشت (باستثنای ستون ۱۸ در جدول پشت جلد آخر کتاب) .

یک مثال از فلزات انتقالی ، Os ، قبلا داده شده است . از فرمول  $\text{OsF}_8$  چنین



باتعدادالکترون‌های ظرفیتی  $Cl$  باشد. چون تعداد الکترون‌های ظرفیتی  $Cl$  هفت تا است پس  $Mn$  نیز دارای هفت الکترون ظرفیتی است. دوتا از این الکترون‌ها در جام آخر هستند. پنج‌تای بقیه بایستی از جام ماقبل‌آخر باشند که اگر از ۱۳ کم شوند باقی‌می‌مانده‌ست الکترون (طبق قاعده).

**قطبی بودن پیوندها:** در تشکیل کلرورئیدرژن ( $ClH$ ) از کلر وئیدرژن گفته‌شد که یک الکترون اتم ئیدرژن و یک الکترون مفرد اتم کلر بایکدیگر تشکیل یک زوج الکترونی می‌دهند که بین دو اتم کلر وئیدرژن به اشتراک گذاشته می‌شوند. چون جاذبه اتم کلر برای الکترون بیشتر از اتم ئیدرژن است، سهم هر دو در این اشتراک زوج الکترونی برابر نیست و در حقیقت این زوج الکترونی بیشتر تحت تأثیر اتم کلر است تا اتم ئیدرژن.

چون اتم‌ها الکترون‌ها را بطور غیر مساوی بین خود می‌توانند مشترک شوند پس بایستی راهی برای تشریح توزیع بار الکتریکی چنین پیوندی وجود داشته باشد. این کار را معمولاً با رده‌بندی کردن پیوندها به قطبی و غیر قطبی انجام می‌دهند. مثلاً پیوند اشتراکی  $Cl_2$  و  $H_2$  از نوع پیوند غیر قطبی و پیوند  $ClH$  از نوع پیوند قطبی است.

چرا پیوندهای  $Cl_2$  و  $H_2$  غیر قطبی هستند؟ در هر دو این ملکول‌ها «مرکز ثقل» بار منفی در مرکز ملکول قرار گرفته است چون امکان یافت شدن زوج الکترونی نزد یک اتم بهمان میزان امکان یافت شدن آن نزد اتم دیگر است. ملکول از نظر الکتریکی از دو جهت خنثی است. چون نه تنها دارای همان تعداد بار منفی و مثبت است (پروتون و الکترون) بلکه مرکز بار مثبت درست منطبق بر مرکز بار منفی نیز هست. ملکول یک ملکول غیر قطبی است: دارای یک پیوند غیر قطبی است چون زوج الکترونی بطور مساوی بین دو اتم به اشتراک گذاشته شده است.

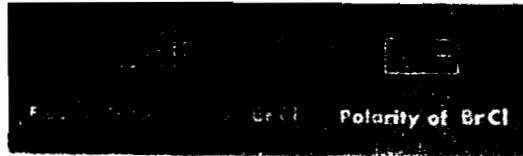
در  $ClH$ ، پیوند قطبی است چون مرکز بار مثبت درست منطبق بر مرکز بار منفی نیست؛ ملکول بطور کل از نظر بار الکتریکی خنثی است چون ذرات با بار مثبت آن برابر با ذرات با بار منفی آن هستند. ولی بعلاوه عدم تساوی در اشتراک زوج الکترونی سر کلر ملکول منفی و سرئیدرژن آن مثبت بنظر می‌آید. این بدین علت است که زوج الکترونی مشترک شده بیشتر در اطراف کلر یافت می‌شود تا در اطراف ئیدرژن.

بنوان مثال دیگر از پیوندهای قطبی می‌توان از پیوند بین برم و کلر در ملکول  $ClBr$  نام برد. هر کدام از این اتم‌ها دارای هفت الکترون ظرفیتی هستند، یکی کم‌تر از گاز‌های غیر فعال و با اشتراک یک زوج الکترون بین خود اربیتال ناقص خود را تکمیل می‌کنند.

ولی اتم برم از اتم کلر بزرگ‌تر است و جاذبه آن نسبت به الکترون کم‌تر است. در پیوند اشتراکی بین  $Cl$  و  $Br$  زوج الکترونی بطور مساوی بین آنها قرار نمی‌گیرد و بیشتر در اطراف کلر یافت می‌شود تا برم. در نتیجه سر کلر ملکول نسبت به سر برم منفی بنظر می‌آید. در شکل ۵۲



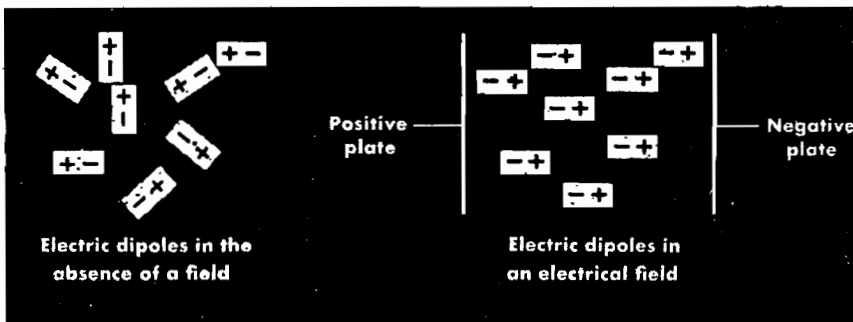
قطبی بودن بوسیله + در مرکز توزیع بار مثبت و - در مرکز توزیع بار منفی نشان داده شده است. ملکول جمعاً از نظر الکتریکی خنثی است : تعداد بارهای مثبت برابر تعداد بارهای منفی است، ولی توزیع بار الکتریکی بطور قرینه در ملکول انجام نگرفته است . ملکول هائی که در آنها مرکز بار مثبت منطبق با مرکز بار منفی نباشد ملکول های قطبی نامیده میشوند و هر پیوندی که در اشتراك بین دو اتم مساوی نباشد پیوند قطبی خوانده میشود .



(شکل ۵۲)

ملکول CIBr

در ملکول CIBr دو مرکز بار الکتریکی وجود دارد . به چنین ملکول هائی (به چنین پیوندهائی) يك دی پل می گویند . يك دی پل از يك بار مثبت و يك بار منفی که بوسیله فاصله ای از هم جدا شده اند تشکیل شده است. از نظر کمی، مقدار دی پل را از روی گشتاور دی پل اندازه می گیرند. گشتاور يك دی پل برابر با حاصل ضرب بارها در فاصله بین آنها است . این کمیت تمایل چرخیدن دی پل را وقتی در يك میدان الکتریکی قرار گیرد نشان می دهد . همانطور که در شکل ۵۳ نشان داده شده است يك دی پل می چرخد چون طرف مثبت آن جذب قطب منقی و طرف منقی آن جذب قطب مثبت میدان می گردد . چون مراکز مثبت و منقی يك دی پل در همان ملکول قرار گرفته اند بنابراین ملکول فقط می تواند بچرخد و نمی تواند بطرف قطبها مهاجرت نماید .



(شکل ۵۳)

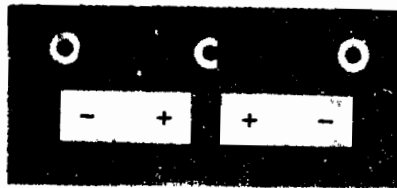
دی پلها در میدان الکتریکی

از رفتار دی‌پل‌ها در یک میدان الکتریکی يك روش تجربی برای تشخیص ملکول‌های قطبی از غیر قطبی بدست می‌آید. آزمایش شامل تعیین خاصیتی است بنام ثابت دی‌الکتریک، این خاصیت را می‌توان بشرح زیر تعیین کرد: مشاهده، شده است که يك خازن (دو صفحه فلزی موازی هم) قادر است بار الکتریکی در خود ذخیره کند. ظرفیت خازن، یعنی مقدار بار الکتریکی که در یک اختلاف سطح معینی می‌توان در صفحات فلزی ذخیره کرد، بستگی به موادی دارد که بین صفحات فلزی قرار دارند. ثابت دی‌الکتریک يك جسم عبارت است از نسبت ظرفیت خازن، وقتی جسم بین دو صفحه قرار گرفته باشد، به ظرفیت آن وقتی بین دو صفحه خلاء باشد.

معمولا، ثابت دی‌الکتریک جسمی که از ملکول‌های قطبی تشکیل شده باشد بالا است یعنی خازن موقعی که این جسم بین صفحات آن قرار می‌گیرد بار زیادی را می‌تواند در خود ذخیره کند. ثابت دی‌الکتریک زیاد را می‌توان گفت که بصورت زیر ایجاد می‌گردد. همانطور که در شکل ۵۳ مشاهده میشود، ملکول‌های دی‌پل وقتی بین دو صفحه يك خازن قرار گیرند می‌چرخند تا قطب مثبت آنها نزدیک صفحه با بار منفی و قطب منفی آنها نزدیک صفحه با بار مثبت خازن قرار گیرد. این عمل بطور نسبی مقداری از اثر بار صفحات را خنثی کرده و باعث میشود تا مقدار بار بیشتری در صفحات ذخیره گردد. بدین صورت با تعیین ثابت دی‌الکتریک می‌توان به میزان قطبی بودن ملکول‌ها پی برد. اینکه گاز می‌تواند اصولاً اثری روی ظرفیت خازن ندارد (ثابت دی‌الکتریک  $= 1.0036$ ) این نظریه را که ملکول‌های  $H_2$  غیر قطبی هستند ثابت می‌کند. محاسبه گشتاور دی‌پل يك پیوند از روی اندازه گیری ثابت دی‌الکتریک کاری است بس دشوار، چون در بعضی حالات الکترون‌های مفرد اتم‌ها به قرینه نبودن بار الکتریکی ملکول‌ها کمک می‌کند. همینطور حضور صفحات باردار ممکن است بطور موقت توزیع بار الکتریکی ملکول‌ها را دگرگون کند.

این امکان هست که بتوان تعیین کرد که يك ملکول دو اتمی قطبی است یا غیر قطبی. اگر دو اتم شبیه هم باشند، پیوند بین آنها بایستی غیر قطبی باشد و در نتیجه ملکول غیر قطبی است. هر چه تفاوت بین اتم‌ها از نظر جذب الکترون در يك ملکول دو اتمی بیشتر باشد ملکول قطبی‌تر است. قطبی بودن ملکولی را که بیشتر از دو اتم دارد نمی‌توان به آسانی پیش بینی کرد. چنین ملکولی اگر تمام پیوندهای آن قطبی باشد ممکن است غیر قطبی باشد. گاز کربنیک يك چنین ملکولی است. بطوریکه در شکل ۵۴ نشان داده شده است دو اتم اکسیژن با اتم کربن پیوند داده شده‌اند. چون جاذبه اکسیژن نسبت به الکترون بیشتر از کربن است، پیوند بین کربن و اکسیژن يك پیوند قطبی است. قطبی بودن این پیوندها در شکل نشان داده شده است. ولی چون ملکول در يك خط قرار گرفته است (بین پیوندها زاویه‌ای وجود ندارد) هر دی‌پل اثر

دیگری را خنثی می‌کند. در نتیجه وقتی ملکول‌های  $\text{CO}_2$  در یک میدان الکتریکی قرار داده شوند، ملکول‌های قطبی بخط نمی‌شوند. چون هر گونه چرخشی که یک سر ملکول بخواهد انجام دهد بوسیله چرخش مخالف جهت سر دیگر خنثی می‌گردد. ثابت دی‌الکتریک گاز کربنیک کم است.



(شکل ۵۴)

ملکول‌ها غیر قطبی دارای پیوندهای قطبی

آب یک ملکول سه‌اتمی است که در آن دو اتم ئیدروژن به یک اتم اکسیژن پیوند داده شده‌اند. دوساختمان برای این ملکول می‌توان در نظر گرفت. ممکن است خطی باشد بطوری که هر سه اتم در یک خط مستقیم قرار گیرند یا اینکه اتم‌ها نسبت بهم زاویه داشته باشند. این دوساختمان در شکل ۵۵ نشان داده شده‌اند. اینکه آب دارای ثابت دی‌الکتریک زیادی است نشان می‌دهد که ساختمان دست راست صحیح‌تر بنظر می‌آید. ساختمان طرف چپ نشانه یک ملکول غیر قطبی است که در آن دو پیوند قطبی اثر همدیگر را خنثی کرده‌اند در حالیکه ساختمان سمت راست باعث میشود که ملکول بتواند در یک میدان الکتریکی بچرخد و دوسرمنفی را در جهت صفحه با بار مثبت قرار دهد.



(شکل ۵۵)

ساختمان‌های ممکن ملکول  $\text{H}_2\text{O}$ 

باتوجه به آنچه که در بالا گفته شد می‌توان به این نتیجه جالب رسید که تفاوت بارزی بین پیوندهای یونی و کووالانسی وجود ندارد. در یک پیوند شیمیائی بین دو اتم A و B، بر حسب خواص A و B، تمام انواع پیوندها امکان پذیر است. اگر قابلیت A و B در جذب الکترون یکسان باشد پیوند غیر قطبی است. اگر قابلیت جذب الکترون B زیادتر

باشد ملکول قطبی می‌گردد و الکترون‌های مشترک شده بیشتر در اطراف B خواهند بود تا در اطراف A. و اگر این تفاوت در جذب الکترون خیلی زیاد باشد B الکترون از A می‌گیرد و تبدیل به یون منفی می‌گردد و پیوندیونی می‌شود.

### ۱۰- الکترونگاتیویته (Electronegativity): در قسمت‌های قبل درباره

قابلیت دریافت الکترون اتم در ملکول‌ها بحث شده است. سنجش کمی این قابلیت با در نظر گرفتن هر دو خاصیت پتانسیل یونیزاسیون و جاذبه الکترونی ممکن می‌گردد. با مثال زیر معلوم می‌گردد که چرا بایستی هر دو این خاصیت‌ها در نظر گرفته شود. پیوند ملکول CIBr نتیجه اشتراک یک زوج الکترون بطور غیر مساوی بین اتم‌های Br و Cl است. اینکه این زوج الکترونی بطرف کدام یک از این اتم‌ها متمایل گردد بستگی به این دارد که چه مقدار انرژی در اثر جذب یک الکترون از اتم گرفته شود (پتانسیل یونیزاسیون) و چه مقدار انرژی در اثر جذب یک الکترون بوسیله اتمی آزاد می‌گردد (جاذبه الکترونی). زوج الکترونی در CIBr بیشتر مواقع در اطراف اتم Cl خواهد بود چون انرژی لازم برای انتقال یک الکترون از Br به Cl کمتر از مقدار انرژی مورد نیاز برای انتقال یک الکترون از Cl به Br است. برای محاسبه این انرژی انتقال لازم است که پتانسیل یونیزاسیون و جاذبه الکترونی هر دو اتم را اختیار باشد.

متأسفانه جاذبه الکترونی فقط برای تعداد معدودی از اتم‌ها اندازه‌گیری شده است. بنابراین از این روش برای تعیین قابلیت دریافت الکترون اتم‌ها بطور عمومی نمی‌توان استفاده کرد.

با اندازه‌گیری خواص مختلف ملکول‌ها مثل گشتاور دی‌پل و انرژی لازم برای گسستن یک پیوند امکان دارد عناصر را بر حسب تمایل به جذب زوج الکترونی مشترک شده مرتب کرد. این ترتیب قرار گرفتن عناصر را جدول الکترونگاتیویته می‌نامند. مقادارهایی که برای الکترونگاتیویته عناصر مختلف محاسبه شده است در جدول ۳۵ نشان داده شده‌اند. این اعداد قابلیت اتم‌ها را هنگام تشکیل یک پیوند به بار منفی پیدا کردن (قدرت جذب زوج الکترونی) نشان می‌دهند. فلور بالاترین مقدار الکترونگاتیویته را در بین عناصر جدول تناوبی داراست. گازهای غیرفعال معمولاً تشکیل پیوندهای شیمیایی نمی‌دهند و بهمین دلیل ارزش‌هایی برای الکترونگاتیویته آنها در نظر گرفته نشده است. بطور کلی وقتی از طرف چپ به طرف راست جدول برویم (با اذیاد بار مثبت هسته) الکترونگاتیویته عناصر زیادتر می‌گردد. عناصر آخرین ستون سمت چپ جدول کمترین مقدار الکترونگاتیویته را دارند. عناصر سمت راست جدول بیشترین مقدار الکترونگاتیویته را دارا هستند (به استثنای گروه گازهای غیرفعال). الکترونگاتیویته گروه هفتم (هالوژن‌ها) بصورت زیر است: فلور ۴/۰؛ کلر ۳/۰؛ بر ۲/۸۴؛ وید ۲/۵. برخلاف جاذبه الکترونی، کاهش مقدار الکترونگاتیویته از بالا به پایین در جدول



هر دو پیوند، طرف کلراست که بار منفی دارد چون الکترونکاتیوتراز دوتای دیگر است.

### ۱۱- انرژی پیوندها و میزان الکترونکاتیویته: یک روش زینه بندی کردن

الکتر و نکاتیویته، استفاده از انرژی پیوندها است. انرژی پیوند عبارت است از: مقدار انرژی لازم برای گسستن یک پیوند بین دو اتم و تبدیل آنها به اتمهای خنثی. بطور تجربی می توان مقدار آن را با محاسبه حرارت مربوط به واکنش های شیمیائی تعیین کرد. رابطه بین الکترونکاتیویته و انرژی پیوند را می توان از روی مثال زیر دریافت: تجربه نشان داده است که برای گسستن پیوند یک ملکول گرم ئیدرژن  $۱۰۳$  کیلو کالری حرارت لازم است. بنابراین انرژی پیوند ملکول ئیدرژن برابر با  $۱۰۳$  کیلو کالری برای  $۱۰۲۳ \times ۶۰/۰۲$  ملکول ئیدرژن یا  $۱۰-۲۳ \times ۱۷/۱$  کیلو کالری برای هر ملکول ئیدرژن است. چون اشتراك زوج الکترونی در ملکول  $H_2$  بطور مساوی است بنابراین اگر فرض شود که هر کدام از اتمها نیمی از این مقدار انرژی را تأمین می کند اشتباه نشده است. پس هر اتم  $۱۰-۲۳ \times ۸/۵۵$  کیلو کالری انرژی به پیوند می دهد. همینطور صحیح است اگر تصور شود که در هر پیوندی که ئیدرژن زوج الکترونی با اتم های دیگر بطور مساوی مشترك می شود همین مقدار انرژی به پیوند می دهد.

تجربه انرژی پیوند را در  $Cl_2$ ،  $۵۷/۲$  کیلو کالری برای هر ملکول گرم تعیین کرده است. یعنی سهم هر اتم کلر  $۱۰-۲۳ \times ۴/۷۵$  کیلو کالری در هر پیوندی که زوج الکترونی بطور مساوی مشترك شود می باشد.

حالا بپسوند  $ClH$  را در نظر بگیریم. قبلا گفته شد که این پیوند قوی است ولی برای لحظه ای فرض کنیم که زوج الکترونی بطور مساوی بین دو اتم  $Cl$  و  $H$  مشترك شده است. یعنی تصور کنیم که پیوند  $ClH$  مثل پیوند  $Cl_2$  و یا  $H_2$  است، اگر سهم اتم  $Cl$  در تشکیل این پیوند  $۱۰-۲۳ \times ۴/۷۵$  کیلو کالری و سهم اتم ئیدرژن  $۱۰-۲۳ \times ۸/۵۵$  کیلو کالری باشد، انرژی پیوند برابر با مجموع این دو یا  $۱۰-۲۳ \times ۱۳/۳$  کیلو کالری بایستی باشد. ولی انرژی پیوند  $ClH$   $۱۰-۲۳ \times ۱۳/۳$  کیلو کالری برای هر ملکول گرم یا  $۱۰-۲۳ \times ۱۶/۹$  برای هر پیوند است. اینکه مقدار اندازه گرفته شده  $۱۰-۲۳ \times ۱۶/۹$  بزرگتر از مقدار محاسبه شده  $۱۰-۲۳ \times ۱۳/۳$  است نشان می دهد که زوج الکترونی بطور مساوی بین  $Cl$  و  $H$  به اشتراك گذارده نشده است. در حقیقت پیوند ملکول  $ClH$  خیلی پایدارتر از آن است (انرژی بیشتری برای گسسته شدن لازم دارد) که فرض شود زوج الکترونی بطور مساوی مشترك شده باشد.

پایدارتر بودن پیوند  $ClH$  را می توان مربوط به قطبی بودن ملکول دانست، وقتی زوج الکترونی بیشتر در اطراف کلر باشد تا ئیدرژن آنوقت سر  $Cl$  دار ملکول دارای بار منفی و سر ئیدرژن دار دارای بار مثبت می گردد. این دوسر مثبت و منفی باعث داشتن بار مخالف یکدیگر را بیشتر جذب می کنند و در نتیجه پیوند بین آنها محکم تر می گردد. هر چه تفاوت در

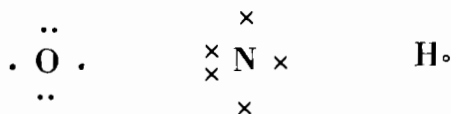
الکترونکاتیویته دو اتم بیشتر باشد این نیروی جاذبه بیشتری گردد و پیوند محکم تر می شود. بنابراین از روی انرژی محاسبه شده و انرژی تعیین شده برای گسستن پیوندها می توان میزان الکترونکاتیویته عناصر را تعیین کرد.

جدول شماره ۳۶

### انرژی پیوندها

در جدول ۳۶ مقادیر تجربی انرژی پیوندهای بین ئیدرژن و هالوژن ها با مقادیر محاسبه شده چنانچه زوج الکترونی بطور مساوی مشترک شده بود مقایسه شده است. همانطور که مشاهده میشود اختلاف در  $FH$  حداکثر و در  $HI$  حداقل است. این نشان می دهد که عدم تساوی در اشتراك زوج الکترونی بین  $I$  و  $II$  بیشتر از  $I$  و  $II$  است. ظاهراً قابلیت دریافت الکترون یا الکترونکاتیویته  $I$  و  $II$  تقریباً برابر است.

**۱۲- فرضیه رزونانس:** گرچه فرضیه ظرفیت که در این فصل مورد بحث قرار گرفت وضع ساختمانی بیش از ۹۹ درصد از ترکیبات را روشن می سازد ولی بعضی از ترکیبات وجود دارند که وضع آنها شیمی دانها را دچار حیرت کرده است. چند نمونه از این ترکیبات که در بوجود آمدن فرضیه رزونانس نقش موثری داشته اند در این جا مورد بحث قرار می گیرند. وقتی سعی شود که فرمول الکترونی اسید نیتریک از علامات الکترونی عناصر متشکله آن یعنی:



همانطوریکه برای اسید سولفوریک انجام گرفت نوشته شود، فرمول زیر بدست می آید:







بطور کلی وقتی يك فرمول الكترونی نتواند هم تبعیت از قاعده هشت تائمی بکند و هم خواص جسم را توجیه کند می گویند يك حالت رزونانس وجود دارد. در اسید نیتریک فرمول الكترونی از ترکیب دو فرمول ممکن بدست می آید. و فرمول الكترونی واقعی دورگه رزونانس این دو فرمول است. البته نبایستی تصور کرد که مقصود از رزونانس این است که ملکول دائماً از يك شکل بشکل دیگر درمی آید و با آنکه الكترون ها بین دو اتم اکسیژن وازت در رفت و آمد هستند. واقعاً هم چنین نیست. ملکول دارای يك فرمول الكترونی هست. مشکل این است که فرمول صحیحی با اطلاعاتی که در دست است نمی توان برای آن نوشت. وقتی يك قاطر می بینیم ما فقط يك قاطر می بینیم نه يك اسب دريك لحظه و يك الاغ در لحظه دیگر. دورگه رزونانس نیز همینطور است. خواص يك دورگه رزونانس ثابت و مشخص است و خواص ما بین دو یا چند فرمول الكترونی ممکن نیست.

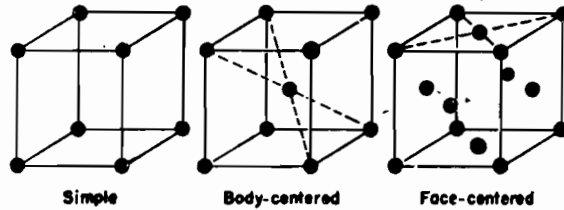
همانطور که گفته شد علت این که قادر نیستیم يك فرمول الكترونی برای اینگونه ترکیبات بنویسیم در ساختمان الكترونی ملکول نیست بلکه در اتنی نبودن اطلاعات مادر باره اینگونه ملکول ها است. برای برطرف کردن این اشکال فرضیه دیگری پیشنهاد شده است بنام فرضیه وجود اربیتال های ملکولی. در این فرضیه اینطور گفته شده است که يك الكترون ظرفیتی دريك ملکول تنها تحت تأثیر هسته اتمی که قبل از ترکیب متعلق به آن بوده است نخواهد بود بلکه تحت تأثیر هسته های هردو اتم ترکیب شده قرار میگیرد. در نتیجه مادريك ملکول در ساختمان الكترونی مجزا برای دو اتم پیوند داده شده نخواهیم بود بلکه يك ساختمان الكترونی ملکولی خواهیم داشت که در آن الكترون ها در اربیتال هایی در اطراف هر دو هسته قرار گرفته اند و این زوج های الكترونی متعلق به ملکول خواهد بود. با قبول این فرضیه اشکال ملکول های فوق برطرف میگردد.

## ساختمان بلورین

**۱۳ تجزیه بوسیله اشعه ایکس:** با آشنائی قبلی که با خواص مواد جامد پیدا کردیم حالا بهتر می توانیم به ساختمان آن پی ببریم. در این فصل اول ساختمان انواع بلورها شرح داده میشود و بعد نوع واحدهای موجود دريك بلور و نیروهایی که این واحدها را به یکدیگر متصل میسازند مورد بحث قرار می گیرند.

وجود زاویه های مشخص بین رخ های باورها برای مدت دو قرن این عقیده را در شیمی دانها ایجاد کرد که این زوایا بایستی نشانه ای از يك ساختمان منظم بلورین داخلی باشد. در سال ۱۹۱۴ براگ (Bragg) برای اولین مرتبه لایس ساده ترین بلورها را معین کرد. در روش براگ از اشعه ایکس برای تعیین فاصله های بین واحدها استفاده میشود. وقتی این فاصله های بدست آمده با مدل های هندسی ممکن مقایسه شود لایس بلور مورد آزمایش

وقتی با دقت به بلور کلسیم و سدیم، ساده‌ترین لاتیسی بلورها، نگاه شود مشاهده خواهد شد که بیشتر آن‌ها، بصورت مکعب هستند: یعنی زاویه‌های بین رخ‌ها همه ۹۰ درجه هستند. از این اینطور می‌توان نتیجه گرفت که بلور کلسیم و سدیم از اجتماع مکعب‌های کوچک تشکیل شده است. سه ساختمان بلورین ممکن که در آن واحدهای بلور می‌توانند در کوچکترین مکعب ممکنه در اطراف هم قرار گیرند در شکل شماره ۵۶ نشان داده شده‌اند.



ساده

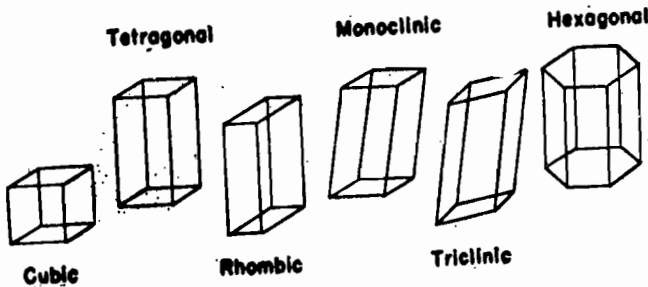
بامرکز داخلی

بامراکز سطحی

(شکل ۵۶) لاتیسی‌های بلور مکعبی شکل

وقتی فاصله بین واحدهای بلور در کلسیم و سدیم اندازه گرفته شود و با فاصله موجود در سه مدل نشان داده شده در شکل ۵۶ مقایسه شود مشاهده می‌شود که بلور کلسیم و سدیم از نوع مکعبی ساده است. ولی بلور کلسیم و سدیم از نوع مکعبی بامرکز داخلی (Body-Centered) است. در لاتیسی بامرکز داخلی (B.C) هر واحد بوسیله هشت واحد مجاور احاطه شده است (شکل ۵۶). در مکعبی ساده هر واحد بوسیله شش واحد مجاور احاطه شده است. تعداد واحدهای مجاور که یک واحد را در لاتیسی یک بلور احاطه کرده‌اند بنام عدد کوآوردیناسیون آن بلور خوانده می‌شود.

شش سیستم بلورین اصلی وجود دارند که در شکل ۵۷ نشان داده شده‌اند. در ساختمان بلورهای حقیقی ساختمان‌های بلورین که مشتقاتی از این سیستم‌ها هستند وجود دارند.



(شکل ۵۷)

سیستم‌های بلورین

**۱۳- عدد آوگادرو :** برای مدت مدیدی عدد آوگادرو بطور دقیق در دست نبود. حالا مشخص شده است که بهترین طریقه تعیین این عدد اندازه گیری فاصله های واحد بلورها بوسیله اشعه ایکس است. با استفاده از این روش این عدد برابر با  $۱۰.۲۳ \times ۶/۰۲$  می گردد. روش کار بدین صورت است: برای نمونه دورد آزمایش از کلرورسدیم استفاده میشود. گرچه واحدهای کلرورسدیم یون های  $Na^+$  و  $Cl^-$  هستند یک زوج از این یونها را میتوان یک ملکول کلرورسدیم  $ClNa$  دانست. تعداد ملکول های موجود در یک ملکول گرم از یک جسم برابر است با نسبت حجم یک ملکول گرم ( $V_M$ ) به حجم یک ملکول ( $V_m$ ):

$$N = \frac{V_M}{V_m}$$

$V_M$  ، حجم یک مول ، برابر است با نسبت ملکول گرم به وزن یک سانتی متر مکعب از جسم. برای کلرورسدیم داریم:

$$V_M = \frac{۵۸/۴۵}{۲/۱۶۳} = ۲۷/۰۲ \text{CC}$$

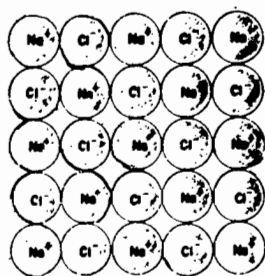
حجم یک ملکول کلرورسدیم برابر است با حجم یون  $Na^+$  با اضافه یون  $Cl^-$ . بر حسب محاسبه اندازه ها بوسیله اشعه ایکس داریم:

$$V_m = ۴/۴۹۰ \times ۱۰^{-۲۳} \text{CC}$$

$$N = \frac{V_M}{V_m} = \frac{۲۷/۰۲}{۴/۴۹۰ \times ۱۰^{-۲۳}} = ۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳} \quad \text{پس}$$

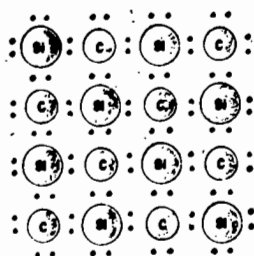
**۱۴- واحدهای بلور :** در قسمت قبل در باره طبیعت این واحدها بحث نشد. واحدهای یک جسم نسبت به جسم دیگر فرقی کند. اصولاً سه واحد ساختمانی برای اجسام شیمیائی وجود دارد که عبارتند از اتم ها - ملکول ها و یون ها. وقتی یک جسم مایع متبلور می شود و بحالت جامد درمی آید ساختمان بلورین آن می تواند از یکی از این سه نوع واحد تشکیل شده باشد.

همانطور که قبلاً گفته شد بلور نمک ها از یون های با بار مخالف تشکیل شده است، مثل بلورهای  $ClNa$  و  $SO_4Na_2$  و  $NaOH$  و  $NO_3K$  و  $CO_3Ca$  و  $ClNH_4$  و  $SCa$ . اگر از دو بعد فقط استفاده شود یک برش از بلور کلرورسدیم بصورت شکل ۵۸ درمی آید.



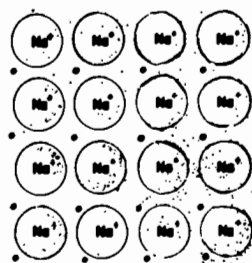
(شکل ۵۸)

ClNa



(شکل ۵۹)

SiC



(شکل ۶۰)

سدیم

تعداد زیادی از ترکیبات کووالانسی (با پیوندهای اشتراکی) با واحدهای ملکولی حقیقی متبلور می‌شوند. به لایتس این اجسام بلورهای ملکولی گفته میشود. مثل  $H_2O$  و  $CO_2$  و  $CCl_4$  و  $I_2$  و  $S_8$  و تعداد زیادی از بلورهای اجسام آلی. یک برش از این نوع بلورها در شکل ۶۱ نشان داده شده است.

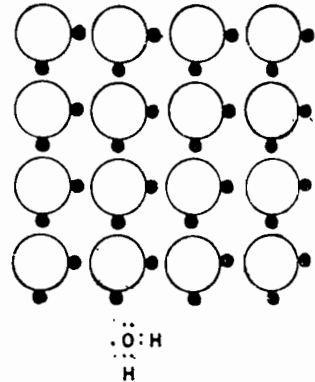
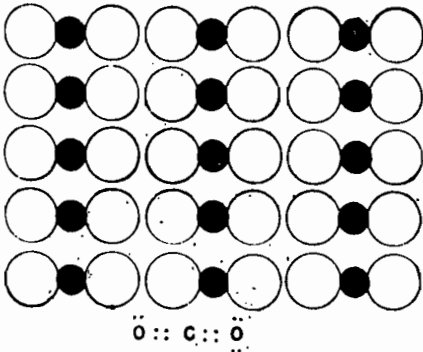
در سایر اجسام اتمی واحدها را تشکیل می‌دهند. به بلور اینگونه اجسام بلورهای اتمی گفته می‌شود (گاهی اوقات به آنها «ملکولهای غول آسا» نیز گفته می‌شود. برای آنکه از اشتباه جلوگیری شود بهتر است که بلورها را از روی واحدهای ساختمانی آنها نام گذاری کرد).

مثال بلورهای اتمی SiC و C (الماس) و ZnS و  $SiO_2$  است. ساختمان بلور کربورسیلیسیم در شکل ۵۹ نشان داده شده است. این شکل بسیارین فرق دارد چون یک برش در یک صفحه نیست. باورطوری ترسیم شده است تا نشان داده شود که هر اتم Si بوسیله پیوند اشتراکی به چهار اتم C متصل است. هر اتم کربن نیز مثل Si بوسیله پیوند اشتراکی به چهار اتم سیلیسیم متصل است. تمام اتم‌ها از نظر بار الکتریکی خنثی هستند.

**بلور فلزات** مشمول هیچکدام از سه شکل ذکر شده در بالا نمی‌شود. بلورهای فلزات فعال دارای دو نوع واحد بلورین هستند: یون‌های مثبت و الکترون. الکترون‌ها آزادند که بین لایتس‌های یون‌های مثبت که دارای مکان ثابتی هستند حرکت کنند (شکل ۶۰). در این شکل الکترون بصورت نقطه نشان داده شده است. الکترون‌ها محتملا با سرعت بسیار زیادی مثل ملکول گازها و شاید بهمان دلیل (حرکت جنبشی ملکول‌ها) به همه اطراف در حال حرکت هستند ولی وقتی که دوسریمی به یک اختلاف سطح الکتریکی متصل گردد، الکترون‌ها همه به یکسو حرکت می‌کنند (بطرف سر مثبت و در جهت عکس سر منفی). به همین دلیل فلزات

هادی خوبی برای جریان الکتریسته هستند .

درجه حرارت هر جسم بایستی متوسط انرژی جنبشی يك واحد شیمیائی آن جسم را نشان دهد. ولی گفته شد که واحدهای شیمیائی اجسام در حالت جامد دارای مکان ثابتی هستند. ظاهراً حرکت جنبشی در حالت جامد ارتعاشی است. هر چه درجه حرارت بالاتر و در حرکت جنبشی واحدها سریع تر می گردد .



(شکل ۶۱)

آب و گاز کربنیک

## ۱۵- خواص فیزیکی و پیوند بلورین

**الف- بلورهای یونی:** نیروهای الکترواستاتیکی که یون‌ها را در بلورها بهم متصل می‌کنند بسیار قوی هستند. در نتیجه این بلورها سخت بوده و نقطه ذوب آنها بالا است. برای ذوب کردن يك بلور یونی بایستی آنقدر بآن حرارت داد تا انرژی حاصل از حرکت ارتعاشی بیشتر از نیروی الکترواستاتیکی باشد که واحد‌ها را به یکدیگر متصل میسازد. بیشتر نمک‌ها بین  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $2000^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌گردند. به علت داشتن جاذبه زیاد، بلورهائی که از یون‌های کوچک با بار زیاد ساخته شده‌اند نقطه ذوب بالاتری دارند. آنهائی که واحد بلورشان یونهای بزرگ با بار الکتریکی کم هستند در درجه حرارت پائین‌تری ذوب می‌شوند. مثلاً نقطه ذوب

BrK و ClK به ترتیب  $715^{\circ}\text{C}$  و  $682^{\circ}\text{C}$  است، نقطه ذوب BrK پائین‌تر است چون یون  $\text{Br}^{-1}$  از یون  $\text{Cl}^{-1}$  بزرگتر است در حالیکه بار هر دو برابر است. نقطه ذوب  $\text{Cl}_2\text{Sr}$

$873^{\circ}\text{C}$  است و از نقطه ذوب CIK بالاتر است چون بار الکتریکی  $\text{Sr}^{+2}$  بیشتر از بار الکتریکی  $\text{K}^{+1}$  است. بعضی از نمک‌هایی که دارای یون‌های بزرگ با یک بار الکتریکی هستند پائین‌تر از  $100^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌شوند.

**ب- بلورهای اتمی:** بلورهای اتمی که در شکل ۵۹ نشان داده شده‌اند از اتم‌هایی که بوسیله پیوندهای اشتراکی بهم متصل هستند تشکیل شده‌اند. این پیوندها معمولاً از پیوندهای یونی محکم‌تر هستند. بنابراین بلورهای اتمی از بلورهای یونی سخت‌تر هستند. اگر قرار باشد این جامدات ذوب شوند، درجه حرارت بایستی خیلی بالاتر از بلورهای معمولی بیشتر این ترکیبات دارای نقطه ذوب نیستند. در درجه حرارت خیلی زیاد، که باعث شود تا پیوند بین اتمها شکسته شود، انرژی جنبشی ذرات آنقدر زیاد است که جسم جامد بطور مستقیم به حالت گازی درمی‌آید بدون آنکه ذوب شود. یعنی اینکه متصاعد می‌گردد. درجه حرارت تصعید برای بیشتر این ترکیبات بین ۱۰۰۰ تا ۳۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

تصعید بلورهای اتمی، اگر بصورت ترکیب باشند، مثل  $\text{SiO}_2$  و  $\text{NaI}$  در حقیقت تصعید نیست بلکه تجزیه است. وقتی پیوند بین اتمها گسسته شود دیگر ترکیب وجود ندارد بلکه به عناصر متشکله خود تجزیه می‌گردد. مثلاً  $\text{SiO}_2$  در حالت گازی یافت نمی‌شود. برخلاف  $\text{CO}_2$  ملکول  $\text{SiO}_2$  وجود ندارد.

**پ- بلورهای ملکولی:** در بلورهای ملکولی نیروهایی که ملکول‌ها را بهم پیوند می‌دهند نسبتاً ضعیف هستند چون ملکول‌ها از نظر الکتریکی خنثی هستند. دو نوع نیرو ممکن است در این اجسام وجود داشته باشد:

۱- نیروهای واندروال و ۲- نیروهای حاصل از قرینه نبودن ملکول از نظر الکتریکی. وقتی که ملکول‌ها از نظر بار الکتریکی کاملاً ساختمان قرینه‌ای داشته باشند نیروهای ضعیف واندروال آنها را به یکدیگر متصل می‌سازند. نقطه ذوب بلورهای ملکولی که بوسیله نیروهای ضعیف واندروال بهم پیوسته هستند خیلی پائین است. مثلاً برای عناصر بسیار سبک  $\text{He}$  و  $\text{H}_2$  این نقطه ذوب نزدیک به صفر مطلق است. چون هر چه وزن ملکولی بیشتر شود نیروهای واندروال هم بیشتر می‌گردد، بنابراین هر چه وزن ملکولی زیادتر گردد نقطه ذوب بلور هم بالاتر می‌رود. مثال این نوع بلورها  $\text{He}$  و  $\text{Ne}$  و  $\text{I}_2$  و  $\text{CCl}_4$  و  $\text{CO}_2$  است.

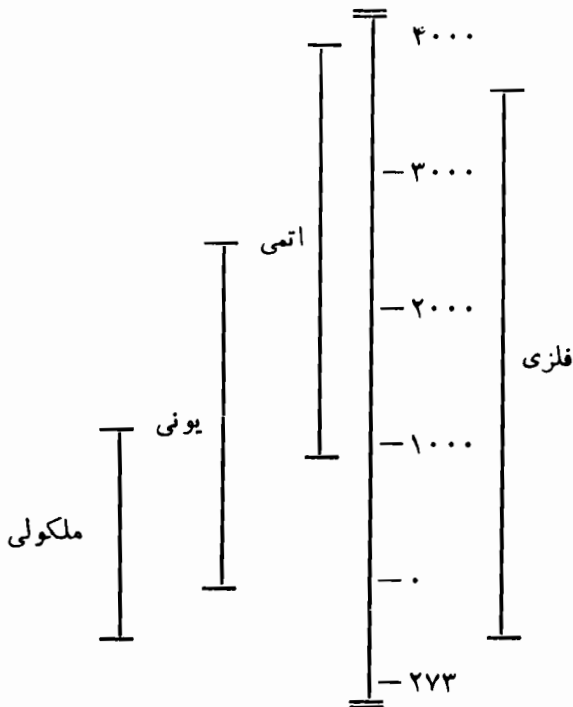
اگر از نظر الکتریکی ملکول‌ها در بلورهای ملکولی قرینه نباشند نقطه ذوب جسم بالا می‌رود. یک مثال برای این اثر بوسیله مقایسه بین بلورهای گاز کربنیک و آب که در شکل ۶۱ نشان داده شده‌اند بدست می‌آید.

ملکول گاز کربنیک قرینه‌است و نقطه ذوب بلور خیلی پائین است. ملکول آب از نظر الکتریکی قرینه نیست و نقطه ذوب آن خیلی بالاتر از  $\text{CO}_2$  است. گرچه بار الکتریکی تمام

ملکول صفر است ولی پروتون‌ها باعث میشوند که بار الکتریکی مثبت یک طرف ملکول زیاد شده و بار الکتریکی منفی طرف دیگر زیادتر گردد. جاذبه الکتریکی بین طرف‌های مختلف ملکول با بار مخالف باعث میشود که نقطه ذوب آب بالا رود. به این ملکول‌ها معمولا ملکول‌های قطبی گفته شود.

**ت- بلورهای فلزی :** طبیعت نیروهای بلورهای فلزی هنوز کاملا شناخته نشده است. تغییرات در این نیروها خیلی زیاد است بطوریکه حدود نقطه ذوب فلزات برابر با حدود نقطه ذوب سه حالت بلورین فوق است. مثلا جیوه در  $38^{\circ}\text{C}$  - و تنگستن در  $3370^{\circ}\text{C}$  ذوب میشود. هنوز این تفاوت در نیروهایی که در پیوندهای واحدهای بلور این دو فلز بکار رفته اند بطور ساده توجیه نشده است.

**خواص فیزیکی بلورها :** در شکل ۶۲ تفاوت در نقطه ذوب چهار نوع بلور ذکر شده نشان داده شده است.



(شکل ۶۲)

نوع بلورها و حدود نقطه ذوب آنها



این نوع رده بندی کردن بلورها، ساختمان تمام بلورها را معین نمی کند. خیلی بلورها هستند که ساختمانشان را بسادگی نمی توان توجیه کرد مثل بلورهای لایه ای:

جدول شماره ۳۷

### انواع بلورها

نوع	پیوند	مثال	خواص
اتمی	زوج الکترونی خیلی محکم	CSi ، NaI ، SiO <sub>۲</sub> - SZn	سخت - نقطه ذوب بالا - غیر هادی .
یونی	الکترواستاتیک نسبتاً قوی	ClNa ، CO <sub>۲</sub> Ca CINH <sub>۴</sub>	بطور متوسط سخت - نقطه ذوب متوسط ، در حالت ذوب هادی الکتریسته میشوند .
ملکولی	واندروال و الکترواستاتیک ضعیف .	CCl <sub>۴</sub> ، I <sub>۲</sub> ، S <sub>۸</sub> CO <sub>۲</sub> ، H <sub>۲</sub> O	نرم - نقطه ذوب پائین - غیر هادی .
فلزی	یونهای مثبت و الکترونهای آزاد .	Hg ، K ، Ag ، W	نرم تا سخت - نقطه ذوب کم تا زیاد، هادی الکتریسته .

### به پرسشهای زیر پاسخ دهید

- چرا ظرفیت کامل یک اربیتال ۲ الکترون است؟
- وفتی یک فلز با یک غیر فلز ترکیب میشود کدام دهنده و کدام گیرنده الکترون است؟
- معادله الکترونی ترکیب برم با کلسیم را بنویسید. بر موز کلسیم یک نمک است؟
- چرا گلوکز یک نمک نیست؟
- نوع پیوندهای موجود در CINH<sub>۴</sub> را نشان دهید. CINH<sub>۴</sub> یک نمک است.
- واحدهای ساختمانی بلورهای ملکولی، اتمی، یونی و فلزی کدامند؟
- فرمول الکترونی ترکیبات یونی F<sub>۲</sub>Al و S<sub>۲</sub>Al<sub>۲</sub> و Cl<sub>۲</sub>Ti و (NO<sub>۲</sub>)<sub>۲</sub>Cu را بنویسید.

۸- فرمول الکترونی ترکیبات اشتراکی  $S_2C$  و  $PH_3$  و  $SCl_2$  و  $Cl_2O$  و  $Br_2Ge$  و  $CH_2Cl$  و  $C_2H_4$  و  $F_2W$  و  $F_2Os$  را بنویسید .

۹- تفاوت اصولی بین یک پیوند اشتراکی و یک پیوند یونی در چیست ؟

۱۰- تفاوت اصولی بین یک پیوند قطبی با یک پیوند غیر قطبی در چیست ؟

۱۱- تفاوت اصولی بین اربیتال ملکولی و اربیتال اتمی در ملکول آب در چیست ؟

۱۲- نوع پیوند حاصل از ترکیب اتم فلور با خودش و تشکیل ملکول فلور را تشریح کنید .

۱۳- منظور از ثابت دی الکتریک چیست ؟ چطور از روی ثابت دی الکتریک می توان به قطبی بودن یک ملکول پی برد .

۱۴- منظور از الکترون گاتیویته چیست ؟ چه رابطه ای بین قطبی بودن پیوند ها و الکترون گاتیویته وجود دارد ؟

۱۵- وقتی  $S$  را به  $SBa$  اضافه کنیم ترکیب جدید  $S_2Ba$  بدست می آید . با نوشتن فرمول الکترونی برای یون سولفور  $S^{2-}$  و یون بی سولفور  $S^{2-}$  نشان دهید کدام عنصر دهنده و کدام گیرنده الکترون است .

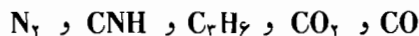
۱۶- اتمهای  $X$  و  $y$  و  $Z$  در یک دوره یافت شده و به ترتیب دارای ۲ و ۶ و ۷ الکترون ظرفیتی هستند . الف- فرمول الکترونی ترکیبی که از ترکیب  $X$  با  $Z$  بدست می آید بنویسید . پیوند بین  $X$  و  $Z$  یونی است یا اشتراکی ؟ شرح دهید . ب- فرمول الکترونی ترکیبی که از ترکیب  $y$  با  $Z$  بدست می آید بنویسید . نوع پیوند بین  $y$  و  $Z$  را شرح دهید .

۱۷- اتمهای  $A$  و  $B$  و  $C$  و  $D$  در یک دوره وجود دارند و به ترتیب دارای ۱- ۳- ۵- و ۷ الکترون هستند . الف- فرمول ترکیبات حاصل از ترکیب  $A$  با  $D$  و  $B$  با  $D$  و  $C$  و  $D$  را بنویسید .

ب- از نظر الکترون گاتیویته  $A$  را با  $D$  مقایسه کنید . پیوند بین  $D$  و  $A$  یونی یا اشتراکی است ؟ فرمول الکترونی آن را بنویسید ب- فرمول الکترونی ترکیب بین  $C$  و  $D$  را بنویسید . ت- کدام یک از این اتمها می تواند یک ملکول دو اتمی تشکیل دهد ؟ فرمول الکترونی آن را بنویسید .

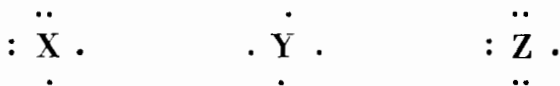
پ- کدام یک دارای کمترین و کدامیک دارای بیشترین پتانسیل یونیزاسیون است .

۱۸- اگر فرض شود که قاعده هشت تائی، اکتت ، صادق باشد، با نوشتن فرمول الکترونی نشان دهید که ترکیبات زیر دارای پیوندهای دو تائی و سه تائی هستند .



۱۹- انرژی پیوند  $Cl_2$  و  $Br_2$  به ترتیب  $۵۷/۲$  و  $۴۵/۴$  کیلو کالری برای هر ملکول گرم است . اگر فرض شود که در  $ClBr$  پیوند بطور تساوی مشترک شده باشد ، انرژی پیوند آن را حساب کنید . انرژی پیوند حقیقی کمتر یا بیشتر از این مقدار است ؟ شرح دهید .

۲۰- اگر فرض شود که ظرفیت هر یک از اتمهای زیر تکمیل میشود، فرمول الکترونی ساده ترین ترکیب آنها را بنویسید .



این ملکول‌ها چه شکلی خواهند داشت؟ اگر الکترونگاتیویته H با الکترونگاتیویته این اتمها فرقه داشته باشد کدام يك از این ترکیبات قطبی است؟ شرح دهید.

۲۱- عناصر A و B و C دارای اعداد اتمی Z و  $Z+1$  و  $Z+2$  هستند. عنصر B يك گاز غیرفعال است. A و C تشکیل يك ترکیب می‌دهند. الف- پیوند موجود در این ترکیب از چه نوع است؟ ب- پیوند بین A و C قطبی یا غیرقطبی است؟ شرح دهید. پ- A را در کدام گروه جدول می‌توان یافت؟ C را چطور؟ A با عنصر بالای خود X در جدول ترکیب AX را می‌دهد ت- ترکیب AX چه نوع پیوندی دارد؟ این پیوند قطبی یا غیرقطبی است؟

30/10

## فصل هشتم

### مخلوط‌ها

در فصل اول از دو نوع مواد بحث شد : جسم خالص و مخلوط . تا این جا بیشتر اجسام خالص در این کتاب مورد مطالعه قرار گرفته اند و حالا موقع آن رسیده است که اطلاعات بیشتری درباره نوع بخصوصی از مخلوط‌ها، محلول‌ها ، بدست آورد .

۱- **تعریف :** محلول مخلوطی از دو یا چند جسم است . ولی نوع بخصوصی از مخلوط است که بایستی با دقت بیشتری آن را تعریف کرد . مثلاً در بیشتر جهات مشکل است بتوان بین محلول يك جسم جامد در يك مایع و پراکنندگی کولوئیدی يك جسم جامد در يك مایع تفاوت قائل شد .

يك محلول يك مخلوط ظاهراً همگن است که خواص و ترکیب آن دائماً قابل تغییر است .

کلمه **ظاهراً** را بایستی بکاربرد : چون گرچه يك محلول بنظر می آید که همگن است ولی اگر از نظر نوع ملکول‌ها در مخلوط مشاهده شود همگن نیست . **ظاهراً** همگن نشان می‌دهد که ذرات مخلوط تقریباً به يك اندازه هستند .

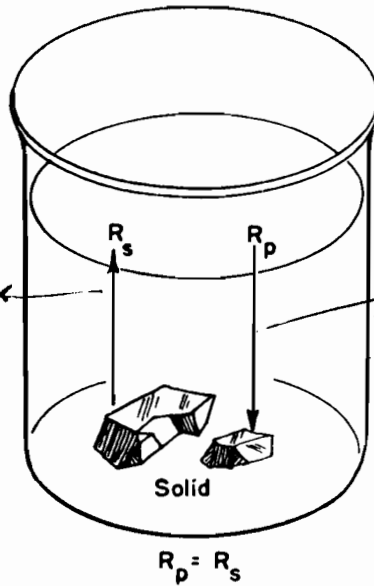
وقتی مقدار کمی نشاسته با آب مخلوط شود ، مخلوط بصورت مایعی است که از صافی عبور می‌کند، مثل محلول شکر در آب. ولی اگر همین پراکنندگی کولوئیدی نشاسته در آب تحت تابش يك نور قوی قرار گیرد ، مسیر عبور پرتوهای نوری در آن دیده میشود . محلول حقیقی این خاصیت را ندارد . مخلوط نشاسته در آب همگن نیست و در نتیجه يك محلول هم نیست . با این نوع مخلوط‌ها در فصل مربوط به کولوئیدها آشنا می‌شویم .

۲- **مواد متشکله يك محلول :** مواد متشکله يك محلول اجسام مختلفی هستند که

صالح  
کدام - ۱ - صبر می‌شود

در محلول یافت می‌شوند. از نظر سهولت یکی از مواد متشکله را **حلال** و سایر مواد را **حل‌شونده** می‌نامند. **حلال معمولاً ماده‌ای است که تفاوتی در حالت فیزیکی آن قبل از مخلوط شدن و بعد از مخلوط شدن رخ نداده است.** مثلاً وقتی شکر در آب حل می‌شود، مواد با دو حالت مختلف حامد و مایع، باهم مخلوط شده‌اند؛ ولی چون مخلوط حاصل یا محلول در حالت مایع است پس آب حلال است و شکر حل‌شونده. این تعریف همیشه واضح نیست چون وقتی دو مایع درهم حل می‌گردند هر دوی آنها با محلول حاصل در یک حالت هستند و نمی‌توان تشخیص داد کدام حلال و کدام حل‌شونده است. در چنین محلول‌هایی آن جسمی که با مقدار بیشتری در مخلوط وجود دارد حلال و دیگران حل‌شونده نامیده می‌شوند.

وقتی مقدار زیادی از یک جسم حل‌شونده در یک حلال باقی‌ماند بدون آنکه حل شود، یک تعادل دینامیکی تشکیل می‌گردد (شکل ۶۳).  $R_s$  سرعت حل شدن شکر از سطح خارجی در آب و  $R_p$  سرعت راسب شدن شکر از محلول روی قطعات حل‌نشده است. وقتی این دو سرعت در یک درجه حرارت برابر گردند یک تعادل دینامیکی حاصل می‌شود. در این حالت محلول را اشباع یا سیر شده می‌نامند. در هر درجه حرارت یک محلول سیر شده محلولی است که حاوی مقداری از جسم حل‌شونده باشد که با مازاد حل‌نشده آن در حال تعادل در آن درجه حرارت باشد.



سرعت حل شدن شکر را  $R_s$  می‌نامند

سرعت راسب شدن شکر از محلول روی قطعات حل‌نشده را  $R_p$  می‌نامند

(شکل ۶۳)

محلول سیر شده

ممکن است بتوان محلول‌های فوق‌اشباع تهیه کرد. ولی وقتی يك بلور از جسم حل شونده بداخل آن انداخته شود و یا آنکه بدنه طرف خراش داده شود مازاد جسم حل شده در آن درجه حرارت نسبت به مقدار لازم برای سیرشدن از محلول بصورت بلور فوراً خارج میگردد. قابلیت انحلال يك جسم در يك نوع حلال پس از برقراری تعادل اندازه‌گیری میشود. یعنی وقتی که محلول سیر شده است. بنابراین این در هر درجه حرارت قابلیت انحلال عبارت از مقداری از جسم حل شونده است که در حال تعادل با مازاد حل نشده خود در وزن معینی از حلال حل شده است. جدول ۳۸ تغییرات قابلیت انحلال اجسام مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۳۸

### قابلیت انحلال بر حسب گرم در صد گرم آب ۲۰ درجه

۰/۰۰۰۸۴	برمور نقره
۰/۰۰۲۲	کربنات باریم
۰/۹۹	کلرور سرب
۳۶/۰	کلرور سدیم
۴۴۶/۴	برمور روی

### ۳- عوامل مؤثر در قابلیت انحلال: قابلیت انحلال يك جسم در جسم دیگر در

بین اجسام مختلف فرق می‌کند و تا حد و زیادی بستگی به طبیعت حلال، حل شونده، درجه حرارت و فشار دارد. معمولاً، مگر در موارد قابلیت انحلال گازها، اثر فشار در قابلیت انحلال اجسام کم است ولی اثر درجه حرارت خیلی مشهود است. تغییرات قابلیت انحلال اجسام با درجه حرارت بستگی به حرارت انحلالی آن جسم در حلال دارد. اگر هنگام انحلال حرارت آزاد شود بالاترین درجه حرارت از قابلیت انحلال جسم می‌کاهد و برعکس اگر هنگام انحلال حرارت گرفته شود با بالا رفتن درجه حرارت مقدار بیشتری از جسم حل میشود.

اطلاعات مادر باره نیروهای بین ملکولی در حال حاضر آنقدر زیاد نیست که بتوان از نظر کمی اثر ساختمان شیمیایی اجسام را در قابلیت انحلال آنها پیش‌بینی کرد. ولی بطور کلی می‌توان گفت که اجسامی که ساختمان شیمیایی یکسان دارند بیشتر در یکدیگر حل می‌گردند تا اجسامی که از نظر ساختمان شیمیایی متفاوت هستند. وقتی تشابهی از نظر ساختمان شیمیایی وجود داشته باشد اجسام مخلوط شونده بر احتی می‌توانند در کنار یکدیگر قرار گیرند چون شرایط در مخلوط و در جسم خالص تقریباً یکسان است. از طرف دیگر وقتی شباهتی وجود نداشته باشد تفاوت زیاد باشد دو جسم همدیگر را نمی‌توانند در یک محیط تحمل کنند و در نتیجه تمایلی

به حل شدن در یکدیگر نشان نمی‌دهند.

مثلا وقتی الکل اتیلک و آب، که از نظر شیمیائی شبیه هم هستند، باهم مخلوط شوند هر دو درهم در تمام مقادارها حل می‌گردند. برای این دو، حالت اشباع وجود ندارد. این نوع اجسام را **کاملاً همزوج** می‌نامند. در مقابل آب و جیوه، که از نظر شیمیائی باهم خیلی فرق دارند، در یک دیگر اصلاً حل نمی‌شوند و به آنها **کاملاً غیر همزوج** گفته میشود. بین این دو حالت مواردی وجود دارد که اجسام بمقادارهای معینی در یکدیگر حل میگردند، مثل آب و اتراکسید. آب مقدار معینی اترا را در خود حل می‌کند تا بحالت سیر شده درآید. اتر نیز مقداری آب در خود حل می‌کند و بحالت اشباع درمی‌آید. اگر مقدار یکی از این‌ها در مخلوط خیلی زیاد باشد مخلوط کاملاً همزوج بدست می‌آید ولی اگر مقدار یکی بیشتر و یا کمتر از مقدار لازم برای تهیه یک محلول اشباع باشد، آنوقت دولا به بدست می‌آید: یکی لایه محلول آب در اتر و دیگری لایه محلول اتر در آب. به این نوع مایع‌ها نسبتاً همزوج گفته میشود.

**۴- غلظت:** معمولاً غلظت عبارت است از **مقداری از یک جسم که در حجم معینی از**

**جسم دیگر قرار دارد** ولی غلظت محلول‌ها را میتوان به راه‌های مختلف نشان داد. این راه‌ها را می‌توان در دو روش خلاصه کرد: یکی تعیین وزن جسم حل شده در وزن معینی از حلال (وزن - وزن) و دیگری تعیین وزن جسم حل شده در حجم معینی از حلال (وزن - حجم). اگر سنگینی محلول در دست باشد یکی را میتوان به دیگری تبدیل نمود.

**الف - روش وزن - وزن:** سه روش برای نشان دادن وزن جسم حل شده به وزن حلال یا محلول وجود دارد که عبارتند از:

- (۱) - درصد وزنی: وزن حل شونده به گرم در صد گرم از محلول.
- (۲) - **عیار نسبی ملکولی (mole fraction):** تعداد ملکول گرم‌های (مول‌های) حل شونده به تعداد ملکول گرم‌های تمام اجسام موجود در محلول. مثلاً در محلول ۶۸۴ گرم قند در ۹۰۰ گرم آب، تعداد مول‌های هر یک از این اجسام از تقسیم کردن وزن آنها به وزن ملکولی‌شان بدست می‌آید.

$$n_1 = \frac{W_1}{M_1} = \frac{684}{342} = 2 \quad \text{مول قند}$$

$$n_2 = \frac{W_2}{M_2} = \frac{900}{18} = 50 \quad \text{مول آب}$$

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{2}{50 + 2} = 0.038 \quad \text{برای قند}$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{50}{50 + 2} = 0.962 \quad \text{برای آب}$$

بطور کلی چنین می‌توان نوشت که :

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots} \quad \text{و}$$

$$N_A + N_B + \dots = N_T = 1 \quad \text{وبالاخره}$$

(۳) مولالیت (molality): تعداد ملکول گرم‌های حل‌شونده در ۱۰۰۰ گرم حلال. اگر سه ملکول گرم جسم در ۱۰۰۰ گرم حلال حل‌شده باشد، محلول راسه مولالی یا ۳m می‌خوانند. محلول نیم‌مولالی را ۰/۵m یا  $\frac{m}{2}$  می‌نویسند. مولالیت را می‌توان از روی معادله زیر تعیین کرد:

$$m = \frac{\text{تعداد مول‌ها}}{\text{کیلوگرم حلال}}$$

**پ- روش وزن - حجم:** دو طریق اصلی نشان دادن غلظت در این روش مولالیت و نرمالیت هستند. برخلاف روش وزن-وزن در این روش با تغییرات درجه حرارت مولالیت و نرمالیت محلول مختصری تغییر می‌کند. دلیل آن این است که با بالا رفتن درجه حرارت به حجم محلول کمی اضافه می‌گردد.

(۱) مولالیت: تعداد مول‌های جسم حل‌شده در هر لیتر از محلول. محلول‌ها را بطور دقیق در **بالن‌های ژوزه** تهیه می‌کنند. این بالن‌ها را معمولاً در  $20^\circ \text{C}$  زینه بندی کرده‌اند. حل‌شونده را اول وزن می‌کنند و آن را داخل بالن قرار می‌دهند. سپس به آن آنقدر آب اضافه می‌کنند تا به زینه مورد نیاز برسد. فرض شود ۳۰ گرم اسیداستیک خالص وزن شود و در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شود و به آن آنقدر آب اضافه شود تا به علامت برسد. مولالیت این محلول بطریق زیر محاسبه می‌شود.

تعداد مول‌های اسیداستیک با تقسیم کردن وزن اسید به وزن یک مول بدست می‌آید:

$$\frac{30 \text{ g}}{60} = 0.50 \text{ مول اسید}$$



مولاریته از تقسیم کردن این تعداد مول به حجم محلول به لیتر بدست می آید

$$M = \frac{\text{تعداد مولها}}{\text{حجم محلول به لیتر}} = \frac{0.50 \text{ مول}}{250 \text{ لیتر}} = 2 \times 10^{-3} \frac{\text{مول}}{\text{لیتر}}$$

در نتیجه محلول ۲M دو مولاریت است .

(۲) نرمالینه : تعداد والانس گرم های جسم حل شده در هر لیتر از محلول. والانس گرم

یک جسم را می توان از روی معادله زیر محاسبه نمود .

$$\frac{\text{وزن ملکول گرم}}{\text{ظرفیت مناسب}} = \text{والانس گرم}$$

والانس گرم یک جسم مقداری از وزن آن جسم به گرم است که با یک واحد ظرفیت مطابقت کند .

تعریف نرمالینه را می توان بصورت معادله زیر نشان داد :

$$N = \frac{E}{V} \quad \text{نرمالینه} = \frac{\text{تعداد والانس گرمها}}{\text{حجم به لیتر}}$$

مثلا اگر در یک محلول دو لیتری ۲۴/۵ گرم اسید سولفوریک وجود داشته باشد ، نرمالینه محلول بصورت زیر محاسبه میشود : برای آنکه تعداد والانس گرم های اسید سولفوریک در این محلول بدست آید بایستی وزن اسید را به وزن یک والانس گرم آن تقسیم کرد .

$$\text{تعداد والانس گرمها} = \frac{\text{وزن}}{\text{وزن والانس گرم}} = \frac{m}{E} = \frac{24.5g}{\frac{98}{2}} = 0.50$$

۹۸ وزن ملکولی اسید سولفوریک و ۲ ظرفیت آن است . چون حجم محلول ۲ لیتر است ، پس نرمالینه آن میشود .

$$\text{نرمالینه} = N = \frac{m}{E \cdot V} = \frac{0.50}{2} = 0.25$$

محلول ۰/۲۵ نرمال یا ۰/۲۵N است .

باتوجه به محاسبات بالا می توان چنین نوشت :

$$m = N \cdot E \cdot V$$

که در آن :

$m =$	وزن جسم حل شده به گرم
$E =$	والانس گرم جسم حل شده
$N =$	نرمالینه محلول
$V =$	حجم محلول به لیتر

با در دست داشتن سه کمیت از چهار کمیت فوق، دیگری را می توان حساب کرد.

با استفاده از نرمالینه، محاسبات از روی معادلات شیمیائی خیلی آسان تر میگردد. بطور

کلی در يك ماده می توان گفت :

تعداد والانس گرم های يك طرف معادله برابر با تعداد والانس گرم های طرف

دیگر است .

مثال ۱- ۲۵ میلی لیتر اسید تتریدریک برای ترکیب شدن با  $\frac{3}{98}$  گرم کربنات سدیم لازم است .  
نرمالینه محلول اسید را تعیین کنید .

$$N = \frac{m}{E \cdot V} \quad \text{حل- داریم :}$$

که در آن  $\frac{m}{E}$  برابر با تعداد والانس گرم های اسید است . از طرف داریم :

تعداد والانس گرم های اسید = تعداد والانس گرم های کربنات سدیم

$$N = \frac{\frac{m}{E} \text{ کربنات}}{V \text{ اسید}} = \dots$$

پس می توانیم بنویسیم :

از طرف دیگر تعداد والانس گرم های کربنات میشود .

$$\frac{m}{E} = \frac{3/98}{106} = 0/075$$

کربنات

و چون حجم اسید ۲۵ میلی لیتر یا ۰/۰۲۵ لیتر است ، نرمالینه اسید میشود :

$$N = \frac{0/075}{0/025} = 3$$

اسید

مثال ۲- اگر بجای کربنات سدیم جامد از محلول آن با یک باز دیگر که نرمالینه آن معلوم باشد برای ترکیب

با  $\text{CaH}$  استفاده شود ، نرمالینه اسید همان روش بالاترین می گردد . مثلا اگر  $\frac{35}{106}$  میلی لیتر اسید با  $\frac{37}{5}$

میلی لیتر سود  $\frac{2}{10}$  نرمال ترکیب شود ، نرمالینه اسید چقدر است .

حل- داریم :

تعداد والانس گرم‌های اسید = تعداد والانس گرم‌های سود .

و چون :

تعداد والانس گرم‌ها = نرمالینه  $\times$  حجم به لیتر

پس :

$$\boxed{V \times N_{\text{سود}} = V \times N_{\text{اسید}}}$$

و اگر اعداد مسئله را بجای آن‌ها قرار دهیم داریم :

$$25 \times N_{\text{اسید}} = 37.5 \times 2$$

$$N_{\text{اسید}} = \frac{37.5 \times 2}{25} = 3$$

مثال ۳- از همین روش برای تعیین مقدار آبی که بایستی به محلولی اضافه شود تا غلظت آن به مقدار مورد نیاز برسد می‌توان استفاده کرد . مثلاً ، اگر ۲۵٪ میلی‌لیتر محلول اسید کلریدریک ۳٪ نرمال را بخواهیم رقیق کنیم تا نرمالینه آن به ۱٪ برسد چه مقدار آب بایستی به محلول اضافه کرد ؟  
 حل- اضافه کردن آب تنبیری در تعداد والانس گرم‌های اسید در محلول نمی‌دهد . پس  
 تعداد والانس گرم‌ها قبل از رقیق شدن = تعداد والانس گرم‌ها پس از رقیق شدن .

یا :

$$V_{\text{قبل}} \times N_{\text{قبل}} = V_{\text{بعد}} \times N_{\text{بعد}}$$

$$25 \times 3 = V_{\text{بعد}} \times 1$$

$$V_{\text{بعد}} = \frac{25 \times 3}{1} = 75$$

که اگر حجم اولیه محلول را از آن کم کنیم مقدار آبی که بایستی اضافه شود :  
 میلی‌لیتر ۵۰ = ۷۵ - ۲۵ = مقدار آبی که بایستی اضافه شود .

## ۵- انواع محلول‌ها : از نظر تئوری محلول‌ها را به دو دسته عمده تقسیم می‌کنند :

(۱) محلول غیرالکترولیت‌ها و (۲) محلول الکترولیت‌ها. در غیرالکترولیت‌ها ، حل‌شونده بصورت ملکولی وبدون بارالکتریکی بوده وهیچ تمایلی به تفکیک شدن به ذرات باردار از خود نشان نمی‌دهد. در الکترولیت‌ها ، حل‌شونده کم وبیش به ذرات بارداری تفکیک میگردد و در نتیجه تعداد ذرات موجود در محلول را زیاده‌تر می‌کند . خواص اینگونه محلول‌ها با محلول‌های غیرالکترولیت فرق می‌کند .

چون حلال وحل‌شونده می‌توانند در یکی از سه‌حالات فیزیکی یافت شوند ، بنابراین

۹ قسم محلول می‌توان داشت بشرح ذیل :

شیمی عمومی

- (۱) محلول گاز در گاز
- (۲) محلول مایع در گاز
- (۳) محلول جامد در گاز
- (۴) محلول گاز در مایع
- (۵) محلول مایع در مایع
- (۶) محلول جامد در مایع
- (۷) محلول گاز در جامد
- (۸) محلول مایع در جامد
- (۹) محلول جامد در جامد

از میان این‌ها محلول‌های گاز در گاز - گاز در مایع - مایع در مایع و جامد در مایع دارای اهمیت بخصوصی هستند .

**۶- محلول گازها در گازها :** هر مخلوطی از دو یا چند گاز را میتوان یک محلول گازی دانست. چنانکه از فرضیه جنبشی گازها نتیجه میشود تمام گازهایی که با هم ترکیب نمی‌شوند کاملاً همزوج هستند . درباره محلول گازها در فصل سوم کاملاً بحث شده است .

**۷- محلول مایعات و جامدات در گازها :** تبخیر یک مایع و یا تصعید یک جامد را می‌توان محلول یک مایع و یا یک جامد در گاز دانست. در این تحول‌ها اول مایع و یا جامد بحالت بخار درمی‌آیند و بعد بخار آن‌ها در گاز حل می‌گردد . بنابراین محلول حقیقی این اجسام در گازها همان محلول گاز در گاز است . چون فشار بخار مایعات و جامدات در هر درجه حرارت مقدار ثابتی است : قابلیت انحلال آن‌ها در گازها نیز محدود است . در هر درجه حرارت ، قابلیت انحلال یک مایع و یا یک جامد در یک گاز محدود به مقداری است که لازم است تا فشار بخار آن‌ها بحال تعادل در آید .

**۸- محلول گازها و مایعات در جامدات :** گازها و مایعات می‌توانند در جامدات حل شوند و محلول‌های حقیقی ظاهراً همگن تولید کنند . مثل حل شدن یدرژن در پالادیوم و حل شدن بنزن در دید جامد . هر دو این محلول‌ها در حالت جامد هستند .

**۹- محلول جامدات در جامدات :** محلول‌های جامد که مواد متشکله آنها بصورت جامد هستند در شیمی و متالورژی زیاد یافت میشوند. وقتی دو جامد در هم حل میشوند ، محلول ممکن است بر حسب نوع اجسام و درجه حرارت کاملاً همزوج و یا نسبتاً همزوج باشد. مثال ، نمک‌هایی که محلول‌های جامد درست می‌کنند عبارتند از : سولفات آمونیوم و سولفات پتاسیم ، سولفات مس و سولفات فرو و زاج آمونیوم و پتاسیم . تعداد زیادی از فلزات نیز با

در سال  
نسخه  
بسط

۷۰۵  
۱۳۰  
۲۷۷۵  
۲۰۱۸۵

محلولها

یکدیگر تشکیل محلولهای جامد می دهد . مثل طلا و پالادیوم ، طلا و پلاتین ، مس و نیکل و غیره . برای تشکیل این محلولهای جامد بایستی آنها را از محلولشان و یا از مذابشان متبلور کرد .

اگر دو جسم در یکدیگر در حالت جامد کاملاً ممزوج باشند ، درجه حرارت در قابلیت انحلال آنها اثری ندارد . ولی اگر نسبتاً ممزوج باشند ، درجه حرارت در انحلال آنها مؤثر است . بعضی از اجسام در درجه حرارت های بالا در یکدیگر کاملاً ممزوج بوده و در درجه حرارت های پایین تر نسبتاً ممزوج هستند . در نتیجه در اثر سرد شدن انتقالی از یک حالت به حالت دیگر رخ می دهد .

۱۰- محلول گازها در مایعات: گازها در مایعات حل میشوند و محلولهای حقیقی آنها تشکیل می دهند . قابلیت انحلال در تمام حالات محدود بوده و بستگی به نوع گاز ، نوع حلال فشار و درجه حرارت دارد . گازهایی مثل ازن ، تیدرژن ، اکسیژن و هلیوم در آب بمقدار خیلی کم محلول هستند در صورتیکه گازهایی مثل کلر و تیدرژن و آمونیاک بمقدار خیلی زیاد در آب حل میشوند ، قابلیت انحلال زیاد دو گاز اخیر بعلت ترکیب شدن آنها با آب است . بین گازهای دیگر و آب هیچگونه فعل و انفعال شیمیایی انجام نمی گیرد و انحلال آنها در آب نتیجه نیروهای جاذبه ملکولی است که بین ملکولهای آنها و آب وجود دارد .

قابلیت انحلال گازها تا حد زیادی به نوع حلال نیز بستگی دارد . در همان درجه حرارت و فشار گازهایی مثل ازن ، اکسیژن و گاز کربنیک در الکل بهتر حل میگردد تا در آب و گازهایی مثل تیدرژن سولفور و آمونیاک در آب بیشتر از الکل محلول هستند . تشابه شیمیایی بین حل شونده و حلال باعث ازدیاد حلالیت می گردد . مثلاً بخار تیدرو کربورها در حلال های تیدرو کربور بیشتر حل میشوند تا در آب . ولی از این تشابه یا عدم تشابه شیمیایی همیشه نمی توان برای میزان حلالیت اجسام در یکدیگر نتیجه گیری کرد . مثلاً استیلن که با آب شباهت ندارد در صفر درجه سانتی گراد بمقدار خیلی بیشتر از اکسیژن در آن حل میشود . با حل کردن مواد غیر فرار بخصوص الکترولیتها در یک حلال ، قابلیت انحلال گازها در آن کاهش داده میشود . این بدین دلیل است که مقدار زیادی از ملکولهای حلال بوسیله حل شدن الکترولیت در آن جذب ذرات آن مواد شده و نمی توانند ملکولهای گازها را بطرف خود جلب کنند .

الف - اثر فشار در قابلیت انحلال گازها در مایعات : قابلیت انحلال یک گاز

در مایع در هر درجه حرارت بستگی به فشار گاز دارد و مستقیماً با آن متناسب است . قابلیت

انحلال یک گاز در یک مایع مستقیماً متناسب با فشار گاز در سطح مایع در حال تعادل است . این قانون هانری است و می توان آن را بصورت زیر نشان داد :

تبدیل الکل  
صلاکت  
تبدیل

تبدیل  
هانری

$$C = kP \quad \text{هانری}$$

که در آن  $C$  غلظت گاز در مایع،  $P$  فشار گاز روی مایع در حالت تعادل و  $k$  ثابت تناسب است و به آن ثابت قانون هانری نیز گفته میشود. از معادله بالا چنین نتیجه گرفته میشود که اگر فشار یک گاز روی مایعی دو برابر شود غلظت آن نیز دو برابر می‌گردد. مقدار  $k$  بستگی به نوع گاز، نوع حلال، درجه حرارت، و واحد های  $P$  و  $C$  دارد. مقدار  $k$  را بایستی بوسیله آزمایش تعیین کرد.

در محلول چند گاز در یک حلال، معادله بالا وقتی برای هر یک از گازها به تنهایی صادق است که  $P$  فشار نسبی هر گاز در سطح مایع و  $C$  غلظت آن گاز در مایع باشد. قابلیت انحلال یک گاز در مخلوطی از گازها در یک مایع مستقیماً با فشار نسبی آن گاز در مخلوط متناسب است. در این حالت  $k$  برای هر گاز فرق می‌کند.

ارزش قانون هانری را می‌توان از نتایج بدست آمده از قابلیت انحلال اکسیژن در

$25^{\circ}\text{C}$  در فشارهای مختلف دریافت. اگر نسبت  $\frac{C}{P} = k$  ثابت باشد، قانون درست است.

این نتایج در جدول ۳۹ نشان داده شده‌اند.

جدول ۳۹

قابلیت انحلال اکسیژن در آب در  $25^{\circ}\text{C}$

$P$ (CmmHg)	$C$ (g/lit. $\cdot$ H <sub>2</sub> O)	$\frac{C}{P} = k_{O_2}$
۱۷/۵	۰/۰۰۸۵	۰/۰۰۰۵۴۲
۳۰/۰	۰/۰۱۶۰	۰/۰۰۰۵۳۳
۴۱/۴	۰/۰۲۲۰	۰/۰۰۰۵۳۱
۶۱/۰	۰/۰۳۲۵	۰/۰۰۰۵۳۳
۷۶/۰	۰/۰۴۰۸	۰/۰۰۰۵۳۷

قانون هانری مثل قانون گازهای کامل فقط در فشارهای کم قابل استفاده است.

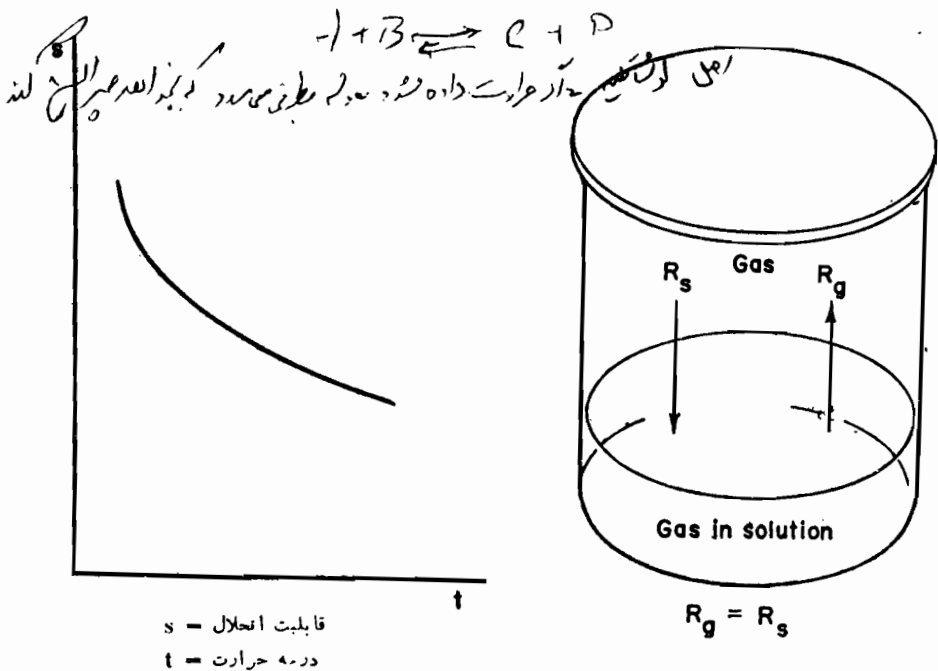
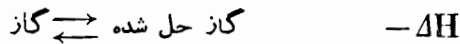
درفشارهای زیاد قانون دقیق نبوده و ثابت تناسبها تغییر می‌کند. بطور کلی هر چه درجه حرارت

بالاتر باشد و فشار کمتر باشد قانون صادق تر است. از آن گذشته اگر گاز با حلال ترکیب شود

و یا در آن یونیزه شود قانون قابل استفاده نیست.

ب- اثر درجه حرارت در قابلیت انحلال گازها در مایعات : وقتی بیشتر گازها در آب در فشار ثابتی حل می‌شوند ، قابلیت انحلال آنها با بالا رفتن درجه حرارت کم می‌شود . چون هیچگونه تناسبی بین درجه حرارت و غلظت گاز در محلول وجود ندارد بنابراین هیچگونه معادله‌ای نمی‌توان نوشت .

این خاصیت گازها مثال دیگری برای نشان دادن قانون وانت هوف (فصل چهارم) است . بطور کلی وقتی گازی در آب حل می‌شود حرارت آزاد می‌گردد ، گرچه استثنائی هم هست . وقتی گاز حل شده با گاز روی مایع در حال تعادل باشد (شکل ۶۴) داریم .



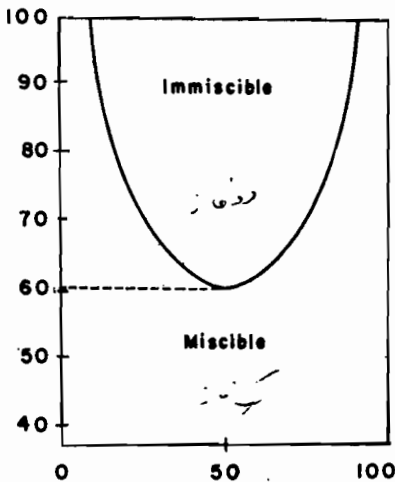
(شکل ۶۴)

تغییرات قابلیت انحلال گاز در مایع در اثر درجه حرارت

وقتی به محلول حرارت داده شود تعادل بالا بطرف چپ متمایل می‌گردد و گاز از محلول خارج می‌گردد . این اثر در منحنی شکل ۶۴ نشان داده شده است .

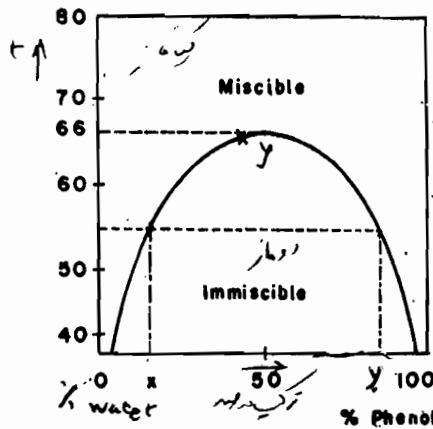
## مایعات در مایعات

۱۱- امتزاج : وقتی دو مایع با یکدیگر مخلوط شوند ممکن است کاملاً ممزوج بوده، نسبتاً ممزوج بوده و یا غیر ممزوج باشند. مثلاً الکل و آب کاملاً ممزوج هستند، فنل و آب (در درجه حرارت بالاتر از نقطه ذوب فنل -  $40^{\circ}$ ) نسبتاً ممزوج هستند و جیوه و آب کاملاً غیر ممزوج میباشند. در مایعات نسبتاً ممزوج، هیچ راهی برای پیش بینی اینکه چگونه قابلیت انحلال یک مایع در دیگری تغییر می کند وجود ندارد. تجربه نشان داده است که بیشتر مایعات در اثر بالا رفتن درجه حرارت در یکدیگر بیشتر حل می گردند در بعضی از مایعات بالا رفتن درجه حرارت باعث غیر ممزوج شدن آنها می گردد، در حالیکه در بعضی دیگر باین آوردن درجه حرارت این نتیجه را باعث می شود (شکل های ۶۵ و ۶۶).



(شکل ۶۶)

نیکوتین - آب



(شکل ۶۵)

فنل - آب

در شکل ۶۵ نشان داده شده است که فنل و آب بالاتر از  $66^{\circ}$  کاملاً ممزوج هستند. در حالیکه در شکل ۶۶ نشان داده شده است که آب و نیکوتین پایین تر از  $60^{\circ}$  کاملاً ممزوج میباشند. در هر دو شکل، منحنی‌ها درصد وزنی مخلوط را نشان می دهد بطوریکه اگر قطره ای از محلول در داخل منحنی قرار گیرد بصورت دو لایه غیر محلول از هم جدا می گردد. مثلاً اگر در  $55^{\circ}$  فنل به آب اضافه شود، محلولی از فنل در آب بدست می آید تا وقتی غلظت فنل



به نقطه  $x$  در منحنی برسد. (خط نقطه چین در شکل ۶۵). از این به بعد دولا به آب و فنل از هم جدا می‌گردند تا غلظت فنل به نقطه  $y$  در منحنی برسد. از این نقطه به بعد باز فنل و آب در هم کاملاً حل می‌گردند.

### ۱۲- محلول‌های کامل: قبلاً گفته شد که در یک گاز کامل هیچگونه جاذبه‌ای بین

ملکول‌های گاز وجود ندارد و در اثر تغییر حجم تغییری در انرژی داخلی گاز رخ نمی‌دهد.

همینطور در یک محلول کامل هیچ نیروی جاذبه‌ای بین ملکول‌های حل شونده و ملکول‌های حلال وجود ندارد و در اثر مخلوط کردن اجسام بایکدیگر تغییری در انرژی داخلی محلول

داده نمی‌شود (درجه حرارت تغییر نمی‌کند) در چنین شرایطی تغییری در خواص مایع داده

نشده بلکه فقط بوسیله اجسام دیگر رقیق می‌گردد و وقتی دو مایع با هم مخلوط می‌گردند و

محلول کاملی ایجاد می‌کنند، تغییری در حرارت آنها ایجاد نمی‌گردد و خواص محلول

مجموع یا متوسط خواص اجسام تشکیل دهنده آن است. مثلاً حجم محلول برابر است با

مجموع حجم جسم حلال و جسم حل شونده بدون آنکه کاهشی در حجم ایجاد گردد، درست

مثل اینکه دو حجم از یک مایع بهم اضافه می‌گردند. خواص دیگر محلول مثل فشار بخار و

روانی، متوسط فشار و روانی اجسامی هستند که محلول را تشکیل می‌دهند.

یکی از خواص اساسی هر جسم تمایل ملکول‌های آن به فرار به محیط اطراف جسم است.

این خاصیت در فشار بخار مایعات و جامدات و همچنین قابلیت انحلال آن‌ها مشهود است. در

محلول‌ها این خاصیت بستگی به فعالیت ملکول‌ها در حالیکه ملکول‌های دیگری آنها را احاطه

کرده‌اند دارد. این خاصیت را مستقیماً از روی فشار بخار نسبی حل شونده و یا حلال در

محلول اندازه می‌گیرند. بهمین جهت محاسبه فشار بخار در مطالعه محلول‌ها ارزش

قابل ملاحظه‌ای دارد. هر چه در مایع نسبت کمتری از آن نسبت به مایع حلال

فشار بخار یک مایع خالص بستگی به میزان خروج ملکول‌های آن از سطح مایع دارد،

و وقتی مایع با مایع دیگری مخلوط گردد، غلظت آن کم شده و در نتیجه از تعداد ملکول‌هایی

که از سطح آن خارج می‌گردند کاسته می‌شود. علاوه بر این، در یک محلول کامل که خواص

مایع بدون تغییر می‌ماند، فشار بخار نسبی یکی از اجسام متشکله محلول مستقیماً با عیار نسبی

ملکولی آن در محلول متناسب است. بعبارت دیگر:

$$A, B$$

$$P_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} P_{A_0}$$

یا:  $P_A = N_A P_{A_0}$  در آنجا که  $N_A$  نسبت مولی است

که در آن  $P_A$  فشار بخار نسبی جسم  $A$  در محلول و  $P_{A_0}$  فشار بخار جسم  $A$  در

سریع گیمی عمومی

حالت خلوص و  $N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$  عبارتی نسبیه ملکولی جسم A در محلول است. همینطور

در یک محلول کامل که از انحلال دو مایع بدست آمده باشد، فشار بخار نسبیه جسم دوم بصورت زیر محاسبه میشود:

$$P_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \times P_B^0$$

$$P_B = N_B P_B^0$$

مثال: فشار بخار بنزن خالص در  $20^\circ C$  برابر با  $74/8$  میلی متر است. فشار بخار نسبی آنرا در یک محلول بنزن و تولوئن حساب کنید اگر عبارتی نسبیه ملکولی بنزن در محلول  $0/9$  باشد. این دو مایع محلولی می دهند که تقریباً نامل است.

جواب:

$$P = N \times P$$

بنزن در محلول      بنزن      بنزن خالص

$$P = 0/9 \times 74/8 = 67/2 \text{ mm Hg}$$

بنزن در محلول

اگر در یک محلول بنزن از دو مایع مخلوط شده باشند، فشار بخار نسبیه هر یک برابر است با حاصل ضرب فشار بخار آن جسم در حالت خلوص در عبارتی نسبیه آن جسم در محلول.

در یک محلول کامل A و B، خواص یک جسم بعلمت وجود جسم دیگر در اطراف آن تغییری نمی کند. مثلاً جاذبه بین ملکول های جسم A، A-A، پس از انحلال همان خواهد بود که قبل از مخلوط شدن با B بوده است و جاذبه بین ملکول های جسم B، B-B، در محلول برابر با جاذبه ای جسم B در حالت خلوص است. مثلاً متانل با اتانل یک محلول کامل می دهد و خواص ملکول های آن در محلول درست مثل خواص ملکول های آن در متانل خالص است.

تعداد ملکول هایی که می توانند به سطح محلول آمده و وارد حالت بخار گردند برابر با عبارتی نسبیه ملکولی در محلول است. محلول های کامل نادر هستند. این محلول ها موقعی حاصل میشوند که اجسام متشکله آنها از نظر شیمیائی کاملاً مشابه باشند.

در یک محلول غیر کامل ممکن است جاذبه ای بین ملکول های A و B بصورت A-B وجود داشته باشد که از جاذبه A-A و یا B-B بیشتر باشد. این باعث میشود که فشار بخار نسبی جسم A و جسم B پائین بیاید. همچنین وجود ملکول های B ممکن است باعث تضعیف جاذبه A-A گردیده و در نتیجه فشار بخار نسبیه جسم A افزوده گردد. یا وجود ملکول

های A ممکن است باعث تضعیف جاذبه B-B گشته و فشار بخار نسبی B افزوده گردد. این تغییرات در جاذبه‌های A-A و B-B ممکن است باعث تغییراتی در درجه حرارت، حجم، ویسکوزیته تنش سطحی و یا سایر خواص محلول گردد. ولی تغییر در فشار بخار از نظر اندازه گیری از سایر خواص فیزیکی مهم تر است.

جدول شماره ۴۰

فشار بخار نسبی محلول بنزن و تولوئن در  $20^{\circ}\text{C}$ 

جمع		تولوئن		بنزن		عیار نسبی ملکولی
فشار	فشار	فشار	فشار	فشار	فشار	بنزن
محاسبه شده	مشاهده شده	محاسبه شده	مشاهده شده	محاسبه شده	مشاهده شده	
۲۲	۲۲	۲۲	۲۲	۰	۰	۰/۰۰
۳۶	۳۵	۱۶	۱۷	۲۰	۱۸	۰/۲۷
۴۵	۴۵	۱۲	۱۲	۳۳	۳۴	۰/۴۴
۵۱	۵۱	۱۰	۱۱	۴۱	۴۱	۰/۵۵
۵۷	۵۷	۷	۸	۵۰	۴۹	۰/۶۷
۷۵	۷۵	۰	۰	۷۵	۷۵	۱/۰۰

جاذبه‌های A-A ، B-B و A-B هنوز بطور دقیق معین نگردیده‌اند ولی اصول

کلی جاذبه الکترواستاتیکی بین یونها، دی‌پل‌ها و دی‌پل‌های القایی شناخته شده‌اند.

در جدول‌های ۴۰، ۴۱ و ۴۲ مجموع محلول مختلف نشان داده شده‌اند. فشار بخار

نسبی تجربی را می‌توان بوسیله روش اشباع کردن محلول با یک گاز تعیین کرد. در این روش حجم معینی از هوا و یک گاز دیگر را آهسته از محلول عبور می‌دهند. این باعث میشود که مایع‌های موجود در محلول بر حسب عیار نسبی ملکولی خود تبخیر گردند. مخلوط بخارهای حاصل را تقطیر کرده و تجزیه می‌کنند. بدین وسیله فشار بخار نسبی مشاهده شده را برای هر مایع تعیین می‌کنند. مجموع این فشارهای نسبی همان فشار کل است. فشار بخار نسبی محاسبه شده را می‌توان با ضرب کردن عیار نسبی ملکولی مایع در فشار بخار آن در حالت خالص حساب نمود.

$$P_{\text{کل}} = P_{\text{بخار}} \cdot P_{\text{نسبی}}$$

جدول شماره ۴۱

فشار بخار نسبی محلول استن و کلروفرم در  $35/3^{\circ}\text{C}$

جمع		استن		کلروفرم		عیار نسبی ملکولی کلروفرم
فشار مجازه شده	فشار مشاهده شده	فشار مجازه شده	فشار مشاهده شده	فشار مجازه شده	فشار مشاهده شده	
۳۴۴	۳۴۴	۳۴۴	۳۴۴	.	.	.
۳۳۴	۳۰۴	۲۷۵	۲۷۰	۵۹	۳۴	۰/۲
۳۲۴	۲۶۵	۲۰۷	۱۸۳	۱۱۷	۸۲	۰/۴
۳۱۴	۲۵۰	۱۳۷	۱۰۲	۱۷۷	۱۴۸	۰/۶
۳۰۳	۲۶۷	۶۷	۴۲	۲۳۶	۲۲۵	۰/۸
۲۹۳	۲۹۳	.	.	۲۹۳	۲۹۳	۱/۰۰

جدول شماره ۴۲

فشار بخار نسبی محلول استن و بی سولفور کربن در  $35/3^{\circ}\text{C}$

جمع		استن		بی-سولفور کربن		عیار نسبی ملکولی CS <sub>۲</sub>
فشار مجازه شده	فشار مشاهده شده	فشار مجازه شده	فشار مشاهده شده	فشار مجازه شده	فشار مشاهده شده	
۳۴۴	۳۴۴	۳۴۴	۳۴۴	۲	.	.
۳۷۷	۵۷۰	۲۷۵	۲۹۰	۱۰۲	۲۸۰	۰/۲
۴۱۰	۶۳۳	۲۰۴	۲۴۵	۲۰۶	۳۷۸	۰/۴
۴۴۴	۶۵۵	۱۳۸	۲۳۰	۳۰۶	۴۲۵	۰/۶
۴۷۷	۶۵۰	۶۷	۱۹۰	۴۱۰	۴۶۰	۰/۸
۵۱۲	۵۱۲	.	.	۵۱۲	۵۱۲	۱/۰۰

این یک نوع جاذبه که باعث غیر کامل شدن محلول می گردد پیوند گیدرژنی است

پیوند باعث می‌گردد که جاذبه  $A-B$  از جاذبه‌های  $A-A$  و  $B-B$  بیشتر گردد. مثل پیوند  $\text{CHCl}_3$  یا ترکیباتی که دارای گروه‌های  $\text{NH}$  هستند تشکیل می‌گردد. وقتی امکان تشکیل پیوند  $\text{NH}$  وجود دارد، محلول غیر کامل بوده و فشار بخار نسبی اجسام کمتر از فشار بخار نسبی محاسبه شده می‌گردد، مثل محلول استن و کلروفرم. و بهمین جهت محلول استن با تتراکلرور کربن بایستی تقریباً یک محلول کامل باشد.

محلول بنزن - تولوئن یک محلول کامل است چون از نظر شیمیائی و ساختمانی، ملکول‌های این دو مایع کاملاً شبیه یکدیگرند و فشار بخار نسبی مشاهده شده در این محلول با فشار بخار محاسبه شده مطابقت می‌کند.

در محلول استن - کلروفرم مقادیرهای مشاهده شده بمقدار قابل ملاحظه‌ای کمتر از مقادیر محاسبه شده هستند. ملکول استن بوسیله ملکول کلروفرم محکم‌تر در محلول نگهداشته شده است تا بوسیله ملکول‌های دیگر استن. همچنین ملکول‌های کلروفرم جاذبه بیشتری نسبت به ملکول‌های استن دارند تا با خودشان. این جاذبه غیر منتظره نیست چون می‌توان یک ترکیب حقیقی  $\text{CHCl}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2\text{CO}$  را از محلول جدا کرد. در بیشتر حالات دیگر جاذبه بین دی‌پل‌ها و یا بین دی‌پل و دی‌پل القائی کافی است تا محلول را غیر کامل نماید ولی این جاذبه آنقدر قوی نیست که باعث تشکیل یک ترکیب حقیقی قابل جدا کردن باشد.

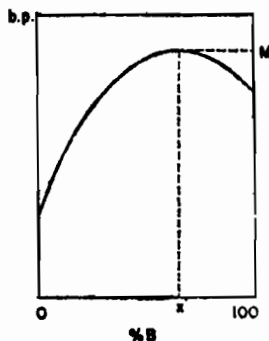
محلول استن - بی‌سولفور کربن نمونه‌ای از محلول‌هایی است که فشار بخار نسبی بیش از حد طبیعی می‌دهد. در این محلول‌ها ملکول‌ها وقتی بوسیله ملکول‌های جسم دیگری احاطه شده باشند آسان‌تر وارد حالت بخار می‌گردند تا وقتی که بوسیله ملکول‌های مثل خودشان احاطه شده باشند.

**۱۳- تقطیر جزء به جزء:** جدا کردن دویا یا چند مایع کاملاً ممزوج وقتی باهم مخلوط شوند کار آسانی نیست. محلول‌هایی بر راحتی از هم جدا می‌شوند که هنگام تبخیر و خارج شدن مایعی که نقطه جوش آن پائین‌تر است نقطه جوششان بطور عادی بالا رود. وقتی محلول دارای یک نقطه جوش حداکثر (شکل ۶۸) و یا حداقل (شکل ۶۹) باشد، جدا کردن مایعات از هم فقط بطور نسبی امکان پذیر است. شکل‌های ۶۷، ۶۸، ۶۹ و ۷۰ سه نوع منحنی نقطه جوش برای محلول‌های دو مایع  $A$  و  $B$  را نشان می‌دهند.

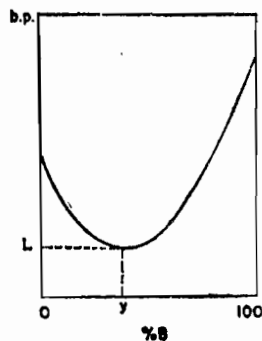
اگر محلول از نوع شکل ۶۷ در یک ستون تقطیر جزء به جزء (شکل ۷۰) تقطیر گردد مایعی که دارای نقطه جوش بالاتری است،  $B$ ، در ظرف باقی مانده و مایعی که دارای نقطه جوش پائین‌تری است،  $A$ ، تقریباً تماماً از ستون خارج می‌گردد. در شکل ۷۰ هر صفحه افقی یک مرحله از تقطیر را انجام می‌دهد. عمل تقطیر بی‌درپی از صفحه‌ای به صفحه



شکل ۶۷



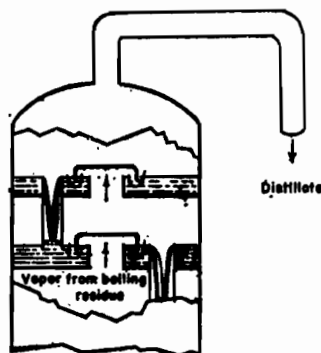
شکل ۶۸



شکل ۶۹

منحنی‌های نقطه جوش

دیگر انجام گرفته و هر چه مقدار صفحات بیشتر باشد عمل جدا کردن بهتر انجام میگیرد. محلول‌هایی را که دارای نقطه جوش حداکثر و یا حداقل باشند نمی‌توان کاملاً از هم جدا کرد. در شکل ۶۸، باقی‌مانده مخلوط  $x$  با حداکثر نقطه جوش است و مقطر ممکن است  $A$  یا  $B$  خالص باشد. این بستگی دارد به اینکه کدام یک در کدام طرف  $x$  در محلول اصلی وجود داشته‌اند. محلول اسید کلریدریک در آب دارای نقطه جوش حداکثر است. در شکل ۶۹، مقطر از مخلوطی که دارای حداقل نقطه جوش است تشکیل شده است. باقی‌مانده ممکن است  $A$  و یا  $B$  خالص باشد. محلول اتانل و آب دارای نقطه جوش حداقل است. اگر ستون تقطیر مناسب باشد، مقطر از ۹۵ درصد الکل و ۵ درصد آب تشکیل شده است.



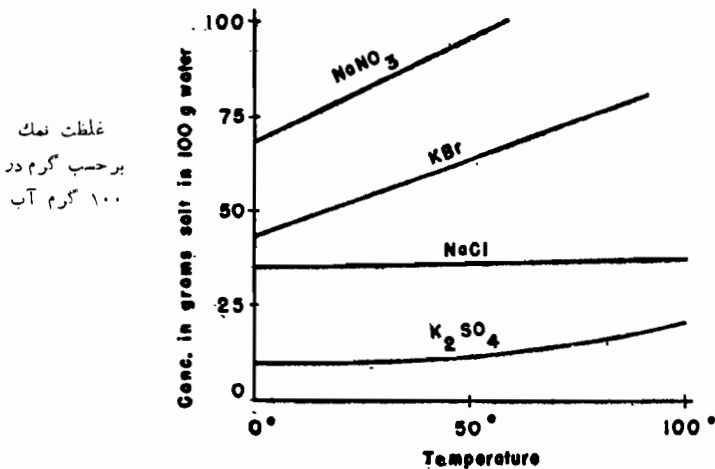
(شکل ۷۰)

ستون تقطیر جزء به جزء - دو صفحه افقی تقطیر در شکل نشان داده شده است

اگر تعداد مایعات در محلول بیش از دو باشد بازمی‌توان از ستون تقطیر جزء به جزء استفاده نمود بشرط آنکه نقطه جوش محلول از نوع نشان داده شده در شکل ۶۷ باشد. يك مثال از این نوع محلول‌های نفت است که با استفاده از ستون تقطیر به لایه‌های مختلفی مجزا می‌گردد. مقطرهائی با نقطه جوش‌های مختلف از ارتفاع‌های مختلف از ستون خارج می‌گردند.

### جامدات در مایعات

۱۴- عوامل مؤثر در انحلال جامدات در مایعات: بطور کلی، قابلیت انحلال جامدات در مایعات بخوبی شناخته نشده است. يك قاعده کلی می‌گوید «هر چیزی شبیه خودش را در خود حل می‌کند»، مثلاً، قند که دارای عامل ئیدراکسیل است در آب که آنهم دارای عامل ئیدراکسیل است حل می‌گردد، ولی در تتراکلور کربن که فاقد عامل ئیدراکسیل است حل نمی‌شود. البته برای این قاعده استثنائاتی نیز وجود دارد.



غلظت نمک  
بر حسب گرم در  
۱۰۰ گرم آب

(شکل ۷۱)

قابلیت انحلال املاح در آب

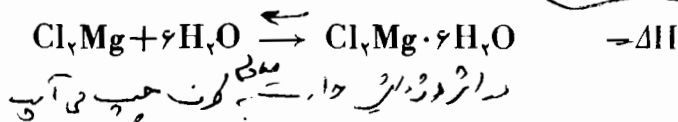
گرچه توجه اختلاف فاحشی که در قابلیت انحلال جامدات مختلف در يك مایع وجود دارد کارمشکلی است، ولی درك اینکه چگونه قابلیت انحلال يك جسم جامد در يك مایع با

بالارفتن درجه حرارت زیاد می‌شود همانطور که در شکل ۷۱ نشان داده شده است مشکل نیست. قانون وانت هوف درباره تعادل بین مازاد جسم جامد و جسم جامدی که وارد محلول شده است صادق است (شکل ۷۲). این تعادل را بصورت زیر میتوان نشان داد:

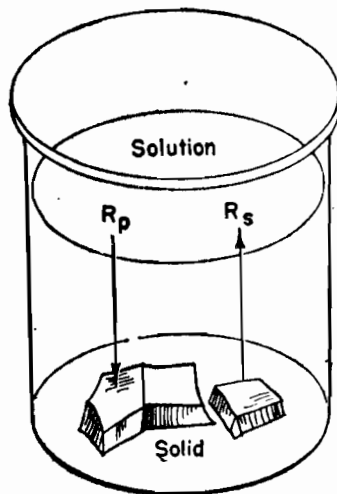
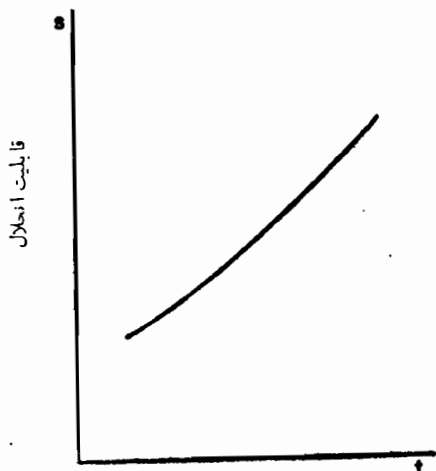


که در آن  $+\Delta H$  نشان می‌دهد که برای تبدیل از حالت جامد به حالت مایع جسم حرارت جذب کرده است. (وقتی جامد در مایع حل میگردد بحالت مایع درمی‌آید). از قانون وانت هوف همانطور که درباره قابلیت انحلال گازها در مایعات استفاده شده، درباره قابلیت انحلال جامدات در مایعات نیز میتوان استفاده کرد.

اغلب حل شدن جامدات در مایعات بجای آنکه احتیاج به حرارت داشته باشد حرارت نیز آزاد می‌کند. در چنین حالاتی يك فعل وانفعال شیمیائی که ئیدراته شدن نام دارد بوقوع می‌پیوندد. واکنش‌های آبی معمولا حرارت آزاد می‌سازند. ئیدراته شدن کلرور منیزیم از این نوع است:



164



(شکل ۷۲) درجه حرارت

تغییرات قابلیت انحلال يك جامد در مایع در اثر تغییرات درجه حرارت

از فوق اشباع در فصل‌های قبل صحبت شد. يك محلول فوق اشباع را چنین می‌توان



تهیه کرد: اول يك محلول اشباع در درجه حرارت زیاد تهیه می‌کنند و بعد این محلول سیر شده را آهسته و بادقت سرد می‌کنند. اگر به این محلول مقدار بیشتری حل‌شونده اضافه نشود محلول برای مدت زیادی بدون تغییر باقی می‌ماند.

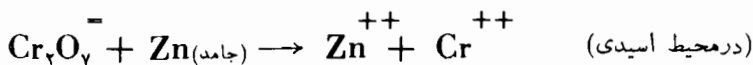
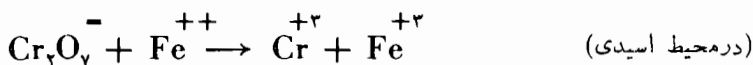
### به پرستشهای زیر پاسخ دهید

- ۱- چگونه می‌توان يك محلول سیر نشده - سیر شده و یا فوق اشباع را تشخیص داد؟
- ۲- چرا معمولاً فعل و انفعالات شیمیائی را بصورت محلول انجام می‌دهند.
- ۳- چگونه انحلال يك جامد در مایع در حرارت مایع موثر است؟ شرح دهید.
- ۴- شرح دهید که چگونه انحلال  $CaCl_2$  در آب باعث گرم شدن آن می‌گردد.
- ۵- محلول را تعریف کنید. اجسام متشکله يك محلول را نام برید.

### مسائل زیر را حل کنید

- ۱۵- برای تهیه ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۷۸ مولار چند گرم از اجسام زیر لازم است؟  
اسید فسفریک - نیدرات پتاسیم - سولفات منیزیم - نرمالیتة محلول‌های حاصل را تعیین کنید.
- ۲۵- نرمالیتة محلول کلرور کلسیم را که غلظت آن ۱۱/۱ گرم در لیتر است حساب کنید.
- ۳۵- ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول اسید سولفوریک، ۲۶/۳ میلی‌گرم سود را خنثی می‌کند. نرمالیتة محلول اسید را تعیین کنید.
- ۴- برای خنثی کردن ۳۷/۸ میلی‌لیتر محلول ۰/۴۲۱ نرمال اسید چند میلی‌لیتر محلول ۰/۲۳۴ نرمال سود لازم است؟
- ۵- نرمالیتة محلول‌های  $SO_4H_2$  و  $Cl_2Fe$  را حساب کنید اگر در ۳۵۶ میلی‌لیتر از هر يك از آنها ۲۰/۳ گرم جسم وجود داشته باشد.
- ۶- وزن حل‌شونده را در هر يك از حالات زیر بر حسب گرم تعیین کنید:  
الف- برای تهیه ۳۶۲ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۱۲ مولار سولفات سدیم،  
ب- برای تهیه ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار برمور سدیم.  
پ- برای تهیه ۲ لیتر محلول ۰/۰۰۵ نرمال نترات آلومینیوم.  
ت- برای تهیه ۴۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۳۲۲ نرمال سولفات مس.  
ث- کدام يك از محلول‌های زیر غلیظ‌تر است؟

- الف-  $4-10 \times 100/4$  مول فنلدر  $2-10 \times 100/5$  مول آب  
 ب- محلول  $0/25$  مولار قند .  
 ب- محلول حاصل از حل کردن یک گرم قند در  $10/100$  گرم آب .  
 سنگینی آب در درجه حرارت معمولی  $0/997$  گرم بر سانتی متر مکعب است. مولاریته  
 آب خالص را حساب کنید .  
 ب- چندمول اسید نیتریک ؛  
 الف- در  $2/10$  گرم آن وجود دارد ؟  
 ب- در  $500$  میلی لیتر محلول  $0/300$  مولار آن وجود دارد ؟  
 ب- بوسیله  $0/500$  مول سود که در  $250$  میلی لیتر آب حل شده است خنثی می گردد؟  
 ت- بوسیله  $250$  میلی لیتر محلول  $0/280$  نرمال سود خنثی میشود ؟  
 ب- نرمالیه و مولاریته محلول های زیر را حساب کنید ؛  
 الف-  $0/20$  گرم سود در  $250/0$  میلی لیتر محلول .  
 ب-  $3/43$  گرم نیدرات باریوم در  $250/0$  میلی لیتر محلول .  
 ب-  $1/47$  گرم اسید فسفریک در  $40/0$  میلی لیتر محلول .  
 ۱۱- محلولی حاوی  $4/41$  گرم اسید سولفوریک در  $200/0$  لیتر محلول است. نرمالیه  
 و مولاریته آن را حساب کنید. اگر حجم محلول به  $0/500$  لیتر رسانده شود، نرمالیه و مولاریته  
 آن چقدر می شود؟ محلول حاصل پس از رقیق شدن چندمول سود، چند گرم سود - چند لیتر محلول  
 $0/01$  مولار سود و چند لیتر محلول  $0/050$  نرمال سود را خنثی می کند ؟  
 ۱۲- محلولی حاوی  $2/76$  مول از جسم A و  $1/24$  مول از جسم B است . حجم محلول  
 $0/25$  لیتر است. وزن ملکولی جسم A و B به ترتیب  $80/0$  و  $50/0$  است. حساب کنید ؛  
 الف- عبارتی برای نسبته ملکولی A و B را .  
 ب- مولاریته A و B را در محلول .  
 - مولالیه A و B را در محلول .  
 ۱۳- برای تهیه  $0/6$  لیتر محلول  $3/0$  مولار اسید سولفوریک چند میلی لیتر اسید  $18$   
 مولار و چند میلی لیتر آب لازم است ؟ فرض کنید که در اثر محلول کردن آب با اسید تغییری در  
 مجموع حجم ها رخ ندهد .  
 ب- یک محلول  $0/75$  مولار و یک محلول  $3/00$  مولار اسید سولفوریک داریم. با استفاده  
 از این دو محلول چگونه می توان  $0/120$  لیتر محلول  $1/5$  مولار اسید سولفوریک تهیه کرد ؟  
 ۱۵- برای خنثی کردن محلول حاصل از مخلوط کردن  $20/0$  میلی لیتر محلول  $0/01$   
 مولار نیدرات کلسیم و  $30/0$  میلی لیتر محلول  $0/03$  مولار سود چند میلی لیتر محلول  $0/10$   
 نرمال اسید سولفوریک لازم است ؟  
 ب- نرمالیه محلول  $0/020$  مولار  $Cr_2O_7K_2$  را در هر یک از واکنش های زیر  
 حساب کنید .



والانس گرم بی کرمات در هریک از واکنش‌های فوق چقدر است ؟

در ۰,۸۵ گرم که کم از ۱۰۰ میلی‌گرم

mol

$$22 \frac{0.188}{0.188} = 1$$

۲۲۱

بالاترین

mol

بزرگتر از ۱۰۰ میلی‌گرم داشته باشیم

$$2x = 1$$

بالاترین

$$n = \frac{1}{2} = 0.5$$

۰,۵

$$E = \frac{0.188}{1} = \frac{0.188}{0.188}$$

که در آنجا

$$N = 2 \times 0.5 = 1$$



۰,۵

بالاترین

$$\frac{0.188}{0.188}$$

۰,۵

## فصل نهم

### محلول‌های غیر الکترولیت

در فصل گذشته درباره فشار بخار نسبی محلول‌هایی بحث شد که از مخلوط شدن دو مایع فرار حاصل شده‌اند. در این فصل درباره خواص محلول‌هایی گفتگو میشود که فقط یکی از مواد متشکله آنها فرار است. اندازه‌گیری و محاسبه خواص این نوع محلول‌ها خیلی ساده‌تر است. خواصی که در این فصل مورد مطالعه قرار می‌گیرند خواصی هستند که به نوع ذرات موجود در محلول بستگی ندارند بلکه غلظت این ذرات در محلول در آن‌ها موثرند (Colligative Properties).

در این نوع محلول‌ها حل‌شونده و یا حل‌شونده‌ها در خواص اندازه‌گیری شده بجز فشار بخار حلال اثر مهمی ندارند. وجود این مواد در محلول‌ها باعث میشود که از تمایل ملکول‌های حلال (جسم فرار) برای خروج از محلول کم شده و در نتیجه فشار بخار آن کاهش یابد. در اثر پائین آمدن فشار بخار حلال نقطه جوشش آن بالا رفته و نقطه انجماد آن پائین می‌رود. فشار اسمزی نیز بستگی به فشار بخار حلال دارد و با پائین آمدن فشار بخار حلال آن هم تغییر می‌کند. هر چهار خواص ذکر شده بیکدیگر بستگی داشته و از آنها برای تعیین وزن ملکولی و سایر خواص حل‌شونده‌ها استفاده میشود.

از نظر تئوری جنبشی پائین آمدن فشار بخار را می‌توان چنین توجیه کرد که ملکول‌های حل‌شونده از غلظت موثر ملکول‌های حلال می‌کاهند. در نتیجه تعداد ملکول‌های حل‌شونده در این کاهش موثر است نه نوع ملکول.

۱- کاهش فشار بخار: رابطه بین فشار بخار حلال و غلظت حل‌شونده از قانون راولد بدست می‌آید. در حقیقت برای اولین مرتبه راولد بود که از این قانون برای تعیین

بدانچه بین کاهش فشاربخار حلال و غلظت حل‌شونده‌ها استفاده کرد. او با بکار بردن حل‌شونده‌های مختلف و غیر فرار به این نتیجه رسید که نسبت کاهش فشار بخار حلال در محلول به فشار بخار حلال در حالت خلوص مستقیماً با عیارنسبی ملکولی حل‌شونده در محلول بستگی دارد. از فصل گذشته داریم :

$$P = N_1 \times P^\circ \quad (۱)$$

حلال  $\times$  حلال  
حلال

این معادله گرچه برای محلول‌های کامل صادق است ولی در محلول‌های خیلی رقیق نیز می‌توان از آن استفاده کرد چون خواص حلال خیلی کم در اثر حل شدن مقدار کمی حل‌شونده در آن تغییر می‌کند.

اندازه گیری  $P$  و  $P^\circ$  به تنهایی بسیار مشکل است ولی تفاوت بین این دو یعنی  $P^\circ - P$  را سهولت می‌توان اندازه گرفت.

اگر در یک محلول عیارنسبی ملکولی حلال برابر با  $N_1$  گرفته شود، عیار ملکولی نسبی حل‌شونده  $(N_2)$   $N_2 = 1 - N_1$  می‌شود. معادله (۱) را می‌توان بصورت زیر نوشت.

$$P = N_1 P^\circ \quad (۲)$$

و چون  $N_1$  همیشه از یک کمتر است  $N_1 P^\circ$  نیز از  $P^\circ$  کمتر بوده و در نتیجه حل کردن یک حل‌شونده در یک حلال باعث می‌شود که فشار بخار حلال در محلول نسبت به فشار بخار آن وقتی که خالص است کاهش پیدا کند.

اگر کاهش فشار بخار با  $\Delta P$  نشان داده شود، آنوقت :

$$\Delta P = P^\circ - P$$

و اگر بجای  $P$  مقدار آن قرار داده شود :

$$\Delta P = P^\circ - P^\circ N_1 \quad (۴)$$

یا

$$\Delta P = P^\circ (1 - N_1) \quad (۵)$$

و

$$\Delta P = P^\circ N_2 \quad (۶)$$

پس

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = N_2 \quad (۷)$$

در معادله (۷) اگر بجای  $N_2$  مقدار آن یا  $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$  و بجای  $\Delta P$  نیز مقدار آن که در

شیمی عمومی

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (8)$$

202

$\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}$

برای تعیین وزن ملکولی از معادله فوق بجای  $n_2$  مقدار آن یا  $\frac{m_2}{M_2}$  و بجای  $n_1$  مقدار آن  $\frac{m_1}{M_1}$  قرار داده میشود و معادله بصورت زیر درمی آید .

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_2}{M_2} + \frac{m_1}{M_1}} \quad (9)$$

در مخرج معادله بالا چون نسبت  $\frac{m_2}{M_2}$  خیلی کوچک است از آن صرف نظر میشود و معادله بصورت زیر درمی آید .

توازن را نوشت

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2} \quad (10)$$

مثال : رانول در یک آزمایش به این نتیجه رسید که اگر  $2/47$  گرم بنزواتانیل در  $100$  گرم بنزن در  $80^\circ C$  حل شود فشار بخار آن از  $751/9$  به  $742/6$  کاهش می یابد . وزن ملکولی بنزواتانیل ،  $M_2$  ، را از روی این اعداد حساب کنید . وزن ملکولی بنزن  $78/1$  است .  $M_2 = ?$  حل :

$$\frac{751/9 - 742/6}{751/9} = \frac{2/47 \times 78/1}{100 \times M_2}$$

$$M_2 = 154$$

**۴- بالارفتن نقطه جوش محلول ها :** محلول هائی که دارای حل شونده های غیر فرار هستند در درجه حرارت های بالاتر از نقطه جوش حلال خالص به جوش می آیند .

تفاوت بین نقطه جوش محلول و نقطه جوش حلال خالص را صعود نقطه جوش محلول می نامند . تجربه نشان داده است که این بالارفتن نقطه جوش محلول به نوع حلال و مقدار حل شونده بستگی دارد . در محلول های رقیق و محلول هائی که حل شونده یونیزه نمی گردد ، نوع حل شونده در این تغییرات نقطه جوش بی تاثیر است .

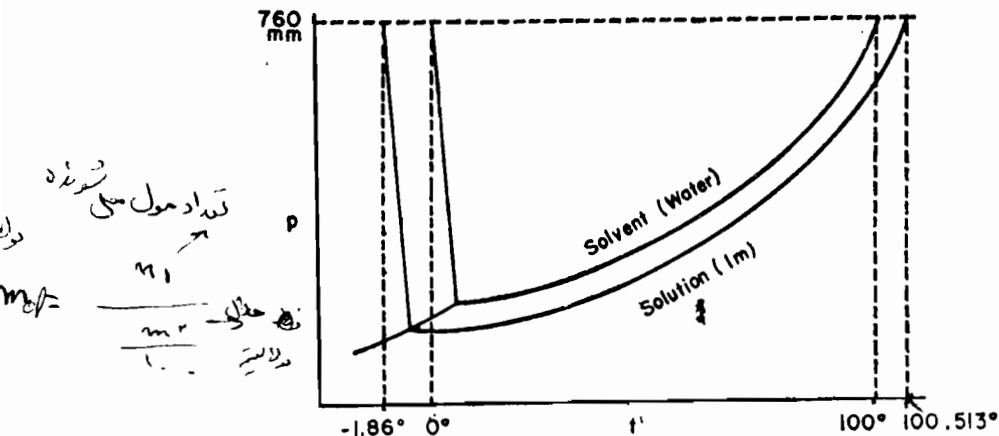
همانطور که در شکل شماره ۷۳ نشان داده شده است ، فشار بخار در محلول یک مولال شکر در آب کمتر از  $760$  میلی متر در  $100^\circ C$  است . برای بالا بردن فشار تا  $760$  میلی متر و بجوش آوردن محلول بایستی درجه حرارت را زیادتر کرد و به  $100/513^\circ C$  رسانید .

طبق قانون راول، در محلول‌های رقیق بالا رفتن نقطه جوش مستقیماً با مولالیتهمحلول بستگی دارد یا :

$$\Delta t_b = B \times m \quad (11)$$

در این رابطه  $m$  مولالیتهمحلول است

که در آن  $m$  مولالیتهمحلول،  $\Delta t_b$  مقداریکه نقطه جوش بالا رفته است و  $B$  ثابتی است که مربوط به حلال است .



جای شکل ۷۳

باین آمدن فشاربخار در محلول يك مولار شکر در آب

$B$  برای آب  $0.513^\circ$  ، بزن  $2/61^\circ$  و برای تتراکلورکربن  $5/02^\circ$  است . در معادله (۱۱) اگر بجای  $m$  مقدار آن قرار داده شود ، معادله بصورت زیر درمی آید .

$$\Delta t_b = B \times \frac{m_2}{m_1} = B \times \frac{1000 \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} \quad (12)$$

چون  $B$  و  $1000$  اعداد ثابتی هستند حاصلضرب آنها نیز ثابت است و با حروف  $K_b$  نشان داده میشود . در معادله بالا  $m_2$  وزن حل شونده ،  $M_2$  وزن ملکولی حل شونده و  $m_1$  وزن حلال است .

$$\Delta t_B = \frac{K_b}{M_2} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (13)$$

از معادله (۱۳) برای محاسبه وزن ملکولی اجسام غیر فرار استفاده میشود .

**۳- پائین آمدن نقطه انجماد محلول ها :** وقتی يك محلول رقیق را سرد کنیم به درجه حرارتی می‌رسیم که حلال جامد از محلول شروع به جدا شدن می‌کند . درجه حرارتی که این عمل جدا شدن انجام می‌گیرد نقطه انجماد محلول نام دارد . عبارت دیگر نقطه انجماد يك محلول عبارت از درجه حرارتی است که محلول با حلال جامد در حال تعادل باشد .

نقطه انجماد محلول‌ها از نقطه انجماد حلال آنها پائین‌تر است . این پائین رفتن نقطه انجماد بستگی به غلظت حل‌شونده در حلال داشته و به نوع آن بستگی ندارد . پائین آمدن نقطه انجماد مثل بالا رفتن نقطه جوش نتیجه مستقیم کاهش فشار بخار حلال بوسیله حل‌شونده است . در شکل ۲۳ این امر بخوبی نشان داده شده است . بطوریکه در شکل مشاهده میشود تقاطع خط فشار بخار محلول با خط فشار بخار یخ پائین‌تر از محل تقاطع آب خالص است . در نتیجه محل تقاطع خط مایع - جامد با خط فشار ۷۶۰ میلی‌متری (خط نقطه چین بالای شکل)  $1.86^{\circ}$  کمتر از آب خالص است .

مثل بالا رفتن نقطه جوش ، در محلول‌های رقیق پائین آمدن نقطه انجماد با مولالیته محلول نسبت مستقیم دارد .

$$\Delta t_f = F \times m \quad (14)$$

که در آن  $m$  مولالیته محلول ،  $\Delta t_f$  نزول نقطه انجماد و  $F$  ثابتی است که مربوط به حلال است .

$F$  برای آب  $1.86^{\circ}$  ، برای بنزن  $5.12^{\circ}$  و برای تتراهیدروکربن  $3.78^{\circ}$  است .

اگر بهمان روشی که برای بالا رفتن نقطه جوش انجام شد، عمل شود خواهیم داشت :

$$\Delta t_f = \frac{K_f}{M_2} \cdot \frac{m_2}{m_1}$$

چون تعیین نقطه انجماد آسان‌تر است معمولاً در آزمایشگاه‌ها از نزول نقطه انجماد برای تعیین وزن ملکولی اجسام جامد غیر فرار استفاده می‌شود .

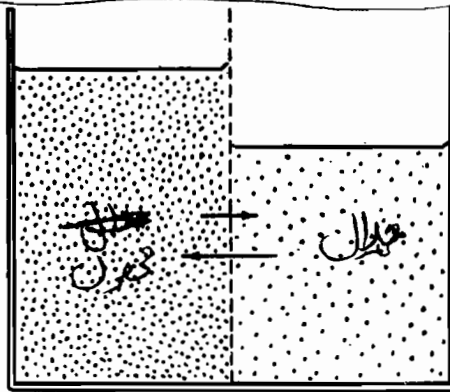
حل‌شونده‌های فرار نیز اغلب همان اثر را روی انجماد حلال‌ها دارند که حل‌شونده‌ها غیر فرار دارند . بهمین دلیل برای جلوگیری از یخ بستن آب در رادیاتور اتومبیل الکلی با آب محتوی آن مخلوط می‌گردد .

**۴- فشار اسمزی :** وقتی محلول جسمی در آب از آب خالص بوسیله يك جدار نیمه ( سپرادا ) قابل نفوذ جدا گردد ، جداری می‌گذارد فقط آب از آن عبور کند و مانع عبور محلول می‌گردد، آب همیشه سعی می‌کند که از جدار عبور کرده و وارد محلول شود و آن را رقیق سازد .



به این پدیده اسمز گفته میشود .

در شکل ۷۴ حلال از جدار بین دو محلول در هر دو جهت در حال عبور است. ملکول‌های حل‌شونده در هر يك از محلول‌ها مانع از این رفت و آمد ملکول‌های حلال می‌گردند. این ممانعت در محلولی که غلیظ‌تر است شدیدتر است. چون تعداد ملکول‌های حلالی که از محلول رقیق وارد محلول غلیظ می‌شود از تعداد ملکول‌های حلالی که از محلول غلیظ وارد محلول رقیق میشود بیشتر است، در نتیجه يك اختلاف سطح بین دو محلول ایجاد می‌گردد که باعث ایجاد فشار ئیدرواستاتیکی می‌شود. هر چه اختلاف سطح دو محلول بیشتر شود این فشار ئیدرواستاتیکی افزون‌تر می‌گردد. وقتی این فشار بمقدار کافی زیاد گردد تعادلی بین دو محلول ایجاد میشود به فشار حاصل از اختلاف دو سطح مایع در این حالت تعادل فشار اسمزی گفته میشود.



(شکل ۷۴)

اسمز - دو محلول با غلظت های مخالف - پیکان طویل‌تر نشانه این است که عبور مایع در آن جهت بیشتر است .

برای اندازه‌گیری فشار اسمزی محلول را از حلال خالص بوسیله يك جدار نیمه قابل نفوذ جدای میکنند (شکل ۷۵). فشار اسمزی برابر با فشار ئیدرواستاتیکی پس از رسیدن بحال تعادل است .

**۵ معادله وانت هوف برای فشار اسمزی :** وانت هوف اولین کسی بود که به

این نتیجه رسید که فشار اسمزی بستگی به غلظت و درجه حرارت دارد، درست بهمان روش که فشار گازهای کامل دارد . چون نتایج آزمایشات نشان داده‌اند که فشار اسمزی مستقیماً با غلظت و درجه حرارت متناسب هستند ، پس :

$$\pi = kCT$$

کده حرارت  
C  
سازگار گرمی  
T  
کده حرارت  
کده حرارت

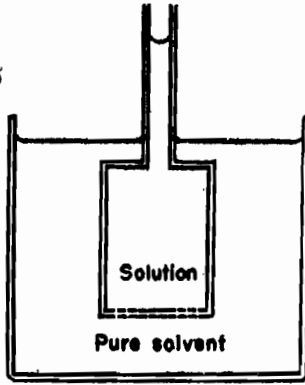
$$p = p'$$

$$p = p^0 - \frac{N}{V} kT$$

$$p^0 - \frac{N}{V} kT = p^0$$

$$-\frac{N}{V} kT = 0$$

$$\frac{N}{V} = 0$$



(شکل ۷۵)

$$C = \frac{N}{V}$$

$$RT \times V = k \times N \times T$$

$$k = R$$

$$RT \times V = N \cdot R \cdot T$$

فشار اسمزی - مایع درون لوله بالا می‌رود چون مقدار حلالیکه وارد محلول می‌گردد بیشتر از مقدار حلالی است که از محلول وارد حلال خالص می‌گردد.

$$C = \frac{N}{V}$$

ولی داریم:

که در آن  $N$  تعداد مول‌های حل‌شونده در  $V$  لیتر از محلول است. پس:

$$\pi = \frac{NkT}{V}$$

$$\pi V = NkT$$

شبهات بین به این معادله و معادله گازهای کامل،  $PV = NRT$ ، خیلی زیاد است. شبهات بیشتر مشخص میشود اگر در نظر گرفته شود که  $k$  در حقیقت همان اندازه‌هائی را دارد که  $R$  دارد.

مثلا فشار اسمزی یک محلول حاوی ۴۵/۰ گرم شکر در یک لیتر از محلول در صفر درجه حرارت ۲/۹۷ اتمسفر است. اگر این اعداد را در فرمول فشار اسمزی قرار دهیم داریم:

$$k = \frac{\pi V}{NT} = \frac{2,97 \times 1}{\frac{45,0}{342,2} \times 273,2} = 0,0827 \text{ lit - atm/mole}$$

این مقدار  $k$  خیلی نزدیک به مقدار  $R = 0,0821$  است و می‌توان در معادله فشار اسمزی بجای  $k$  از  $R$  استفاده کرد و معادله بصورت زیر درمی‌آید:

$$\pi V = NRT$$

از این معادله فشاراسمزی را در یک محلول غیرالکترولیت می‌توان بدست آورد .  
تفاوت این معادله و معادله گازهای کامل این است که در این معادله فشاراسمزی محلول بجای  
فشار گاز بکاررفته است .

مسائل زیر را حل کنید

۱- در  $25^{\circ}\text{C}$  فشاربخار آب  $23/76$  میلی‌متر جیوه است . فشاربخار محلول  $125$  گرم  
شکر در  $100$  گرم آب را حساب کنید . (وزن ملکولی شکر  $342$  است).

۲- اگر فشاربخار محلول شکر در آب  $22/87$  میلی‌متر در  $25^{\circ}\text{C}$  باشد، عیار نسبی ملکولی  
شکر را در محلول حساب کنید .  $P = ?$

۳- وقتی  $50$  گرم از جسمی در  $100$  گرم آب در  $25^{\circ}\text{C}$  حل شد فشاربخار محلول  $21/91$   
میلی‌متر گردید . وزن ملکولی حل‌شونده را حساب کنید .

۴- چه مقدار گلیسرین ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) بایستی در  $878$  گرم آب حل شود تا محلول در  
 $2/12^{\circ}\text{C}$  - منجمد گردد .  $K_f = 1,85$

۵- اگر محلولی که از حل کردن  $18$  گرم جسمی در  $1060$  گرم آب بدست می‌آید در  
 $0/403^{\circ}\text{C}$  - منجمد گردد ، وزن ملکولی جسم را حساب کنید .

۶- محلولی که حاوی  $6/00$  گرم از یک جسم آلی در  $211$  گرم آب است در  $100/26^{\circ}\text{C}$   
در فشار  $760$  میلی‌متر می‌جوشد . وزن ملکولی جسم آلی را تعیین کنید .  $B = 0/1513$

۷- فشاربخار محلولی که از حل کردن  $10$  گرم جسم آبی غیر فرار در  $100$  گرم اتر بدست  
می‌آید  $426/0$  میلی‌متر در  $25^{\circ}\text{C}$  است . اگر در این درجه حرارت فشار بخار اتر خالص

$442/2$  میلی‌متر باشد ، وزن ملکولی جسم آلی را حساب کنید .  
۸- محلول جسمی در آب در  $1/50^{\circ}\text{C}$  - منجمد می‌گردد . حساب کنید؛ الف - نقطه

جوشش ،

ب- فشاربخار در  $25^{\circ}\text{C}$  و پ- فشاراسمزی محلول را در  $25^{\circ}\text{C}$  .

۹- یک نمونه  $\text{CH}_3\text{COOH}$  در  $16/4^{\circ}\text{C}$  منجمد می‌گردد . اگر فرض شود که محلول  
جامدی ایجاد نمی‌گردد ، مقدار ناخالصی را در نمونه حساب کنید . (نقطه انجماد اسید خالص  $16/2^{\circ}\text{C}$   
است. و  $K_f = 3900$ )

۱۰- در  $50^{\circ}\text{C}$  فشاربخار آب و الکل خالص به ترتیب  $92/5$  و  $219/9$  میلی‌متر  
جیوه است . اگر  $6$  گرم از یک جسم غیر فرار با وزن ملکولی  $120$  در  $150$  گرم از هر یک از آنها  
حل شود ، کاهش فشاربخار در هر کدام چه مقدار می‌شود ؟

۱۱-  $5$  درصد اوره و  $5$  درصد گلوکز بر حسب وزن در محلول آنها در آب وجود دارد .  
نقطه انجماد محلول را حساب کنید .

۱۲- مخلوطی که از  $0/500$  گرم کافور و  $0/045$  گرم یک جسم آلی تشکیل شده است در

۱۵۷°C منجمد می‌گردد. جسم آلی از ۹۳/۴۶ درصد کربن و ۶/۵۴ درصد هیدروژن تشکیل شده است. فرمول آن را تعیین کنید (نقطه انجماد کافور ۱۷۸/۴°C و  $K_f = ۳۷۷۰$ )  
 ۱۸- محلولی حاوی ۲ درصد گلوکز در آب است. فشار اسمزی آن را در ۲۵°C حساب کنید.

۱۹- متوسط فشار اسمزی خون انسان ۷/۷ اتمسفر در ۴۰°C است. غلظت کل حل شونده‌های مختلف را در خون تعیین کنید. اگر فرض شود که این غلظت همان مولالیت باشد، نقطه انجماد خون را حساب کنید.

۱۵- چرا نقطه انجماد محلول نمک طعام در آب در محلول ۰/۰۱ مولال بالاتر از محلول ۰/۰۰۱ مولال است؟  
 درم. بیشتر  $\Delta t$  بالاتر است

۲۰- رادیاتور یک اتومبیل را بوسیله ۲ لیتر ضدیخ و ۲ لیتر آب پر می‌کنند. چقدر درجه حرارت بایستی پایین رود تا محلول درون رادیاتور یخ به بندد (فرض شود که ضدیخ گلیکول اتیلن با سنگینی ۱/۱۲ گرم برای هر میلی‌لیتر با فرمول  $C_4H_6O_4$  است).  
 ۲۱- وقتی سلول‌های ماهیچه‌های قورباغه را درون محلول ۰/۷ درصد کلرورسديم در آب قرار دادند هیچگونه تغییری نکرد، ولی در محلول غلیظتر از حجم آن کاسته شد و در محلول های رقیق‌تر آماس کرد. فشار اسمزی سلول‌ها را در ۲۵°C حساب کنید.

۲۲- نقطه جوش حلالی B است. نقطه جوش محلول ده درصد جسم غیر فراری در این حلال B+y است. بر حسب B و y نقطه جوش محلول ۲۰ درصد همین جسم را در همین حلال حساب کنید.

۱۹- فشار بخار آب در ۲۵°C برابر با ۲۳/۷۵۶ میلی‌متر است. فشار بخار محلول هائی که حاوی: الف - ۶/۰۱ گرم اوره  $(Co(NH_2)_2)$ ، ب - ۰/۹۴ گرم فنل  $(C_6H_5OH)$  و پ - ۶/۰۱ گرم اوره و ۹/۴ گرم فنل در ۱۰۰۰ گرم آب هستند حساب کنید. فرض شود که هیچگونه واکنشی بین این اجسام رخ نمیدهد. اگر اوره با فنل به نسبت یک مول به یک مول ترکیب شوند و جسم ثابتی تشکیل دهند فشار بخار چقدر می‌شود؟

۲۰- مولالیت حله شونده‌ای در ۲۰°C چقدر بایستی باشد تا در اثر فشار اسمزی یک ستون از محلول که سنگینی آن تقریباً ۱/۰ است به ارتفاع ۳۰ متر بالا رود؟

$$n = \frac{m}{M} \quad \downarrow \quad \frac{m}{C_1} \quad n = \frac{m}{M}$$

## فصل دهم

### سینتیک شیمیائی

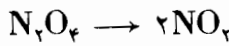
سینتیک شیمیائی شاخه‌ای از علم شیمی است که درباره سرعت فعل و انفعالات شیمیائی و مکانیزمی که باعث انجام گرفتن آنها می‌شود بحث میکند. منظور از سرعت فعل و انفعالات سرعت انجام تغییرات شیمیائی در واکنش است. اصطلاح مکانیزم فعل و انفعالات برای توجیه

و تشریح واکنش‌های پی‌درپی است که منتج به ایجاد این تغییرات شیمیائی می‌گردند. در بیشتر فعل و انفعالات فقط به اجسامی که وارد فعل و انفعال می‌شوند و اجسامی که از فعل و انفعال حاصل می‌شوند می‌توان پی‌برد. در حالیکه این، همه آن چیزی را که در فعل و انفعال بوقوع می‌پیوندد نشان نمی‌دهد، بلکه فقط حاصل جمع آن‌ها را مشخص می‌کند. یک واکنش ممکن است در چند مرحله انجام گیرد که هر مرحله در تشکیل محصول واکنش سهمی داشته باشد. در تشریح فعل و انفعالات شیمیائی بایستی بین نتیجه کلی واکنش و یک مرحله از واکنش فرقی قائل شد.

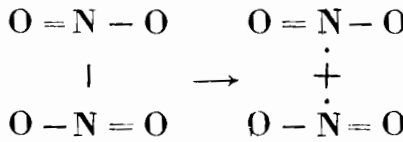
وقتی فعل و انفعالی در چند مرحله انجام گیرد، ترکیبات واسطی بوجود می‌آیند که چون سرعت در مرحله‌های بعدی مصرف میشوند قابل تشخیص نیستند. ولی با مطالعه عواملی که در سرعت تغییرات شیمیائی موثر هستند، اغلب امکان پذیر است که بتوان تشخیص داد که این ترکیبات واسطی هستند و چه نقشی در مکانیزم فعل و انفعالات دارند.

۹- مکانیزم فعل و انفعالات: بعضی فعل و انفعالات شیمیائی سریع انجام می‌گیرند: مثل انفجار دینامیت. بعضی دیگر کند هستند: مثل زنگ زدن آهن خالص. این تفاوت زیاد در سرعت واکنش‌ها، سوال جالبی را مطرح می‌کند. چرا بعضی از واکنش‌ها از دیگران کندتر هستند؟ چرا تمام فعل و انفعالات آن‌ها انجام نمی‌گیرند؟ برای جواب به این سوال‌ها بهتر است اول روی مکانیزم ساده‌ترین فعل و انفعالی که در حالت گازی انجام می‌گیرد مطالعه شود.

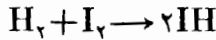
از روی فرضیه جنبشی ملکولی گازها زیاد مشکل نیست که بتوان تصور کرد که يك واکنش چگونه انجام میگيرد. يکي از مثال‌های ساده این نوع واکنش‌ها تجزیه تتراکسید ازت است :



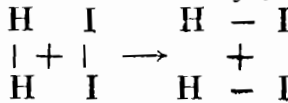
بطور اختصار چنین می‌توان توضیح داد که طبق فرضیه جنبشی ملکولی، درجه حرارت متوسط انرژی جنبشی جسم را نشان می‌دهد. در درجه حرارت‌های زیاد ملکول‌های جسم با سرعت زیاد در حال حرکت هستند. بعضی از این ملکول‌ها که خیلی سریع حرکت می‌کنند طوری بایکدیگر برخورد می‌کنند که در نتیجه بعضی از پیوندهای ظرفیتی بین اتم‌های آنها گسسته میشود. در برخورد سریع بین دو ملکول تتراکسید ازت، پیوند بین دو اتم ازت در ملکول باره میشود :



فعل و انفعالی را که در آن دو ملکول مختلف باهم ترکیب میشوند، مثل



این‌طور می‌توان توجیه کرد که طبق فرضیه جنبشی ملکولی، ملکول‌های یئدرژن و ید با سرعت‌های مختلف دائماً بایکدیگر برخورد می‌کنند. شدت برخورد ملکول‌های سریع باعث میشود که پیوند بین ملکول‌های یدو یئدرژن گسسته شده و در نتیجه جابجاشدن اتم‌ها در ملکول‌ها امکان‌پذیر می‌گردد.

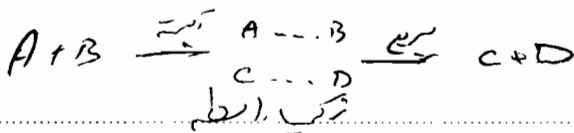


۴- انرژی فعالیت: در توضیحی که درباره مکانیزم فعل و انفعالات داده شده چنین

فرض شده که فقط آن عده ملکول‌هایی که با سرعت زیاد باهم برخورد می‌کنند انرژی لازم برای ازهم گسستن پیوندهای بین‌اتم‌ها را داشته و در نتیجه می‌توانند باهم ترکیب شده و ملکول‌های دیگری را بوجود آورند. به چنین ملکول‌هایی که در لحظه برخورد دارای انرژی لازم باشد ملکول‌های فعال (تحریر شده) گفته میشود.

انرژی اضافی که ملکول‌ها نسبت به انرژی اولیه خود باسهمی دارا باشند تا بتوانند باهم ترکیب شوند انرژی فعالیت نامیده میشود. شکل‌های ۷۶ و ۷۷ اثرات انرژی

مشکل مثل - به سندی که در سطح بر فرد دارای انرژی لازم است ملکول‌های ما



را در طول يك فعل و انفعال شیمیائی نشان می‌دهد. تفاوت بین  $E_p$  (انرژی ملکول‌های فعال) و  $E_r$  (انرژی اجسام ترکیب شونده) انرژی فعالیت واکنش است که با حرف A نشان داده شده است.

**۳- عوامل موثر در سرعت فعل و انفعالات:** سرعت فعل و انفعالات را معمولاً

بر حسب تعداد ملکول‌های اجسام ترکیب شونده در هر لیتر از جسم در ثانیه که وارد فعل و انفعال میشوند حساب می‌کنند البته اگر واکنش کند باشد سرعت آن را میتوان بر حسب دقیقه، ساعت، روز و حتی سال تعیین کرد. برای تعیین تجربی سرعت يك فعل و انفعال بایستی مقدار اجسام را در فعل و انفعال در فواصل معینی از زمان اندازه گرفت. مثلاً در واکنش



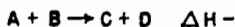
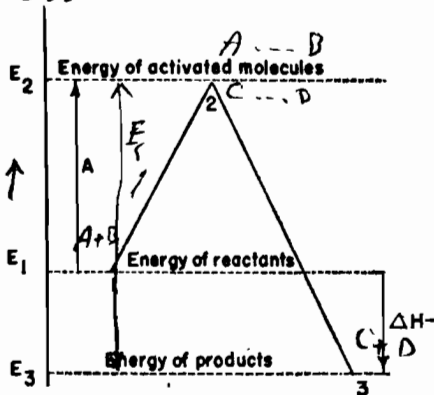
مقدار انیدرید ازیك را در يك فاصله زمانی میتوان تعیین کرد. سرعت فعل و انفعال میشود.

تعداد ملکول‌هایی که ترکیب میشوند در هر لیتر =  $\frac{1}{V}$   
فاصله زمانی بر حسب ثانیه

انرژی فعالیت =  $A = E_2 - E_1$

انرژی فعال‌سازی  $E_2$   
انرژی حاصل واکنش  $E_1$

انرژی ترکیب حاصل  $E_3$

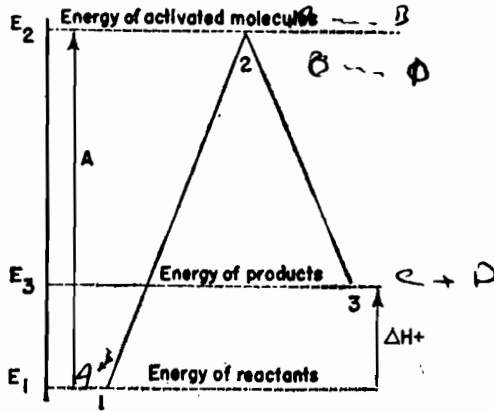


انرژی فعالیت (شکل ۷۶)

واکنش‌های گرما زا. مازاد انرژی که ملکول‌های اجسام ترکیب شونده (A و B در معادله) بایستی دارا باشند تا باهم ترکیب شده و اجسام حاصل (C و D) را تولید کنند برابر است با:

$$A = E_p - E_1$$

وقتی انرژی ترکیبات حاصل،  $E_p$ ، از انرژی اجسام ترکیب شونده کمتر باشد، واکنش انرژی آزاد می‌کند که بوسیله  $\Delta H -$  در معادله نشان داده شده است.



(شکل ۷۷)

واکنش‌های گرماگیر . مازاد انرژی که ملکول‌های اجسام ترکیب شونده (F و E در معادله) بایستی دارا باشد تا با هم ترکیب شده و اجسام حاصل (G و H) را تولیدکنند برابراست با :

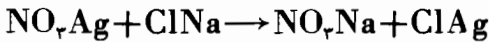
$$A = E_2 - E_1$$

وقتی انرژی ترکیبات حاصل ،  $E_3$  ، از انرژی اجسام ترکیب شونده بیشتر باشد ، واکنش انرژی دریافت می‌کند که بوسیله  $\Delta H +$  در معادله نشان داده شده است .

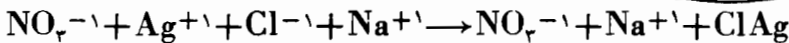
اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهند که این سرعت با کم شدن غلظت ایندیریدازتیک کم میشود.

عواملی که در سرعت فعل و انفعالات موثرند عبارتند از: درجه حرارت ، نوع اجسام ترکیب شونده ، وجود معین عمل‌ها (کاتالیزرها) و بالاخره غلظت مواد .

الف- نوع اجسام ترکیب شونده : وقتی مقداری از محلول نیترات نقره به محلول کلرورسدیم اضافه شود ، رسوب سفید کلرورنقره بلافاصله تشکیل می‌گردد :



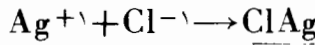
اگر معادله بالا طوری نوشته شود که یون‌های مختلف را در محلول نشان دهد تمام اجسام ترکیب شونده نمک هستند) :



چنین بنظر می‌آید که چون یون‌های  $NO_3^{-1}$  و  $Na^{+1}$  هنوز پس از عمل بصورت

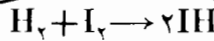
محلول هستند ، پس معادله اصلی را بایستی بصورت زیر نوشت .





چرا با مقایسه با سایر واکنش‌ها این واکنش خیلی سریع‌تر است؟ قبل از پاسخ دادن به این سوال بهتر است به واکنش زیر توجه شود.

لغز است، مگر در مسئله و اکثر ضعیف



که حتی در  $425^{\circ}C$  نیز خیلی کند است. نگاهی به معادله بالا جواب سوال فوق را معین می‌کند. **یدوریدرژن تشکیل نمی‌گردد مگر آنکه اول پیوند بین اتم‌های یدیدرژن در ملکول یدیدرژن و پیوند بین اتم‌های ید در ملکول ید گسسته شود.**

گسستن پیوند احتیاج به انرژی فعالیت دارد. ظاهراً فقط تعداد کمی از سریع‌ترین ملکول‌های یدیدرژن و ید با هم، با انرژی کافی برای گسستن پیوندها، برخورد می‌کنند و تشکیل ملکول‌های جدیدی می‌دهند.

انرژی ضعیف  
↓  
سرعت

ولی تشکیل  $ClAg$  از  $Cl^{-1}$  و  $Ag^{+1}$  احتیاج به انرژی فعالیت ندارد. در نتیجه تمام ذرات باردار (ذرات با بار مخالف یکدیگر را جذب می‌کنند) با سرعت با هم ترکیب می‌شوند. پس نوع اجسام ترکیب شوند در سرعت فعل و انفعالات موثرند چون اجسام مختلف دارای انرژی فعالیت مختلف هستند.

انرژی  
سرعت

وقتی انرژی فعالیت کم باشد جزء زیادی از ملکولها، در هر درجه حرارت، این مقدار انرژی لازم را برای اینکه واکنش هنگام برخورد آنها انجام گیرد دارا هستند. ترکیب تعداد زیادی ملکول در ثانیه نشان می‌دهد که فعل و انفعال سریع است. از طرف دیگر وقتی انرژی فعالیت زیاد باشد، فقط تعداد کمی از ملکول‌ها این مقدار انرژی را دارند، در نتیجه واکنش کند است.

**ب- درجه حرارت:** سرعت فعل و انفعالات با بالا رفتن درجه حرارت زیاد می‌گردد.

برای بیشتر واکنش‌هایی که سرعت آنها قابل سنجش است برای هر  $10^{\circ}C$  درجه بالا رفتن درجه حرارت سرعت واکنش ۲ تا چهار برابر می‌گردد. اثر درجه حرارت روی واکنشی که سرعت آن در اثر هر  $10^{\circ}C$  درجه حرارت سه برابر می‌گردد در جدول ۴۳ نشان داده شده است. در  $30^{\circ}C$  سرعت واکنش ۶۰۰۰ برابر سرعت آن در  $20^{\circ}C$  است.

سرعت  
درجه

چرا بایستی کمی اضافه شدن درجه حرارت اینگونه در سرعت فعل و انفعالات موثر باشد؟ انرژی فعالیت در جواب دادن به این پرسش هم بیا کمک می‌کند. بالا بردن درجه حرارت از  $30^{\circ}C$  به  $40^{\circ}C$  متوسط انرژی جنبشی را فقط  $3/3$  درصد بالا می‌برد، چون متوسط انرژی جنبشی مستقیماً متناسب با درجه حرارت مطلق است:

$$\frac{1}{2}mu^2 = T$$

$$U_2 = 2V_1 \times 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{1}$$

جدول شماره ۴۳

درجه حرارت °C زمان، ثانیه

۶۵۶۱	۲۰
۲۱۸۷	۳۰
۷۲۹	۴۰
۲۴۳	۵۰
۸۱	۶۰
۲۷	۷۰
۹	۸۰
۳	۹۰
۱	۱۰۰

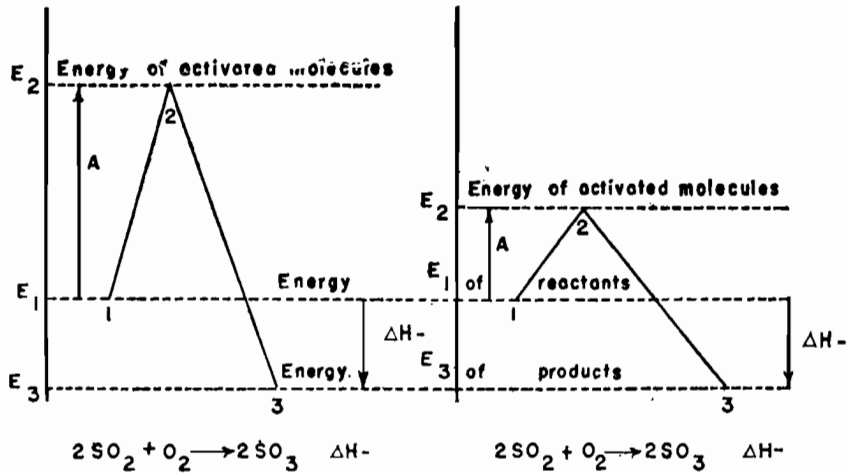
پس اضافه میشود :

$$\frac{۱۰}{۲۷۳ + ۳۰} \times ۱۰۰ = \%۳/۳$$

این بالا رفتن متوسط انرژی جنبشی مطابق از دیاد متوسط سرعتی برابر با ۱/۷ درصد است ( $\sqrt{۱/۰۳۳} = ۱/۰۱۷$ ). تعداد تصادم‌ها در هر ثانیه نیز ۱/۷ درصد بیشتر میشود. این تغییرات جزئی در متوسط انرژی جنبشی و تعداد تصادم‌ها با مقایسه با ۲۰۰ درصد اضافه شدن در سرعت فعل و انفعال که در جدول ۴۳ نشان داده شده است ناچیز بنظر می‌آید.

برای بهتر آشنا شدن با این امر بهتر است با در نظر گرفتن يك تعداد خیالی ملکول نشان داده شود که چگونه با بالا رفتن متوسط انرژی جنبشی بمقدار کم نسبت ملکول‌های فعال خیلی بالا می‌رود. اگر فرض شود که از بین ۱۰/۰۰۰/۰۰۰ ملکول ۱۰ تا در  $۳۰^{\circ}\text{C}$  فعال هستند بالا بردن درجه حرارت از  $۳۰^{\circ}\text{C}$  به  $۵۰^{\circ}\text{C}$  باعث میشود که ۲۰ ملکول دیگر به تعداد ملکول‌های فعال اضافه شود. چون در این درجه حرارت مجموع ملکول‌های فعال بجای ۱۰

ملکول ۳۰ ملکول است، واکنش سه مرتبه سریع‌تر انجام می‌گیرد. اصل موضوع در این است که ملکول‌های فعال قسمت خیلی جزئی از کل ملکول‌ها را تشکیل می‌دهند. در نتیجه يك تغییر در متوسط انرژی تمام ملکول‌ها باعث تغییر زیادی در درصد ملکول‌های فعال می‌گردد.



(شکل ۷۸)

(شکل ۷۹)

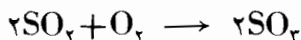
واکنش کند و بدون معین عمل؛ انرژی فعالیت زیاد.

معین عملها باعث پائین آمدن انرژی فعالیت می گردند و در نتیجه سرعت فعل و انفعال بالایی رود.

**پ- معین عمل** به اجسامی که باعث تغییر سرعت فعل و انفعالات شیمیایی شده ولی تغییر دائمی در ساختمان شیمیایی خودشان رخ ندهد معین عمل گفته می شود. معین عمل هایی که سرعت فعل و انفعالات را زیاد می کنند، معین عمل های مثبت نامیده میشوند. به آنها نیکه باعث کم شدن سرعت فعل و انفعالات میشوند معین عمل های منفی گفته می شود. دو نوع معین عمل های مثبت را معین عمل های مجاورتی و حامل می نامند.

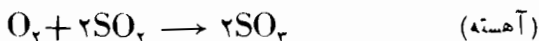
**معین عمل های مجاورتی** با جذب کردن ملکولها به سطح خود سرعت فعل و انفعال را بالایی برند. ملکولهای اجسام ترکیب شونده طوری جذب معین عمل می شوند که انرژی فعالیت فعل و انفعال کم می شود (شکل های ۷۸ و ۷۹). وقتی انرژی فعالیت پائین آورده می شود، نسبت ملکولهایی که انرژی کافی برای انجام فعل و انفعال دارند زیادتر میگردد. ظاهراً انرژی فعالیت کاهش داده شده باسست شدن پیوندهای ظرفیتی ملکولهای ترکیب شونده مطابقت می کند. معین عمل های مجاورتی اغلب گرد نرم فلزاتی مثل پلاتین یا نیکل و یا اکسید فلزاتی مثل اکسیدهای فریک و وانادیوم هستند. معین عمل واکنش

این تعریف که مدت زیادی است مورد استفاده قرار میگیرد جامع نیست. بیشتر شیمی دانها به اجسامی معین عمل می گویند که بدون آنکه خود یکی از اجسام ترکیب شونده اصلی باشند سرعت فعل و انفعالات شیمیایی را تغییر بدهند. بانوتهای از این نوع معین عمل در بخش اسیدها و بازها آشنا خواهیم شد.



پلاتین است. چنین فرض شد. است که جذب ملکولهای  $O_2$  و  $SO_2$  به سطح پلاتین باعث مست شدن پیوندهای ظرفیتی این ملکولهای می گردد و در نتیجه انرژی فعالیت واکنش کمتر می شود (شکل ۷۸ و ۷۹).

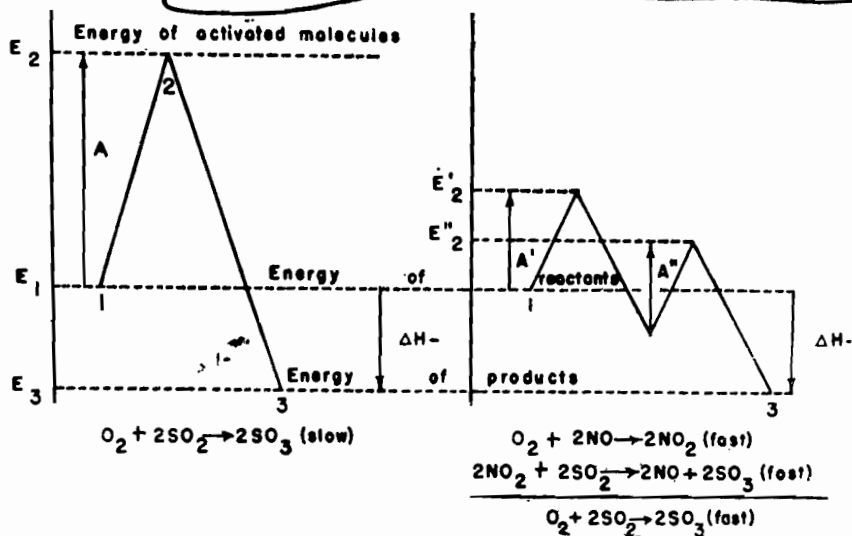
معین عمل های حامل بامعین عمل های مجاورتی تفاوت دارند. این تفاوت بدین صورت است که معین عمل های حامل در ابتدا وارد فعل و انفعال شیمیائی می گردند و در آخر عمل مجدداً بصورت اول آزاد میشوند. یک مثال، استفاده از اکسید ازت در ترکیب  $SO_2$  با  $O_2$  است



ولی در حضور  $NO$  واکنش سریع تر انجام می گیرد.



در دو فعل و انفعال سریع با اکسید ازت همان مقدار  $SO_3$  تولید می شود که واکنش کند آنها تولید می کند ولی در مدت خیلی کمتری. بعبارت دیگر انرژی فعالیت فعل و انفعال کاهش داده شده است و هر دو معین عمل این کار را انجام می دهند ولی باروش مختلف (شکل ۸۰ و ۸۱) از هر دو نوع معین عملها در تهیه اسید سولفوریک در صنعت استفاده میشود.



(شکل ۸۰)

(شکل ۸۱)

بدون معین عمل؛ انرژی فعالیت زیاد است.

بامعین عمل؛ انرژی فعالیت خیلی کم است.

**ت- غلظت:** تجربه نشان داده است که سرعت فعل و انفعالات شیمیائی هوموژن

بستگی به غلظت اجسام ترکیب شونده دارد. يك فعل و انفعال هوموژن واکنشی است که در

يك حالت فیزیکی انجام می‌پذیرد (اجسام ترکیب شونده همه دارای همان حالت فیزیکی

هستند). فعل و انفعالات هتروژن در بیش از يك حالت انجام می‌گیرند. در واکنش‌های

هتروژن سرعت فعل و انفعالات بستگی به سطح تماس بین حالت‌ها دارد. مثالی از این نوع

زنک‌زدن آهن است که يك واکنش هتروژن بین آهن، در حالت جامد، و اکسیژن، در حالت

گاز، است. اگر سطح تماس بین آهن و اکسیژن کم باشد عمل زنک‌زدن کند انجام میگردد.

ولی اگر قطعه آهن به گرد آهن تبدیل شود، بعلمت زیاد شدن سطح تماس، عمل خیلی سریع

انجام می‌گیرد.  $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

در واکنش‌های هوموژن، سرعت بستگی به غلظت (مقدار جسم در واحد حجم) اجسام

ترکیب شونده در محلول دارد. محلول ممکن است بحالت مایع و یا گاز باشد. در محلول

مایع، غلظت اجسام ترکیب شونده را می‌توان با اضافه کردن و یا خارج کردن آن از محلول

و یا رقیق کردن و غلیظ کردن محلول بوسیله اضافه کردن و یا کم کردن حلال تغییر داد. اثر

این تغییر غلظت در سرعت فعل و انفعال فقط بوسیله تجربه مشخص می‌گردد. مثلاً در يك واکنش

بین جسم A و جسم B اضافه کردن جسم A به مخلوط ممکن است، بر حسب نوع واکنش باعث

کم شدن، اضافه شدن و یا بدون تغییر ماندن سرعت واکنش گردد. از نظر کمی سرعت ممکن

است دو برابر، سه برابر و یا نصف گردد. با نگاه کردن به معادله فعل و انفعال نمی‌توان

تشخیص داد که با اضافه کردن و یا کم کردن یکی از اجسام چه تغییری در سرعت واکنش داده

می‌شود. اثر کمی غلظت روی سرعت فعل و انفعال فقط بوسیله آزمایش تعیین می‌گردد.

تعیین تغییرات سرعت فعل و انفعالات با تغییر غلظت بوسیله آزمایش با مشکلات زیادی

همراه است. روش متد اول این است که بجز غلظت یکی از اجسام ترکیب شونده همه چیز

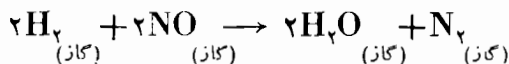
دیگر را ثابت نگاه می‌دارند. آنوقت سرعت فعل و انفعال را ضمن تغییر غلظت آن جسم اندازه-

گیری میکنند. این کار را می‌توان با تعیین میزان مصرف شدن جسم مورد نظر و یا میزان تولید

جسم حاصل انجام داد. اشکال اصلی از نظر تجربی تعیین آنسی غلظت يك جسم در حال

تغییر است.

واکنش بین نیدرژن و اکسید ازن

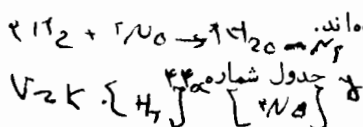


يك فعل و انفعال هوموژن است که تغییرات فشار مخلوط گازها را در آن می‌توان در

طول عمل اندازه‌گیری کرد. انجام این واکنش با کاهش فشار توأم است چون چهار مول

گاز باهم ترکیب شده و سه مول گاز تولید می کنند . اندازه های بدست آمده در  $800^{\circ}\text{C}$

در جدول شماره ۴۴ نشان داده شده اند.



سرعت اولیه mm.Hg/min. میلی متر جیوه در دقیقه	مولاریته اولیه $\times 10^2$		شماره آزمایش
	$\text{H}_2$	NO	
۲۰	۱/۰۰	۶/۰۰	۱
۴۰	۲/۰۰	۶/۰۰	۲
۶۰	۳/۰۰	۶/۰۰	۳
۳	۶/۰۰	۱/۰۰	۴
۱۲	۶/۰۰	۲/۰۰	۵
۲۷	۶/۰۰	۳/۰۰	۶

سرعت اولیه

$$V = k [\text{H}_2]^2$$

$$V = k [\text{H}_2]^2 [\text{NO}]$$

چون مواد ترکیب شونده دائماً در طول واکنش مصرف می گردند ، غلظت و سرعت ترکیب شدن آنها نیز دائماً در حال تغییر است . غلظت ها و سرعت ها در جدول بالا همان هائی هستند که در ابتدای عمل که تغییرات کمی رخ داده است وجود داشتند . غلظت اولیه NO سه آزمایش اول ثابت نگهداشته شده است . ولی غلظت اولیه  $\text{H}_2$  در آن ها متفاوت است . در سه آزمایش آخر غلظت اولیه  $\text{H}_2$  ثابت نگهداشته شده و غلظت اولیه NO متغیر است .

اعداد بدست آمده از آزمایش های ۱ و ۲ نشان می دهد که با دو برابر کردن غلظت اولیه  $\text{H}_2$  در حالیکه NO ثابت باشد ، سرعت عمل دو برابر می گردد . آزمایش های ۱ و ۳ نشان می دهند که سه برابر کردن غلظت سرعت را سه برابر می کند . در نتیجه سرعت واکنش مستقیماً متناسب با غلظت نیتروژن است . در آزمایش های ۴ و ۵ نشان داده شده است که اگر غلظت اولیه NO را دو برابر کنیم سرعت عمل چهار برابر می گردد . آزمایش های ۴ و ۶ نیز نشان می دهند که اگر غلظت NO را سه برابر کنیم سرعت عمل  $3 \times 3$  برابر می گردد در نتیجه سرعت واکنش با توان دوم غلظت NO متناسب است .

بطور کلی می توان گفت که سرعت واکنش با (غلظت نیتروژن)  $\times$  (غلظت NO) متناسب است . این را می توان بصورت زیر نوشت :

منظور از «مولاریته اولیه  $\times 10^2$ » این است که قبل از آنکه غلظت وارد ستون در جدول گردد در  $1000$

ضرب شده است . مثلاً در آزمایش شماره ۱ ، غلظت NO برابر با  $10 \times 10^2 \times 600$  مولار است .

۳  
۲  
۲  
۲  
۲۱۹

سینتیک شیمیائی

$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

این عبارت معادله سرعت را برای این فعل و انفعال نشان می دهد . منظور از  $[\text{H}_2]$  یعنی غلظت ملکول نیتروژن بر حسب مول در لیتر یا مولار بته . ثابت تناسب  $k$  را ثابت ویژه فعل و انفعال می نامند .  $k$  برای يك واکنش در هر درجه حرارت ثابت است . فرمول کلی هر معادله سرعت را می توان بصورت زیر نوشت .

$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m \dots$$

که در آن،  $n$  عددی است که بایستی غلظت  $\text{A}$  به توان آن برسد و  $m$  عددی است که غلظت  $\text{B}$  بایستی بتوان آن برسد . توان های  $n$  و  $m$  ممکن است کسری و یا حتی منفی باشند . توان منفی نسبت معکوس را می رساند . آنچه که مهم است این است که معادله سرعت از روی آزمایش معلوم می گردد نه محاسبه . يك اشتباه عمومی این است که خیال می شود که توان ها در معادله سرعت همان ضرائب ملکول ها در معادله شیمیائی موزون شده است . این بطور کلی درست نیست . مثلاً در واکنش بین  $\text{H}_2$  و  $\text{NO}$  توان ها به ترتیب ۱ و ۲ هستند در حالی که ضرائب در معادله شیمیائی ۲ و ۲ هستند .

یکی از مشکلات سینتیک شیمیائی نشان دادن رابطه کمی بین سرعت و غلظت است . برای سهولت يك مرحله از يك واکنش را در نظر می گیریم . فرض شود که در این مرحله يك ملکول از جسم  $\text{A}$  با يك ملکول از جسم  $\text{B}$  ترکیب شده و يك ملکول  $\text{AB}$  تولید می کنند . معادله موزون این مرحله بصورت زیر در می آید :

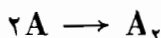


طبق فرضیه تصادمی ، سرعت تشکیل  $\text{AB}$  بستگی به سرعت تصادم بین ملکول های  $\text{A}$  و  $\text{B}$  دارد . فرض کنیم جعبه ای داریم که حاوی يك ملکول  $\text{A}$  و چند ملکول  $\text{B}$  است . سرعت برخورد ملکول  $\text{A}$  با ملکول  $\text{B}$  مستقیماً متناسب با تعداد ملکول های  $\text{B}$  در جعبه است . (اگر تعداد ملکول های  $\text{B}$  را دو برابر بکنیم تعداد برخوردهای بین ملکول های  $\text{A}$  و  $\text{B}$  در هر ثانیه دو برابر می گردد .) حالا يك ملکول  $\text{A}$  دیگر در جعبه قرار می دهیم . تعداد ملکول های  $\text{A}$  اکنون دو برابر شده است ، در نتیجه تعداد تصادم های بین  $\text{A}$  و  $\text{B}$  نیز در هر ثانیه دو برابر گردیده است . بعبارت دیگر میزان تصادم ملکول های  $\text{A}$  و  $\text{B}$  با یکدیگر مستقیماً با غلظت  $\text{A}$  و غلظت  $\text{B}$  بستگی دارد . سرعت تشکیل  $\text{AB}$  در نتیجه مستقیماً متناسب با حاصل ضرب غلظت  $\text{A}$  در غلظت  $\text{B}$  است . پس ، معادله سرعت برای این مرحله میشود :

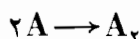
$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[\text{B}][\text{A}]$$

بایستی در نظر داشت که توان های  $[\text{A}]$  و  $[\text{B}]$  در معادله سرعت يك است همانطور که ضرائب  $\text{A}$  و  $\text{B}$  در معادله موزن شده يك است .

اگر در معادله شیمیایی موزون شده ضرایب اجسام بیش از یک باشد چه اتفاق می افتد؟ واکنش زیر را در نظر بگیریم.



در این مرحله یک ملکول A بایک ملکول دیگر A برخورد کرده و ملکول  $A_p$  را بوجود می آورند. سرعت تشکیل  $A_p$  در نتیجه بستگی به میزان برخورد دو ملکول A دارد. مجدداً فرض کنیم که جعبه ای داریم ولی این دفعه فقط حاوی ملکول های A است. برای هر یک ملکول A، تعداد برخورد با سایر ملکول های A بستگی به تعداد ملکول های دیگر A موجود در جعبه دارد. اگر تعداد ملکول های دیگر A را در جعبه دو برابر کنیم، تعداد برخوردهای ملکول A مورد نظر در هر ثانیه نیز دو برابر می گردد. حالا فرض کنیم که تمام ملکول های A موجود در جعبه مورد نظر قرار گیرند. تعداد برخوردها در ثانیه برابر می شود با حاصل ضرب تعداد برخوردهایی که یک ملکول در ثانیه انجام می دهد در تعداد ملکول های A در جعبه. در هر حال چنین می توان گفت که میزان برخورد دو ملکول A بایکدیگر متناسب است با غلظت یک ملکول A در غلظت ملکول A دوم و یا توان دوم غلظت A. در نتیجه برای مرحله



معادله سرعت را می توان چنین نوشت.

$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[A]^2$$

بایستی در نظر داشت که توان [A] در معادله سرعت برابر با ۲ است همانطور که ضریب  $A_p$  در معادله موزون شده نیز ۲ است.

درباره یک مرحله از کل یک فعل و انفعال که معادله موزون شده آن نشان می دهد که n ملکول A و m ملکول B مصرف می گردند، معادله بالا را می توان بصورت زیر نوشت:

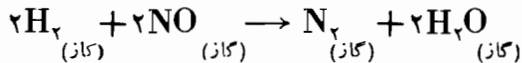
$$\text{سرانجام واکنش} = k[A]^n [B]^m$$

بایستی باز در نظر داشت که یک تحول شیمیایی ممکن است از چندین مرحله پی در پی تشکیل شده باشد و باید دست داشتن یک معادله موزون شده نمی توان پی برد که عملاً در طول انجام تحول چه اتفاقاتی رخ می دهد و معادله سرعت مشاهده شده آن چگونه خواهد بود. مثلاً همانطور که در بالا گفته شد معادله سرعت مشاهده شده برای فعل و انفعال بین  $H_2$  و NO نشان می دهد که:

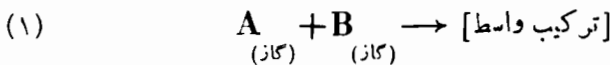
$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[H_2] [NO]^2$$

حال آنکه معادله شیمیایی موزون شده بصورت زیر است:

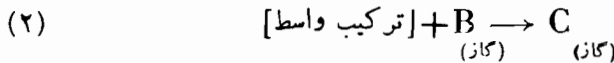




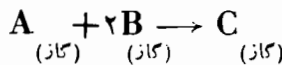
از نظر فرضیه تصادم ملکولی اینطور بنظر می‌رسد که واکنش موقعی انجام می‌گیرد که دو ملکول  $\text{H}_2$  با دو ملکول  $\text{NO}$  تصادم کنند. تعداد چنین برخوردهائی در هر ثانیه متناسب است با مولاریته  $\text{H}_2$  بتوان دو ضرب در مولاریته  $\text{NO}$  بتوان دو. این بدین معنی است که در اثر دو برابر شدن غلظت  $\text{H}_2$  تعداد برخوردها بایستی چهار برابر شده و سرعت انجام واکنش نیز چهار برابر گردد. در حالیکه آزمایش نتیجه دیگری را نشان می‌دهد. تصادم‌هایی که سرعت انجام واکنش را معین می‌کنند تصادم‌های بین دو ملکول  $\text{H}_2$  و دو ملکول  $\text{NO}$  نیستند. برای توجیه نتیجه آزمایش، فرضیه تصادمی فرض می‌کند که این واکنش نیز مثل سایر واکنش‌ها در چند مرحله انجام می‌گیرد. در چنین واکنش‌هایی مرحله‌ای که کندتر است سرعت انجام واکنش را کنترل می‌کند. این مرحله مثل دهانه شیشه است که سرعت خروج و ورود اجسام را بداخل آن معین می‌کند؛ حالا هر چه قدر هم که قطر شیشه بزرگ باشد در این سرعت نمی‌تواند زیاد دخالت کند. مثال زیر یک واکنش دو مرحله‌ای را نشان می‌دهد:



و



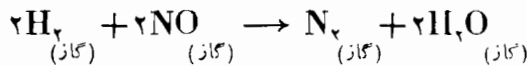
معادله کامل می‌شود:



در مرحله (۱) یک ملکول  $\text{B}$  تصادم کرده و یک جسم واسط بوجود می‌آورد که عمرش خیلی کوتاه است. در مرحله (۲) این جسم واسط با یک ملکول  $\text{B}$  ترکیب شده و یک ملکول  $\text{C}$  را تولید می‌کند. اگر مرحله اول کند باشد و مرحله دوم سریع باشد، سرعت تشکیل  $\text{C}$  فقط بستگی به تشکیل جسم واسط دارد. به محض اینکه جسم واسط تولید شود با  $\text{B}$  ترکیب شده و  $\text{C}$  را بوجود می‌آورد. سرعت تشکیل جسم واسط بستگی به تعداد برخوردهای  $\text{A}$  با  $\text{B}$  دارد. در نتیجه سرعت انجام مرحله اول مستقیماً بستگی به حاصلضرب مولاریته  $\text{A}$  در مولاریته  $\text{B}$  دارد. چون این مرحله شاخص سرعت انجام واکنش بطور کلی است، معادله سرعت بصورت زیر درمی‌آید.

$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[\text{A}][\text{B}]$$

همانطور که ملاحظه می‌شود ضرایب معادله کامل که از مجموع دو مرحله (۱) و (۲) بدست می‌آید باتوان‌های [A] و [B] در معادله سرعت فرق می‌کند .  
برای واکنش مثال زده شده در بالا یعنی :

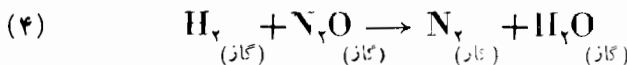
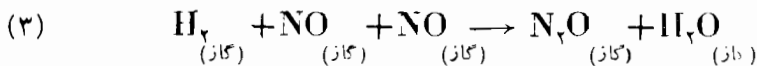


معادله سرعت از نتایج آزمایشگاهی بصورت زیر حساب شده است :

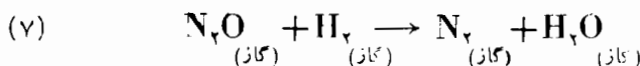
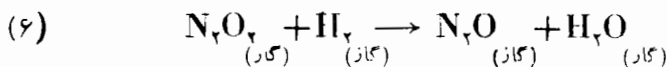
$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

فعل و انفعال بایستی در چند مرحله انجام گیرد . یک سری مراحل ممکن بصورت

زیر است :



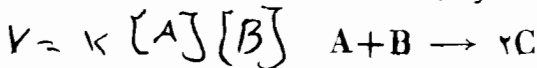
اولین مرحله (معادله شماره ۳) بایستی کندتر بوده و شاخص باشد . ولی عده زیادی به این روش اعتراض دارند چون در معادله شماره ۳ سه ملکول بایستی باهم در یک لحظه تصادم نمایند . چنین تصادمی اگر غیرممکن نباشد خیلی نادر است . یک سری مراحل دیگر نیز شرح زیر برای واکنش بالا پیشنهاد شده است :



که معادله شماره ۶ شاخص سرعت واکنش است . چون  $\text{N}_2\text{O}_2$  از تصادم دو NO بدست می‌آید ، غلظت آن برابر است با توان دوم غلظت NO پس سرعت انجام معادله شماره ۶ بستگی به حاصلضرب غلظت  $\text{H}_2$  در توان دوم غلظت NO دارد . از نظر معادله سرعت مشاهده شده امکان ندارد که بتوان بین یکی از این دو سری مراحل تفاوتی قائل شد . ممکن است که هیچکدام صحیح نبوده و مکانیزم حقیقی خیلی از این‌ها پیچیده‌تر باشد .

## مسئولات زیر پاسخ داده و مسائل آن را حل کنید

۱- فرض شود در یک واکنش پیچیده ، مرحله ای که شاخص سرعت انجام واکنش است عبارت از ترکیب یک ملکول A با یک ملکول B است .



حل کردن است

چکار می توان کرد که تشکیل C سریع تر انجام گیرد ؟ اثرات مختلف ، کاتالیزور ، درجه حرارت  
 x مول نیدرژن و y مول ید را درون یک جعبه یک لیتری قرار می دهیم ؛ سرعت ترکیب گازها با هم مستقیماً با حاصلضرب مولاریته ید و مولاریته نیدرژن متناسب است . اگر تغییرات زیر در شرایط واکنش فوق داده شود ، چه تغییراتی در سرعت انجام آن داده خواهد شد ؟

الف- درجه حرارت کاهش داده شود . سرعت کمی می شود

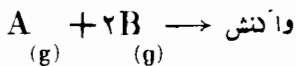
ب- یک معین عمل اضافه شود . سرعت زیادی می شود

پ- مقداری نیدرژن اضافه شود . سرعت از حالت قبلی کمی زیاد می شود

ت- مقداری ید اضافه شود . سرعت از حالت قبلی کمی زیاد می شود

ث- حجم جعبه افزایش داده شود . تغییر نمی کند

۲- فرض شود که هدف این است که جسم C را با سرعت هر چه بیشتر از ترکیب A و B تهیه کرد . باز فرض شود که مرحله شاخص سرعت عبارت است از :



الف- معادله سرعت واکنش را بنویسید .

ب- اگر غلظت هر یک از اجسام A و B را دو برابر کنیم چه تغییری در سرعت انجام

واکنش رخ می دهد؟ سرعت یک برابر می شود . و B سرعتی برابر می شود در حالت اول . A برابر می شود .

۳- اگر حجم را یکدفعه نصف کنیم چه تغییری در سرعت انجام واکنش رخ می دهد؟ A برابر می شود .

شرح دهید چرا اگر در نمک زودتر از نمک کلوخه در آب حل می گردد .

الف- برای معادله  $A + B \rightarrow C$  این نتایج بدست آمده است .

در آزمایش شماره (۱) ، وقتی غلظت اولیه A و B هر کدام  $0.10 M$  باشد سرعت اولیه تشکیل C عبارت خواهد بود از

$$2M \cdot 10^{-2} \text{ در دقیقه}$$

ب- در آزمایش شماره (۲) ، با  $0.20 M$  از جسم A و  $0.20 M$  از جسم B سرعت تشکیل

میشود  $2M \cdot 10^{-2}$  در دقیقه .

در آزمایش شماره (۳) با  $0.10\text{M}$  از جسم A و  $0.20\text{M}$  از جسم B سرعت تشکیل  $2\text{M} \times 10^{-3}$  در دقیقه.

الف- معادله سرعت واکنش را بنویسید و  $k$  را از روی آن محاسبه کنید.

ب- اگر غلظت اولیه A و B هر کدام  $0.5\text{M}$  باشد سرعت تشکیل C چقدر می‌شود؟

۶- شکر در هوای درجه حرارت‌های خیلی زیاد می‌سوزد ولی سوختن شکر در بدن در درجه حرارت بدن انجام می‌گیرد چرا؟

۷- معادله سرعت در واکنش  $2A + 2B \rightarrow C + D$  بصورت زیر است:

$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[A][B]$$

با نوشتن معادله شیمیائی در چند مرحله معادله سرعت را توجیه کنید.

چون نیمه درجه واکنش از ۱ به ۲ برسد سرعت نصف برابر می‌شود.

$$v_2 = v_1 \times \frac{t_2 - t_1}{t_1}$$

$$v_2 = v_1 \times 2^{\frac{2-1}{1}}$$

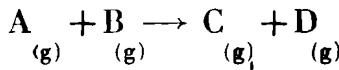
$$v_2 = 2v_1 \quad \text{برابر می‌شود}$$

## فصل یازدهم

### تعادل شیمیایی

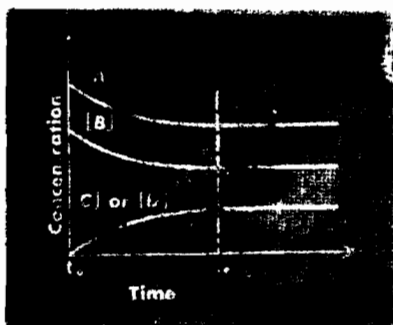
تجربه نشان داده است که وقتی اجسام ترکیب شونده برای انجام فعل و انفعال شیمیایی بهم نزدیک میشوند، همیشه صد درصد به اجسام حاصل از فعل و انفعال تبدیل نمی گردند، حتی اگر فعل و انفعال تا مدت زیادی ادامه پیدا کند. در شروع واکنش غلظت اجسام ترکیب شونده مقدار معینی است. پس از شروع واکنش به تدریج از غلظت آنها کاسته می گردد. در بازود تغییرات غلظت در اثر گذشت زمان به صفر نزدیک می گردد و غلظت آنها ثابت می ماند. در این حالت غلظت دیگر تغییر نمی کند. به این حالت تعادل شیمیایی گفته میشود.

۱- حالت تعادل: بعنوان مثال برای برقراردن تعادل به واکنش زیر توجه شود



که در آن یک ملکول A با یک ملکول B ترکیب شده یک ملکول C و یک ملکول D تولید می کنند. از نظر سهولت فرض میشود که هر چهار جسم گاز هستند. در شروع آزمایش، اجسام A و B در جعبه باهم مخلوط میشوند. در طول فعل و انفعال غلظت A و B اندازه گرفته میشوند. نتیجه این اندازه گیری بصورت نمودارهایی رسم میشود. نمودار حاصل بصورت شکل ۸۲ درمی آید. در این شکل محور افقی شاخص زمان و محور عمودی شاخص غلظت است. غلظت اولیه A مقدار معینی است که بستگی به تعداد مولهای جسم A در جعبه و حجم جعبه دارد. در اثر گذشت زمان، غلظت A اول سریع و بعد با سرعت کمتری کاهش میابد. بالاخره غلظت A در مقدار معینی ثابت می ماند. غلظت B نیز تغییراتی شبیه غلظت A خواهد

داشت ، اگرچه غلظت اولیه آن برابر با غلظت اولیه A نباشد . غلظت های اولیه C و D صفر هستند. در اثر گذشت زمان C و D تولید می گردند . غلظت آنها در ابتدا سریع و بعداً آهسته زیاد می گردد. پس از گذشت زمان معینی غلظت آنها ثابت می شود . بطوریکه در زمان  $t_e$  غلظت هر چهار جسم در مقدار معینی ثابت می ماند . وقتی که این حالت تعادل برقرار شد ، اگر تغییری در آن داده نشود ، برای همیشه بهمان حال باقی میماند .

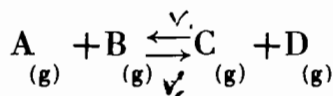


شکل ۸۲)

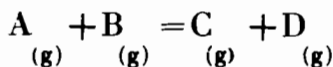
رسیدن به حالت تعادل

حالت ثابتی که نشانه تعادل شیمیایی است مربوط به انجام دو واکنش مخالف یکدیگر است . ملکول های A و B بایکدیگر ترکیب شده ملکول های C و D را تولید می کنند . تاموقعی که ملکول های A و B در محیط عمل وجود دارند این فعل و انفعال انجام میگیرد . فعل و انفعال در زمان  $t_e$  متوقف نمی گردد . بمحض اینکه مقدار کافی از ملکول های C و D تولید شدند ، بایکدیگر ترکیب میشوند و ملکول های A و B را بوجود می آورند .

پس از زمان  $t_e$  سرعت انجام واکنش بین A و B برابر با سرعت انجام واکنش بین C و D است . این تعادل بین دو واکنش مخالف را می توان بصورت زیر نوشت :



در حالت تعادل  $v_r = v_f$   
یا



۲- اثر جرم : تجربه نشان داده است که هر واکنشی دارای حالت تعادل مخصوص

بخود است که در آن بین غلظت مواد رابطه معینی وجود دارد .

$$V_1 = K_1 [A][B]$$

$$V_2 = K_2 [C][D]$$

$$V_1 = V_2$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[A][B]}{[C][D]} = K$$

۲۲۷

تعادل شیمیائی

جدول شماره ۴۵

غلظت‌های تعادل بر حسب مول در لیتر

دولت [B]،

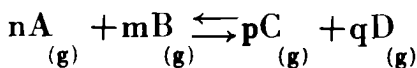
غلظت				آزمایش شماره
D	C	B	A	
۱/۰۰	۱/۰۰	۲/۰۰	۳/۰۰	۱
۴/۰۰	۴/۰۰	۱۰/۰	۹/۶۰	۲
۰/۵۰۰	۰/۵۰۰	۳/۰۰	۰/۵۰۰	۳
۲/۱۱	۲/۱۱	۱/۲۲	۲۱/۹	۴

برای نشان دادن این رابطه واکنش بین A و B و تولید C و D را در نظر می‌گیریم. از یک سری آزمایش در درجه حرارت معین بین A و B که در آنها غلظت اولیه A و B فرق می‌کند، نتایج داده شده در جدول ۴۵ بدست آمده است. غلظت‌های داده شده، بر حسب مول در لیتر، غلظت‌های اجسام در حالت تعادل است و غلظت‌های تعادل نامیده می‌شوند. گرچه غلظت‌های تعادل در آزمایش‌های مختلف فرق می‌کند، ولی یک رابطه بین آنها وجود دارد که در تمام آزمایش‌ها یکسان است. اگر حاصلضرب غلظت‌های C و D را بر حاصلضرب غلظت‌های A و B تقسیم کنیم عدد ۰/۱۶۷ بدست می‌آید.

این عدد که ثابت تعادل نام دارد مربوط به این واکنش بخصوص بوده و در هر درجه حرارت مقدار ثابتی دارد. هر وقت A و B و C و D در حال تعادل باشند، غلظت آنها بایستی طوری باشد که رابطه زیر بین آنها برقرار گردد:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = 0.167$$

معادله کلی موازنه شده برای این واکنش



نشان می‌دهد که n ملکول A با m ملکول B ترکیب شده، p ملکول C و q ملکول D را بوجود می‌آورند. حرف‌های n، m، p و q اعدادی هستند که ضرایب فرمول‌ها را در معادله فوق نشان می‌دهند. حرف‌های A، B، C و D فرمول شیمیائی اجسام ترکیب‌شونده

و حاصل را نشان می‌دهند. رابطه این اجسام در حال تعادل در این معادله که مقدار ثابتی است بصورت زیر است:

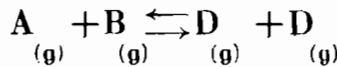
$$\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} = K$$

این نسبت را جمله اثر جرم \* می‌نامند. طبق قرارداد در این نسبت، مخرج حاصلضرب غلظت‌های اجسام ترکیب شونده و صورت حاصلضرب غلظت‌های اجسام حاصل است. در حالت تعادل این نسبت از نظر مقدار برابر با ثابت تناسب یا  $K$  برای آن واکنش است.

$$\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} = K$$

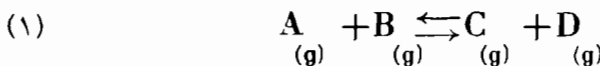
به این حالت تعادل قانون تعادل شیمیایی گفته میشود. قانون چنین بیان می‌کند که در یک سیستم در حال تعادل، غلظت مواد موجود در واکنش بایستی با جمله اثر جرم که مقدار ثابتی است مطابقت کند. غیر از این شرط محدودیت دیگری برای غلظت مواد وجود ندارد.

قانون تعادل شیمیایی یک واقعیتی است که از راه تجربه بدست آمده است. ولی با استفاده از اصول سینتیک شیمیایی می‌توان آن را ثابت کرد. در حالت تعادل طبق اصول سینتیک شیمیایی بایستی سرعت انجام واکنش از راست به چپ برابر با سرعت انجام واکنش از چپ به راست باشد. مثلاً واکنش



ممکن است یک مرحله‌ای یا چند مرحله‌ای باشد. جمله اثر جرم در هر دو حالت یکسان است و بدون مطلع بودن از سینتیک واکنش می‌توان آن را نوشت. اینکه جمله اثر جرم مستقل از مکانیزم فعل و انفعال است بصورت زیر ثابت می‌گردد:

۱- فرض شود که واکنش در یک مرحله انجام گردد.



اثر جرم حاصل زحمات دو شیمی‌دان نروژی بنام‌های واگه (waage) و گولدربرگ (Guldberg) است که برای اولین مرتبه پیشنهاد کردند که واکنش  $A+B=C+D$  را می‌توان بصورت زیر بیان کرد: نیروی فعال بین A و B متناسب با جرم موثر A و B است. به این قانون اثر جرم گفته می‌شود. همینطور، نیروی فعال بین C و D متناسب با جرم موثر C و D است. گرچه واگه و گولدربرگ نتوانستند نیروی فعال و جرم موثر را بطور وضوح شرح دهند ولی کارهای آنها در این زمینه کمک موثری برای توجیه تعادل شیمیایی بشمار می‌رود.



برای واکنش بطرف راست داریم .

$$\text{سرعت انجام واکنش} = k[A][B]$$

که در آن  $K$  ثابت سرعت واکنش بطرف راست است. برای واکنش بطرف چپ داریم

$$\text{سرعت انجام واکنش} = k'[C][D]$$

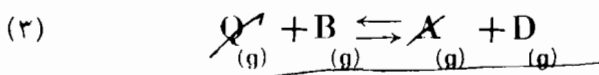
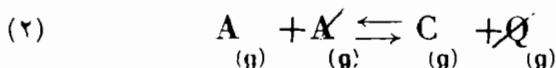
که در آن  $k'$  ثابت سرعت واکنش بطرف چپ است . درحالت تعادل این دو سرعت انجام واکنش‌ها برابرند و

$$k[A][B] = k'[C][D]$$

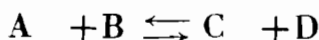
$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k'} \quad \text{یا}$$

این ثابت می‌کند که جمله اثر جرم در این حالت برابر با عدد ثابتی است .

۲- فرض شود که واکنش در چند مرحله انجام گیرد ، مثلا دومر حله .



وقتی باهم جمع شوند معادله زیر بدست می‌آید .



که همان معادله شماره (۱) است . برای معادله شماره (۲)  $k_1$  و  $k_1'$  ثابت‌های سرعت واکنش‌ها بطرف راست و بطرف چپ هستند و در معادله شماره (۳)  $k_2$  و  $k_2'$  ثابت‌های سرعت واکنش‌ها بطرف راست و بطرف چپ هستند. درحالت تعادل سرعت انجام واکنش به یک طرف بایستی برابر با سرعت انجام واکنش بطرف عکس باشد . پس برای مرحله اول داریم :

$$k_1[A][A'] = k_1'[C][Q]$$

$$k_2[Q][B] = k_2'[A][D] \quad \text{و برای مرحله دوم}$$

اگر  $[Q]$  در هر دو حذف شود خواهیم داشت :

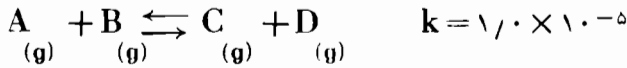
$$\frac{k_1[A][A']}{k_1'[C]} = \frac{k_2'[A][D]}{k_2[B]}$$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_f k_r}{k'_f k'_r}$$

مجدداً معادله اثرجرم برابر با عدد ثابتی است .

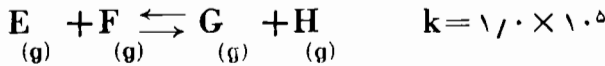
**۳- ثابت تعادل :** ارزش‌های عددی ثابت تعادل ، بسته به نوع واکنش ، بین اعداد

خیلی بزرگ و اعداد خیلی کوچک تغییر می‌کنند . اگر ثابت تعادل کوچک باشد ( $K < 1$ ) صورت جمله اثرجرم کوچکتر از مخرج آن است . این نشان می‌دهد که در حالت تعادل ، لااقل غلظت یکی از اجسام دست‌راست معادله خیلی کم است . در نتیجه یک ثابت تعادل کوچک نشانه این است که واکنش بمقدار زیاد بطرف راست انجام نمی‌گیرد . مثلاً اگر برای واکنش



باشد . از ترکیب A با B مقدار زیادی C و D در حالت تعادل بدست نمی‌آید . اگر ثابت تعادل بزرگ باشد ( $K > 1$ ) صورت جمله اثرجرم بزرگتر از مخرج آن است .

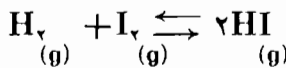
این نشان می‌دهد که در حالت تعادل ، لااقل غلظت یکی از اجسام دست چپ معادله خیلی کم است . در نتیجه یک ثابت تعادل بزرگ نشانه این است که واکنش بمقدار زیاد بطرف راست انجام می‌گیرد و ممکن است کامل گردد . مثلاً اگر برای واکنش



باشد در نتیجه ترکیب E با F منتج به تبدیل آنها به G و H می‌گردد .

ثابت تعادل بوسیله آزمایش معین می‌گردد . مثلاً ، برای تعادل بین نیدرژن ،

یدو و دی‌نیدرژن آزمایش‌هایی انجام گرفته است . در حال تعادل داریم



در حال تعادل هر سه این اجسام وجود دارند . معادله تعادل بصورت زیر است

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = k$$

برای تعیین مقدار K بایستی غلظت هر سه جسم را در حال تعادل اندازه گرفت . در یک آزمایش در  $490^\circ C$  این نتایج بدست آمده است :

$$\text{غلظت } H_2 = 0.700862 \text{ مول در لیتر}$$

$$\text{غلظت } I_2 = 0.700263 \text{ مول در لیتر}$$

$$\text{غلظت } HI = 0.70102 \text{ مول در لیتر}$$

چون این غلظت‌ها همان غلظت‌های تبادل هستند پس

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.102)^2}{(0.00862)(0.00263)} = 45/9$$

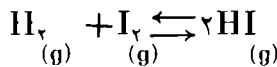
در هر سیستم متشکل از  $H_2$  و  $I_2$  و  $HI$  در حال تبادل در  $49.0^\circ C$  جمله اثر جرم بایستی برابر با  $45/9$  گردد. اگر برابر با این مقدار نگرردد، سیستم در حال تبادل نبوده و تغییراتی در آن داده میشود تا شرط فوق برقرار گردد.

**۴- محاسبه:** وقتی  $K$  برای واکنشی تعیین شد از آن می‌توان برای محاسبه غلظت‌های هر یک از اجسام موجود در حال تبادل استفاده نمود.

مثال ۱: یک مول  $H_2$  و یک مول  $I_2$  را در یک جعبه یک لیتری در  $49.0^\circ C$  وارد می‌کنیم محاسبه غلظت اجسام را پس از برقراری تبادل حساب کنید.

حل: در ابتدا غلظت  $HI$  در جعبه صفر است. سیستم در حال تبادل نیست چون در این حالت جمله اثر جرم برابر صفر می‌گردد بجای آنکه  $45/9$  باشد.

برای آنکه تبادل برقرار گردد بایستی تغییراتی صورت بگیرد تا  $HI$  بوجود آید.  $HI$  از واکنش زیر بوجود می‌آید:



این واکنش آنقدر بطرف راست انجام می‌گیرد تا مقدار کافی  $HI$  برای برقراری تبادل بوجود آید.

فرض میشود  $n$  تعداد مول‌های  $HI$  تشکیل شده است که بایستی ترکیب گردد تا تبادل برقرار شود. چون هر وقت یک مول  $HI$  تشکیل شود یک مول  $H_2$  و یک مول  $I_2$  مصرف می‌گردد، پس تعداد مول‌های  $HI$  که مصرف میشود تا تبادل برقرار گردد برابر با  $n$  است. طبق معادله از مصرف شدن یک مول  $HI$  دو مول  $H_2$  و دو مول  $I_2$  بوجود می‌آید. پس از مصرف شدن  $n$  مول  $HI$  دو مول  $H_2$  و دو مول  $I_2$  بدست می‌آید. این نتایج را بصورت زیر می‌توان خلاصه کرد:

در حالت تبادل

در ابتدا

$$[H_2] = (1/00 - n) \text{ مول در لیتر}$$

$$[H_2] = \text{یک مول در لیتر}$$

$$[I_2] = (1/00 - n) \text{ مول در لیتر}$$

$$[I_2] = \text{یک مول در لیتر}$$

$$[HI] = 2n \text{ مول در لیتر}$$

$$[HI] = \text{صفر}$$

چون حجم جعبه یک لیتر است. غلظت هر جسم برابر با تعداد مول‌های آن در جعبه است. غلظت‌های تبادل بایستی شرط زیر را برقرار کنند

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 45/9$$

اگر بجای آنها مقدازشان را قراردهیم داریم

$$\frac{(2n)^2}{(1/00 - n)(1/00 - n)} = 45/9$$

$$n = 0/772 \quad \text{که در آن}$$

است . بنابراین در حالت تعادل داریم

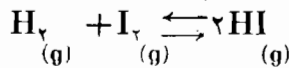
$$[H_2] = (1/00 - n) = 0/228 \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[I_2] = (1/00 - n) = 0/228 \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[HI] = 2n = 1/544 \quad \text{مول در لیتر}$$

برای آنکه نشان داده شود که تفاوتی نمی‌کند که بحالت تعادل از کدام طرف معادله برسیم ، درجعبه در  $490^\circ C$  ایندفعه HI قرار می‌دهیم . چون درابتدا یدوئیدرژن درسیستم وجود ندارد ، HI بایستی تجزیه گردد تا تعادل برقرار گردد .

مثال ۲ : دو مول HI را در یک جعبه یک لیتری در  $490^\circ C$  قرار می‌دهیم . غلظت اجسام را پس از برقراری تعادل حساب کنید :  
حل : تعادل بصورت .



است . فرض میشود که  $x$  تعداد مولها HI است که بایستی تجزیه گردد تا تعادل برقرار شود . در واکنش بطرف چپ ، دو مولکول HI بایستی تجزیه گردد تا یک مول  $I_2$  و یک مول  $H_2$  تولید گردد . اگر  $x$  مول HI مصرف شود ،  $\frac{x}{2}$  مول  $I_2$  و  $\frac{x}{2}$  مول  $H_2$  حاصل میگردد . این نتایج را بصورت زیر می‌توان خلاصه نمود :

در حالت تعادل	در ابتدا
$[HI] = (2/00 - x)$ مول در لیتر	$[HI] = 2/00$ مول در لیتر
$[I_2] = \frac{x}{2}$ مول در لیتر	$[I_2] =$ صفر
$[H_2] = \frac{x}{2}$ مول در لیتر	$[H_2] =$ صفر

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = 45/9 = \frac{(2/0.0 - x)^2}{\left(\frac{x}{2}\right)\left(\frac{x}{2}\right)}$$

$$x = 0/456 \quad \text{که در آن}$$

است. بنابراین درحالت تعادل داریم.

$$[\text{H}_2] = \frac{x}{2} = 0/228 \quad \text{مول درلیتر}$$

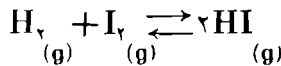
$$[\text{I}_2] = \frac{x}{2} = 0/228 \quad \text{مول درلیتر}$$

$$[\text{HI}] = 2/0.0 - x = 1/544 \quad \text{مول درلیتر}$$

این دو مثال نشان میدهند که فرقی نمی‌کند از کدام طرف معادله به حالت تعادل نزدیک شویم و حالت تعادل از تغییر اجسام طرف راست بدست می‌آید یا از اجسام طرف چپ معادله. در هر حال موقعی تغییری حاصل می‌گردد تا جسمی که غلظت آن برای برقراری تعادل کافی نیست تولید گردد. گاهی در سیستم نامتعادل تمام اجسام دوطرف معادله وجود دارند، در نتیجه تغییراتی که بایستی رخ دهد تا تعادل برقرار گردد واضح نیستند. در مثال زیر در ابتدا معلوم نیست که غلظت HI برای برقراری تعادل بایستی کاهش یا افزایش یابد.

**مثال ۳:** یک مول  $\text{H}_2$ ، دو مول  $\text{I}_2$  و سه مول HI را در یک جبهه یک لیتری در  $490^\circ\text{C}$  قرار می‌دهیم. غلظت اجسام را پس از برقراری تعادل حساب کنید.

**حل:** تعادل بصورت



است. فرض شود که  $x$  تعداد مول‌های  $\text{H}_2$  است که بایستی مصرف شود تا تعادل برقرار گردد. (اگر معلوم شود که  $\text{H}_2$  بایستی تولید گردد، آنوقت  $x$  منفی می‌شود.) تعداد مول‌های یدمصرف شده نیز  $x$  است و تعداد مول‌های HI حاصل  $2x$  خواهد بود. درحالت تعادل داریم.

درحالت تعادل

درابتدا

$$[\text{H}_2] = (1/0.0 - x) \quad \text{مول درلیتر}$$

$$[\text{H}_2] = 1/0.0 \quad \text{مول درلیتر}$$

$$[\text{I}_2] = (2/0.0 - x) \quad \text{مول درلیتر}$$

$$[\text{I}_2] = 2/0.0 \quad \text{مول درلیتر}$$

$$[\text{HI}] = (3/0.0 + 2x) \quad \text{مول درلیتر}$$

$$[\text{HI}] = 3/0.0 \quad \text{مول درلیتر}$$

درحالت تعادل

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 45/9 = \frac{(3/0.0 + 2x)^2}{(1/0.0 - x)(2/0.0 - x)}$$

که در آن

$$x = 0,684$$

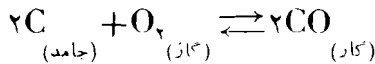
است . بنابراین درحالت تعادل داریم

$$[H_2] = 1,00 - x = 0,316 \text{ مول درلیتر}$$

$$[I_2] = 2,00 - x = 1,316 \text{ مول درلیتر}$$

$$[HI] = 3,00 + 2x = 4,368 \text{ مول درلیتر}$$

**۵ - تعادل هتروژن:** تعادل هتروژن تعادلی است که در آن اجسام در بیش از یک حالت فیزیکی یافت شوند . مثلاً تعادل



شامل اجسام در دو حالت جامد و گاز است . حالت جامد شامل کربن خالص است و حالت گاز شامل مخلوطی از اکسیژن و اکسید کربن است . در جمله اثر جرم ، غلظت اجسام بایستی مربوط به غلظت آنها در حالت فیزیکی آنها در معادله باشد . مثلاً در تعادل بالا داریم

$$K' = \frac{[CO_{(g)}]^2}{[C_{(s)}]^2 [O_{2(g)}]}$$

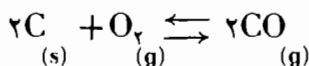
که در آن  $[CO_{(g)}]$  غلظت CO در حالت گازی و  $[C_{(s)}]$  غلظت C در حالت جامد و  $[O_{2(g)}]$  غلظت  $O_2$  در حالت گازی است .

شرایط تعادل را در تعادل‌های هتروژن می‌توان ساده‌تر نمود . چون گرچه غلظت گاز های CO و  $O_2$  در تعادل بالا تغییر پذیر است ولی غلظت کربن جامد همیشه ثابت می‌ماند .

مثلاً با اضافه کردن مقداری CO و یا  $O_2$  به مخلوط غلظت آنها را می‌توان تغییر داد چون تعداد مول‌های آنها زیادتر شده ولی حجم آنها ثابت مانده است . ولی اگر مقدار بیشتری زغال جامد به آن اضافه کنیم تغییری در غلظت آن داده نمی‌شود . چون گرچه تعداد مول‌ها اضافه شده است ، حجم آن نیز زیادتر گردیده است . هر چه قدر هم که کربن اضافه کنیم باز **تعداد مول‌های کربن جامد در لیتر ثابت میماند .**

بطور کلی ، در درجه حرارت ثابت ، غلظت یک جسم جامد و یا مایع خالص تغییری نمی‌کند و ثابت می‌ماند . این غلظت ثابت را می‌توان در ثابت تعادل اصلی ادغام کرد و تعادل جدیدی بدست آورد . در این حالت تعادل جمله اثر جرم غلظت جسم جامد و مایع را نشان

نمی‌دهد. مثلاً برای تعادل .



داریم :

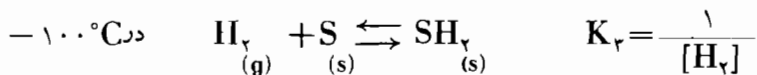
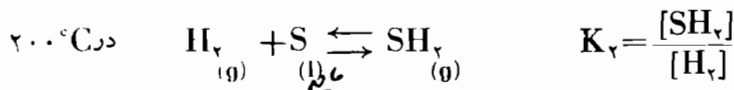
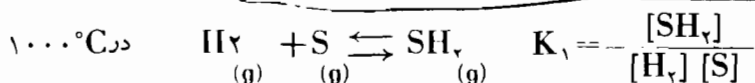
$$K^1 [C_{(s)}]^2 = \frac{[CO]^2}{[O_2]}$$

که  $[C_{(s)}]$  نیز يك ثابت است . پس

$$K^1 [C_{(s)}]^2 = K$$

$$K = \frac{[CO]^2}{[O_2]}$$

بطور کلی در تعادل هتروژن از قرار دادن غلظت جامدات و مایعات خالص در جمله اثر جرم صرف نظر می‌شود. چند مثال دیگر بصورت زیر است :

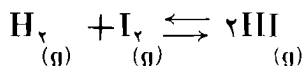


### ۶- تغییرات تعادل: وقتی تعادل ذریک سیستم در حال تعادل بهم بخورد، فعل-

و انفعال شیمیائی در سیستم بوجود می‌پونند تا تعادل مجدداً برقرار گردد. رفتار يك سیستم در حال تعادل وقتی که تحت تأثیر يك نیروی خارجی قرار می‌گیرد (تغییرات فشار، غلظت و درجه حرارت) موضوع بحث اصلی است که برای اولین مرتبه در سال ۱۸۸۴ بوسیله لوشاتولیه بچاپ رسید. طبق این اصل که به اصل لوشاتولیه معروف است هرگاه يك سیستم در حال تعادل تحت تأثیر يك نیروی خارجی قرار گیرد، واکنش سیستم درجهتی خواهد بود که اثر آن را خنثی کند. در سیستم تعادل جدیدی بوجود می‌آید بطوریکه باعث کاهش داده شدن اثرات نیروهای خارجی می‌گردد. مثلاً اگر به فعل و انفعالی در حال تعادل حرارت داده شود فعل و انفعال بطرفی انجام می‌گیرد که گرماگیر است.

برای مثال يك سیستم در حال تعادل،  $H_2$  و  $I_2$  و  $HI$  در يك جعبه در نظر

گرفته میشود.



$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$$

$K$  در  $490^\circ\text{C}$  برابر  $45/9$  است. غلظت  $\text{HI}$ ،  $\text{I}_2$  و  $\text{H}_2$  در این تعادل تغییر نمی‌کند مگر آنکه شرایط تغییر کند. چند نوع تغییر امکان پذیر است. (۱) به جعبه مقداری  $\text{H}_2$ ،  $\text{I}_2$  و  $\text{HI}$  اضافه شود. (۲)  $\text{H}_2$ ،  $\text{I}_2$  و  $\text{HI}$  از جعبه خارج گردد. (۳) حجم جعبه تغییر کند. (۴) درجه حرارت سیستم تغییر کند. (۵) یک معین عمل به فعل و انفعال اضافه گردد. اثر این تغییرات در تعادل چه خواهد بود؟ با استفاده از اصول مختلف اثرات هر یک از این تغییرات در تعادل بالا شرح داده میشود.

**الف) غلظت** یکی از اجسام موجود در تعادل زیادتر میگردد: مثلاً در تعادل بالا در  $490^\circ\text{C}$  مقدار بیشتری  $\text{H}_2$  اضافه گردد. اثر این ازدیاد غلظت رو، غلظت سایر اجسام چیست؟ به سه راه میتوان به این پرسش پاسخ داد.

۱) از ثابت تعادل - تعادل شیمیائی بصورت زیر است.

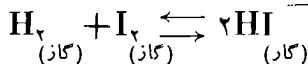
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = 45/9$$

۲- این نوع تغییر  
۳- نسبت گاز

۴- از دید تعادل

با اضافه کردن غلظت  $\text{HI}$  در  $\text{H}_2$ ،  $\text{I}_2$  و  $\text{HI}$  بزرگتر می‌گردد. اگر سایر عوامل ثابت بماند، مقدار کسر فوق کمتر از  $45/9$  گردیده و دیگر سیستم در حال تعادل نیست. برای برقراری تعادل دو چیز ممکن است اتفاق بیافتد. یا از غلظت  $\text{I}_2$  کاسته شود بطوریکه مقدار عددی مخرج همان شود که قبلاً بود. یا غلظت  $\text{HI}$  زیاد گردد و صورت کسر بهمان نسبت مخرج کسر بزرگتر گردد. چون اتمهای  $\text{I}_2$  در این تعادل یا بصورت ملکولهای  $\text{I}_2$  هستند و یا  $\text{HI}$  در نتیجه کاهش  $\text{I}_2$  و اضافه شدن  $\text{HI}$  هر دو باهم انجام میگیرد.

(۲) از اصل لوشاتولیه - طبق اصل لوشاتولیه هر گاه یک سیستم در حال تعادل تحت تأثیر یک اجبار قرار گیرد سعی می‌کند تا آنرا کاهش داده و یا آنرا مصرف کند. در یک سیستم در حال تعادل. تغییر دادن غلظت یکی از اجسام یک اجبار است. در این مثال، اگر  $\text{HI}$  در  $\text{H}_2$ ،  $\text{I}_2$  و  $\text{HI}$  به جعبه اضافه گردد، سیستم در حال تعادل



طوری عمل می‌کند تا  $\text{HI}$  در  $\text{H}_2$  و  $\text{I}_2$  مصرف گردد. این کار بدین صورت انجام پذیر است که مقدار بیشتری از ملکولهای  $\text{HI}$  در  $\text{H}_2$  و  $\text{I}_2$  با ملکولهای  $\text{HI}$  ترکیب شوند. در نتیجه غلظت



HI زیادتر شده و از غلظت  $I_p$  کاسته میشود .

(۳) از سینتیک - اثر اضافه کردن ئیدرژن را می توان از روی سرعت انجام واکنش پیش بینی کرد. استدلال در این خصوص خیلی ساده است چون تحول يك مرحله ای است، در حالت تعادل ، برخورد ملکول های  $I_p$  و  $H_p$  باعث تشکیل ملکول های HI میگرددند. همینطور تصادم ملکول های HI با یکدیگر ملکول های  $I_p$  و  $H_p$  را بوجود می آورند. این دوسرعت تشکیل ملکولها برابر است. با اضافه کردن  $H_p$  به جمعه احتمال برخورد ملکول های  $H_p$  و  $I_p$  بیشتر می گردد. هر چه تعداد برخوردهای بین  $H_p$  و  $I_p$  بیشتر گردد تعداد ملکول های III تشکیل شده نیز بیشتر می شود . بنابراین اثر آتی اضافه کردن ئیدرژن به جمعه تشکیل بیشتر III است. وقتی  $H_p$  اضافه می شود ، هیچگونه اثر آتی در تغییر سرعت تجزیه ملکول های III وجود ندارد برای مدتی تشکیل HI با سرعت بیشتری انجام می گیرد تا تجزیه آن و در نتیجه غلظت آن افزایش می یابد . بالاخره غلظت HI بد حدی می رسد که تعداد تصادم های بین HI زیادتر شده و سرعت تجزیه HI برابر با سرعت تشکیل آن می گردد. تعادل مجدداً برقرار می گردد که نتیجه کلی آن بیشتر شدن غلظت  $H_p$  و III و کم شدن غلظت  $I_p$  است .

غلظت یکی از اجسام موجود در تعادل کم ترمی گردد : مثلاً مقداری  $H_p$  از جمعه خارج می شود .

۷۶۵۷۴

(۱) از ثابت تعادل - تعادل شیمیائی نشان می دهد که هر گاه در غلظت ئیدرژن بایستی همراه با همان مقدار افزایش در غلظت بد باشد تا ثابت تعادل تغییر نکند . برای این کار مقدار بیشتری HI بایستی تجزیه گردد و در نتیجه از غلظت HI نیز کاسته می گردد .

(۲) از اصل لوشاتولیه - سیستم سعی میکند تا اثر این کاهش را خنثی کند . برای این کار مقدار بیشتری HI بایستی تجزیه گردد تا  $H_p$  حاصل از تجزیه آن کم بود ئیدرژن را جبران کند . در نتیجه از غلظت HI کاسته شده و بر غلظت  $I_p$  اضافه می گردد .

(۳) از سینتیک - در اثر کاهش یا فتن تعداد ملکول های  $H_p$  از تعداد تصادم های بین ملکول های  $H_p$  و  $I_p$  نیز کاسته شده و کمتر III تشکیل می گردد . این باعث میشود که سرعت تجزیه HI بیشتر از سرعت تشکیل آن گردد و در نتیجه از غلظت آن کاسته شده و بر غلظت بد افزوده می شود .

حجم جمعه کاهش می یابد : در دو حالت فوق حجم جمعه ثابت نگاه داشته شده بود، در نتیجه تغییرات در غلظت و تغییرات در تعداد مولها در یک جهت بود . وقتی حجم جمعه کم شود غلظت تمام اجسام زیاد می گردد . ولی برای معین کردن تغییرات تعداد مولها بایستی بیشتر توضیح داده شود .

(۱) از ثابت تعادل : تعادل شیمیائی

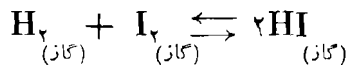
$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 45/9$$

بر حسب غلظت اجسام تنظیم شده است. برای هر جسم غلظت برابر است با نسبت تعداد

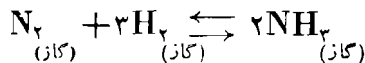
مولهای آن به حجم جعبه یا  $\frac{n}{V}$ . با قراردادن این نسبتها در معادله بالا داریم:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{I_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{HI})^2}{(n_{H_2})(n_{I_2})} = 45/9$$

$V$  از صورت و مخرج حذف می‌گردد. نسبت توان دوم تعداد مولهای HI به حاصلضرب مولهای نیتروژن در مولهای ید در هر حجمی بایستی برابر با  $45/9$  گردد. تغییری در حجم جعبه باعث تغییر در تعداد مولها نمی‌گردد. برای تعادل بخصوص



تعداد ملکولهای گاز طرف دست راست برابر تعداد آنها در طرف چپ معادله است. اگر چنین نبود، در معادله اثر جرم حجم حذف نمی‌گردید. مثلاً در معادله بین نیتروژن، ازت و آمونیاک



تعادل بصورت زیر است

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

اگر بجای غلظت  $\frac{n}{V}$  قرار دهیم.

$$K = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3} = \frac{(n_{NH_3})^2}{(n_{N_2})(n_{H_2})^3} V^2$$

در این تعادل حجم حذف نمی‌گردد و هر تغییری در حجم با تغییر در تعداد مولها همراه

است. مثلا اگر حجم کم شود نسبت  $\frac{(n_{NH_3})^2}{(n_{N_2})(n_{H_2})^3}$  بایستی زیاد شود تا  $K$  ثابت

بماند. در نتیجه تعداد مول‌های آمونیاک بایستی زیادتر گردد و تعداد مول‌های ازت و هیدروژن کم‌تر گردد. بهر جهت: **غلظت  $NH_3$  و  $H_2$  و  $N_2$  همه اضافه می‌گردد.** در صنعت برای تهیه آمونیاک عمل را در کوچکترین حجم ممکن انجام می‌دهند تا بازده واکنش بیشتر گردد.

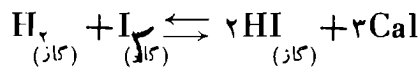
(۲) از اصل لوشاتولیه- این اصل اثر کاهش حجم را ساده‌تر بیان می‌کند. در سیستم در حال تعادل وقتی که حجم کاهش می‌یابد، ملکولها بهم‌دیگر بیشتر نزدیک می‌گردند. این اثرهوقعی خنثی می‌گردد که از تعداد ملکولها کاسته شود. در حالت ترکیب یدبایدردن راهی برای کم کردن تعداد ملکولها وجود ندارد چون تعداد ملکولها در دو طرف معادله برابر هستند. در نتیجه هیچگونه تغییری در تعادل رخ نمی‌دهد چون هیچگونه تغییری در سرعت واکنش به یک طرف و یا طرف دیگر باعث مصرف شدن اجبار نمی‌گردد. البته چون حجم تغییر کرده است غلظت همه اجسام اضافه‌تر شده است. در تعادل آمونیاک وضع بصورت دیگر پوست. وقتی یک ملکول ازت با سه ملکول هیدروژن ترکیب می‌گردد دو ملکول آمونیاک حاصل میشود. کاهش حجم سیستم باعث می‌شود که با تشکیل مقدار بیشتری آمونیاک از تعداد ملکولها کاسته شود. بطور کلی می‌توان گفت در یک فعل و انفعال که در تعداد ملکولهای گاز تغییری داده می‌شود، کاهش حجم باعث می‌گردد که واکنش بطرفی که تولید تعداد کمتری ملکول می‌کند انجام گیرد.

(۳) از سینتیک - از روی سرعت انجام واکنش بطرف راست و چپ میتوان پی به اثر کاهش حجم در سیستم برد. مثلا در ترکیب  $I_2$  و  $H_2$  کاهش حجم باعث میشود که ملکولهای  $I_2$  و  $H_2$  بهم نزدیکتر شده و در نتیجه تعداد تصادمهای بین آنها زیادتر گردد. سرعت انجام واکنش بطرف راست زیادتر میگردد. در همان زمان ملکولهای  $HI$  نیز بهم نزدیکتر شده‌اند و تعداد برخوردهای بین آنها نیز زیادتر شده است. سرعت انجام واکنش بطرف چپ نیز زیادتر شده است. اگر تعداد ملکولها در دو طرف معادله برابر باشد برخوردها یکسان بوده و سرعت انجام واکنش نیز برابر می‌گردد و تغییری در تعداد ملکولها داده نمی‌شود. ولی اگر تعداد ملکولها در دو طرف معادله برابر نباشد، سرعت انجام واکنش بطرفی که تعداد ملکولها کم‌تر است بیشتر می‌گردد چون بعلت بیشتر بودن تعداد ملکولها تعداد تصادم‌ها هم بیشتر است.

ت- درجه حرارت سیستم تغییری کند:

(۱) از ثابت تعادل- ثابت تعادل در هر درجه حرارت مقدار معینی است. وقتی درجه حرارت

تغییر می‌کند،  $k$  نیز تغییر می‌کند. در فعل و انفعالات گرماگیر اگر درجه حرارت بالا رود مقدار  $k$  نیز بیشتر می‌گردد. در فعل و انفعالات گرمازا با بالا رفتن درجه حرارت از مقدار  $k$  کاسته می‌شود. واکنش



گرمازا است و با بالا رفتن درجه حرارت از مقدار  $k$  کاسته می‌شود. در نتیجه با بالا رفتن درجه حرارت از غلظت  $HI$  کاسته شده و بر غلظت  $I_2$  و  $H_2$  افزوده می‌گردد. بعبارت دیگر می‌توان گفت که  $HI$  در درجه حرارت‌های بالا ثبات کمتری دارد.

(۲) از اصل لوشاتولیه - طبق این اصل با بالا رفتن درجه حرارت، واکنشی که باعث مصرف شدن حرارت بشود سریع‌تر انجام می‌گیرد. وقتی یک مول  $H_2$  و یک مول  $I_2$  ترکیب شوند دو مول  $HI$  و سه کیلوکالری حرارت تولید می‌شود. واکنش بطرف چپ در این تعادل حرارت مصرف می‌کند در حالت تعادل حرارت آزاد شده از واکنش بطرف راست در واکنش بطرف چپ مصرف می‌شود و درجه حرارت ثابت می‌ماند. اگر درجه حرارت زیاد گردد واکنش بطرف چپ سریع‌تر انجام می‌گیرد تا اثر آن را خنثی کند. این باعث میشود که از غلظت  $HI$  کاسته شده و بر غلظت‌های  $H_2$  و  $I_2$  افزوده گردد.

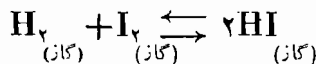
(۳) از سینتیک - طبق این اصل سرعت انجام هر واکنش با بالا رفتن درجه حرارت زیادتر می‌گردد. علاوه بر این در یک تعادل شیمیائی سرعت انجام واکنش‌های گرماگیر بیشتر از سرعت انجام واکنش‌های گرمازا است. در تعادل  $HI$ ، سرعت تجزیه  $HI$  بیشتر از سرعت تشکیل آن در اثر بالا رفتن درجه حرارت می‌گردد و در نتیجه غلظت  $HI$  کمتر شده و غلظت‌های  $I_2$  و  $H_2$  زیادتر می‌شوند.

(ث) چه اثری معین عمل دارد؟

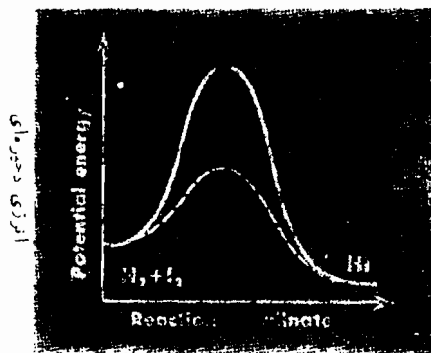
(۱) - از ثابت تعادل - ثابت تعادل فقط مربوط به غلظت اجسام در معادله کلی تحول است و کاری به مراحل که در انجام این واکنش دخالت دارند ندارد و در معادله کلی تحول، مراحل مختلف انجام آن نشان داده نمی‌شوند. گرچه معین عمل‌ها در تشکیل اجسام واسط موثرند ولی در معادله کلی تحول نشان داده نمی‌شوند و در معادله اثر جرم دیده نمی‌شوند. وارد کردن معین عمل در یک سیستم در حال تعادل اثری بر غلظت‌های تعادل ندارد.

(۲) از اصل لوشاتولیه - این اصل اصولاً معین عمل‌ها را بحساب نمی‌آورد.

(۳) از سینتیک - اینکه معین عمل‌ها در غلظت‌های یک تعادل اثری ندارند بوسیله سینتیک بهتر استدلال میشود. طبق فرضیه، سرعت انجام یک فعل و انفعال بستگی به این دارد که با چه سرعتی ذرات قادرند از سد انرژی ذخیره‌ای بین حالت شروع و حالت ختم عمل عبور کنند. شکل ۸۳ سد انرژی ذخیره‌ای را برای واکنش زیر نشان می‌دهد.



خط نقطه چین مسیر عمل را در حضور یک معین عمل نشان می‌دهد. سرعت انجام واکنش بطرف راست بستگی به ارتفاع سد انرژی ذخیره‌ای بین حالت شروع و حالت ختم عمل دارد. چون معین عمل از ارتفاع این سد می‌کاهد سرعت انجام واکنش بطرف راست زیادتر می‌گردد. ولی وقتی از ارتفاع این سد برای انجام واکنش به یک طرف کاسته می‌گردد برای طرف دیگر هم بهمان میزان کاسته می‌شود. همین دلیل سرعت انجام واکنش بطرف چپ نیز زیادتر می‌گردد. چون تغییر سرعت در هر دو جهت یکسان است تعادل ثابت می‌ماند.

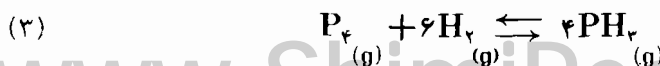
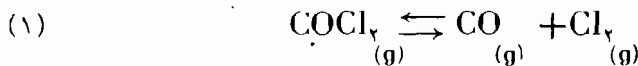


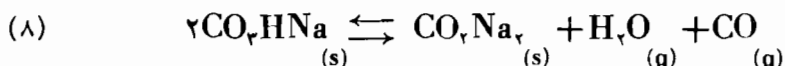
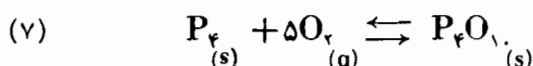
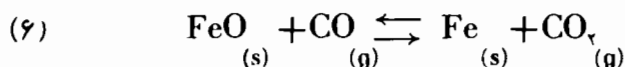
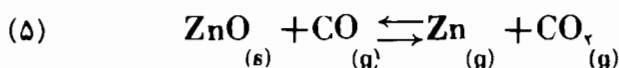
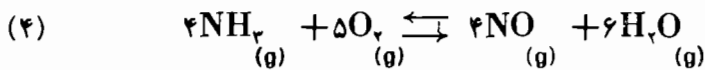
شکل ۸۳

نمودار انرژی ذخیره‌ای - انرژی عمل در دایره نمودار نشان داده شده است

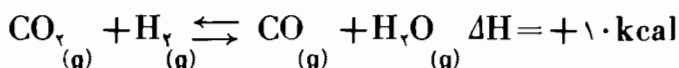
### سوالات زیر را پاسخ دهید

- ۱- بطور واضح تفاوت بین قوانین تعادل شیمیایی زیر را شرح دهید:
  - الف- جمله اثر جرم
  - ب- ثابت تعادل
- ۲- حالت تعادل را برای هر یک از فعل و انفعالات زیر بنویسید.





۳- در تعادل زیر :



بالا رفتن درجه حرارت چه تأثیری در غلظت‌های تعادل دارد. بر حسب  $k$  اصل لوشاتولیه و سینتیک را در این تعادل شرح دهید .

۴- در تعادل بین ازن ،  $\text{O}_3$  ، و اکسیژن

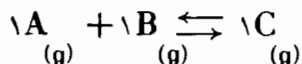


الف- ازن در درجه حرارت‌های بالاتر ثابت‌تراست یا در درجه حرارت‌های پائین‌تر؟

ب- در درجه حرارت‌های بالاتر، ازن سریع‌تر تجزیه می‌گردد یا در درجه حرارت‌های

پائین‌تر .

۵- فرض شود که تعادل



مورد مطالعه قرار گرفته است . بارسم نمودارهایی نشان دهید که وقتی واکنش در آزمایش

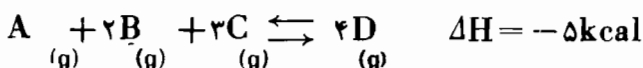
زیر بحالت تعادل نزدیک میشود غلظت‌های  $\text{A}$  و  $\text{B}$  و  $\text{C}$  چگونه تغییر می‌کنند .

الف- یک مول  $\text{A}$  و یک مول  $\text{B}$  باهم وارد یک جعبه خالی کردند .

ب- یک مول  $\text{C}$  وارد یک جعبه خالی گردد .

پ- یک مول  $\text{A}$  و دو مول  $\text{B}$  باهم وارد یک جعبه خالی کردند .

۶- در تعادل زیر

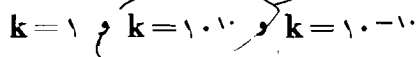


در  $۶۰۰^\circ\text{C}$  یک جعبه هفت‌لیتری حاوی  $۱/۰$  مول  $\text{A}$  ،  $۲/۰$  مول  $\text{B}$  ،  $۳/۰$  مول  $\text{C}$

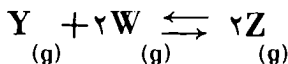
و  $۴/۰$  مول  $\text{D}$  در حال تعادل است .

الف - مقدار  $K$  را در  $600^\circ\text{C}$  حساب کنید .  
 ب - چند مول  $A$  در این درجه حرارت با  $1/10$  مول  $B$ ،  $1/10$  مول  $C$  و  $0/10$  مول  $D$  در حال تعادل خواهد بود ؟

۷- در کدام يك از حالات زیر فعل و انفعال سریع تر بطرف تکمیل می‌رود :



۸- در تعادل .



اگر مقدار  $k$  برابر با  $0/64$  باشد چه غلظتی  $Z$  خواهد داشت اگر غلظت های  $Y$  و  $W$  به ترتیب  $0/10$  و  $0/50$  مول باشند .

۹- چهارراه پیشنهاد کنید که در تعادل زیر بتوان تولید آمونیاک را افزایش داد .



۱۰- در فعل و انفعال مسئله ۹ گفته می‌شود که با ازدیاد فشار تولید آمونیاک بالا

می‌رود .

با تشریح اثر فشار در هر يك از حالات زیر نشان دهید که عبارت فوق همیشه صادق نیست.

الف- موقعی که حجم کاسته شود .

ب- موقعی که درجه حرارت بالا رود .

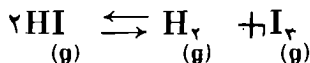
پ- مقداری گاز  $He$  اضافه شود .

۱۱- از روی اعداد داده شده در جدول شماره ۴۵ مقدار  $k$  را در هر يك از آزمایش‌ها

حساب کنید و نشان دهید که برای معادله  $C + D \rightleftharpoons A + B$  مقدار  $k$  عکس

در معادله  $A + B \rightleftharpoons C + D$  است .

۱۲- برای سیستم :

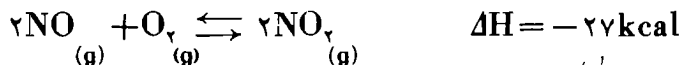


ثابت سرعت تعادل  $k$  برابر  $0/018$  در  $490^\circ\text{C}$  است . ثابت سرعت تعادل را برای

واکنش عکس حساب کنید .

۱۳- در تعادل زیر مقداری از گاز های  $NO$ ،  $O_2$  و  $NO_2$  در درجه حرارت بخصوص

درجه‌های وجود دارد .



در هر يك از حالات زیر نشان دهید چه تغییری در غلظت  $NO_2$  داده میشود ،

الف- پالا بردن درجه حرارت .

ب- خارج کردن مقداری NO از داخل جعبه

پ- اضافه کردن يك معين عمل .

ت- اضافه کردن مقداری  $O_2$

ث- حجم جعبه را کوچکتر کردن .

۱۴۴- برای فعل وانفعال ،



در  $2000^\circ\text{C}$  ثابت تعادل  $4 - 10 \times 10^{-6}$  است در شرایط زیر نشان دهید که واکنش درجه جهتی انجام می گیرد .

الف- يك جعبه يك ليتري حاوی  $0/01$  مول  $O_2$  و  $0/010$  مول NO در  $2000^\circ\text{C}$

ب- يك جعبه يك ليتري حاوی  $2 - 10 \times 10^{-3}$  مول  $N_2$  ،  $1 - 10 \times 10^{-2}$  مول  $O_2$  و

$4 - 10 \times 10^{-3}$  مول NO در  $2000^\circ\text{C}$

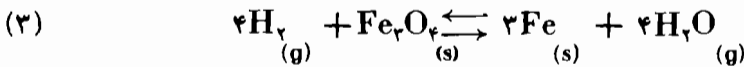
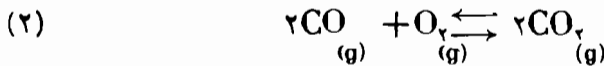
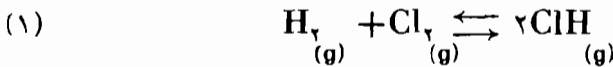
پ- يك جعبه  $50$  ليتري حاوی  $26/0$  مول  $N_2$  ،  $62/00$  مول  $O_2$  و  $10/00$

مول NO در  $2000^\circ\text{C}$  .

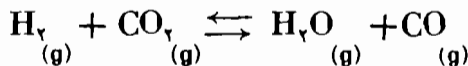
۱۵- عده ای در محاسبات مربوط به تعادلهای بین مول و مول در لیترا تفاوتی قائل نمی شوند

و دچار زحمت می گردند . اغلب با وجود این جواب های صحیحی بدست می آورند . نشان دهید

در کدام يك از تعادلهای زیر جواب صحیح ممکن است بدست آید .



۱۶- در  $986^\circ\text{C}$  ثابت تعادل در



برابر  $1/60$  است . در چند آزمایش گازها با غلظت های اولیه بر حسب مول در لیترا

مخلوط شده اند . غلظت تعادل هر يك را حساب کنید .

الف-  $0/50$  مول  $H_2$  و  $0/50$  مول  $CO_2$  .

ب-  $0/50$  مول  $H_2$  و  $0/50$  مول  $CO$  .

پ-  $0/50$  مول از هر کدام .

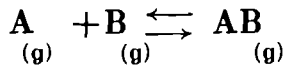
۱۷- در مسئله شماره ۱۶ اگر  $1/00$  مول  $H_2$  ،  $2/00$  مول  $CO_2$  ،  $3/00$  مول  $H_2O$

و  $4/00$  مول  $CO$  در يك جعبه  $10/0$  ليتري در  $986^\circ\text{C}$  وارد شوند ، غلظت آنها را در حالت

تعادل حساب کنید .



- ۱۸- نسبت ملکول های HI که در  $490^{\circ}\text{C}$  به  $\text{I}_2$  و  $\text{H}_2$  تجزیه می‌گردد حساب کنید و نشان دهید که غلظت اولیه HI تأثیری در این نسبت ندارد.
- ۱۹- برای فعل و انفعال .



- ۲-  $k = 4/0 \times 10^{-2}$ . در یک جعبه دولتری که حاوی ۰/۶۰ مول B و ۰/۰۰ مول A است غلظت AB را حساب کنید .
- ۲۰- وقتی گاز  $\text{PCl}_5$  حرارت داده شود در  $546^{\circ}\text{K}$  به گازهای  $\text{Cl}_2$  و  $\text{PCl}_3$  تجزیه می‌گردد . سنگینی مخلوط در یک اتمسفر فشار ۲/۴۸ گرم در لیتر است . ثابت تعادل را بر حسب مول در لیتر حساب کنید .

# کتاب دینی

## فصل دوازدهم

### اسیدها و بازها

درباره هیچ موضوعی در شیمی مثل اسیدها و بازها اختلاف عقیده وجود نداشته است .  
از زمانیکه به خواص اسیدها و بازها پی برده شده است تا بحال بیش از هفت فرضیه مختلف در  
این باره پیشنهاد شده است . در هر حال امروز این امکان وجود دارد که عقاید و فرضیه های  
مختلف را بهم دیگر نزدیک کرد . مطالعه این فرضیه های مختلف بشخص نشان می دهد که  
چگونه می توان يك فرضیه محدود اولیه را چنان بسط داد تا شامل تمام اجسام با خواص  
مشترك بشود .

### فرضیه آب

۱- اولین فرضیه : در قرن هفدهم رابرت بویل خواص اسیدها را در محلولشان در  
آب چنین بیان کرد :

- الف- مزه آنها ترش است .
- ب- اجسام زیادی را حل می کنند .
- پ- گوگرد را از محلول قلیائی اش راسب می کنند .
- ت- رنگ های گیاهی آبی را قرمز می کنند .
- ث- تمام این خواص را در اثر تماس با بازها از دست می دهند .

از میان این پنج خاصیت ، چهارمین و پنجمین هنوز صادق هستند . به رنگ های گیاهی  
که در اسیدها تغییر رنگ می دهند حالا معروف گفته می شود و خیلی از این رنگ ها منشا گیاهی

نداشته و تغییر رنگهای دیگری بجز آبی و قرمز نیز نشان می‌دهند. وقتی اسیدها و خواص خود را در اثر تماس با بازها اذست بدهند، تغییر حاصل را خنثی شدن می‌نامند. در تعریفی که بویل از اسیدها کرده است بطور غیر مستقیم بعضی از خواص بازها را نیز ذکر کرده است. دو خاصیت بازها که در این جا ذکر شده اند خواصی هستند که کاملاً مخالف خواص اسیدها است. بازها در محلولشان در آب رنگ گیاهی قرمز را آبی و اسیدها را خنثی می‌کنند. وقتی درباره اسیدها و بازها بحث می‌شود، دو خاصیتی که بایستی همیشه در نظر داشت عبارتند از: (۱) اثر آنها بر روی معرف‌ها و (۲) عمل خنثی کردن آنها. در بعضی از جهات بازها و اسیدها مخالف یکدیگرند و هر گونه تعریفی درباره یکی از آنها به دیگری نیز مربوط می‌گردد.

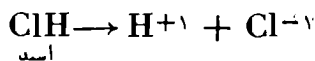
در زمان بویل ساختمان شیمیایی تعداد کمی از ترکیبات شیمیایی شناخته شده بود. در حقیقت، تفاوت بین عناصر و ترکیبات اولین دفعه بوسیله خود بویل بطور وضوح شرح داده شد. با وجود این، کلروریدرژن (ClH)، انیدرید سولفور (SO<sub>۲</sub>)، گاز کربنیک (CO<sub>۲</sub>) و سرکه (محلولی از اسید استیک) را از روی خواصشان اسید می‌دانستند؛ و ایدراکسید سدیم (NaOH)، کربنات سدیم (CO<sub>۲</sub>Na<sub>۲</sub>) و اکسید باریوم (BaO) را بازی نامیدند. خواص آنها را همیشه مربوط به خواص محلولشان در آب می‌دانستند چون در آن موقع فقط با چند حلال آشنائی داشتند.

لاوازیه پس از کشف اکسیژن اولین فرضیه را درباره اسیدها پیشنهاد نمود. طبق این فرضیه عنصر اکسیژن حتماً بایستی جزو عناصر متشکله اسیدها باشد. چنین فرض شده بود که در هر جسمی که اکسیژن وجود داشته باشد آن جسم خاصیت اسیدی خواهد داشت. حتی اسم عنصر را لاوازیه اکسیژن نهاد که بمعنی اسید ساز است. از بین اکسیدهایی که خاصیت اسیدی دارند CO<sub>۲</sub> و SO<sub>۲</sub> و SO<sub>۳</sub> را می‌توان نام برد.

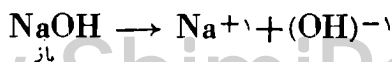
چند سال بعد دیوی (Davy) نشان داد که کلروریدرژن از عناصر کلر و ایدرژن ساخته شده است و در آن اکسیژن وجود ندارد. او همچنین نشان داد که خیلی از اکسیدها مثل BaO و Na<sub>۲</sub>O نه تنها اسید نیستند بلکه خاصیت بازی دارند. این کشفیات باعث شد که بجای اکسیژن از ایدرژن بعنوان عنصر اسید ساز استفاده شود.

۴- خنثی کردن (Neutralization): در آخر قرن نوزدهم اسیدها و بازها را چنین تعریف می‌کردند:

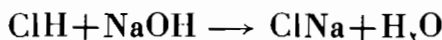
اسید جسمی است که در آب یونیزه شده و یون ایدرژن آزاد می‌سازد. مثل



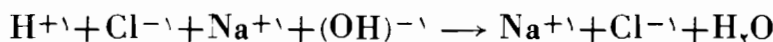
باز جسمی است که در آب یونیزه شده و یون ایدراکسید آزاد می‌سازد، مثل



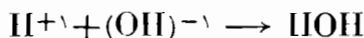
اگر این دو محلول با هم ترکیب شوند، معادله آن را می‌توان به صورت‌های زیر:



یا



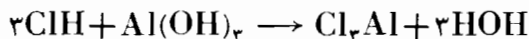
بافرض اینکه آب یونیزه نمی‌گردد نوشت. بادر نظر گرفتن اینکه یون‌های کلر و سدیم در هر دو طرف معادله نشان داده می‌شوند، معادله را می‌توان بطور ساده‌تر چنین نوشت:



ظاهراً در یون‌های کلر و سدیم تغییری داده نمی‌شود، فقط یون‌های هیدروژن و هیدروکسید در ملکول آب بهم‌دیگر می‌پیوندند.

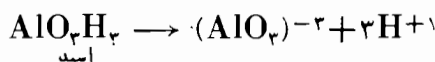
این تعریف‌ها، اسیدها و بازها را محدود به محلول آنها در آب نموده است، گرچه تعداد زیادی استثناء در این باره وجود دارد ولی درباره تعداد زیادی از فعل و انفعالاتی که آب در آنها دخالت دارد صادق هستند.

### ۳- خاصیت آمفوتری: در معادله زیر

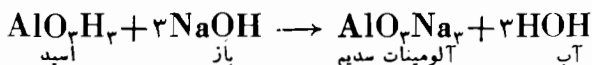


هیدرات آلومینیوم در آب نامحلول است. وقتی با آب مخلوط شود یک مخلوط شیری رنگی بدست می‌آید. ولی وقتی به رسوب محلول اسید کلریدریک اضافه شود، طبق معادله فوق با آن ترکیب شده و ناپدید می‌گردد. مخلوط زلال می‌شود، چون  $\text{Al}(\text{OH})_3$  نامحلول به  $\text{Cl}_3\text{Al}$  محلول تبدیل می‌گردد. در این فعل و انفعال هیدرات آلومینیوم چون یک باز عمل می‌کند.

از طرف دیگر وقتی هیدرات سدیم به مخلوط اضافه گردد، باز رسوب ناپدید می‌گردد. در این فعل و انفعال هیدرات آلومینیوم بایستی چون یک اسید عمل کند. اگر هیدرات آلومینیوم بصورت  $\text{AlO}_3\text{H}_3$  نوشته شود اسیدی بودن آن بهتر مشخص می‌گردد



یک روش نوشتن معادله‌ای برای ترکیب  $\text{Al}(\text{OH})_3$  با سود بشرح زیر است:

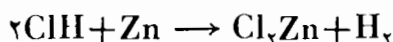


در این معادله مثل معادله ترکیب با اسید کلریدریک یون هیدروژن (از هیدرات آلومینیوم)

با یون نیدراکسیل (ازنیدرات سدیم) ترکیب شده و آب تشکیل داده اند .  
به اجسامی نظیر نیدرات آلومینیوم که ، بر حسب شرایط محیط ، هم می توانند مثل  
یک اسیدوهم مثل یک باز عمل کنند آموتر گفته می شود ( آموتر کلمه یونانی است بمعنی  
هر دو ) .

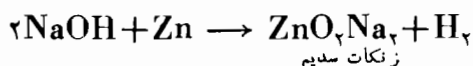
#### ۴- سایر واکنش های اسیدها و بازها در آب :

الف- ترکیب با فلزات : یکی از روش های تهیه نیدرژن اثر فلزات فعال بر بعضی اسید  
های نیدرژن دار است ، مثلا :

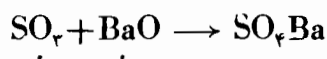
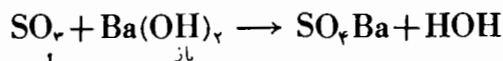
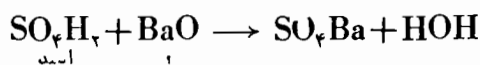


محلول تعداد زیادی از اسیدهای نیدرژن دار در آب با فلزات فعال بدین روش ترکیب  
می گردند .

بعضی فلزات فعال نیز با بازهایی چون سود و پتاس ترکیب شده نیدرژن آزاد می کنند  
، مثلا ،

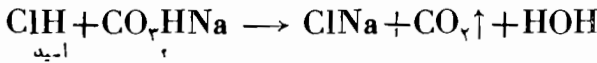


ب- ترکیب با بازها : اکسید فلزات دارای خاصیت قلیائی بوده و اکسید غیر فلزات  
اسیدی هستند . این اکسیدها بدون حضور آب با هم ترکیب شده و همدیگر را خنثی می کنند .  
آنها همچنین با نیدرات ها و اسید های نیدرژن دار بدون حضور آب ترکیب می شوند .  
چند مثال بشرح زیر است :

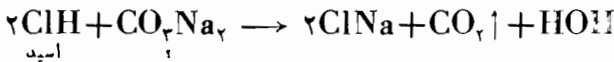


هیچکدام از واکنش های فوق در آب شروع نشده است و محصول هر سه یکی بوده است .  
علامات سوال زیر فرمول اجسام در معادلات فوق برای این است که این سوال مطرح گردد:  
اگر این اجسام بشرح بالا همدیگر را می توانند خنثی کنند ، آیا می توان  $\text{SO}_3$  را یک اسید  
و  $\text{BaO}$  را یک باز نامید ؟ در بند ۷ به این سوال جواب داده شده است .

پ- ترکیب با کربنات ها و بی کربنات ها : یکی از خواص محلول اسیدهای نیدرژن  
دار در آب ترکیب آنها با بی کربنات ها است ، مثلا :



قراردادن علامت سوال برای مطرح کردن این سوال است : آیا میتوان گفت که بی کربنات سدیم يك بازاست ؟  
محلول کربنات سدیم رنگ تورنسل قرمز را آبی میکند ، مزه تلخی دارد ، لزج است و مثل نمکدات سدیم اسیدها را خنثی می کند .



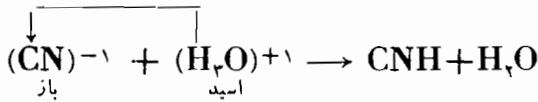
آیا می توان گفت که کربنات سدیم يك بازاست ؟ فرضیه آب فقط اجسامی را باز میداند که دارای یون نمکدراکسیل باشند .  
حقایقی مثل این شیمی دانها را بر آن داشت که فرضیه آب را درباره اسیدها و بازها رهاکنند . ظاهراً ، حتی وقتی که تنها آب بعنوان حلال مورد نظر قرار گیرد ، این فرضیه رسانست . علاوه بر این مقدار زیادی واکنش درحلالهای دیگر دائماً انجام می گیرد .  
گرچه چهارفرضیه دیگر در این باره وجود دارد ولی فقط دو تای آنها که بیشتر از سایرین جلب نظر کرده اند در این جا مورد بحث قرار می گیرند . اینها (۱) فرضیه پروتونی و (۲) فرضیه الکترونی اسیدها و بازها هستند .

### فرضیه پروتونی

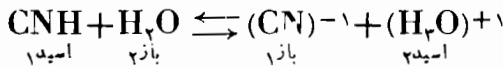
**۵- گیرندگان و دهندگان پروتون :** وقتی کربنات سدیم ( $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ) ، استات سدیم ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ ) ، سیانورسدیم ( $\text{CNNa}$ ) ، آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) و پیریدین ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) را در آب حل کنیم ، همه چون نمکدات سدیم روی معرفها اثر کرده و با اسیدهای نمکدراکسیل مثل  $\text{ClH}$  ترکیب می شوند و محلول آن را در آب خنثی می کنند . صدها هزار ترکیب دیگر نیز که فاقد بنیان نمکدراکسیل هستند اسیدها را خنثی می کنند. علاوه بر این عمل خنثی کردن و تغییر رنگ معرفها درحلالهای دیگری بجز آب نیز انجام پذیر است .  
مثلاً وقتی کلروژنیدرژن در بنزن حل شود ، قابلیت هدایت الکتریسته محلول حاصل بیشتر از بنزن خالص نیست . این نشان می دهد که کلروژنیدرژن در بنزن یونیزه نمی گردد.  
ولی رنگ معرفها در این محلول تغییر کرده و اجسامی چون پیریدین آن را خنثی می کند .



نیدرژن و آب بدست می‌آید :



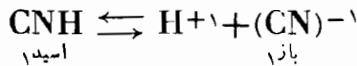
پس طبق این فرضیه یون نیدرونیم یک اسید و یون سیانور یک باز است . چون یک پروتون از یون نیدرونیم به یون سیانور منتقل شده است . در یک تعادل شیمیائی سرعت انجام واکنش در دو جهت برابر است .



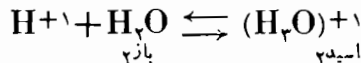
دو اسید و دو باز معادله بالا را زوج‌های مشتق شده می‌نامند . برای تمیز دادن آنها از یکدیگر به آنها شماره داده شده است . به یک زوج اسید - باز شماره ۱ و به زوج دیگر شماره ۲ داده شده است . رابطه بین یک اسید و باز مشتق شده آن را از معادله زیر می‌توان دریافت .



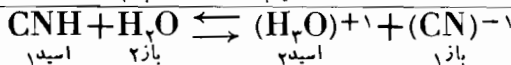
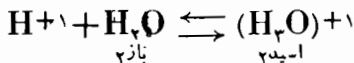
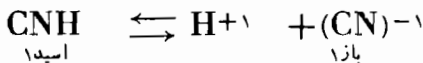
که در آن  $\text{A}^{-۱}$  هریون منفی می‌تواند باشد . اولین زوج مشتق شده در تعادل سیانور نیدرژن عبارت است از:



دومین زوج مشتق شده عبارت است از :



وقتی این دو معادله بایکدیگر جمع شوند ، پروتون‌ها حذف شده و معادله اصلی بدست می‌آید :



یکی از دلایلی که درباره زوج‌های مشتق شده جلب نظر شیمی‌دانها را کرده است این است که **قدرت یک اسید از روی شدت ترکیب آن بایک جسم استاندارد اندازه‌گیری میشود** . این جسم استاندارد می‌تواند آب باشد . مثلا ، در محلول‌های رقیق ، تجربه‌شان داده است که سیانور نیدرژن با آب ترکیب شده و تعداد کمی یون تولید می‌کند . ولی کلرور نیدرژن در محلول رقیق تقریباً بطور کامل با آب ترکیب شده یونهای نیدرونیم و کلرور می‌دهد :









آبی کرده و اسید کلریدریک را در آب خنثی می‌کنند. رنگ معرف در اسیدها زرد است. در حلال‌های دیگری مثل بنزن رنگ این معرف بوسیله بازهای فوق نیز آبی است. ولی اگر به معرف یک قطره کلرور استانیک ( $\text{Cl}_4\text{Sn}$ ) و یا برمور آلومینیوم ( $\text{AlBr}_3$ ) اضافه شود رنگ آن زرد می‌گردد که نشان می‌دهد کلرور استانیک و برمور آلومینیوم اسید هستند. جدول شماره ۴۷ نتایج این آزمایش را نشان می‌دهد.

جدول شماره ۴۷

رنگ معرف کریستال و یولت در حلال‌ها	حلال		
	بنزن	آب	
زرد	$\text{Br}_3\text{Al}$ $\text{Cl}_4\text{Sn}$	$\text{NO}_3\text{H}$ $\text{ClH(g)}$	اسیدها
آبی	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	بازها

آزمایش‌های مشابه نشان داده‌اند که صدها ترکیب دیگر که فاقد نمیدرزن هستند همان اثری را روی معرف‌ها و بازها دارند که اسیدهای نمیدرزن دارند. در جدول شماره ۴۸ تعدادی از این اسیدهای بدون نمیدرزن نشان داده شده‌اند. این حقایق تعریف تجربی جدیدی را برای اسیدها و بازها لازم می‌شمارد.

تعریف‌های تجربی که لوئیس برای اسیدها و بازها نموده است بشرح زیر است:

(۱) اسید جسمی است که بازهایی مثل سود را خنثی می‌کند.

(۲) باز جسمی است که اسیدهایی مثل اسید کلریدریک را خنثی میکند.

**۸- تعریف بوسیله تئوری:** تعریف‌های لوئیس درباره اسیدها و بازها در سال ۱۹۲۳

بمعل آمد ولی مورد توجه قرار نگرفت تا اینکه در سال ۱۹۳۸ تعریف‌های جدیدی برای

اسیدها و بازها بر اساس همان فرضیه نمود. تعریف‌های جدید لوئیس عبارتند از:

(۱) اسید اولیه جسمی است که می‌تواند یک زوج الکترونی را مشترک شود.

(۲) باز اولیه جسمی است که می‌تواند یک زوج الکترونی به اشتراک بگذارد.

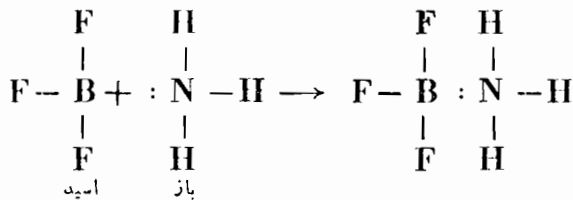
(۳) خنثی شدن عبارت از تشکیل یک پیوند اشتراکی کوآوردینانت بین یک اسید اولیه

جدول شماره ۴۸

## چند اسیدی که ئیدرژن ندارند

SO <sub>۳</sub>	Cl <sub>۲</sub> Zn
BF <sub>۳</sub>	SO <sub>۴</sub> Cu
Br <sub>۳</sub> Al	Cl <sub>۲</sub> Mg
Cl <sub>۳</sub> Fe	CO <sub>۲</sub>
Cl <sub>۴</sub> Sn	Cl <sub>۲</sub> Ca
SO <sub>۲</sub>	NO <sub>۲</sub> Ag

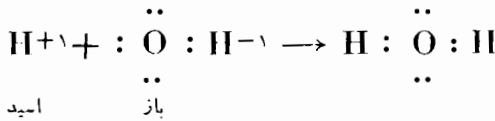
ویک باز اولیه است. مثالی برای این تعریف بصورت زیر است :



در پیوند اشتراکی کواوردینانت یک اتم هردو الکترون را به اشتراک می‌گذارد. در مثال بالا ازت یک زوج الکترونی که باعث پیوند بین اتم ازت و اتم برشده است به اشتراک گذاشته است. تشکیل این پیوند همان عمل خنثی شدن است. تری‌فلوروربریک اسید اولیه است چون اتم بر دارای یک اربیتال خالی است و می‌تواند یک زوج الکترون را اشتراک گردد. آمونیاک یک باز اولیه است چون اتم ازت یک زوج الکترونی مشترک شده دارد که می‌تواند به اشتراک بگذارد.

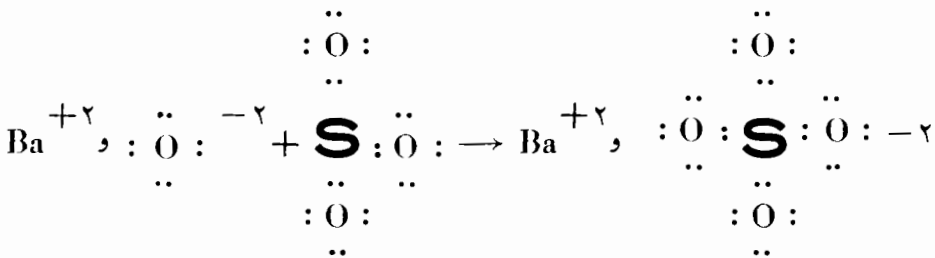
این تعریف‌ها با ارزش هستند چون اسیدها و بازها را بر حسب ساختمان الکترونی آنها توجیه می‌کنند نه بر حسب عنصر یا حلال خاصی.

فرضیه الکترونی اسیدها و بازها هم شامل فرضیه آب و هم شامل فرضیه پروتونی می‌گردد. وقتی معادله ترکیب یون ئیدرژن و یون ئیدراکسیل در ساده‌ترین شکل خود نوشته شود (در یون ئیدرژن ملکول آب متصل به آن نوشته نشود)؛ تشکیل پیوند اشتراکی کواوردینانت بین اسید اولیه و باز اولیه بصورت زیر نشان داده می‌شود:

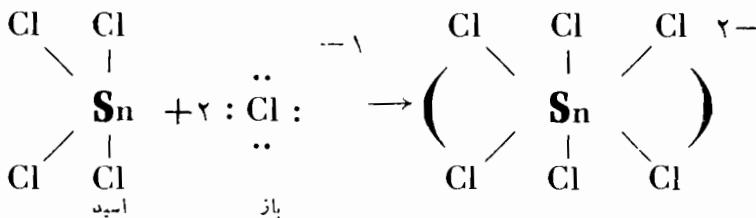


آشکار است که توجیه این واکنش شبیه توجیهی است که برای سایر واکنش‌های خنثی شدن بکار می‌رود. یون نئیدرژن زوج الکترونی قبول می‌کند و یون نئیدراکسیل زوج الکترونی می‌دهد.

فرمول الکترونی پروتون، فلوروربر، انیدریدسولفوریک و تعداد زیادی از اسیدهای دیگر طوری است که با مطالعه آنها می‌توان دریافت که قابلیت دریافت زوج الکترونی را دارند. مثالی دیگر ترکیب بین انیدریدسولفوریک و اکسید باریوم است. از فرمول الکترونی آن

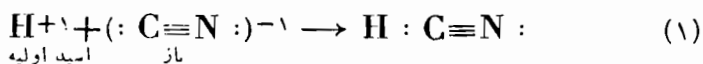


بسهولت می‌توان دریافت که  $\text{SO}_4$  یک اربیتال خالی را با قبول کردن یک زوج الکترون از یون اکسید پرمی‌کند. از طرف دیگر، وجود اربیتال خالی در فرمول الکترونی کلرور استانیك آنقدر واضح نیست. ولی وقتی به فرمول  $\text{PF}_6$  و  $\text{SF}_6$  توجه شود، اسیدی بودن کلرور استانیك تعجب‌آور نخواهد بود. یک مثال ترکیب بایون کلراست:

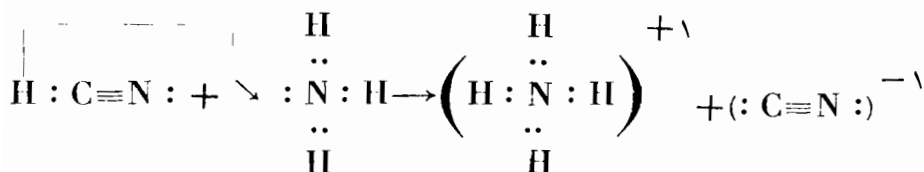


تمام معادلات بالا خاصیت اسید اولیه را در دریافت زوج الکترونی از یک باز نشان می‌دهند. ولی فرمول الکترونی کلرور نئیدرژن و سیانور نئیدرژن اربیتال خالی نشان نمی‌دهند.

پس چگونه مثل اسیدها عمل می‌کنند؟

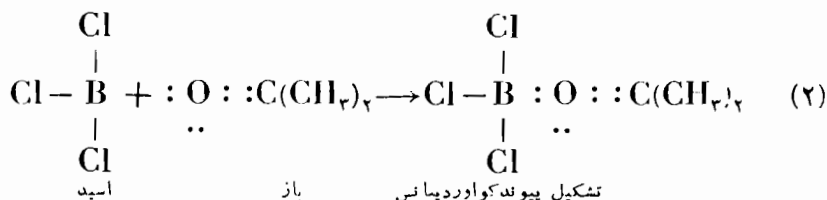


تشکیل پیوند اشتراکی کوآوردینانت بین یون ایدرژن و یون سیانور همان خنثی شدن است. ولی سیانور ایدرژن هنوز دارای خاصیت اسیدی ضعیفی است چون، طبق فرضیه پرتونی، پیوند می تواند گسسته شده و پروتون به یک باز دیگر منتقل گردد. مثلاً:

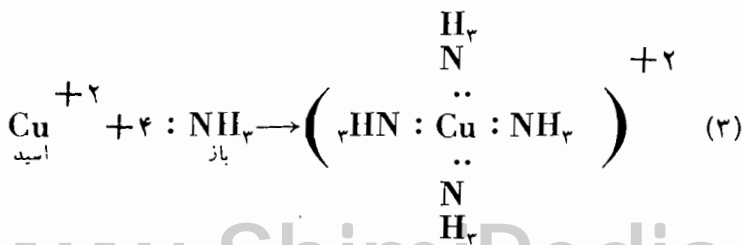


سیانور ایدرژن، کلرور ایدرژن و سایر اسیدهای ایدرژن دار اسیدهای ثانوی هستند. طبق فرضیه لوئیز، اسیدها و بازهای ثانوی آنهایی هستند که احتیاج به انرژی فعالیت در واکنش های خود دارند. انرژی فعالیت واکنش یک اسید ایدرژن دار یا یک باز همان انرژی لازم برای گسستن پیوند بین پروتون و باز مشتق شده آن است تا که پروتون بتواند به باز دیگری منتقل گردد.

دومثال دیگر خنثی شدن بین اسیدها و بازهای اولیه بشرح زیر است.



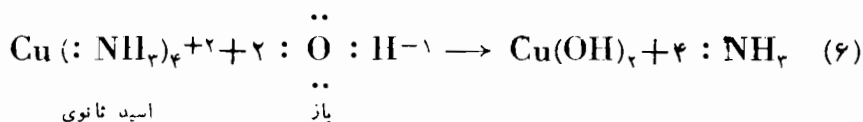
و





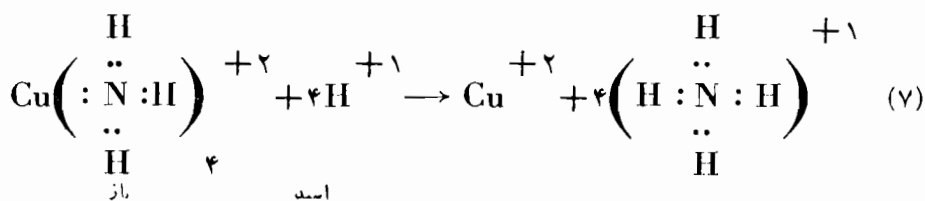


می‌تواند انجام گیرد. اگر به محلول یون کمپلکس  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  که کمی آمونیاک دارد سود اضافه شود، نمیدرات مس راسب می‌گردد.

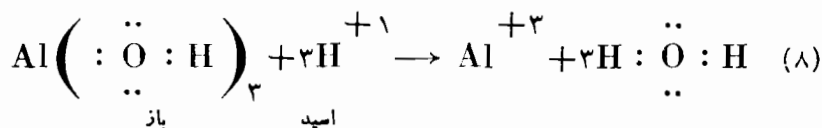


یون نمیدراکسید آمونیاک را از ترکیب آن بایون مس اسیدی استخلاف می‌کند. فرضیه پروتونی فقط نوع بخصوصی از فعل و انفعالات استخلاف شدن یک باز بوسیله باز دیگر را تشریح می‌کند. علاوه بر این فقط یکی از دو نوع فعل و انفعالات جابجائی را نشان می‌دهد. نوع دیگر استخلاف یک اسید بوسیله اسید دیگر است.

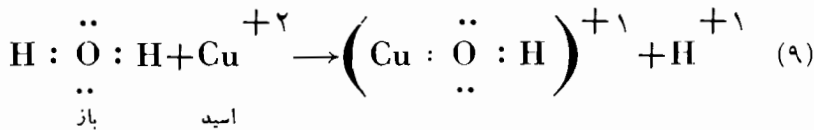
(۲) یک اسید می‌تواند اسید دیگری را از ترکیب آن با باز جابجا کند. سه مثال برای این نوع جابجائی بقرار زیرنده وقتی به حاصل فعل و انفعال شماره (۳) کارورنیدرژن اضافه شود نتیجه‌ای بدست می‌آید که در فعل و انفعال شماره (۷) نشان داده شده است.



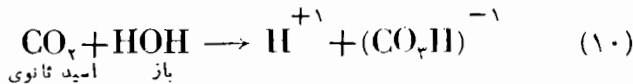
یک اسید اولیه، پروتون، یک اسید اولیه دیگر را جابجا کرده است. اسید جابجا شده یون مس دوظرفیتی است. این عمل باعث شده است که یون کمپلکس ازهم گسسته‌شود. در مثال دوم که در واکنش شماره (۸) نشان داده شده است، یون نمیدرژن یون آلومینیوم را از ترکیبش بایون نمیدراکسید جابجا می‌کند.



فعل و انفعالات نمیدرولیز را نیز می‌توان مضمول فرضیه الکترونی اسیدها و بازها دانست. یک مثال واکنش شماره (۹) است که در آن یون مس یون نمیدرژن را جابجا می‌کند.

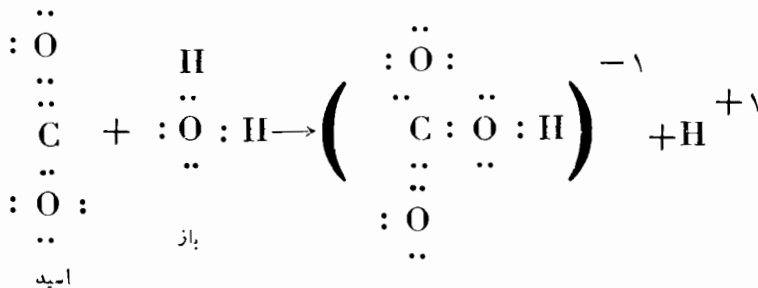


وقتی گاز کربنیک در آب حل می‌شود، پروتون آب را جابجایی کند و محلول اسیدی می‌شود.



ولی وقتی فرمول الکترونی  $\text{CO}_2$  نوشته شود اربیتال خالی نشان نمی‌دهد چون حداکثر تعداد اربیتال‌ها برای عناصر دوره دوم جدول چهار است.

این تضاد ظاهری با فرضیه را چنین می‌توان توجیه کرد که فقط تعداد بسیار کمی از ملکول‌های  $\text{CO}_2$  که دارای انرژی فعالیت لازم هستند اسیدی هستند. اگر یکی از ملکول‌های  $\text{CO}_2$  تحریک شده یکی از پیوندهای مضاعف خود را بگسلد و آن را به پیوندیگانه تبدیل کند معادله بین آن و ملکول آب بصورت زیر درمی‌آید.



۱۰- کاتالیز: علاوه بر خواص ذکر شده، اسیدها و بازها اغلب بعنوان یک معین عمل رفتاری می‌کنند. از این نوع معین عمل‌ها بخصوص در شیمی آلی خیلی استفاده می‌شود. یک نوع بسیار ساده از معین عمل اسیدی در این جا مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

ترکیب منیزیم در درجه حرارت معمولی با آب بسیار کند است. ولی اگر درجه حرارت بالا رود گاز هیدروژن متصاعد می‌گردد. فعل و انفعال یونی آن را بصورت زیر می‌توان نوشت:



یکی از دلایلی که واکنش در درجه حرارت عادی کند است پائین بودن غلظت یون نیدرژن در آب خالص است .

وقتی در درجه حرارت عادی گاز  $\text{CO}_2$  به آب اضافه شود ، غلظت یون نیدرژن طبق معادله شماره (۱۰) زیاد می شود. وقتی غلظت یون نیدرژن بدین وسیله زیاد شد، واکنش سریع تر انجام می گیرد . بنابراین  $\text{CO}_2$  در این واکنش معین عمل است .

### به مسئولان زیر پاسخ دهید

- ۱- خواصی را که رابرت بویل برای تعریف اسیدها و بازها بکاربرد شرح دهید
- ۲- سهم لاوازیه و دیوی در فرضیه اسیدها و بازها چیست ؟
- ۳- پس از کشف یونیزاسیون چه تغییری در تعریف اسیدها و بازها داده شد ؟
- ۴- در ۱۹۳۳ برونستد و دیگران اسیدها و بازها را چگونه تعریف کردند ؟
- ۵- از چه لحاظ فرضیه پروتونی جامع تر از سایر فرضیه ها بود ؟
- ۶- لوئیز بازها و اسیدها را چگونه تعریف کرد ؟
- ۷- آیا فرضیه الکترونی اسیدها و بازها بهتر از فرضیه پروتونی است ؟
- ۸- آیا فرضیه الکترونی نشان می دهد که سایر فرضیه ها غلط است ؟
- ۹- تفاوت بین اسیدهای اولیه و اسیدهای ثانویه چیست ؟
- ۱۰- بوسیله معادله با استفاده از فرضیه لوئیز شرح دهید :  
الف- خنثی شدن .  
ب- نیدرولیز .  
پ- خواص آمفوتری  $\text{Al(OH)}_3$   
ت- تشکیل یون کمپلکس .

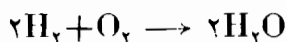
## فصل سیزدهم

### اکسیداسیون واحیا

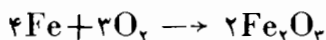
بطوریکه در فصل گذشته شرح داده شد ، عده زیادی از فعل و انفعالات شیمیایی را می توان ترکیب بین اسیدها و بازها دانست . گرچه در این فعل و انفعالات پیوندهای کوآوردینانس تشکیل و یا گسسته می شوند ولی هیچگونه تغییری در ظرفیت داده نمی شود . در این فصل یک نوع فعل و انفعال شیمیایی دیگر که در آن ظرفیت اجسام تغییر می کند مورد بحث قرار می گیرد . عده زیادی از واکنش های شیمیایی از این نوع هستند . در آخر فصل رابطه بین اسیدها و اجسام اکسیدکننده و بازها و اجسام احیاکننده شرح داده میشوند .

### فعل و انفعالات اکسیداسیون واحیا

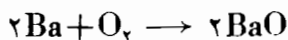
۱- اکسیدکننده ها واحیاکننده ها : وقتی ئیدرژن با اکسیژن ترکیب می شود کاملاً طبیعی است اگر گفته شود که ئیدرژن اکسیده شده است:



همینطور واکنش بین اکسیژن و فلزاتی مثل آهن



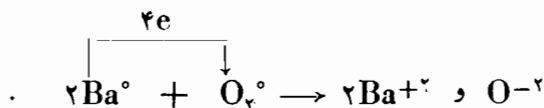
یا باریوم :



دائمی می توان اکسیداسیون نامید .

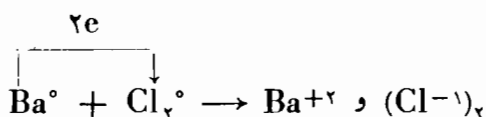
درواکنش سوم ، اتم های باریوم و اکسیژن بصورت عناصر آزاد هستند ، با عنصر دیگری

ترکیب نشده‌اند ، و فاقد بارالکتریکی هستند. ولی در اکسید باریوم یون باریوم از اتم باریوم با از دست دادن دو الکترون به اتم اکسیژن برای تشکیل یون اکسید  $O^{2-}$  شده است .



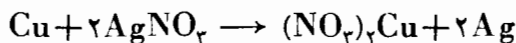
فلش انتقال دو الکترون از یک اتم باریوم را به یک اتم اکسیژن نشان می‌دهد . چون از هر عنصر دو اتم وجود دارد پس جمعاً چهار الکترون منتقل می‌گردد. اتم اکسیژن از اتم باریوم الکترون دریافت می‌دارد .

وقتی درباره اینگونه فعل و انفعالات تحقیق می‌شد ، اکسیژن و ترکیبات اکسیژن دار تنها اکسیدکننده‌های شناخته شده بودند. بعداً اصطلاح اکسید کننده برای هر جسمی که بتواند تغییر مشابهی در ظرفیت ایجاد کند ، بکار برده شد . مثلاً هراتم کلر :

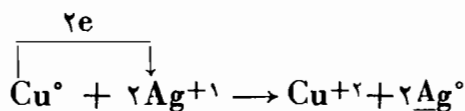


در این واکنش یک الکترون از اتم باریوم دریافت داشته است . کلر یک اکسید کننده است چون مثل اکسیژن از اتم باریوم الکترون دریافت داشته است . یک اکسید کننده در یک فعل و انفعال شیمیایی الکترون دریافت می‌کند .

فعل و انفعال بین مس و نیترات نقره در آب نیز شامل انتقال الکترون است :



نقره راسب شده و محلول آبی رنگ می‌گردد و این نشان می‌دهد که یون مس در آن وجود دارد . چون بنیان نیترات در هر دو طرف بدون تغییر باقی ماند ، معادله را بصورت یونی بشرح زیر می‌توان نوشت :



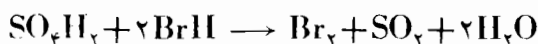
یون نقره الکترون دریافت می‌کند ؛ بنابراین یون نقره اکسید کننده است . اتم های

مس الکترون از دست می‌دهند ؛ با این عمل اتم های مس ظرفیت نقره را از یک به صفر کاهش می‌دهند . در نتیجه مس احیا کننده است . سایر اتمها یا یون هائی که الکترون از دست می‌دهند

و باعث پائین آمدن ظرفیت سایر اتم‌ها می‌گردند نیز احیا کننده هستند. یک احیا کننده در يك فعل و انفعال شیمیائی الکترون از دست می‌دهد.

چون با این تعریف جسمی نمی‌تواند اکسیده شود مگر آنکه جسم دیگری احیا شده باشد این اصطلاحات به تنهایی بکار برده نمی‌شوند و معمولاً اینگونه واکنش‌ها را **فعل و انفعالات اکسیداسیون- احیا** می‌نامند.

**۲- شماره اکسیداسیون:** تا اینجا، معادلات انتقال الکترونی برای نشان دادن تغییرات ظرفیت اتم‌ها و یون‌ها بکار برده‌اند. چون ظرفیت یون‌ها از نوع ظرفیت یونی است، هیچگونه اشکالی در مشاهده تغییرات آن پیش نمی‌آید. ولی در فعل و انفعالاتی مثل ترکیب برمورئیدرژن و اسید سولفوریک تشخیص تغییر ظرفیت آسان نیست.



چون واکنش در آب انجام می‌گیرد و برمورئیدرژن یونیزه شده است، هر یون برمور برای تبدیل شدن به یک اتم برم يك الکترون از دست می‌دهد. یون برمور احیا کننده است. اکسید کننده در این واکنش کدام است؟ چون واکنش در آب انجام می‌گیرد. تنها چیزی که می‌تواند اکسید کننده باشد اسید سولفوریک یا یون سولفات است ولی پیوند بین گوگرد و اکسیژن در یون سولفات اشتراکی است. الکترون‌ها در این پیوندها به اشتراک گذارده شده‌اند و از اتمی به اتم دیگر منتقل نشده‌اند. اما اسید سولفوریک به اینترید سولفورو تغییر یافته است. راهی که مورد قبول تمام شیمی‌دانها باشد برای توجیه این تغییر ظرفیت وجود ندارد. يك روش، در واکنش‌های اکسیداسیون واحیا، این است که ظرفیت اکسیژن را در تمام ترکیباتش ۲- فرض کرد (به استثناء پراکسیدها و سوپراکسیدها). این فرض ممکن است همیشه صحیح نباشد چون پیوند اکسیژن در بیشتر ترکیباتش اشتراکی است. ولی برحسب قرارداد مورد قبول واقع شده است تا بتوان معادلات اکسیداسیون واحیا را موازن کرد.

برای اینکه مشخص گردد که این يك قرارداد است ظرفیت ۲- اکسیژن را شماره اکسیداسیون آن می‌نامند. شماره اکسیداسیون هر عنصر عبارت است از شماره ظرفیت آن عنصر در ترکیبی که شماره اکسیداسیون اکسیژن ۲- است. چون ترکیبات از نظر الکتریکی خنثی هستند، محاسبه این اعداد آسان است.

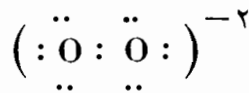
دو مثال از معادلات بالا را می‌توان برای محاسبه شماره اکسیداسیون بکار برد. ملکول آب از نظر الکتریکی خنثی است. اگر فرض شود که شماره اکسیداسیون اکسیژن ۲- است پس شماره اکسیداسیون نئیدرژن در ملکول آب یابستی ۱+ باشد، بشرح زیر:



این عناصر با هالوژن‌ها (مثلاً  $\text{ClNa}$ )، شماره اکسیداسیون هالوژن‌ها ۱- می‌شود. محاسباتی شبیه همین‌نشان داده‌اند که شماره اکسیداسیون فلزات قلیائی خاکی ۲+ و شماره اکسیداسیون گوگرد در سولفورها ۲- است. با استفاده از این شماره‌های اکسیداسیون، بیشتر شماره اکسیداسیون‌های عناصر دیگر بدست می‌آید.

پراکسیدها ترکیباتی هستند که در آنها اکسیژن دارای شماره اکسیداسیون ۱- بجای ۲- است. شماره اکسیداسیون اکسیژن در پراکسیدها هم می‌تواند اگر الکترون دریافت‌کننده ۳- و اگر الکترون از دست بدهد به صفر تبدیل گردد. بنابراین پراکسیدها هم می‌توانند اکسیدکننده و هم احیا کننده باشند.

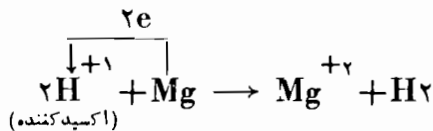
دریون پراکسید دواتم ئیدرژن بوسیله یک پیوند اشتراکی بیکدیگر متصل‌اند. دواتم خنثی اکسیژن جمعاً ۱۲ الکترون ظرفیتی دارند ولی باریون پراکسید که ۲- است تعداد الکترون‌های ظرفیتی آنرا به ۱۴ می‌رساند.



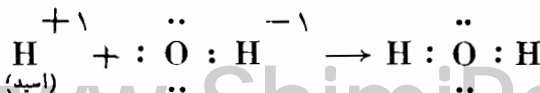
رابطه بین فعل و انفعالات اکسیداسیون و احیا و اسید و باز

### ۳- اجسام الکتروفیل و الکترو دوت. بادر نظر گرفتن تعریف اسیدها بر حسب

فرضیه الکترونی اسیدها و بازها می‌توان با رابطه نزدیک بین اسیدها و اکسیدکننده‌ها پی‌برد. مثلاً پروتون می‌تواند به دو صورت زیر در فعل و انفعالات رفتار نماید. یا یک الکترون از یک احیاکننده مستقیماً دریافت کند:



و یا آنکه بادر یافت یک زوج الکترون تشکیل پیوند کوآوردینانس بدهد:







می‌دهند توجه می‌کنند .

باوجوداین ، بعضی از اجسام بیشتر الکتروفیل هستند تا الکترو دوت؛ مثل  $BF_3$  و  $F_2$ .  
و برخی دیگر بیشتر الکترو دوت هستند تا الکتروفیل؛ مثل  $NH_3$  و  $K$  . بنابراین ، گرچه  
خاصیت آفوتری را همیشه بایستی در نظر داشت ، بعضی از اجسام را می‌توان الکتروفیل و  
برخی دیگر را الکترو دوت نامید .

در جدول شماره ۴۹ بعضی از اجسام بر حسب اینکه تمایل الکتروفیلی ویا الکترو دوتی  
دارند نام برده شده‌اند . قوی‌ترین اکسید کننده‌ها، فلور، در بالای اسامی الکتروفیل‌ها قرار  
گرفته است و  $SO_3$  یکی از قوی‌ترین اسیدها، در پائین نام برده شده است . می‌توان گفت که  
از بالا به پائین در این ستون خاصیت اسیدی زیادتر می‌گردد . ستون الکترو دوت‌ها با  
قوی‌ترین احیا کننده‌ها ، پتاسیم ، شروع شده و به قوی‌ترین بازها ختم می‌گردد . ظاهراً  
بعضی از اکسید کننده‌های قوی خاصیت اسیدی نداشته و همین‌طور عده‌ای از اسیدهای قوی خاصیت  
اکسید کننده‌گی ندارند . چنین حالتی نیز بین احیا کننده‌ها و بازها وجود دارد .

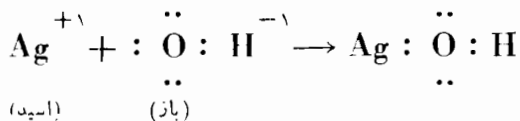
جدول شماره ۴۹

اجسام الکتروفیل و الکترو دوت

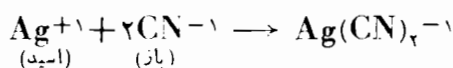
اجسام الکترو دوت : بازها و احیا کننده‌ها			اجسام الکتروفیل : اسیدها و اکسید کننده‌ها		
تعداد الکترون‌های داده شده			تعداد الکترون‌های دریافت شده		
داده شده (احیا کننده)	مشترك (باز)	جسم	دریافت شده (اکسید کننده)	مشترك (اکسید)	جسم
۱		$K^{-1}$	۲		$F_2^{-1}$
۱	۲	$I^{-1}$	۵		$MnO_4^{-1}$
۲	۲	$H_2O$	۲	۲	$H_2O^{+1}$
۳	۲	$NH_3^{-2}$	۱	۲/۴	$Ag^{+1}$
۲	۲/۴/۶	$S^{-1}$	۱	۲	$H^{+1}$
۱	۲	$NH_3^{-1}$		۲	$BF_3$
۱	۲/۴	$OH^{-1}$		۲	$SO_3$

بطوریکه گفته شد ، پرتون با مشترك شدن يك زوج الکترون يون ئیدر اکسید چون يك  
اسید رفتار می‌کند ولی در مقابل يك احیا کننده قوی مثل يك اکسید کننده رفتار می‌کند نه يك اسید.

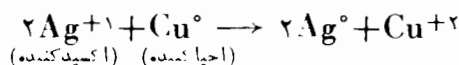
یون نقره بامشترك شدن يك زوج الكترون يون نئیدرا اكسيد خاصیت اسیدی خود را نشان می دهد .



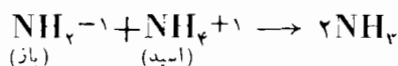
(که بعداً به اكسيد نقره تجزیه می گردد) . و درمقابل آمونیاك و يون سیانور نیز يك اسید است و یون كمپلكس تولید می کند .



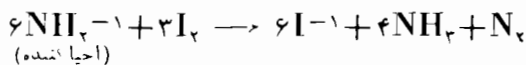
درمقابل احیا کننده ها یون نقره يك اسید نبوده بلکه اكسيد کننده است :



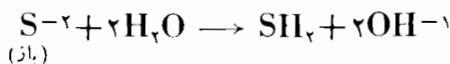
یون نئیدرا اكسيد با به اشتراك گذاردن يك زوج الكترون با پرتون و تولید آب مثل بازها رفتار می کند و درمقابل اكسيد کننده قوی مثل فلوردارای خاصیت احیا کننده گی است . یون آمید درمقابل یون آمونیوم دارای خاصیت بازی است ،



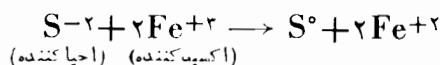
ولی در مقابل ید يك احیا کننده است :



یون سولفور در مقابل آب يك باز است :

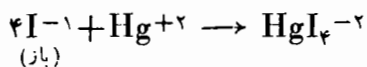


ولی در مقابل اكسيد کننده ها يك احیا کننده است. مثلاً یون سولفور بسرعت بوسیله یون فریک اكسیده می شود .

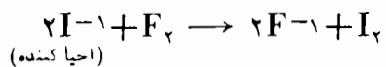


گرچه یون یديك باز بسیار ضعیف است ولی با بعضی اسیدها ترکیب شده یون های كمپلكس

می‌دهد . مثلاً :



ازطرف دیگر چون سهولت بهید آزاد اکسیده می‌شود احیاکننده خوبی است :



## فصل چهاردهم

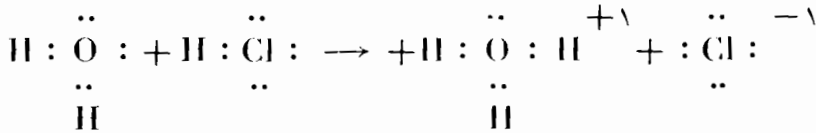
### الکتروشیمی

**۱- الکترولیت‌ها:** در بیشتر مواقع انحلال اجسام با تجزیه یا تفکیک شدن ملکول‌های حل شونده همراه است. ذرات تفکیک شده معمولاً بار الکتریکی دارند بطوریکه قابلیت هدایت الکتریسیته محلول می‌تواند نشان دهد که جسم تفکیک شده است یا نه. وقتی قند در آب حل شود، محلول الکتریسیته را هدایت نمی‌کند؛ ولی وقتی کلرورسدیم در آب حل شود محلول هادی الکتریسیته میگردد. حل‌شونده‌هایی که تولید محلول‌های هادی الکتریسیته می‌کنند **الکترولیت** و آن‌هایی که محلولشان الکتریسیته را هدایت نمی‌کند **غیرالکترولیت** نامیده می‌شوند.

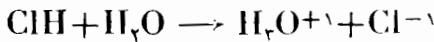
الکترولیت‌ها (قبل از حل شدن) ممکن است بصورت اجسام یونی و یا ملکولی باشند. در خصوص **اجسام یونی** تعجب ندارد که در محلول‌هایشان ذرات باردار وجود داشته باشد چون این اجسام قبل از حل شدن از ذرات بارداری تشکیل شده‌اند. حلال باعث می‌شود که لایس بلو این اجسام به ذرات متشکله خود تجزیه گردد. وقتی کلرورسدیم در آب ریخته می‌شود چون یون کلردر آن دارای بار منفی است سرهای مثبت ملکول‌های آب آنرا احاطه میکنند بطوریکه **فیدرژن‌های آب نزدیک** یون کلر قرار می‌گیرند. یون کلری که بدین نحو بوسیله ملکول‌های آب احاطه شده است وارد محلول می‌گردد. در این حالت به آن یون کلر **فیدراته** شده می‌گویند. این مجموعه دارای بار منفی است چون یون کلر بار منفی دارد. بهمین وضع یون سدیم نیز **فیدراته** میگردد با این تفاوت که در این حالت سرمنفی با اکسیژن آب در مقابل یون سدیم قرار می‌گیرد. چون محلول حاصل از نظر بار الکتریکی بایستی خنثی باشد تعداد یون‌های مثبت حل شده برابر تعداد یون‌های منفی حل شده است.

از حل کردن بعضی از اجسام ملکولی در حلال‌های مناسب نیز یون حاصل می‌شود. مثلاً

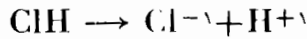
ملکول‌های  $\text{ClH}$  چه درحالت جامد ، چه درحالات مایع و چه درحالت گازی خنثی هستند چون الکتروسیستم را هدایت نمی‌کنند . ولی وقتی  $\text{ClH}$  در آب ریخته شود ، محلول حاصل الکتروسیستم را هدایت می‌کند . محلول بایستی حاوی ذرات باردار یا یون باشد . ملکول های خنثی  $\text{ClH}$  بایستی با آب ترکیب شده و تشکیل یون داده باشند .



ملکول‌های  $\text{ClH}$  با ملکول‌های آب تصادم کرده و یون های  $\text{H}_3\text{O}^{+1}$  و  $\text{Cl}^{-1}$  تولید می‌کنند . هر دو این یونها میدراته هستند چون ملکول‌های آب آنها را احاطه می‌کنند . یونیره شدن يك حل‌شونده بوسیله آب را می‌توان يك فعل وانفعال شیمیائی دانست و برای آن يك معادله شیمیائی نوشت . مثلا برای یونیره شدن  $\text{ClH}$  می‌توان نوشت :



چون یون میدرونیوم را می‌توان يك پروتون میدراته شده دانست و آب میدراتاسیون را معمولا در معادلات شیمیائی نمی‌نویسند ، معادله بالا را می‌توان بصورت ساده‌زیر نوشت :



بادر نظر گرفتن اینکه تمام ذرات میدراته شده هستند . \*

**۲- هدایت الکتروسیستمه :** انرژی الکتریکی را بصورت جریان الکتروسیستمه می‌توان با انتقال بار الکتریکی از يك سر جسم بهسر دیگر آن منتقل کرد . برای اینکه جریان الکتروسیستمه وجود داشته باشد بایستی درجسم ذرات ناقل بار الکتریکی وجود داشته باشد . همچنین بایستی نیروئی برای جابجا کردن این ذرات در اختیار باشد . ذرات ناقل بار ممکن است بصورت الکترون ، درفلرات ، ویا یون های منفی و یا مثبت ، در محلول های الکترولیت و نمک های مذاب باشند . درحالات اول هدایت الکتروسیستمه را فلزی یا الکترونی و درحالات دوم الکترولیتی می‌گویند . نیروی الکتریکی که باعث حرکت ذرات ناقل میگردد از يك باطری یا منبع مشابهی بدست می‌آید . هر منطقه از فضا که در آن

ه حذف کردن آب میدراتاسیون از معادلات شیمیائی کار خطرناکی است مگر آنکه همیشه در نظر گرفته شود که ذرات موجود در محلول بوسیله ملکول‌های آب احاطه شده اند و این ممکن است در خواص ذرات تغییر بی‌وجود آورد . این خطر در خصوص یون میدرزین بیشتر است چون يك یون میدرزین چیزی جز يك پروتون نیست (هسته اتم میدرزین) . در حالیکه اندازه یون میدرزین نزدیک صفر است ، اندازه یون میدرونیوم ۱۵ بزرگتر از آن است و برابر اندازه سایر یونها است .

نیروی الکتروسیسته وجود داشته باشد میدان الکتریکی نامیده میشود . همانطور که قبلاً گفته شد ، فلزات جامد از یون های مثبت که بطور منظمی در دریائی از الکترون قرار گرفته اند تشکیل شده اند . مثلاً نقره از یون های  $Ag^+$  که بصورت بلور های مکعبی شکل بامراکز سطحی در اطراف هم قرار گرفته اند تشکیل شده است بطوری که لاتیس این بلورها بوسیله اتمسفری از الکترون که تعداد آنها برابر با تعداد بارهای مثبت یون های نقره است قابل نفوذ می باشد . یون های نقره کم و بیش در محل خود ثابت شده اند و از جای خود حرکت نمی کنند مگر آنکه نیروی زیادی بر آنها وارد شود . الکترونها ی اتمسفر الکترونی ، از طرف دیگر ، کاملاً آزاد هستند که در بلور بهرجهتی که می خواهند حرکت کنند . وقتی فلز در یک میدان الکتریکی قرار گیرد ، الکترون ها حرکت کرده و با خود بار الکتریکی منفی در فلز حمل می کنند . اصولاً بایستی بتوان بوسیله نیروی الکتروسیسته تمام الکترون ها را از یک سر یک قطعه فلز خارج کرد . ولی عملاً بسیار دشوار است بتوان الکترون های یک قطعه فلز را از یون های مثبت آن دور کرد مگر آنکه نیروی خیلی زیاد بکار رود. تنها راهی که برای برقرار کردن جریان الکتروسیسته در یک فلز وجود دارد این است که از یک سر آن الکترون وارد کرد و از سر دیگر آن بهمان تعداد خارج نمود. در چنین حالتی هادی فلزی در همه نقاط خنثی باقی می ماند، چون در هر واحد زمان همان تعداد الکترون وارد میشود که خارج می گردد.

بیشتر الکترون هائی که اتمسفر الکترونی یک فلز را تشکیل میدهند دارای انرژی جنبشی زیادی هستند . اگر برای اثر مقاومت نبود ، قابلیت هدایت الکتروسیسته فلزات خیلی زیاد بود. مقاومت الکتریکی در فلزات به این علت وجود دارد که یون ها در محل خود در لاتیس دارای حرکت ارتعاشی هستند و این حرکت ارتعاشی در سرعت مهاجرت الکترون ها اثر کرده و قابلیت هدایت فلزات را پائین می آورد. در درجه حرارت های زیاد، ارتعاش یون ها در لاتیس زیاد تر شده ، و در نتیجه با بالا رفتن درجه حرارت از قابلیت هدایت الکتریکی فلزات کاسته می گردد.

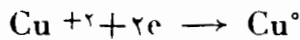


(شکل ۸۴)

اثر نیروی الکتروسیسته بر یون در محلول

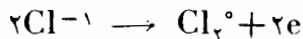
در محلولها، مکانیزم هدایت الکتریسیته بعلمت اینکه ذرات مثبت نیز آزادی حرکت دارند پیچیده تر است. محلول الکترولیت هم دارای یون های مثبت و هم دارای یون های منفی است. در محلول هائی که حلال آنها آب است الکترون آزاد وجود ندارد. یونها در محل بخصه وصی ثابت نشده اند بلکه آزادند در محلول بهر کجا که مایل هستند بروند. همانطور که در شکل ۸۴ نشان داده شده است، در یک میدان الکتریکی یون های مثبت یک محلول الکترولیت به یک طرف و یون های منفی به طرف مخالف حرکت می کنند. جریان الکترولیتی حرکت یون های مثبت و یون های منفی در جهت مخالف هم در آن واحد است. وقتی یون های مثبت در اطراف قطب منفی و یون های منفی در اطراف قطب مثبت جمع شوند، جریان قطع می گردد. برای آنکه جریان برقرار بماند، بایستی فعل و انفعالات مناسبی در قطب ها بوقوع بپیوندد.

مثلا، در یک محلول کلرومس در آب یون ها همان هائی هستند که در بلور کلرور مس وجود دارند. در شکل ۸۵ الف، مولد الکترون وارد کاتد (قطب منفی) کرده و از آن (قطب مثبت) خارج می کند. چون الکترون ها نمی توانند به تنهایی در محلول عبور کنند، مولد نمی تواند جریان الکترون را برقرار سازد مگر آنکه در محلول یون ها الکترون را از کاتد گرفته و به آن تحویل دهند. کاتد منفی یون های مثبت مس را بطرف خود جذب کرده بهر کدام دو الکترون میدهد و آن را بصورت مس آزاد درمی آورد.



(کاتد در این جا بعنوان یک جسم احیا کننده عمل می کند.)

آند مثبت یون های منفی کلرور را بخود جذب کرده و از هر کدام یک الکترون میگیرد و آن را بصورت کلر آزاد درمی آورد



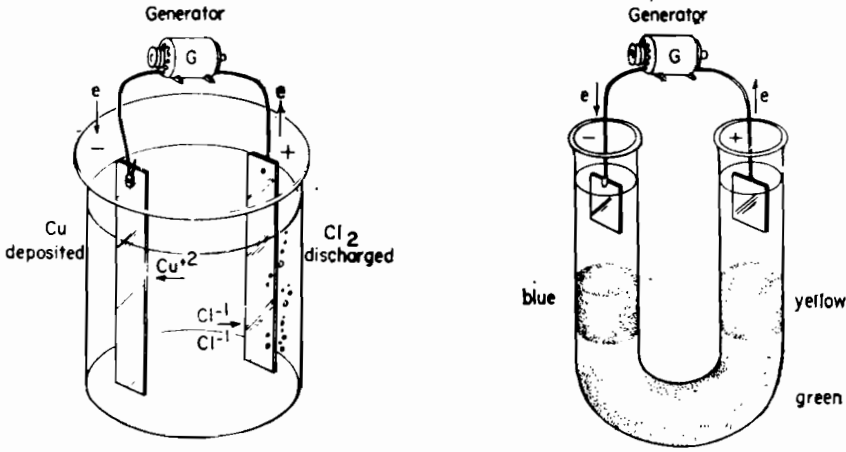
(آند در این جا بعنوان یک جسم اکسید کننده عمل می کند.) بدینصورت حرکت الکترون ها درسیم در اثر تجزیه شدن کلرومس به کلر و مس امکان پذیر می گردد.

در شکل ۸۵ ب، ظاهر شدن رنگ آبی در اطراف کاتد حضور یون مس را نشان می دهد.

رنگ زرد در اطراف آند وجود یون کرمات را نشان می دهد.

مانند هدایت الکتریسیته در فلزات، تمام نقاط محلول همیشه بایستی از نظر بار الکتریکی خنثی باشند، در غیر اینصورت جریان قطع می گردد. شکل ۸۶ دوره ممکن خنثی نگهداشتن محلول  $\text{CuNa}$  در آب را نشان می دهد. در قسمت (a)، یک یون سدیم وارد منطقه نقطه چین می گردد تا جای یونی که خارج می گردد بگیرد. در قسمت (b)، بمحض



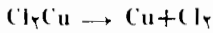


(شکل ۸۵)

هدایت الکترولیتی (G) = مولد الکتربسته

الف ۱۸۵

محلول  $Cl_2Cu$  واکنش شیمیائی

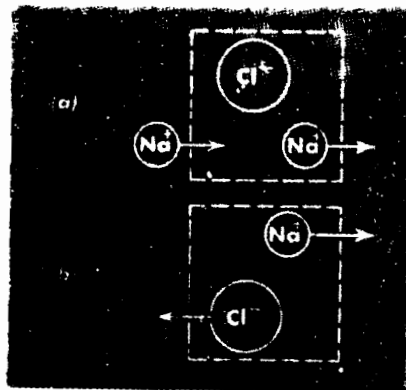


ب-۸۵

محلول  $CrO_4Cu$  حرکت یونها

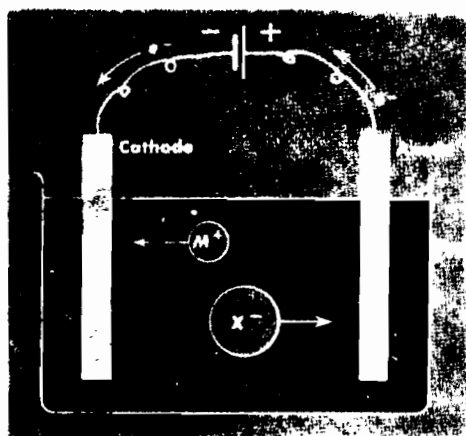
$Cu$  بطرف کاتد ،  $CrO_4$  بطرف آنود

خروج يك يون سدیم يك يون كلرور نیز از منطقه از جهت مخالف خارج می گردد. بدینصورت تغییری در مقدار بار مثبت و منفی داده نمی شود. هر دو این اثرات باهم انجام میگیرند و



(شکل ۸۶)

دو راهی که یونهای مهاجر می تواند محلولی را خنثی نگه دارند



(شکل ۸۷)

الکترولیز

اهمیت نسبی آن‌ها بستگی به سهولت حرکت یون‌های مثبت و منفی در محلول دارد. برخلاف هدایت الکترونی، هدایت الکترولیتی با ازدیاد درجه حرارت بیشتر می‌گردد. \* این اختلاف از این جا سرچشمه می‌گیرد که در فلزات، الکترون‌های هادی خود دارای انرژی جنبشی خیلی زیادی هستند بطوریکه بالا رفتن درجه حرارت تغییر زیادی در آن نمی‌تواند بدهد. در محلول، یون‌ها دارای متوسط انرژی جنبشی، که تابعی است از درجه حرارت مطلق، هستند؛ مثل ملکول‌گازها. با بالا رفتن درجه حرارت این متوسط انرژی جنبشی نیز زیادتر می‌گردد، یون‌ها سریع‌تر مهاجرت می‌کنند، و محلول هادی بهتری برای هدایت الکترولیتی می‌گردد.

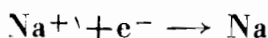
**۳- الکترولیز:** برای برقراری جریان الکترولیتی لازم است که یک مدار کامل در اختیار باشد؛ مدار مسدودی که بار الکتریکی بتواند به نقطه شروع خود برگردد. اگر مدار کامل شامل یک هادی الکترولیتی باشد، فعل و انفعال شیمیایی در الکترودها بایستی بوقوع بپیوندد. بدین نحو، انرژی الکتریکی برای انجام واکنش شیمیایی مصرف شده است. به این تحول الکترولیز گفته میشود.

یک مدار الکترولیز در شکل ۸۷ نشان داده شده است. وقتی که این دستگاه کار میکند، مولد انرژی الکتریکی، باتری، یک میدان الکتریکی بوجود می‌آورد که الکترون را در جهت

استثنائاتی در این باره وجود دارند. مثلاً در بعضی الکترولیت‌های ضعیف، درصد تفکیک با بالا رفتن درجه حرارت کمتر میشود. این کاهش در غلظت یون‌ها ممکن است برای کاهش در قابلیت هدایت الکترولیتی کافی باشد.

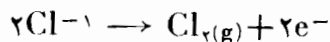
نشان داده شده بوسیله فلش‌ها وارد مدار می‌سازد. الکترون‌ها در الکتروود دست چپ جمع می‌گردند و از الکتروود دست راست تخلیه می‌شوند. مدار کامل نیست مگر آنکه در الکتروود دست چپ الکترون مصرف گشته و در الکتروود دست راست تولید گردد. برای این کار تغییرات شیمیائی بایستی انجام گیرند. در الکتروود دست چپ، یک تحول احیا شدن بایستی انجام گیرد و یون یا ملکولی الکترون دریافت داشته و در نتیجه احیا گردد. الکتروودی که نزد آن عمل احیا انجام می‌گیرد همیشه **کاتد** نامیده می‌شود. در الکتروود دست چپ یون یا ملکولی بایستی الکترون به الکتروود بدهد. یک تحول اکسیده شدن بایستی انجام گیرد. الکتروودی که نزد آن اکسیداسیون انجام می‌گیرد همیشه **آند** نامیده می‌شود. برای این‌که عمل احیا انجام گیرد یون هائی بایستی بطرف کاتد حرکت کنند. این یون‌ها یون‌های مثبت هستند و کاتیون نام دارند. همین‌طور، یون‌های منفی بطرف آند می‌روند و آنیون نام دارند.

**۴- الکتروولیز کلرورسدیم مذاب:** کلرورسدیم مذاب حاوی یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^-$  است که آزادند به‌همه اطراف مهاجرت کنند. در الکتروولیز کلرورسدیم از الکتروودهای غیرفعال مثل کربن و یا پلاتین استفاده می‌شود. ازدیون موجود در نمک مذاب، فقط یون  $\text{Na}^+$  را می‌توان احیا کرد. هنگام عمل الکتروولیز، یون‌سدیم به فلزسدیم احیا می‌گردد. **فعل و انفعال کاتد** را می‌شود بصورت زیر نوشت:



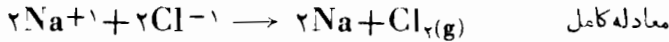
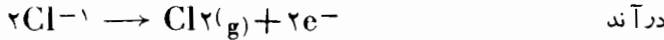
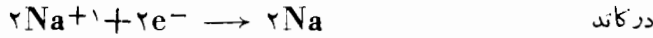
که نشان می‌دهد در کاتد یک یون سدیم یک الکترون دریافت می‌کند و تبدیل به اتم کلر خنثی سدیم می‌گردد. در این فعل و انفعال اصل بقاء بار الکتریکی و جرم بایستی در نظر گرفته شود و معادله از هر دو نظر موزون گردد. چون این نوع معادله فقط یک تحول، در این‌جا احیا، را، نشان می‌دهند به آنها **نیم معادله** گفته می‌شود.

در آند اکسیداسیون انجام می‌گیرد. از میان دیون، وجود فقط یون  $\text{Cl}^-$  قادر است اکسیده شود. وقتی یون  $\text{Cl}^-$  اکسیده شود یک الکترون از دست داده و به اتم کلر خنثی تبدیل می‌گردد، دو اتم کلر خنثی بلافاصله باهم ترکیب شده و یک ملکول کلر تولید می‌کنند. این ملکول‌های  $\text{Cl}_2$  بصورت حباب گاز از مذاب خارج می‌گردند. **نیم معادله آند** بصورت زیر است:



در کاتد برای تبدیل  $\text{Na}^+$  به  $\text{Na}$  و در آند برای تبدیل  $\text{Cl}^-$  به  $\text{Cl}_2$  (انرژی الکتریکی مصرف شده است. دو نیم معادله الکتروودها را می‌توان باهم جمع کرد و معادله کامل الکتروولیز را نوشت. برای جلوگیری از جمع شدن الکترون‌ها، همان تعداد الکترونی

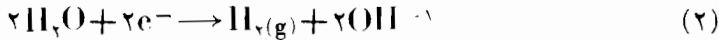
که در کاتد مصرف می‌شود درآند بایستی تولید گردد. برای مساوی کردن تعداد الکترون‌ها بایستی نیم معادلات را در ضرایب مناسبی ضرب کرد بطوریکه وقتی باهم جمع می‌شوند الکترون‌ها از هم حذف شوند. برای الکترولیز کلرورسدیم مذاب:



**۵- الکترولیز محلول کلرورسدیم در آب:** وقتی تحت شرایط مناسب محلول کلرورسدیم در آب الکترولیز شود مشاهده می‌شود که در کاتد گاز هیدروژن و در آند گاز کلر آزاد می‌گردد. در محلول کلرورسدیم در آب علاوه بر یون‌های  $\text{Cl}^{-1}$  و  $\text{Na}^{+1}$  ملکول‌های آب و مقدار خیلی کمی یون‌های  $\text{H}^{+1}$  و  $\text{OH}^{-1}$  وجود دارد.

ملکول آب با ازدست دادن الکترون می‌تواند به  $\text{O}_2$  و  $\text{H}^{+1}$  اکسید شده و یا با دریافت الکترون به  $\text{H}_2$  و  $\text{OH}^{-1}$  احیا گردد. بنابراین می‌توان  $\text{H}_2\text{O}$  را یک ترکیب فعال در هر دو الکتروکاتود دانست.

در کاتد عمل احیا انجام می‌گیرد. سه واکنش ممکن بصورت زیرند:

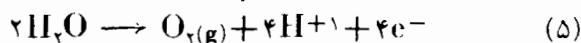
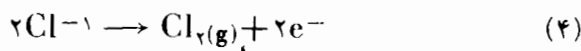


بسهولت نمی‌توان تشخیص داد که کدام یک از واکنش‌های ممکنه در کاتد بوقوع می‌پیوندد. بایستی دانست که کدام جسم راحت‌تر و کدام جسم سریع‌تر احیا می‌شود. قوی‌ترین اکسید کننده‌ها الزاماً تندترین نیست. تشخیص دادن واکنش انجام‌پذیر با بالارفتن شدت جریان و پاک شدن غلظت مواد مشکل‌تر می‌گردد. اینکه گاز هیدروژن و نه سدیم در الکترولیز محلول نمک طعام در آب آزاد می‌گردد نشان می‌دهد که واکنش‌های (۲) و (۳) در کاتد انجام می‌گیرند. در محلول کلرورسدیم در آب غلظت یون هیدروژن آنقدر زیاد نیست که به تنهایی باعث آزاد شدن هیدروژن در کاتد گردد. بنابراین در الکترولیز محلول نمک طعام واکنش شماره (۲) را برای کاتد می‌نویسند. ولی در محلول اسیدها در آب غلظت یون هیدروژن برای انجام واکنش شماره (۳) کافی است. مثلاً در الکترولیز  $\text{ClH}$  در آب معادله کاتد را بصورت معادله شماره (۳) می‌نویسند.

۵ درسا‌های پیش معنقد بودند که اول سدیم در کاتد آزاد می‌گردد، معادله شماره (۱)، و بعد سدیم آزاد شده با آب ترکیب شده و هیدروژن آزاد می‌سازد. ولی هیچگونه شهادی در دست نیست که نشان دهد در الکترولیز محلول  $\text{ClNa}$  جسم واسط سدیم اصلاً تشکیل می‌گردد.

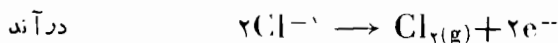
در الکترولیز  $\text{ClNa}$  در آب،  $\text{OH}^-$  در اطراف کاتد جمع می‌گردد. برای اینکه ناحیه اطراف کاتد از نظر بار الکتریکی خنثی بماند یون‌های سدیم،  $\text{Na}^+$ ، بطرف کاتد حرکت می‌کنند. علاوه بر این  $\text{OH}^-$  نیز از اطراف کاتد پس از تشکیل دور شده و بطرف آنند می‌روند.

در آنند اکسیداسیون بایستی انجام گیرد. دو فعل و انفعال امکان پذیر است.



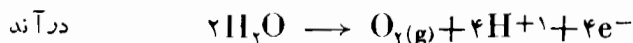
با توجه به نتیجه الکترولیز، فعل و انفعال شماره (۴) انجام می‌گیرد و کلر آزاد می‌گردد. با کاهش رفتن غلظت یون کلر در اطراف آنند یون‌های بیشتری بطرف آن مهاجرت کرده و یون  $\text{Na}^+$  از اطراف آن دور می‌گردد.

بطور خلاصه واکنش‌های الکترولیز محلول کلرورسدیم در آب را می‌توان چنین نوشت:

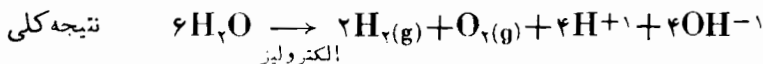


بطوریکه از معادله فوق نتیجه‌گیری می‌شود، در الکترولیز محلول کلرورسدیم در آب گاز نیتروژن و گاز کلر آزاد می‌شود، از غلظت یون‌های کلر کاسته می‌شود و بر غلظت یون‌های  $\text{OH}^-$  اضافه می‌گردد. چون یون  $\text{Na}^+$  همیشه در محلول جود دارد محلول در اثر گذشت زمان از محلول  $\text{ClNa}$  در آب به محلول  $\text{NaOH}$  در آب تبدیل می‌گردد.

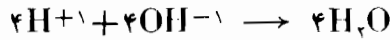
**۶- الکترولیز محلول سولفات سدیم در آب:** وقتی محلول سولفات سدیم در آب الکترولیز شود، در کاتد گاز نیتروژن و در آنند گاز اکسیژن آزاد می‌گردد. فعل و انفعال های الکترودها را بصورت زیر می‌توان نوشت:



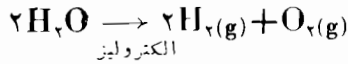
برای آنکه تعداد  $\text{e}^-$  در دو معادله برابر گردند معادله کاتد در ضریب ۲ ضرب می‌شود و نتیجه کلی بصورت زیر درمی‌آید:



یون‌های  $\text{OH}^-$  و  $\text{H}^+$  پس از تشکیل باهم ترکیب شده خنثی می‌گردند.

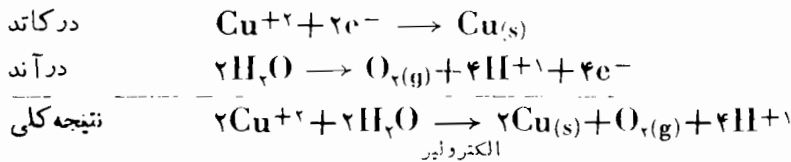


و با حذف کردن مقدار آب از دو طرف معادله کلی نتیجه زیر بدست می آید .



در این الکترولیز فقط از مقدار آب کاسته می گردد . یون های  $\text{Na}^{+1}$  و  $\text{SO}_4^{-2}$  بهمان اندازه که در ابتدا در محلول وجود داشته اند پس از ختم عمل نیز باقی میمانند . پس جه اثری وجود سولفات سدیم در محلول دارد؟ جواب این سؤال این است که برای خنثی ماندن همه قسمت های محلول در موقع عمل یون های مثبت و منفی بایستی در محلول باشند تا اثر یون های منفی و مثبت تولید شده را خنثی کنند . برای خنثی کردن اثر یون های  $\text{OH}^{-1}$  تولید شده در کاتد یون مثبت بایستی در محلول وجود داشته باشد . همچنین برای خنثی کردن اثر یون های  $\text{H}^{+1}$  تولید شده در آن د یون منفی بایستی در محلول وجود داشته باشد .

تقریباً هر نمکی می تواند باعث الکترولیز آب گردد . البته بشرط آنکه یون های نمک سریع تر و راحت تر از آب در الکترودها اکسیده و یا احیاناً گردند . مثلاً اگر بجای سولفات سدیم از سولفات مس استفاده شود ،  $\text{Cu}^{+2}$  زودتر از آب احیای گردد و در نتیجه در کاتد مس آزاد می گردد .



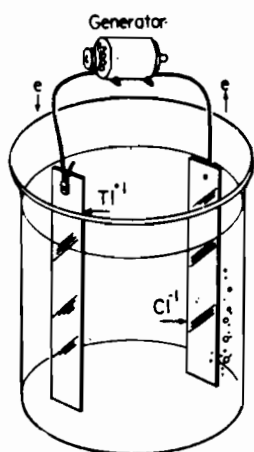
برای آنکه تعداد  $\text{e}^{-}$  در کاتد و آن د برابر گردند معادله کاتد در مضرب ۲ ضرب شده است .

در بعضی مواقع خود الکترودها وارد فعل و انفعال شیمیائی می گردند . در هر يك از الکترولیز های شرح داده شده الکترودها خنثی بوده اند . اگر از فلز پلاتین برای ساختن الکترو د استفاده شود الکترو د در عمل الکترولیز وارد نشده و خنثی باقی می ماند . اگر از يك فلز فعال برای ساختن آن د استفاده شود امکان این هست که فلز الکترو د اکسیده گردد .

**۷- قانون فارادی :** از آزمایش های زیادی که بیشتر آنها برای اولین مرتبه بوسیله میکائیل فارادی (Mickael Faraday) انجام گرفته اند این طور نتیجه گرفته شده است که:

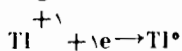
در اثر عبور دادن ۹۶۵۰۰ کولومب الکتروسیته از يك محلول الکترولیت در هر يك از الکترودهایك والانس گرم جسم آزاد می گردد . با استفاده از شکل شماره ۸۸ می توان به علت این نتیجه گیری پی برد . يك والانس گرم از هر فلز بوسیله همان تعداد الکترون یعنی  $1.023 \times 10^{23}$  الکترون آزاد شده است . این تعداد الکترون معادل ۹۶۵۰۰ کولومب

الکتروسیته است. ۹۶۵۰۰ کولومب الکتروسیته را يك **فارادی** نیز می نامند و با حرف F نشان می دهند .

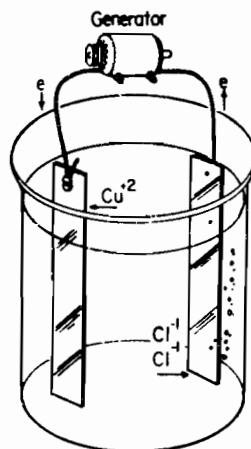


شکل ۸۸ الف

محلول  $TlCl$ ، واکنش در آنند

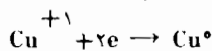


هر یون  $Tl^{+1}$  يك الکترون از آنند می گیرد  
برای آزاد ساختن يك اتم گرم آن  $6/02 \times 10^{23}$   
الکترون لازم است .



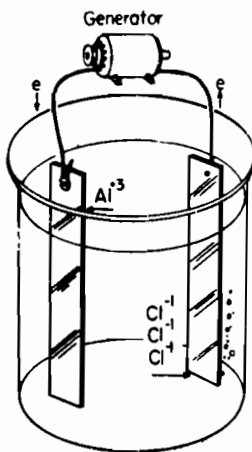
شکل ۸۸ ب

محلول  $CuCl_2$ ، واکنش در کاتد



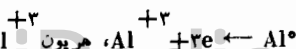
هر یون  $Cu^{+2}$  دو الکترون از کاتدی می گیرد .  
برای آزاد ساختن يك اتم گرم مس  $2 \times 6/02 \times 10^{23}$   
الکترون لازم است .

شکلهای ۸۸ قانون فارادای



شکل ۸۸ پ

محلول  $AlCl_3$ ، واکنش در کاتد



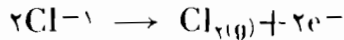
هر یون  $Al^{+3}$  سه الکترون از کاتد می گیرد . برای آزاد ساختن يك اتم گرم  $Al$   $3 \times 6/02 \times 10^{23}$  الکترون لازم است .

مثال ۱- ازاله کترولیز  $\text{ClNa}$  مذاب چند گرم کلر آزاد می‌گردد اگر جریانی بشدت ۱۰ آمپر برای مدت ۵ دقیقه از آن عبور داده شود ؟  
حل-

$$\text{کولومب} = \text{آمپر} \times \text{ثانیه}$$

$$\text{کولومب} = ۱۰ \times ۰.۰۵ \times ۶۰ = ۳۰۰۰$$

$$\text{فارادی} = \frac{۳۰۰۰}{۹۶۵۰۰} = ۰.۰۳۱۱$$



پس دو فارادی الکتروسیسته برای آزاد ساختن یک مول  $\text{Cl}_2$  لازم است.

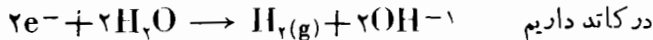
$$۲ \times ۷۱ \text{ گرم} = ۲ \text{ مول} = ۲ \text{ فارادی}$$

$$x \text{ گرم} = ۰.۰۳۱۱$$

$$x = \frac{۲ \times ۷۱ \times ۰.۰۳۱۱}{۲} = ۱.۱۱ \text{ g}$$

مثال ۲- جریانی بشدت ۰.۰۹۶۵ آمپر برای مدت ۱۰۰۰ ثانیه از ۵۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰۰ مولار کلرور سدیم عبور داده می‌شود. غلظت نهائی  $\text{OH}^{-۱}$  در محلول چه خواهد بود ؟  
حل -

$$\text{فارادی} = \frac{۰.۰۹۶۵ \times ۱۰۰۰}{۹۶۵۰۰} = ۰.۰۰۱۰$$



پس دو فارادی الکتروسیسته دو مول  $\text{OH}^{-۱}$  آزاد می‌سازد

فارادی	مول
--------	-----

۲	۲
---	---

۰.۰۰۱	x
-------	---

$$x = \frac{۲ \times ۰.۰۰۱}{۲} = ۰.۰۰۱ \text{ مول } \text{OH}^{-۱}$$

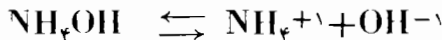
در نتیجه در آخر عمل غلظت  $\text{OH}^{-۱}$  در ۵۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۰۱ مول است که برابر ۰/۰۲۰ مولار است.

۸ = فرضیه آرنیوس .

الف - درجه یونیزاسیون ( تفکیک ) : اولین کسیکه در باره یونیزاسیون محلول های الکترولیت فرضیه ای پیشنهاد نمود که مورد قبول قرار گرفت آرنیوس سوئدی



بود. در زمان آرنیوس ساختمان نمک‌ها را ملکولی می‌دانستند و پی به ساختمان یونی نمک‌ها نبرده بودند. آرنیوس چنین فرض کرد که هر وقت ملکول‌های جسمی در آب حل شوند بین ملکول‌های آب و یون‌های حاصل تعادلی در محلول برقرار می‌شود. مثلاً:



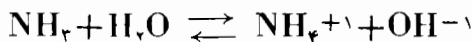
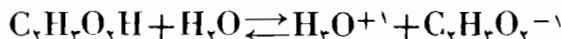
اوجزئی از ملکول هائی را که به یون‌ها تفکیک شده بودند درجه یونیزاسیون،  $\alpha$ ، نامید. جزئی از حل شونده که بصورت یون وجود دارد  $\alpha =$

اوگفت که در اثر رقیق کردن محلول، یون‌ها بیشتر از هم دور میشوند و در نتیجه ترکیب آنها با هم و تشکیل ملکول کندتر انجام میگیرد. بعبارت دیگر با کم کردن غلظت درجه یونیزاسیون بیشتر می‌گردد.

امروزه شیمی دانها نمک‌ها را ترکیب یونی میدانند. حل کردن نمک‌ها در آب باعث میشود که یون‌ها آزادی حرکت پیداکنند همانطور که ذوب کردن نمک آزادی حرکت به یون‌ها می‌دهد. محلول یک نمک را میتوان بصورت معادله‌ای بشرح زیر نشان داد:



همچنین امروزه یونیزه شدن بیشتر اسیدها و بازها را بعلمت ترکیب آنها با آب می‌دانند. مثلاً:



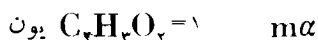
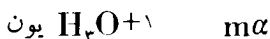
ولی هیچکدام اینها تأثیری در اصول فرضیه آرنیوس ندارد.

**ب- تعیین  $\alpha$  از روی پائین رفتن نقطه انجماد:** اگر فرض شود که بتوان از نیروهای جاذبه بین یون‌های با بار مخالف در محلول بسیار رقیق صرف نظر کرد، بنابراین از روی نقطه انجماد بایستی بتوان تشخیص داد که چند ذره در محلول الکترولیت بیشتر از محلول غیر الکترولیت با همان غلظت وجود دارد.

دریونیزاسیون اسید استیک داریم:



اگر  $\alpha$  یونی از ملکول ها باشد که تفکیک شده اند و  $m$  مولالیته محلول باشد ، غلظت یون ها و ملکول های باقی مانده بصورت زیر درمی آید :



مجموع غلظت تمام ذرات در محلول حاصل جمع غلظت سه ذره فوق است یا

$$m\alpha + m\alpha + m(1 - \alpha) = m(1 + \alpha)$$

اگر جسم یونیز نشده باشد ، غلظت ذرات برابر با  $m$  می شود و نزول نقطه انجماد از رابطه زیر حساب می شود .

$$\Delta_o T = 1/68 \times m$$

( زیر نویس صفر برای این است که نشان داده شود که یونیزاسیون انجام نگرفته است . )  
ولی در محلول الکترولیت بالا غلظت تمام ذرات  $m(1 + \alpha)$  است . با در نظر گرفتن اینکه نزول نقطه انجماد متناسب با غلظت ذرات در محلول است ، برای محلول الکترولیت میشود

$$\Delta T = 1/86 \times m(1 + \alpha)$$

که در آن  $\Delta T$  نزول نقطه انجماد اندازه گرفته شده محلول است . بطور کلی برای هر محلول معادله بالا را بصورت زیر می توان نوشت :

$$\Delta T = F \times m(1 + \alpha)$$

که در آن  $F$  ثابت نزول نقطه انجماد برای هر حلال است .

محلول  $0.1$  مولال اسید استیک در  $0.194^\circ C$  - منجمد می گردد . با قراردادن این

اعداد در معادله بالا داریم

$$0.194 = 1/86 \times 0.1(1 + \alpha)$$

$$\frac{0.194}{0.1 \times 1/86} = 1 + \alpha$$

$$\alpha = 0.43$$

پس اسید استیک در محلول  $0.1$  مولال  $0.194 \times 100 = 19.4$  درصد یونیزه

میشود . در غلظت های دیگر در صد یونیزاسیون اسید فرق میکند . جدول شماره ۵۰ در صد

یونیزاسیون اسید استیک را در غلظت های مختلف نشان می دهد .

## جدول شماره ۵۰

m	$\alpha \times 100$
۰/۱	۱/۳
۰/۰۱	۴/۳
۰/۰۰۱	۱۲/۵

**۹-جاذبه بین یون‌ها:** نتایج بدست آمده برای درجه یونیزاسیون اسیداستیک در محلول های رقیق با نتایج بدست آمده بوسیله اندازه گیری قابلیت هدایت محلول مطابقت می کند . ولی در محلول های غلیظ و در محلول الکتروولیت های قوی ( آنهائیکه درجه یونیزاسیون زیادی دارند) نتایج بدست آمده با نتایج اندازه گیری قابلیت هدایت فرقی نمی کند . علت این تفاوت را در جاذبه بین یون ها در محلول می دانند . در محلول کلرورسدیم در آب، یون های ئیدراته شده کلرورسدیم بوسیله ملکول های آب از هم جدا شده اند

در این حالت است که نمک طعام در آب صد درصد یونیزه شده و انتظار می رود که نقطه انجماد محلول را تا دو برابر مقدار معمول پائین ببرد. ولی ذرات حل شونده دارای بار الکتریکی هستند و با وجود اینکه از هم جدا شده اند باز جاذبه ای بین ذرات با بار مخالف وجود دارد . بعلمت همین جاذبه الکتریکی، یون های منفی و مثبت نمک در آب بصورت ذرات مستقلی عمل نمی کنند. در نتیجه یک ملکول  $CINa$  به اندازه دو ملکول یک جسم غیر الکتروولیت در پائین بردن نقطه انجماد محلول موثر نیست .

باز یاد شدن فاصله بین یون ها جاذبه بین آنها کم تر می گردد. در محلول رقیق نمک در آب فاصله یون ها خیلی زیاد است و در نتیجه جاذبه بین آنها خیلی خیلی کم است . ولی وقتی غلظت زیاد شود، یون ها بهم نزدیک تر شده، جاذبه بین آنها زیاد تر می گردد و یون ها استقلال کمتری نسبت بهم دارند . نزول نقطه انجماد برای هر مول  $CINa$  در محلول غلیظ آن کمتر از محلول رقیق آن است (جدول شماره ۵۱) .

## جدول شماره ۵۱

## اثر غلظت محلول در نزول نقطه انجماد

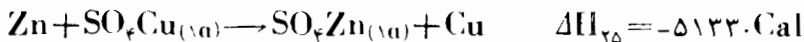
غلظت	نقطه انجماد °C	نزول نقطه انجماد برای هر مول
۰/۸mCINa	-۰/۳۴۷	۳/۴۷
۰/۰۸mCINa	-۰/۰۳۶۱	۳/۶۱
۰/۰۰۸mCINa	-۰/۰۰۳۶۶	۳/۶۶
۰/۰۰۰۸mCINa	-۰/۰۰۰۳۷۲	۳/۷۲

۱۰ - پیل‌های مولد جریان الکتریسیته: الکترولیز عبارت است از انجام گرفتن فعل و انفعالات شیمیایی در اثر جریان الکتریسته. عکس این عمل یعنی تولید انرژی الکتریکی بوسیله فعل و انفعالات شیمیایی نیز امکان پذیر است. پیل‌هایی که در آنها انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌گردد پیل‌های مولد نیرو نام دارند. از نیروی این پیل‌ها برای انجام کار میتوان استفاده نمود همانطور که از حرارت سوختن اجسام برای انجام کار استفاده میشود.

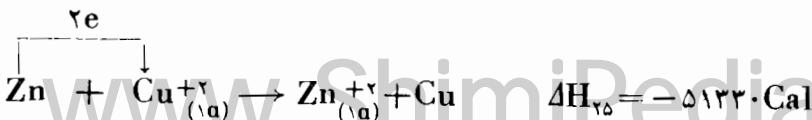
وقتی زغال سنگ در یک دیگ بخار سوزانده میشود مقدار زیادی از انرژی حرارتی حاصل از فعل و انفعال بین کربن و اکسیژن صرف تولید بخار می‌گردد.



بخار تولید شده را وارد یک توربین می‌کنند و آنرا بگردش درمی‌آورند و با آنکه آنرا وارد ماشین بخار می‌کنند و آن را بحرکت درمی‌آورند. در این عمل از انرژی حرارتی حاصل از سوختن زغال برای انجام کار مکانیکی استفاده شده است. اصولاً هر واکنش سریع که مقدار کافی حرارت آزاد کند می‌تواند کار انجام دهد. مثلاً واکنش:



را می‌توان طوری انجام داد که حرارت آزاد شده صرف تولید بخار گردد و موتوری را بحرکت درآورد. زیر نویس ۲۵ در  $\Delta H$  نشان می‌دهد که این واکنش در ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام می‌گیرد. مقدار (۱a) در فرمول اجسام غلظت آن‌ها را در محلول تعیین می‌کند. چون حرارت آزاد شده برای غلظت‌های مختلف فرق می‌کند. در این گونه معادله‌ها بایستی غلظت اجسام را ذکر کرد. حرف **a** فعالیت جسم را نشان می‌دهد همانطور که حرف **m** مولالیته جسم را نشان می‌دهد. هم فعالیت و هم مولالیته غلظت اجسام را در محلول نشان می‌دهند. فعالیت را اغلب غلظت مؤثر نیز می‌نامند. در حقیقت **a** همان **m** است که در ضرب مناسبی که مربوط به اثر بار الکتریکی ذرات حل‌شونده روی خواص (تغییرات نقطه جوش و نقطه انجماد و غیره) است ضرب شده است. برای محلول‌های الکترولیت در غلظت‌های خیلی کم ضرب کمتر از یک است. ارزش واقعی این ضرب با تغییر غلظت و الکترولیت فرق می‌کند و محاسبه آن ساده نیست و خارج از بحث این کتاب است. واکنش روی و سولفات مس یک فعل و انفعال اکسیداسیون - احیا است. اگر معادله بصورت یونی نوشته شود انتقال الکترون واضح‌تر بنظر می‌آید.



اگر انتقال این الکترون‌ها مستقیماً بین یون مس، در محلول سولفات مس، و فلز روی انجام گیرد (شکل ۱۸۹). انرژی آزاد شده بصورت انرژی حرارتی خواهد بود و درجه حرارت محتوی ظرف بالا می‌رود. وقتی درجه حرارت پس از انجام فعل و انفعال مجدداً به  $25^{\circ}\text{C}$  برگشت، برای هر مول  $51330$  کالری حرارت به محیط داده شده است. یک ماشین بخار نمی‌تواند بطور موثر از این انرژی حرارتی استفاده کند. ولی اگر الکترون‌ها و اداار شوند برای رسیدن به یون مس بوسیله یک سیم از یک موتور برق عبور کنند، بیشتر انرژی آزاد شده را می‌توان به کار تبدیل کرد.

یکی از روش‌های وادار کردن الکترون‌ها به عبور کردن از یک سیم، از جسم احیا کننده به جسم اکسیدکننده، در شکل ۹۰ نشان داده شده است. یون مس بطرف کاتد رفته دو الکترون دریافت و به اتم آزاد مس تبدیل می‌گردد و روی کاتد راسب میشود. اتم روی آن‌دکه با محلول سولفات روی در تماس است دو الکترون از دست میدهد و به یون روی تبدیل میگردد. اگر پل نمکی که بشکل لوله نعل اسبی است دو ظرف را بهم مربوط نسازد، خارج شدن یون مس، از محلول سولفات مس محلول را از نظر بار الکتریکی منفی می‌کند. همینطور وارد شدن تعدادی یون روی در محلول سولفات روی آنرا از نظر بار الکتریکی مثبت می‌کند. این بار مثبت مانع از عبور الکترون‌های آزاد شده بوسیله اتم روی در آند بطرف کاتد می‌گردد. از طرف دیگر بار منفی محلول کاتد مانع از حرکت الکترون‌ها بطرف آن از درون سیم می‌گردد، چون بار منفی محلول آنها را دفع می‌کند و دور از کاتد نگاه می‌دارد. در نتیجه عمل پس از مدت کمی متوقف میشود.

ولی وقتی پل نمکی بین دو محلول قرار گیرد و یا بوسیله دیگری دو محلول باهم تماس پیدا کنند، بمحض اینکه یون مس به اتم مس تبدیل شد مقداری یون پتاسیم جای آن را می‌گیرد و محلول خنثی میماند، همینطور وقتی مقداری یون روی وارد محلول سولفات روی میگردد مقداری یون کلورید نیز وارد آن شده و آن را خنثی نگاه میدارد و جریان الکترون در سیم برقرار میگردد. اگر در مسیر این الکترون‌ها یک موتور الکتریکی قرار گیرد مقدار زیادی از این انرژی را به کار مؤثر تبدیل می‌کند.

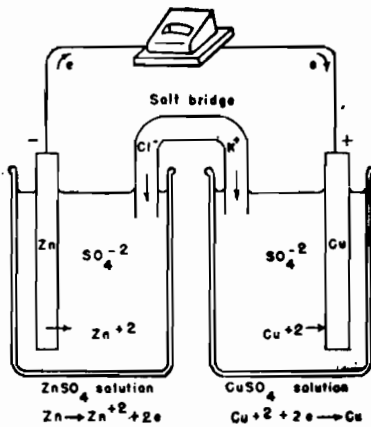
کار الکتریکی حاصل از یک فعل و انفعال اکسیداسیون - احیا از روی معادله زیر

محاسبه میشود.

$$W = nFE$$

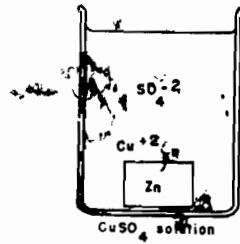
که در آن  $n$  تعداد والانس گرم‌های اجسام ترکیب شونده است \*  $F$  ثابت فارادی است و

والانس گرم در یک فعل و انفعال اکسیداسیون و احیا حاصل تقسیم وزن فرمولی و یا ملکولی جسم به تعداد الکترون‌های منتقل شده که در معادله موزون شده نشان داده شده است میباشد.



۹۰

انتقال الکترون بروش غیرمستقیم



شکل ۸۹

انتقال الکترون بروش مستقیم

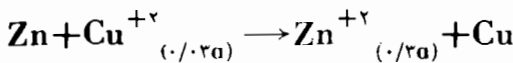
اگر  $w$  برحسب ژول باشد مقدار آن ۹۶۵۰۰ است و اگر  $w$  برحسب کالری باشد مقدار آن ۲۳۰۷۰ است.  $F_2$  اختلاف سطح پبلی است که فعل وانفعال در آن انجام میگردد. مقدار  $F_2$  برای هر نوع واکنش اکسیداسیون - احیا فرق می کند. همچنین مقدار  $E$  برای یک واکنش اکسیداسیون - احیا باغلظت یونها فرق می کند. رابطه بین غلظت یونها و  $F_2$  در  $25^\circ\text{C}$  بصورت زیراست :

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q$$

که در آن  $F_2^\circ$  اختلاف سطح پیل وقتی که فعالیت تمام یونها در آن برابر یک باشد است.  $n$  همان تعداد والانس گرمها است.  $Q$  نیز مانند  $k$  ثابت تعادل است.

مثال - مقدار کارالکتریکی حاصل از ترکیب یک مول روی و یک مول سولفات مس را در یک پیل که فعالیت یونهای روی و مس در آن به ترتیب  $0.02a$  و  $0.03a$  است حساب کنید. اختلاف سطح پیل وقتی که فعالیت تمام یونها برابر با یک است  $1/100$  ولت است.

حل - اول واکنش مولد انرژی را باید نوشت



بعد  $Q$  را بایستی حساب کرد

$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{+2}}}{a_{\text{Cu}^{+2}}} = \frac{0.03}{0.02} = 1.5$$

بعد مقادیر بالا را در معادله

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q$$

قرارداده محاسبه می‌کنیم

$$E = 1/1.00 - \frac{0.059}{2} \log 1.0$$

$$E = 1/1.00 - 0.030$$

$$= 1/0.70 \text{ ولت}$$

$$W = nFE$$

وداریم

$$= 2 \times 23070 \times 1/0.70 \text{ کالری}$$

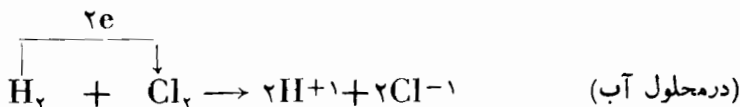
$$= 49370 \text{ کالری}$$

**۱۱- انواع پیل ها :** بطور کلی پیل های مولد جریان برق را می‌توان بدو دسته

تقسیم کرد : (۱) پیل‌های شیمیائی و (۲) پیل‌های غلظت. در پیل‌های غلظت تنها اختلاف در غلظت بین دو محلول باعث ایجاد اختلاف سطح در آن می‌گردد.

**الف - پیل شیمیائی :** از نظر تئوری، هر فعل و انفعال آنی اکسیداسیون و احیا که

در یک محلول انجام می‌گیرد می‌تواند تولید کار در یک پیل مولد جریان الکتریسته بکند. ولی عملاً ممکن نیست بتوان از هر فعل و انفعالی استفاده نمود. علت آن پیدا کردن الکترودهای مناسب است. در پیل‌هایی که شرح آن گذشت، الکترودها وارد فعل و انفعال می‌گردند. این نوع الکترودها را که وارد فعل و انفعال می‌گردند **الکترودهای فعال** می‌گویند. گاهی لازم می‌شود که از الکترودهای استفاده شود که خودش عملاً در فعل و انفعال شرکت نکند. به این نوع الکترودهای غیر فعال الکترودهای خنثی گفته می‌شود. مثلاً :

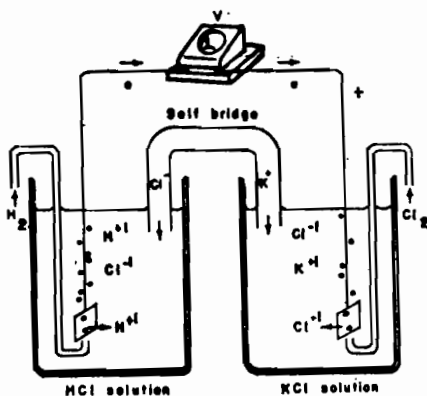


یک فعل و انفعال آنی اکسیداسیون و احیا است. ولی نه از کار و نه از تیدرژن میتوان بعنوان الکتروده استفاده کرد. ولی اگر هر یک از این گازها در سطح اسفنجی شکل پلاتین پاشیده شوند، فعل و انفعال در پیل انجام گرفته و جریان الکتریسته تولید می‌گردد. (شکل ۹۱)

**ب - پیل غلظت :** پیل‌های غلظت نیز از دو دسته هستند : اختلاف سطح هر پیل

غلظت مربوط به تفاوت در غلظت حل شونده در دو محلول مختلف است. مثلاً در شکل ۹۲،

اختلاف سطح ۰/۱۷۷ ولت است. چون هر دو الکتروده از نقره هستند پس اختلاف سطح



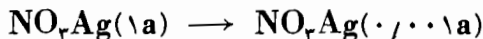
شکل ۹۱

پیل با الکترودهای یلاتینی

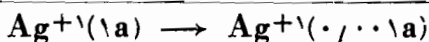
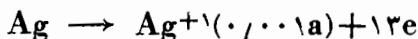
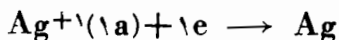
بایستی مربوط به تفاوت غلظت یون نقره در دو محلول مختلف دوزرف باشد. (اگر هر دو دارای غلظت برابر بودند اختلاف سطح صفر می‌شد.) بنابراین در معادله :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q$$

$E^{\circ}$  بایستی صفر باشد ، چون  $E^{\circ}$  اختلاف سطح پیل است هنگامی که فعالیت یون ها برابر بایک باشد . مقدار  $Q$  را از معادله فعل و انفعال اکسیداسیون واحیا که باعث بوجود آمدن اختلاف سطح پیل می گردد تعیین می‌شود . وقتی دو محلول با هم بصورت مناسبی در تماس باشند ، محلول غلیظ رقیق ترمی گردد. رقیق شدن نیترات نقره در پیل شکل ۹۲ را می‌توان بصورت زیر نوشت :



نیترات نقره غلیظ به نیترات نقره رقیق تبدیل گشته است: محلول غلیظ تر رقیق شده و محلول رقیق تر غلیظ می گردد . این عمل آنقدر ادامه پیدایمی کند تا غلظت هر دو محلول برابر گردد. فعل و انفعال دو الکترود بصورت زیر انجام میگیرند :



اختلاف سطح پیل برابر است با :

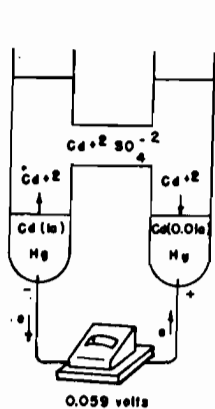


$$E = 0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{0.001}{1}$$

$$= -0.059(-3)$$

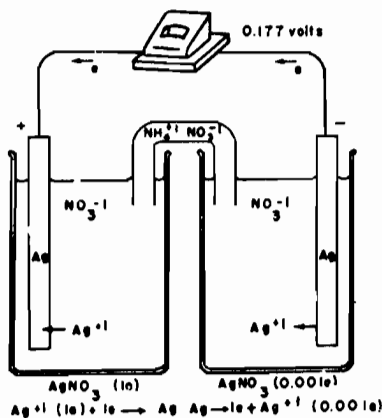
$$= 0.177 \text{ ولت}$$

این نتایج حساب شده با مقدار اندازه گرفته شده و نشان داده در شکل مطابقت می کند.



شکل ۹۳

پیل غلظت الکتروود

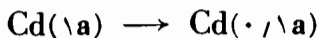


شکل ۹۴

پیل غلظت محلول

این گونه پیل‌ها را که در بالا شرح آن داده شد پیل غلظت محلول می‌نامند، چون تفاوت غلظت در محلول وجود دارد. به نوع دیگر پیل‌های غلظت پیل غلظت الکتروود گفته می‌شود، چون تفاوت غلظت در دو الکتروود است.

در شکل ۹۳ الکتروودها محلول کادمیوم در جیوه است با دو غلظت مختلف. واکنش آنی بصورت زیر است:



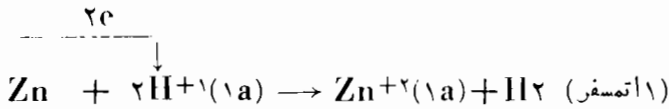
$E^\circ$  برای این نوع پیل‌ها صفر است، اختلاف سطحی است که وقتی غلظت کادمیوم در هر دو الکتروود برابر باشد. اختلاف سطح پیل شرح زیر محاسبه می‌شود.

$$E = 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{1}$$

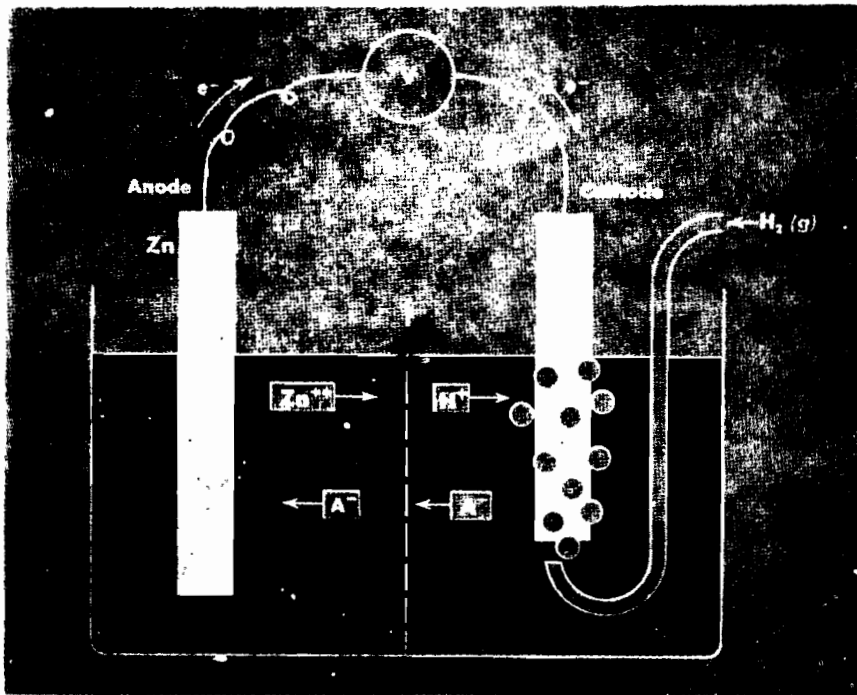
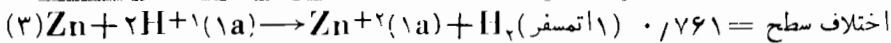
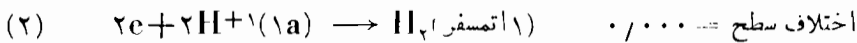
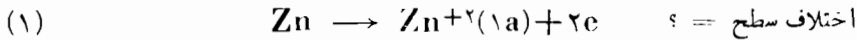
$$= - \frac{0.1059}{2} (-2)$$

$$\text{ولت } = 0.1059$$

۱۲- پتانسیل الکتروود (اکسیداسیون): چنین معمول گشته است که از نظر سهولت کار اختلاف سطح  $Zn$  پیل را به دو قسمت مصنوعی که بنام های پتانسیل الکتروود (اکسیداسیون) نامیده میشوند تقسیم کنند. طرز کاربردین صورت است. معادله شیمیائی را که باعث ایجاد اختلاف سطح در پیل می گردد به دو قسمت تقسیم میکنند. مثلاً معادله زیر را



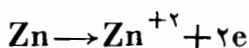
به صورت دو نیم معادله که در دو الکتروود انجام میگیرد نوشت



شکل ۹۴

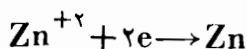
تعمین پتانسیل الکتروود روی

معادله شماره (۱) فعل و انفعالی است که در الکترودری انجام میگیرد و بنام نیم معادله آند نامیده میشود. دومین معادله واکنشی است که در کاتد یا الکتروکاتود انجام میگیرد (شکل ۹۴) چون امکان ندارد که پتانسیل يك الکتروود را به تنهایی اندازه گرفت، پتانسیل الکتروود می‌درژن در محلولی که فعالیت یون می‌درژن برابر با يك باشد، وقتی که فشار می‌درژن يك اتمسفر است، برحسب قرارداد برابر صفر گرفته شده است؛ همانطور که در طرف راست معادله شماره (۲) نوشته شده است. اختلاف سطح اندازه گرفته شده برای پیل کامل ۰/۷۶۱ است. این مقدار مجموع دو اختلاف سطح دو الکتروود است که ازدو فعل و انفعال در دو الکتروود حاصل شده است. چون اختلاف سطح نیم معادله الکتروکاتود می‌درژن صفر است پس اختلاف سطح نیم معادله آند یا الکتروود روی که نتیجه فعل و انفعال

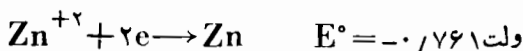


است برابر با ۰/۷۶۱ + ولت گرفته شده است.

اگر در پیل معادله الکتروود عکس معادله بالا باشد، یعنی اینکه بصورت زیر باشد

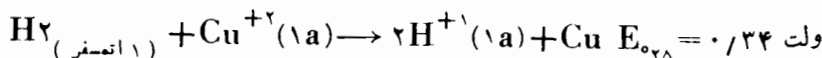


آنوقت پتانسیل الکتروود آن برابر ۰/۷۶۱ - ولت میگردد. یا



در این معادله یون روی از الکتروود الکترون دریافت کرده و به اتم روی تبدیل گشته است. به پتانسیل الکتروود این معادله ها پتانسیل احیا (در مقابل پتانسیل اکسیداسیون) گفته میشود.

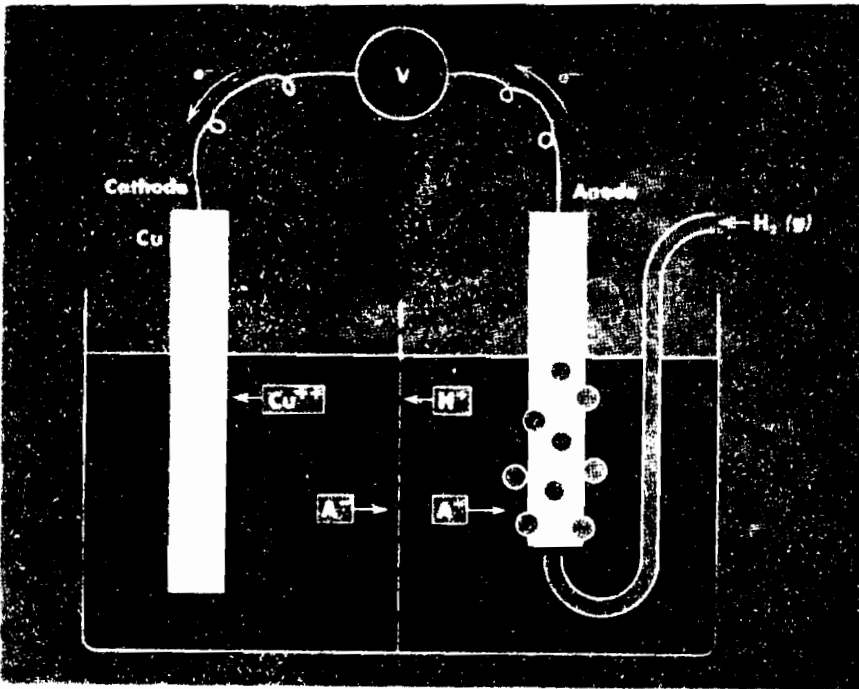
مثلا در پیل که فعل و انفعال زیر انجام میگیرد، اختلاف سطح مثبت است.



که نشان میدهد که تمایل می‌درژن به از دست دادن الکترون بیشتر از مس است. در نتیجه پتانسیل الکتروود مس نسبت به می‌درژن که از روی نیم معادله الکتروود زیر محاسبه میشود منفی می‌گردد.



اگر بهمین طریق عمل شود و پتانسیل الکتروود سایر الکتروودها تعیین گردد، پتانسیل



شکل ۹۵

تعمین پتانسیل الکترود مس

در این جدول عناصر بر حسب خاصیت احیا کننده گی آنها مرتب شده اند . خاصیت احیا کننده گی لیتیوم از همه بیشتر بوده و برعکس خاصیت اکسید کننده گی فلور که در ته جدول قرار گرفته است از همه بیشتر است.

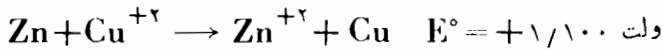
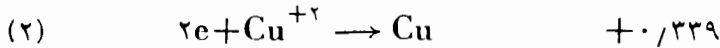
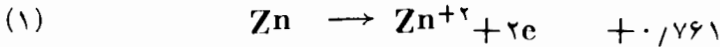
در جدول بندی کردن الکترودها از دو سیستم مختلف استفاده میشود . بعضی از شیمی دانها جدول را بر حسب خاصیت اکسید کننده گی مرتب می کنند . برای این کار کافی است که علامت اختلاف سطح جدول شماره ۵۲ را بصورت علامت مخالف آن قرارداد . از جدول ۵۲ میتوان برای تعیین اختلاف سطح یک پیل ازدوالکترود که نیم معادله آنها در جدول نوشته شده است استفاده نمود . مثلا اختلاف سطح پیل گالوانیکی که از دوالکترود روی و مس تشکیل شده است بصورت زیر محاسبه کرد . معادله



را میتوان به دو نیم معادله تقسیم کرد . هر کدام دارای پتانسیل الکترود است که در جدول نوشته شده است .

جدول شماره ۵۲

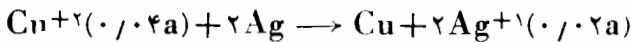
$Pb(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$	-0.13
$H_2O + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$	-0.17
$H_2S(g) \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$	-0.14
$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$	-0.15
$Cu^0 \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e^-$	-0.34
$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e^-$	-0.34
$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^+ + e^-$	-0.52
$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$	-0.54
$2H_2O + HAuCl_4 \rightleftharpoons H_2AuCl_6 + 4H^+ + 2e^-$	-0.99
$H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	-1.23
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	-0.77
$2Hg(l) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$	-0.79
$H_2O + NO_2(g) \rightleftharpoons NO_2^- + 2H^+ + e^-$	-0.79
$Ag(s) \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	-0.80
$Hg(l) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^-$	-0.85
$2H_2O + NO(g) \rightleftharpoons NO_2^- + 4H^+ + 3e^-$	-0.96
$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^-$	-1.09
$2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	-1.23
$2H_2O + Mn^{2+} \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	-1.23
$7H_2O + 2Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	-1.33
$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2e^-$	-1.36
$4H_2O + Mn^{2+} \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	-1.51
$2H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	-1.77
$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e^-$	-1.84
$H_2O + O_2(g) \rightleftharpoons O_2^-(g) + 2H^+ + 2e^-$	-2.07
$2F^- \rightleftharpoons F_2(g) + 2e^-$	-2.87
$Li(s) \rightleftharpoons Li^+ + e^-$	+3.05
$K(s) \rightleftharpoons K^+ + e^-$	+2.93
$Rb(s) \rightleftharpoons Rb^+ + e^-$	+2.93
$Cs(s) \rightleftharpoons Cs^+ + e^-$	+2.92
$Ra(s) \rightleftharpoons Ra^{2+} + 2e^-$	+2.92
$Ba(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2e^-$	+2.90
$Sr(s) \rightleftharpoons Sr^{2+} + 2e^-$	+2.89
$Ca(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2e^-$	+2.87
$Na(s) \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	+2.71
$Mg(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^-$	+2.37
$H^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) + e^-$	+2.25
$Al(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$	+1.66
$Mn(s) \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2e^-$	+1.18
$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	+0.76
$Cr(s) \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e^-$	+0.74
$Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	+0.44
$Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^-$	+0.41
$Co(s) \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e^-$	+0.28
$H_2O + H_3PO_3 \rightleftharpoons H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	+0.28
$Ni(s) \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$	+0.25
$Sn(s) \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e^-$	+0.14



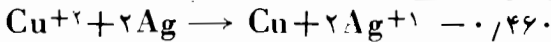
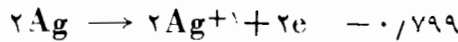
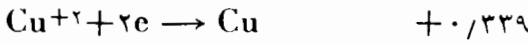
از جمع کردن دو نیم معادله بصورت فوق معادله‌ای که باعث انجام کار پیل میگردد بدست می‌آید. مجموع دو پتانسیل الکتروود،  $E^\circ$  را برای پیل می‌دهد. در نظر داشته باشید که معادله شماره (۲) عکس آن است که در جدول نوشته شده است و بهمین دلیل علامت پتانسیل الکتروود آن هم عوض شده است.

یکی دیگر از راه‌های استفاده از جدول ۵۲ تعیین این است که واکنش انجام میگیرد یا خیر. فقط واکنش‌های آنی انرژی برای انجام کار آزاد می‌کنند: فقط واکنش‌های آنی در پیل اختلاف سطح تولید می‌کنند. بنابراین اگر اختلاف سطح یک فعل و انفعال مثبت باشد واکنش آنرا انجام پذیر است و اگر منفی باشد آنرا انجام نمی‌گیرد.

مثال ۳: اختلاف سطح پیل را که فعل و انفعال زیر در آن وقوع می‌یوندد حساب کنید:



حل اول بایستی  $E^\circ$  را حساب کرد. (بایستی در نظر داشت که تعداد والانس گرم‌های نقره اثری در اختلاف سطح نیم معادله الکتروود ندارد و ضرب کردن نیم معادله در مضرب هائی تغییراتی در پتانسیل الکتروود نمی‌دهد.)



بعد Q را بایستی حساب کرد.

$$Q = \frac{(a\text{Ag}^{+۱})^۲}{a\text{Cu}^{+۲}} = \frac{(۰/۰۲)^۲}{۰/۰۴}$$

$$E = E^\circ - \frac{۰/۰۵۹}{۲} \log \frac{(۰/۰۲)^۲}{۰/۰۴}$$

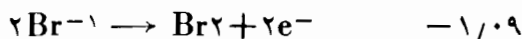
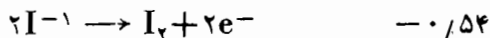
$$= -۰/۴۶۰ - \frac{۰/۰۵۹}{۲} \log \frac{(۰/۰۲)^۲}{۰/۰۴}$$

$$= -۰/۴۰۱ \text{ ولت}$$

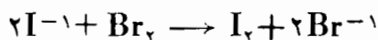
اختلاف سطح منفی نشان می‌دهد که فعل و انفعال انجام نمی‌گیرد. اگر معادله بطرف عکس نوشته میشد آنوقت اختلاف سطح مثبت شده و واکنش آنرا انجام پذیر بود.

مثال ۴:  $\text{I}_۲$  در  $\text{Br}_۲$  را به محلولی که حاوی  $\text{I}^-$  و  $\text{Br}^-$  است اضافه می‌گردند. اگر غلظت هر یک در محلول یک مولار باشد چه فعل و انفعالی انجام می‌گیرد؟

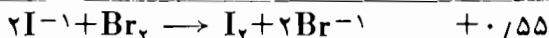
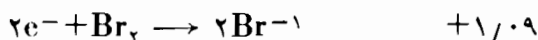
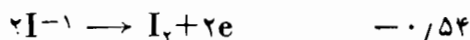
حل: نیم معادله‌هایی که ممکن است انجام بگیرند عبارتند از:



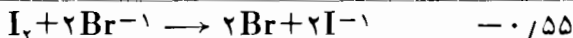
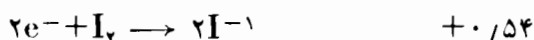
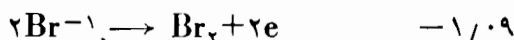
باتوجه به جدول پتانسیل الکترودها مشاهده میشود که  $I^{-1}$  می‌تواند  $Br_2$  را احیا کند در حالیکه  $Br^{-1}$  نمی‌تواند  $I_2$  را احیا کند پس فعل واکنشی که انجام می‌گیرد عبارت است از:



با استفاده از پتانسیل الکترودها نیز می‌توان به همین نتیجه رسید.



اختلاف سطح مثبت نشان می‌دهد که فعل واکنش با سرعت انجام می‌گیرد در صورتیکه عکس آن یعنی:



اختلاف سطح منفی نشان می‌دهد که فعل واکنش انجام پذیر نیست.

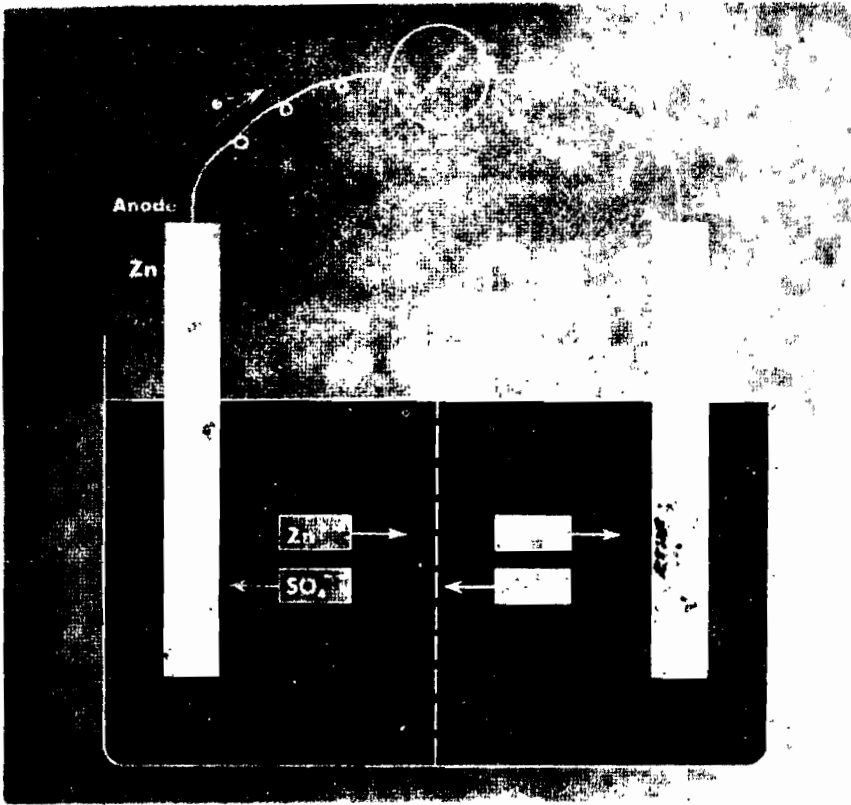
### ۱۳ - پیل‌های تجارتي: يك پیل روی - مس که مصرف تجارتي داشته باشد بنام

پیل دانیل یا پیل گالوانیک نامیده میشود.

در این پیل‌ها بجای يك پل نمکی از يك غشاء نیمه قابل نفوذ یا از تفاوت از سنگینی دو محلول برای جلوگیری از ترکیب مستقیم روی با یون مس استفاده می‌شود. یکی از اولین استفاده‌های تجارتي از پیل دانیل در سیستم مخابراتی بوسیله تلگراف بود. چون این پیل‌ها همیشه در حال استفاده بودند، مهاجرت یون‌ها همیشه بطرف الکترودمس انجام می‌گرفت. این باعث میشد که بین آنها والکتروود روی تماس برقرار نگردد (شکل ۹۷ يك پیل دانیل اولیه را نشان می‌دهد).

از روی معادله زیر مشاهده میشود که حداکثر اختلاف سطح پیل در موقعی بدست می‌آید

$$E = 1.100 - \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Zn}^{+2}}{a_{Cu}^{+2}}$$



شکل شماره ۹۶  
پیل کالوانیک

که غلظت سولفات مس حداکثر و غلظت سولفات روی حداقل باشد. مثلاً اگر فعالیت آنها به ترتیب  $10^{-1}$  و  $10^{-2}$  باشد، اختلاف سطح پیل می‌شود:

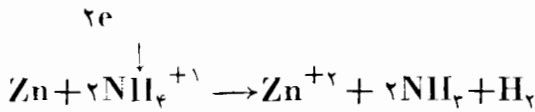
$$E = \frac{0.059}{2} \log \frac{10^{-1}}{10^{-2}}$$

$$= \frac{0.059}{2} (-2)$$

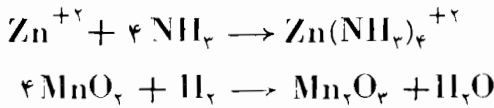
$$= 0.059 + 0.059 = 0.118 \text{ ولت}$$

فعل و انفعالی که باعث انجام کار در یک باطری خشک می‌گردد پیچیده است و هنوز کاملاً شناخته نشده است. بنابراین معادله زیر بیش از حد خلاصه شده است.

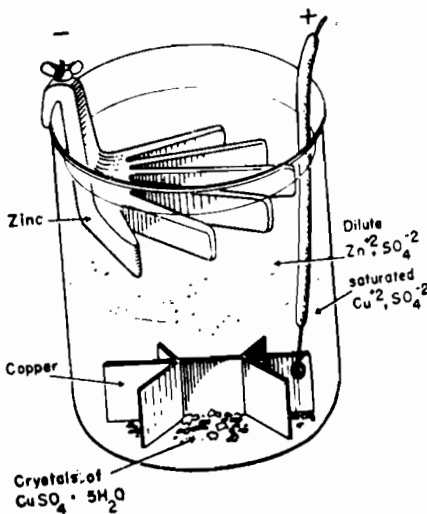




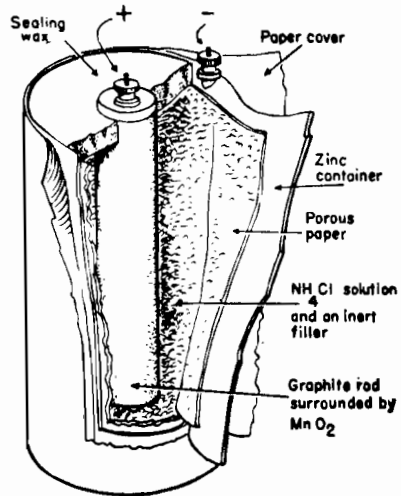
درحقیقت باطری خشک کاملاً هم خشک نیست. باطری حاوی خمیری از کلرور آمونیوم است که در آن یون‌ها آزادی مهاجرت دارند (شکل ۹۸). وقتی روی از غشاء باطری وارد محلول می‌گردد، یون آمونیوم بطرف الکتروود کربن رفته، الکترون دریافت داشته آزاد می‌گردد. چون روی الکترون اذست می‌دهد، بنابراین قطب منفی باطری را تشکیل می‌دهد و ئیدرژن با بی‌اکسید منگنز ترکیب شده آب تولید می‌کند.



اختلاف سطح یک باطری خشک نو در حدود ۱/۵۶ ولت است.



شکل شماره ۹۸  
پیل دانیل



شکل شماره ۹۷  
باطری خشک

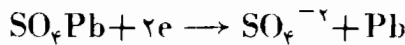
در باطری سربی این فعل و انفعال انجام می‌گیرد:



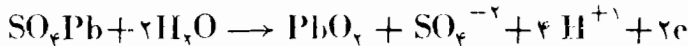
چون الکتروود سربی الکترون از دست می دهد قطب منفی باطری بشمار می رود ( شکل ۹۹ ) . خیلی از فعل و انفعالات پیلها را با استفاده از جریان یک مولد خارجی می توان بطرف عکس انجام داد. اغلب اشکالات مکانیکی مانع از شارژ کردن باطری ها بدین نحو می گردد. مثلا فلزی که روی الکتروود آزاد می گردد به الکتروود نجسبیده بلکه درته باطری جمع میگردد. از میان باطری هایی که این نوع اشکال مکانیکی در آنها وجود ندارد باطری سربی از همه معروف تر است. وقتی ژنراتور باعث میشود که جریان الکترون در باطری معکوس گردد، معادله بصورت عکس انجام میگردد.



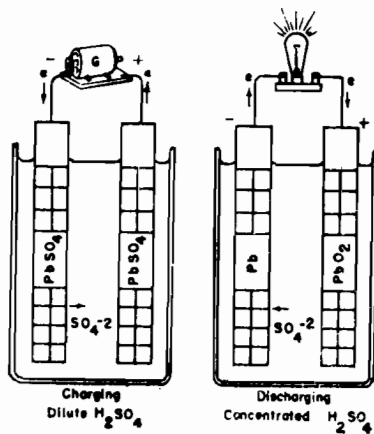
هنگام شارژ کردن باطری ، نیم معادله الکتروود منفی بصورت زیر است .



و نیم معادله الکتروود مثبت بصورت زیر است.



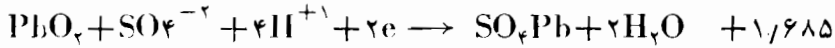
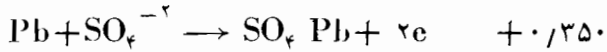
الکترون هایی که از ژنراتور وارد الکتروود منفی می گردند شماره اکسیداسیون سرب را از ۲+ در سولفات سرب به صفر در سرب آزاد می رسانند . ژنراتور از الکتروود مثبت الکترون میگیرد و باعث میشود که شماره اکسیداسیون ۲+ سرب در سولفات سرب به ۴+ در بی اکسید سرب برسد. بدین صورت ژنراتور در قطب منفی بصورت یک احیا کننده



شکل شماره ۹۹

باطری سربی

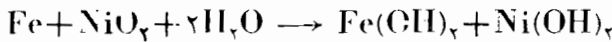
و در قطب مثبت بصورت يك اكسيدكننده عمل می‌کند و باطری شارژ می‌گردد.  
وقتی باطری خود تولید انرژی میکند، نیم معادله های الکتروود بصورت معکوس انجام میگیرند. اگر فعالیت اسیدسولفوریک برابر يك باشد، جمع کردن نیم معادله ها و پتانسیل الکتروودها اختلاف سطح باطری را معین می‌کند.



باطری معمولی اتوموبیل دارای سه یاشش پیل از این نوع است که بطور سری بهم متصل شده‌اند تا اختلاف سطح آن به ۶ یا ۱۲ ولت برسد.

وقتی باطری شارژ میشود، اسید سولفوریک تولید گشته و آب مصرف میشود. در نتیجه غلظت اسید سولفوریک وقتی دو الکتروود از سولفات سرب به بی‌اکسید سرب و سرب تبدیل می‌گردند زیاد می‌شود. بنابراین با تعیین غلظت اسید سولفوریک می‌توان از شارژ باطری اطلاع حاصل کرد.

دو نوع باطری دیگر باطری ادیسون : که در آن معادله زیر انجام میگیرد، و باطری



کادمیوم هستند، که در آن کادمیوم جای آهن را در معادله بالا میگیرد. در هر دو باطری الکتروولت ئیدرات پتاسیم است.

تجسسات زیادی روی باطری های جدید در حال انجام است. يك نوع باطری جدید، باطری خورشیدی است که انرژی نوری را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. این باطری اصولاً از سیلیسیم و بر ساخته شده است.

نوع دیگر باطری جدید باطری سوختی است در یکی از بهترین نوع باطری سوختی از محلول ئیدرات پتاسیم بعنوان الکتروولت و از دولوله منفذدار کربن بعنوان الکتروود استفاده میشود. در یکی از لوله ها ئیدرژن و در دیگری اکسیژن دمیده می‌شود. اکسیژن و ئیدرژن پس از نشت کردن از الکتروودها بوسیله الکتروولت با هم ترکیب شده آب تولید می‌کنند.

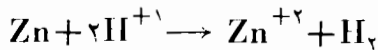
**۱۶- پلاریزاسیون:** در بحث مربوط به باطری خشک، از ترکیب ئیدرژن با بی‌اکسیدمنگانز ذکر شد. اگر اجازه داده شود ئیدرژن روی الکتروود کربن جمع گردد، باعث میشود که اختلاف سطح باطری و قدرت تولید جریان آن کاهش یابد. مقدار جریانی، (کولومب در ثانیه) که باطری میتواند تولید کند بستگی به مقدار یون های آزاد شده آمونیم

در عرض ثانیه دارد. حضور يك لایه ئیدرژن روی الکتروود کربن مانع از آزاد شدن یون‌های آهن و نیوم در سطح آن میگردد. علاوه بر این بمحض اینکه مقدار ئیدرژن روی کربن جمع شد يك الکتروود ئیدرژن تشکیل می‌گردد که باعث کاهش اختلاف سطح باطری میگردد. کاهش بازده باطری در اثر هر دو عامل فوق را پلاریزاسیون می‌گویند.

### ۱۵- زنگ زدن الکترولیتی: معمولاً زنگ زدن را نتیجه ترکیب فلزات با

اکسیژن می‌دانند. سدیم با سرعت زیاد و آهن با سرعت کمتری با اکسیژن ترکیب میشود. گرچه آهن خالص خیلی کند با اکسیژن خشک ترکیب می‌گردد، ولی حضور مقداری رطوبت و گاز کربنیک هوا باعث سریع شدن ترکیب آهن با اکسیژن می‌شود. ظاهراً چنین بنظر می‌آید که گاز کربنیک با آب ترکیب شده یون ئیدرژن تولید می‌کند و این یون به نوبه خود با آهن ترکیب می‌گردد. پس زنگ زدن - فساد فلزات - در اثر دو عامل انجام می‌گیرد، حتی اگر فلز خالص باشد. اگر فلز ناخالصی داشته باشد عامل سومی هم در آن مؤثر است.

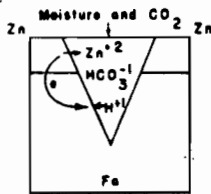
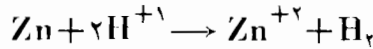
مثلاً، اگر يك قطعه کوچک روی دارای مقداری مس بصورت ناخالصی باشد (شکل ۱۰۰ الف)، تعداد بیشماری پیل در همه نقاط قطعه روی تشکیل میگردد. یون‌های ئیدرژن که در محلول گاز کربنیک در اتمسفر وجود دارد روی مس آزاد می‌گردند بجای آنکه مستقیماً روی روی آزاد گردند. در این حالت نیز فعل و انفعال همان خواهد بود که اگر مس اصلاً وجود نداشت یعنی



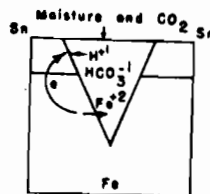
ولی به دلیلی که در زیر گفته میشود این فعل و انفعال سریع تر انجام میگردد. در اثر حل شدن روی بصورت یون‌های روی در محلول غلظت بار مثبت در اطراف روی زیادتر میگردد. این ذرات با بار مثبت یون‌های مثبت ئیدرژن را دفع می‌کنند. این باعث میشود که سرعت آزاد شدن یون‌های ئیدرژن در سطح روی کم گردد. ولی وقتی در روی ناخالصی بصورت مس وجود داشته باشد ئیدرژن در سطح مس که یون مثبتی از آن وارد محلول نمی‌گردد با سرعت زیادتری آزاد می‌گردد. در نتیجه ناخالصی باعث سرعت عمل زنگ زدن می‌گردد. با همین نوع استدلال می‌توان به تفاوت حلبی (ورقه آهن قلع‌اندود) و آهن سفید یا گالوانیزه (ورقه آهن روی‌اندود) پی‌برد. اگر ورقه حلبی خراش بردارد (شکل ۱۰۰ ب) آهن با سرعت زنگ می‌زند چون آهن زودتر از قلع اکسیده میگردد. معادله این فعل و انفعال بصورت زیر است.



ولی وقتی ورقه آهن سفید خراش بردارد (شکل ۱۰۰پ) روی زودتر از آهن الکترون از دست می‌دهد و معادله آن بصورت زیر است.

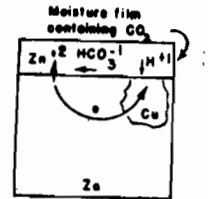


شکل ب



شکل های شماره ۱۰۰

شکل ب



شکل الف

این باعث میشود تا وقتی روی وجود داشته باشد آهن زنگ نزنند.

### ۱۶- تجزیه الکتریکی : وقتی یک جریان مستقیم از یک محلول الکترولیت

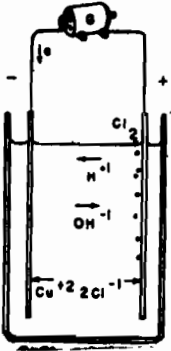
عبور داده شود ، یک فعل و انفعال شیمیائی انجام میگیرد . به این فعل و انفعال الکترولیز گفته میشود.

در هر یک از مثال های الکترولیز که در شکل های ۱۰۱ الف، ب و پ نشان داده شده اند یون هائی که آزاد می گردند در طرف نوشته شده اند و الکترودی که در سطح آن آزاد می گردند بوسیله پیکان ها در طرف مشخص شده اند. الکترودها غیر فعال و از نوع پلاتین یا کربن هستند. در محلول کلرور مس، هر دو یون نمک آزاد می گردند . در محلول سولفات مس فقط یکی از یون های نمک آزاد می گردد و بجای یون سولفات یون هیدروکسید آب آزاد می گردد. در محلول سولفات سدیم هیچکدام از یون های نمک آزاد نمی گردند و در عوض هر دو یون آب آزاد می گردند .

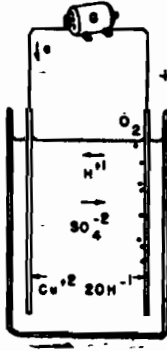
با استفاده از جدول ۵۲ می توان پی برد که چرا این تفاوت ها در الکترولیز املاح بوجود می آید . بایستی در نظر داشت که در این جدول نیم معادله های الکتروود بر حسب تمایل به ازدست دادن الکترون تنظیم شده اند .

در شکل های ۱۰۱ الف و ب ، یون هائی مس در قطب منفی بجای یون های هیدروژن آزاد می گردند چون یون مس تمایل بیشتری به جذب الکترون دارد تا یون هیدروژن . در شکل ۱۰۱ پ یون سدیم آزاد نمی گردد چون تمایل جذب الکترون یون سدیم خیلی کمتر از هیدروژن است. در نتیجه بجای سدیم هیدروژن آزاد می گردد. ولی نایستی چنین نتیجه گیری کرد که همیشه هیدروژن قبل از یون های بالای آن در جدول آزاد می گردد . این جدول

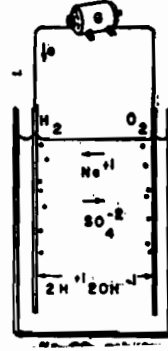
بر حسب فعالیت  $1a$  برای تمام یون ها تنظیم شده است . در محلول نمک های فوق فعالیت یون ئیدرژن خیلی کمتر از  $1a$  است . در غلظت های عادی یون ئیدرژن معمولاً بجای یون های فلزات فعال مثل سدیم ، پتاسیم و کلسیم آزاد می گردد .



شکل ۱۰۰ ب  
محلول  $SO_4Na_2$

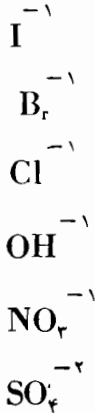


شکل ۱۰۰ ج  
محلول  $SO_4Cu$



شکل ۱۰۰ الف  
محلول  $Cl_2Cu$

در قطب مثبت در شکل ۱۰۱ الف انتظار می رود که یون ئیدراکسید بجای یون کلرور آزاد گردد چون تمایل یون ئیدراکسید نسبت به الکترون کمتر از کلر است . ولی چون در آب غلظت یون ئیدراکسید خیلی کم است یون کلر آزاد می گردد . از طرف دیگر آزاد شدن یون ئیدراکسید در شکل های ۱۰۱ ب و ۱۰۱ ج ، نشان میدهد که تمایل یون سولفات به الکترون خیلی بیشتر از یون ئیدراکسید است . در آب ترتیب آزاد شدن یون ها بصورت زیر است .

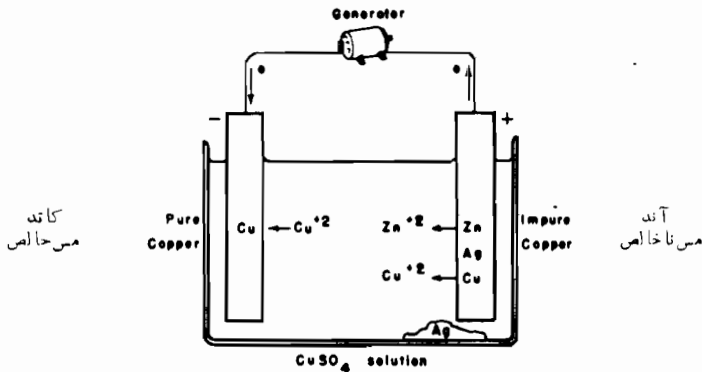


۱۷- آب فلز کاری . در تصفیه الکترولیتی مس ، مسی را که بایستی خالص گردد

بصورت قطب مثبت در یک کوره الکترولیز درمی آورند. وقتی از محلول سولفات مس که در آن دو الکتروود، یکی مس ناخالص، و یکی مس خالص، قرار داده شده باشد (شکل ۱۰۲) جریان الکتروسیتمه از یک مولد عبور داده شود، مس ناخالص از الکتروود مثبت حل شده و در قطب منفی بصورت مس خالص راسب می گردد.

از جدول ۵۲ می توان پی برد که چگونه می توان از مس ناخالص حاوی نقره و روی مس خالص تهیه کرد. اختلاف سطح مولد را روی  $0.35$  تنظیم می کنند. این مقدار کمی بیشتر از مقداری است که مس را از قطب مثبت وارد محلول میکند و در قطب منفی راسب می سازد. جدول نشان می دهد که اتم روی تمایل کمتری نسبت به الکترون دارد تا اتم مس. در نتیجه روی همراه مس در الکتروود مثبت وارد محلول می گردد ولی در الکتروود منفی راسب نمی گردد. یون های روی در محلول باقی می مانند. از طرف دیگر تمایل نقره به الکترون بیشتر از مس است. در نتیجه نقره وارد محلول نشده و وقتی مس های اطراف آن در محلول حل می گردند به ته ظرف سقوط می کند.

برای آنکه جدا کردن نقره از مس کامل گردد در محلول مقداری کلرور سدیم می ریزند تا اگر مقداری نقره وارد محلول شود بصورت کلرور نقره راسب شود.



شکل شماره ۱۰۲

تصفیه الکترولیتی مس

### به پرشمهای زیر پاسخ دهید

- ۱- مکانیزم هدایت جریان الکتروسیتمه را در محلول کلرور سدیم و سیم مس شرح دهید. تغییرات مقاومت هر یک را با درجه حرارت شرح دهید.
- ۲- یک جریان الکترولیز داریم کرده و مسیر حرکت ذرات باردار را در آن نشان دهید. چرا در الکتروودها

بایستی فعل وافعال شیمیائی انجام گیرد ؟

- ۳- در الکترولیز  $\text{CuCl}_2$ ، کاتد در آن مشخص کنید و گاز کاتود را در آن مشخص کنید. نیم معادله های الکترودها را بنویسید. مسیر حرکت کاتیون  $\text{Cu}^{2+}$  و آنیون  $\text{Cl}^-$  را در آن مشخص کنید.
- ۴- یک پیل آلوانیک که بتواند از معادله در استفاده کند طرح کنید.



کاتد و آنود را مشخص کنید. نیم معادله الکترودها را بنویسید. مسیر حرکت آنیون کاتیون و الکترون را در پیل نشان دهید.

- ۵- چرا در فعل وافعال اکسیداسیون - احیاء برای تولید انرژی الکتریکی می توان استفاده نمود ؟
- ۶- منظور از استفاده از پیل نمکی چیست ؟ کامل شرح دهید .
- ۷- تفاوت بین پیل غلطت و پیل شیمیائی در چیست ؟
- ۸- منظور از اصطلاحات پتانسیل الکتروده و پلاریزاسیون چیست ؟
- ۹- عناصری را که در الکترولیز مواد زیر در کاتد و آنود در غلطت یک مول از آزاد می گردند تعیین کنید.

الف-  $\text{Br}_2\text{Cu}$

ب-  $\text{ClNa}$

پ-  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$

ت-  $\text{NO}_3\text{K}$

۱۰- آهن حالم زودتر زنگ می زند یا فولاد. یک آلباز آهن است ؟ شرح دهید .

### مسائل زیر را حل کنید

۱- چند فارادی، کولومب و آمپر برای مدت ۱۰۰ دقیقه لازم است تا در الکترودهای مناسب

الف- ۰/۲۵۰ اتم گرم نیکل از  $\text{Ni}^{+2}$

ب- ۰/۲۵۰ گرم نیکل از  $\text{Ni}^{+2}$

پ- ۰/۲۵۰ والانس گرم نیکل از  $\text{Ni}^{+2}$

آزاد کند

۲- از الکترولیز کلرورسدیم در آب با جریانی بشدت ۱/۹۳ آمپر برای مدت ۲۰/۰ دقیقه چند مول - چند گرم و چند لیتر گاز هیدروژن در شرایط متعارفی بدست می آید .

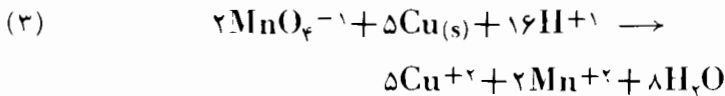
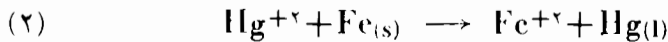
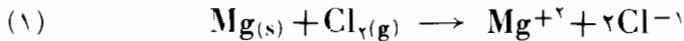
۳- در ظرفی ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سولفات مس ۰/۵۰۰ مولار وجود دارد. دو الکتروده پلانتین در آن قرار داده و با جریانی بشدت ۲۰/۵۰۰ آمپر الکترولیز می گردد. چه مدت طول میکشد تا تمام مس از محلول آزاد گردد. پس از خارج کردن تمام مس از محلول چه جرمی در محلول باقی می ماند .

۴- در یک پیل دانیل ۶۵/۴ گرم روی و ۷۵/۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰۰ مولار سولفات مس وجود دارد. حداکثر تا

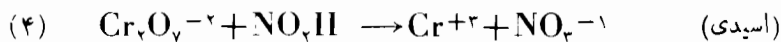
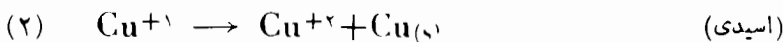
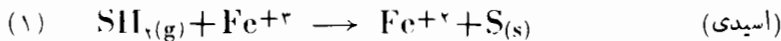


چه مدت این پیل می‌تواند جریان با شدت ۲۰۰ آمپر آزاد کند ؟  
 ۵ - از یک نقطه از یک سیم مس که جریانی با شدت ۱۰/۰ آمپر از آن عبور می‌کند در هر ثانیه چند الکترون می‌گذرد ؟

۶- برای هر یک از فعل واکنش‌ها حالات زیر یک پیل گالوانیک طرح کنید. مس حرارت را در پیل رسم کرده و مواد موجود در آن را معین کنید. نیم معادلات کاتد و آنود را بنویسید.  
 مسیر حرکت کاتیون، آنیون و الکترون‌ها را وقتی پیل در حال کار است رسم کنید. با استفاده از پتانسیل الکترودها اختلاف سطح پیل را وقتی فعالیت همه اجسام یک است حساب کنید.



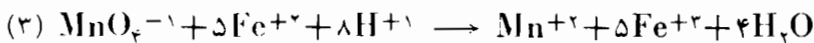
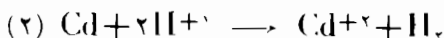
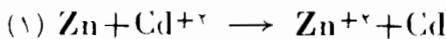
۷- برای تغییرات زیر دو نیم معادله و معادله کامل را بنویسید.



۸- از یک محلول ۰/۱ مولال محلول اسید استیک ۱/۳ درصد و نوره شود، نقطه انجماد آن را تعیین کنید

۹- اگر نقطه انجماد محلول ۲ مولال اسید استیک ۳/۷۲۵- باشد، درصد یونیزاسیون آن چقدر است.

۱۰- برای پیل‌هایی که در آن‌ها فعل واکنش‌ها زیر انجام می‌گیرند  $\text{E}^\circ$  را پیدا کنید



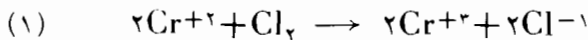
۱۱- از هر فعل واکنش مسئله ۱۰ چه مقدار از الکترونی می‌توان تولید نمود ؟

۱۲- اگر در فعل واکنش شماره (۱) مسئله ۱۰ فعالیت یون ادمیوم و یون روی به ترتیب ۰/۶۰۰/۰/۶ باشد،

اختلاف سطح پیل را تعیین کنید.

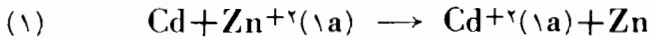
۱۳- گفته شد که «تعداد الایس‌ها در اختلاف سطح پیل اثری ندارند.» با محاسبه اختلاف سطح

پیل‌هایی که فعل واکنش زیر در آن‌ها انجام می‌گیرد جمله بالا را ثابت کنید.

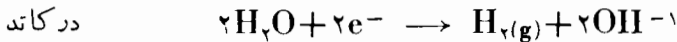


فعالیت تمام یون‌ها ۰/۱۰ است .

۱۴- معین کنید که آیا فعل و انفعالات زیر بطوریکه نوشته شده‌اند انجام‌پذیر هستند یا خیر ؟ جواب خود را با تعیین اختلاف سطح تأیید کنید .



۱۵- در الکترولیز محلول سولفات سدیم در آب با الکترودهای مس ، فعل و انفعالات بصورت زیرند :

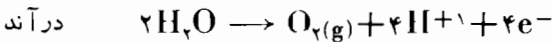
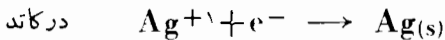


اگر در کاتد در شرایط متعارفی ۳۳/۶ میلی‌لیتر هیدروژن آزاد گردد ، چه مقدار به وزن آند اضافه

می‌شود ؟

۱۶- محلولی از مخلوط کردن ۴۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۰ مولار سولفات نقره و ۶۰/۰ میلی‌لیتر محلول

۰/۰۵۰ مولار نیترات نقره تهیه میگردد . محلول حاصل ۱۰۰/۰ میلی‌لیتر حجم دارد . فعل و انفعالات در موقع الکترولیز بشرح زیرند .



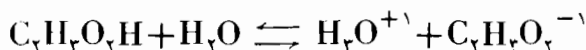
با صرف نظر کردن از هر نوع فعل و انفعال ممکن دیگر . معین کنید پس از عبور جریان شدت ۱/۰ آمپر

برای مدت ۰/۹۶۵ دقیقه چند مول  $\text{Ag}^{+}$  ،  $\text{NO}_3^{-}$  ،  $\text{H}^{+}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلول باقی میماند .

## فصل پانزدهم

### تعادل یونی

۱- یونیزاسیون الکترولیت های ضعیف : وقتی اسیداستیک در آب حل شود، تعداد کمی از ملکول های آن با ملکول های آب ترکیب شده یون های ئیدرونیوم و استات می دهند .



تفاوت تعادل بالا با تعادل های غیر الکترولیت در این است که در تعادل فوق ذرات حاصل دارای بارالکتریکی هستند. اگر فرض شود که در محلول خیلی رقیق الکترولیت های ضعیف، یون ها از هم خیلی دور هستند. بطوریکه اثر بار آنها روی هم قابل صرف نظر باشد، آنوقت می توان از همان اصول تعادل شیمیائی در این تعادل نیز استفاده نمود.

$$K' = \frac{[H_3O^{+1}][C_2H_3O_2^{-1}]}{[H_2O][C_2H_3O_2H]}$$

در محلول های خیلی رقیق ، ملاریته آب ، در حدود ۵۵ ، خیلی کم تحت تأثیر تغییرات غلظت اسیداستیک قرار می گیرد . مثلاً اگر غلظت اسیداستیک را از ۰/۱ مولار به ۰/۰۱ مولار برسانیم، تغییرات غلظت آب بصورت جدول ۵۳ درمی آید. همانطور که در جدول دیده میشود باده مرتبه کاهش دادن غلظت اسید ، غلظت آب فقط ۰/۵ درصد اضافه می گردد. بنابراین می توان چنین فرض کرد که در تعادل بالا ، غلظت آب ثابت می ماند .

جدول شماره ۵۳  
اسیداستیک در آب

غلظت اسید	وزن اسید	وزن آب	غلظت آب
۰/۱M	$0/1 \times 20/0 = 2/0 \text{ g}$	$99/5 - 2/0 = 97/5 \text{ g}$	$\frac{993/5}{18} = 55/2 \text{ M}$
۰/۰۱M	$0/01 \times 20/0 = 0/2 \text{ g}$	$999/5 - 0/2 = 999/3 \text{ g}$	$\frac{908/9}{18} = 50/4 \text{ M}$

باضرب کردن تعادل بالا در  $[H_2O]$  داریم .

$$K' [H_2O] = \frac{[H_3O^{+}] [C_2H_3O_2^{-}]}{[C_2H_3O_2H]}$$

چون هم  $K'$  و هم  $[H_2O]$  ثابت هستند ، پس حاصل ضرب آنها نیز ثابت جدیدی است که با حرف  $K$  نشان داده میشود ، پس

$$K_a = \frac{[H_3O^{+}] [C_2H_3O_2^{-}]}{[C_2H_3O_2H]}$$

(ثابت یونیزاسیون اسید ها را با  $k_a$  - با زهارا با  $k_b$  و آب را با  $k_w$  نشان می دهند )

این ثابت تعادل را ثابت یونیزاسیون یا ثابت تفکیک می نامند. جمله اثر جرم در این تعادل فقط در محلول های خیلی رقیق ثابت است . در محلول های غلیظ ، جاذبه الکترواستاتیکی بین یون ها را بایستی در نظر گرفت ولی بعلم پیچیده بودن محاسبات در این کتاب مورد بحث قرار نخواهد گرفت .\*

یکی از راههای پیدا کردن مقدار  $K$  برای اسیداستیک بوسیله تعیین همسان درجه یونیزاسیون است. در محلول  $0/100 \text{ M}$  اسیداستیک در آب  $\alpha = 0/0133$  است .

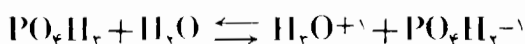
$$K_a = \frac{M_a \times M \alpha}{M(1-\alpha)} = \frac{(0/100 \times 0/0133)(0/100 \times 0/0133)}{0/100(1-0/0133)}$$

$$K_a = 1/79 \times 10^{-5} \quad \text{در } 25^\circ\text{C}$$

۵ جمله اثر جرم واقماً وقتی ثابت است که بجای غلظت، فعالیت هر ماده در آن منظور شود. ولی در محلول های خیلی رقیق، مثل بناسیل اکسیداسیون، فعالیت هر ذره در جمله اثر جرم تقریباً برابر غلظت آن است.

(درجه حرارت همیشه  $25^{\circ}\text{C}$  خواهد بود مگر آنکه داده شود.) وقتی  $K$  برای یک غلظت تعیین شد، از آن میتوان برای محاسبه درجه یونیزاسیون سایر غلظت‌ها استفاده نمود و بدین صورت زحمات اندازه‌گیری‌های دقیق را برای تعیین آن متحمل نشد.

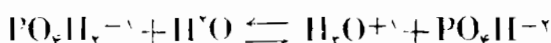
اسیدهای پلی پروتیک (آنهائی که بیشتر از یک پروتون درمملکول دارند که میتواند مثل یک اسید اولیه دارد فعل و انفعال شود) در چند مرحله یونیزه میشوند. مثلاً اولین مرحله یونیزاسیون اسید فسفریک در معادله زیر نشان داده شده است.



ثابت یونیزاسیون معادله بالا میشود

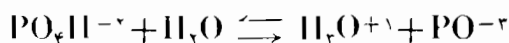
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+1}][\text{PO}_4\text{H}_2^{-1}]}{[\text{PO}_4\text{H}_3]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

دومین مرحله، یونیزاسیون یون  $\text{PO}_4\text{H}_2^{-1}$  است.



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+1}][\text{PO}_4\text{H}^{-2}]}{[\text{PO}_4\text{H}_2^{-1}]} = 6.2 \times 10^{-8}$$

وسومین مرحله



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+1}][\text{PO}_4^{-3}]}{[\text{PO}_4\text{H}^{-2}]} = 4.8 \times 10^{-13}$$

عمولاً دوهین و سومین ثابت‌های تعادل از اولین ثابت تعادل کوچکتر هستند.

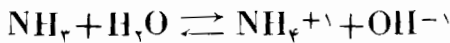
بطوریکه قبلاً گفته شده است، حتی نمک‌هایی که در آب ۱۰۰ درصد یونیزه میشوند در حلال‌هایی که ثابت دی‌الکتریک آنها خیلی کم است بصورت الکترولیت ضعیف رفتار می‌کنند. مثلاً ثابت یونیزاسیون  $\text{ClO}_4\text{Ag}$  در بنزن بصورت زیر است

$$K = \frac{[\text{Ag}^{+1}][\text{ClO}_4^{-1}]}{[\text{ClO}_4\text{Ag}]} = 7.8 \times 10^{-21}$$

از مقدار  $K$  مقدار  $\alpha$  برای هر غلظت تعیین می‌گردد. برای یونیزاسیون  $\text{ClO}_4\text{Ag}$  در بنزن خیلی کوچک است که نشان می‌دهد فقط تعداد کمی از آن بصورت یون جدا شده درآمده‌اند.

ثابت یونیزاسیون بعضی از اسیدها و بازهای ضعیف در جدول شماره ۵۴ داده شده است. این ثابت‌ها را می‌توان مانند ثابت یونیزاسیون اسیداستیک نوشت و محاسبه نمود. مثلاً معادله

یونیزاسیون آدونیاک بصورت زیر است



که در آن  $K_b$  بصورت زیر نوشته میشود

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^{+1}][\text{OH}^{-1}]}{[\text{NH}_3]} = 1/8 \times 10^{-5}$$

جدول شماره ۵۴

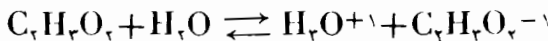
جدول ثابت یونیزاسیون اسیدها و بازهای ضعیف

نام ترکیب	معادله	$K_a$ در ۲۵°C
اسیداستیک	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+1} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-1}$	$1/8 \times 10^{-5}$
اسید نیتریک	$\text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+1} + \text{NO}_3^{-1}$	$4/5 \times 10^{-4}$
اسید فلوریدریک	$\text{FH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+1} + \text{F}^{-1}$	$6/7 \times 10^{-4}$
اسید سیانیدریک	$\text{CNH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+1} + \text{CN}^{-1}$	$7/2 \times 10^{-10}$
اسید سولفوریک	$\text{SO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+1} + \text{SO}_2\text{H}^{-1}$	$1/3 \times 10^{-2}$
اسید کربنیک	$\text{CO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+1} + \text{CO}_2\text{H}^{-1}$	$2/5 \times 10^{-7}$
آمونیاک	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^{+1} + \text{OH}^{-1}$	$1/8 \times 10^{-5}$
آنیلین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{+1} + \text{OH}^{-1}$	$4/6 \times 10^{-10}$
اتیل آمین	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^{+1} + \text{OH}^{-1}$	$5/6 \times 10^{-4}$

مثال ۱: غلظت تمام ذرات رادر محلول که با علامت  $1/100\text{M}$  اسیداستیک مشخص شده است تعیین کنید

درجه یونیزاسیون اسید چیست ؟

حل :



$$K = 1/8 \times 10^{-5}$$

اگر مقدار مول های اسید که بایستی یونیزه بشوند تا تعادل برقرار شود X باشد پس تعداد X مول

$\text{H}_3\text{O}^{+1}$  و X مول  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-1}$  نیز تولید شده است .

## غلظت اولیه ذرات

## غلظت تعادل



در حالت تعادل داریم

$$\frac{[H_3O^{+1}][C_6H_7O_6^{-1}]}{[C_6H_7O_6H]} = 1/8 + 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{1 - X}$$

به در آن  $X = 0.0042$  است. بنابراین غلظت تعادل ذرات شرح زیر اند:  
(چون مقدار  $X$  کم است تأثیری در غلظت اسید نمی‌کند)

$$[C_6H_7O_6H] = 1/100 - X = 1/100 M$$

$$[H_3O^{+1}] = X = 0.0042 M$$

$$[C_6H_7O_6^{-1}] = X = 0.0042 M$$

درصد یونیزاسیون عبارت است از حاصلضرب نسبت ملکول های یونیزه شده به ملکول های یونیزه.

در صد در عدد ۱۰۰.

$$\alpha = \frac{0.0042 \times 100}{1/100} = 0.42 \text{ درصد}$$

بایستی در نظر داشت که برای الکتروولیت‌های ضعیف مثل اسید استیک درجه یونیزاسیون خیلی کم است. بنابراین از مقدار  $X$  درمخرج (تعداد مول‌های یونیزه شده) می‌توان صرف‌نظر کرد و بدینوسیله از انجام مقاداری محاسبات بی‌ثمر رهائی جست، چون با منظور داشتن  $X$  در معادله یک معادله درجه دو بدست می‌آید که حل کردن آن مقاداری وقت می‌گیرد ولی با صرف نظر کردن از آن معادله بصورت زیر درمی‌آید که حل کردن آن ساده تر است.

اگر از  $X$  درمخرج صرف نظر نشود معادله بصورت زیر درمی‌آید

$$1/8 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{1/100 - X}$$

یا:

$$X^2 + (1/8 \times 10^{-5})X - 1/100(1/8 \times 10^{-5}) = 0$$

که اگر از  $X$  درمخرج صرف نظر شود داریم

$$1/8 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{1/100}$$

یا:

$$X^2 = 1/8 \times 10^{-5}$$

$$X = \sqrt{1/8 \times 10^{-5}} = \sqrt{1/8 \times 10^{-6}} = 4/2 \times 10^{-3}$$

بادر نظر گرفتن مقدار تقریبی X و دقت عمل، غلظت ملکول های اسید میشود.

$$1/100 - X = 1/100 - (4/2 \times 10^{-3}) = 1/100$$

مثال ۲. فرض شود که یک مول CH<sub>3</sub>COOH و یک مول استات سدیم در مقدار ای آبی حل شده باشند تا حجم

مجموع ۱ لیتر برسد. غلظت نهائی H<sup>+</sup> را در محلول حساب کنید.

حل. چون CH<sub>3</sub>COOH و C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>-</sup> الکتروایون های قوی هستند، در آب ۱۰۰ درصد یونیزه میشوند.

یون های Cl<sup>-</sup> و Na<sup>+</sup> با هم ترکیب نشده و منحلور نمی گردند. ولی یون های H<sup>+</sup> و C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> با هم ترکیب شده (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H) تولید می کنند تا تعادل زیر برقرار آید.



$$K_a = 1/8 \times 10^{-5}$$

که در آن

غلظت اولیه و غلظت تعادل ذرات به صورت زیر است. y تعداد مول های H<sup>+</sup> و C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> در این راستا و با

هم در آن شده و y مول اسید تولید می کنند.

غلظت اولیه

غلظت تعادل

$$[H^+] = 1/100 M$$

$$[H^+] = (1/100 - y) M$$

$$[C_2H_3O_2^-] = 1/100 M$$

$$[C_2H_3O_2^-] = (1/100 - y) M$$

$$[C_2H_3O_2H] = 1/100 M$$

$$[C_2H_3O_2H] = y M$$

در حالت تعادل

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_3O_2H]} = 1/8 \times 10^{-5} = \frac{(1/100 - y)(1/100 - y)}{y}$$

چون غلظت H<sub>2</sub>O نسبت به سایر ذرات خیلی زیادتر است بنابراین بجای [H<sub>2</sub>O] از [H<sup>+</sup>]

در تعادل بالا استفاده شده است. از طرف دیگر چون مقدار y نسبت به ۱/۱۰۰ زیاد است نمی توان از مقدار آن

در صورت صرف نظر کرد و بجای (۱/۱۰۰ - y) از (۱/۱۰۰) استفاده نمود. وقتی معادله برای y حل کردد مقدار

آن برابر میشود با

$$y = 0/996$$

مثال ۳ - غلظت ذرات و درصد یونیزاسیون محلول ۱/۱۰ مولر از اسید استیک را حساب کنید.

اگر X مول اسید تفکیک گردد، داریم

$$X = \text{غلظت نهائی } H^+$$

$$X = \text{غلظت نهائی } C_2H_3O_2^-$$

$$1/10 - X = \text{غلظت نهائی } C_2H_3O_2H$$



درحالت تعادل

$$\frac{[H^{+}] [C_7H_7O_7^{-1}]}{[C_7H_7O_7H]} = 1/8 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{1/10 - X}$$

و اگر فرض شود که  $X$  نسبت به  $1/10$  کوچک است مقدار آن برابر با  $1/3 \times 10^{-3}$  می‌گردد. ولی غلظت‌های تعادل می‌شود

$$[H^{+}] = X = 1/3 \times 10^{-3} M$$

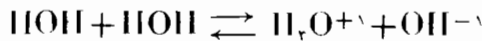
$$[C_7H_7O_7^{-1}] = X = 1/3 \times 10^{-3} M$$

$$[C_7H_7O_7H] = 1/10 - X = 0.1 M$$

$$\text{درصد یونیزاسیون} = \frac{1/3 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100 = 1/3 \%$$

بامقایسه مثال ۱ و مثال ۳ مشاهده میشود که با رقیق کردن محلول یک الکتروولیت ضعیف غلظت ذرات نیز کم میگردند ولی درجه یونیزاسیون بیشتر میشود. بایستی توجه کرد که باوجود آنکه غلظت اسید از  $1/10 M$  به  $0.1 M$  ده مرتبه رقیق شده است، غلظت یون ئیدرژن بهمان نسبت کم نشده است. چون در اثر رقیق شدن مقدار بیشتری ملکول اسید یونیزه شده و بر غلظت یون ئیدرژن می‌افزاید.

۳- یونیزاسیون آب. اگر یونیزاسیون آب با معادله زیر نشان داده شود



آنوقت ثابت یونیزاسیون بصورت زیر درمی‌آید.

$$K' = \frac{[H_3O^{+1}] [OH^{-1}]}{[H_2O]^2}$$

اگر فرض شود که مقدار  $[H_2O]$  ثابت است، تعادل بالا را می‌توان بصورت زیر نوشت.

$$K_w = K' [H_2O]^2 = [H_3O^{+1}] [OH^{-1}]$$

اندازه گیری قابلیت هدایت الکتریسیته آب خالص در  $25^\circ C$  نشان داده است که

$$[H_3O^{+1}] = [OH^{-1}] = 1 \times 10^{-7} M$$

بنابراین مقدار ثابت یونیزاسیون آب میشود

$$K_w = (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) = 1 \times 10^{-14}$$

این ثابت همیشه ثابت می‌ماند اگر چه یون های ئیدرو نیوم و بایئیدراکسید بوسیله اجسام

دیگری در آب اضافه کردند. اگر غلظت یون نئیدراکسید زیاد گردد از غلظت یون نئیدرونیوم آنقدر کاسته می‌گردد تا حاصل ضرب غلظت آنها برابر با  $10^{-14} \times 10^{-1}$  گردد. برای اینکه مقدار  $K_w$  ثابت بماند در چنین حالتی مقداری  $OH^{-1}$  با  $H_3O^{+1}$  ترکیب شده تولید آب می‌کند.

اگر به اندازه کافی سود به آب اضافه گردد تا غلظت آن  $0.1 M$  گردد. آنوقت غلظت یون  $OH^{-1}$  نیز برابر با  $0.1 M$  میگردد. از معادله بالا می‌توان مقدار یون نئیدرونیوم را در این محلول حساب کرد.

$$[H_3O^{+1}] \times 0.1 = 10^{-14} \times 10^{-1}$$

$$[H_3O^{+1}] = 10^{-14} \times 10^{-1} M$$

همین صورت غلظت یون  $OH^{-1}$  در محلول  $0.1 M$  اسید کلریدر یک در آب برابر با  $10^{-12} \times 10^{-1}$  میگردد. هر محلول که در آن غلظت یون نئیدرونیوم و غلظت یون نئیدراکسید برابر باشد خنثی است. اگر غلظت یون نئیدرونیوم بیشتر از  $10^{-7} \times 10^{-1}$  باشد محلول اسیدی است. اگر غلظت یون نئیدراکسید بیشتر از  $10^{-7} \times 10^{-1}$  باشد، محلول قلیائی است. یک روش دیگر نشان دادن اسیدی بودن و قلیائی بودن محلول‌ها استفاده از  $pH$  است.

$$pH = -\log[H^+]$$

$pH$  یک محلول را می‌توان مستقیماً بوسیله یک  $pH$  سنج اندازه گرفت.  $pH$  سنج دستگاهی است که از دو الکترود که یکی از آنها الکترود نئیدرژن است تشکیل شده است. این دو الکترود را وارد محلولی که  $pH$  آن بایستی اندازه گیری شود می‌کنند و غلظت یون نئیدرونیوم آن را می‌سنجند. در این دستگاه اختلاف سطح با تغییرات  $pH$  فرق می‌کند.

مثال ۴.  $pH$  محلول  $0.1 M$  اسید کلریدر یک چقدر است؟

حل. در محلول  $0.1 M$  مولار اسید کلریدر یک تمام یون نئیدرونیوم از یونیزاسیون  $HCl$  در آب حاصل میشود. این یونیزاسیون ۱۰۰ درصد است. آب چون الکترولیت بسیار ضعیفی است مقدار ناچیزی و نئیدرونیوم تولید می‌کند

$$[H_3O^{+1}] = 0.1 M = 10^{-1} \times 10^{-1} M$$

$$pH = -\log(10^{-1} \times 10^{-1}) = 1$$

مثال ۵.  $pH$  محلول  $0.1 M$  سود چقدر است؟

حل. چون  $NaOH$  یک الکترولیت بسیار قوی است، تقریباً تمام  $OH^{-1}$  موجود در محلول از یونیزاسیون

آن حاصل میشود.

$$[OH^{-1}] = 0.1 M$$

$$[H_3O^{+1}] = \frac{K_w}{[OH^{-1}]} = \frac{10^{-14} \times 10^{-1}}{0.1} = 10^{-13} \times 10^{-1} M$$

$$pH = -\log(10^{-13} \times 10^{-1}) = 13$$

برای تعیین  $pH$  محلول‌ها بطور تقریب از معرف‌های شیمیائی می‌توان استفاده نمود.

این اجسام ترکیبات آلی ملکولی هستند که قادرند در محلول در آب بصورت یک باز ضعیف یا اسید ضعیف عمل کنند. این عمل را بادر یافت و با اذ دست دادن پروتون انجام می دهند. این دریافت داشتن و اذ دست دادن پروتون با تغییر رنگ مشهودی نیز همراه است. بادر یافت و یا از دست دادن پروتون معرف ممکن است از یک رنگ به رنگ دیگر در آمده و یا از بی رنگی به یک جسم رنگین تبدیل گردد و یا برعکس. معرف هائی که بصورت اسید ضعیف عمل می کنند با IndH و آنهائی که بصورت باز ضعیف عمل می کنند بصورت IndOH در معادلات زیر مشخص شده اند. در این معادلات تثبیت این معرف ها در آب که باعث تغییر خاصیت شیمیائی آن، می گردد نشان داده شده اند.

جدول شماره ۵۵

رنگ مشتق در pH زیاد	حدود pH قابل استفاده	نام معرف	رنگ مشتق در pH کم
زرد	۰/۰ - ۱/۲	اسید بی کریک	بی رنگ
بنفش	۰/۱ - ۳/۶	متیل ویولت	زرد
زرد ← ۱/۰	۱/۲ - ۲/۸	تایمول آبی	قرمز
آبی	۳/۰ - ۴/۶	برموفنل آبی	زرد
قرمز	۳/۰ - ۵/۰	کنگو قرمز	آبی
زرد	۳/۱ - ۴/۴	متیل ارانژ	قرمز
زرد	۴/۲ - ۶/۳	میتل رد	قرمز
آبی	۴/۵ - ۸/۳	لیتھوس	قرمز
آبی	۶/۰ - ۷/۶	برموتایمول آبی	زرد
قرمز	۶/۸ - ۸/۴	فنل رد	زرد
آبی	۸/۰ - ۹/۶	تایمول آبی	زرد
قرمز	۸/۳ - ۱۰/۰	فنل فتالین	بی رنگ
بنفش کمرنگ	۱۰/۰ - ۱۲/۱	آلیزارین زرد	زرد
آبی	۱۱/۰ - ۱۳/۰	آلیزارین آبی	سبز
پرتقالی	۱۲/۰ - ۱۴/۰	تری نیتر و بنزن	بی رنگ



ملکول‌های اسید یونیزه نشده به یون‌های استات دارد. اگر از دو طرف لگاریتم گرفته و در (۱-) ضرب کنیم داریم .

$$pH = \log K_a - \log \frac{[C_v H_v O_v H]}{[C_v H_v O_v^{-1}]}$$

یا

$$pH = pK_a - \log \frac{[C_v H_v O_v H]}{[C_v H_v O_v^{-1}]}$$

در محلولی که بمقدار مساوی از یون‌های اسید استیک و استات سدیم حل شده باشد، نسبت غلظت ملکول اسید به یون استات برابر بایک می‌گردد که لگاریتم آن صفر است. در چنین محلولی  $pH = pK_a$ . در هر محلولی که نسبت غلظت ملکول‌های اسید استیک به یون استات نزدیک به یک باشد،  $pH$  آن تقریباً برابر با  $pK_a$  می‌گردد. اینگونه محلول‌ها را محلول‌های مقاوم می‌گویند و  $pH$  آن در مقدار معینی که برابر با

$$pH = pK_a = -\log (1/8 \times 10^{-5}) = 4/74$$

است ثابت می‌ماند. اگر به چنین محلولی مقداری اسید اضافه شود، مقداری از یون‌های استات به ملکول اسید استیک تبدیل می‌گردد. اگر مقداری باز اضافه گردد مقداری از ملکول‌های اسید به یون استات تبدیل می‌گردد. در نتیجه نسبت غلظت آنها در ملکول خیلی کم تغییر می‌کند و تغییرات  $pH$  محلول از این مقدار هم خیلی کم‌تر است.

مثال ۶:  $pH$  محلولی که از اضافه کردن  $0/010$  مول سود به  $100$  میلی لیتر محلول  $0/50M$  اسید استیک و  $0/50M$  استات سدیم بدست می‌آید حساب کنید.  
حل: فرض میشود که در  $100$  میلی لیتر محلول  $0/50$  مول اسید و  $0/50$  مول یون استات وجود دارد. اضافه کردن  $0/010$  مول یون  $OH^{-}$  همان مقدار ملکول اسید را به یون استات تبدیل می‌کند. در نتیجه داریم

$$غلظت یون استات \quad 0/050 + 0/010 = 0/060$$

$$غلظت ملکول‌های اسید \quad 0/050 - 0/010 = 0/040$$

چون حجم  $0/100$  لیتر است پس غلظت فعاله این ذرات برابر با  $0/60$  مول و  $0/40$  مول می‌گردد.

$$pH = -\log (1/8 \times 10^{-5}) - \log \left( \frac{0/60}{0/40} \right)$$

$$pH = 4/74 + 0/17 = 4/91$$

که نشان می‌دهد  $pH$  از  $4/74$  به  $4/91$  تغییر یافته است. یعنی به مقدار  $pH$   $0/17$  اضافه گردیده است. درحالی‌که اگر همین مقدار سود به آب خالص اضافه شود  $pH$  از  $7/0$  به  $10/0$  می‌رسد، یعنی به مقدار  $pH$   $3/0$  اضافه می‌گردد.

بطور کلی، هر محلولی که حاوی یک اسید ضعیف بایک از نمک‌های آن باشد یک محلول

مقاوم است. pH چنین محلولی بستگی به  $pK_a$  آن اسید دارد. همینطور هر بازضعیفی که در محلولش یکی از نمک های خودش وجود داشته باشد يك محلول مقاوم تولید می کند. غلظت یون نیدراکسید در این نوع محلول های مقاوم برابر میشود با

$$[OH^{-}] = \frac{[MOH]}{[M^{+}]} K_b$$

و

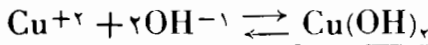
$$[H^{+}] = \frac{[K_w]}{[OH^{-}]} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{[M^{+}]}{[MOH]}$$

یا

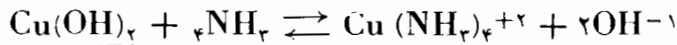
$$pH = -\log \frac{K_w}{K_b} - \log \frac{[M^{+}]}{[MOH]}$$

که در آن M هر فلزی می تواند باشد. بنا بر آنچه گفته شد تعداد محلول های مقاوم برابر با تعداد اسیدها و بازهای ضعیف است.

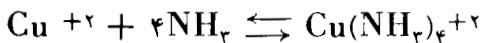
۴- یون های پیچیده (کمپلکس) - وقتی محلول آمونیاک در آب آهسته به محلول نمک مس دو ظرفیتی در آب اضافه شود، در ابتدا طبق معادله یونی زیر رسوبی تشکیل میشود.



(یون نیدراکسید از ترکیب آمونیاک با آب حاصل میشود). ولی وقتی مقدار بیشتری آمونیاک اضافه شود، رسوب حاصل حل شده و تشکیل یون کمپلکس می دهد.



از جمع کردن دو معادله بالا معادله زیر بدست می آید.



ثابت معادله بالا را ثابت پایداری کمپلکس می نامند

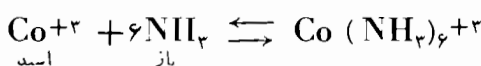
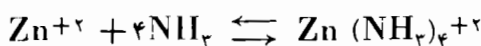
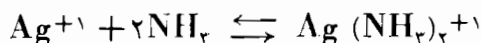
$$K_{stab.} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{+2}]}{[Cu^{+2}][NH_3]^4} = 2/2 \times 10^{13}$$

بیش از حد بزرگ بودن ثابت نشان می دهد که غلظت یون کمپلکس خیلی بیشتر از غلظت یون مس دو ظرفیتی است. در بعضی از کتابها معادله را بصورت عکس آنچه که در بالا نوشته شده است می نویسند و ثابتی که در این صورت بدست ثابت عدم پایداری نامیده میشود و مقدار آن

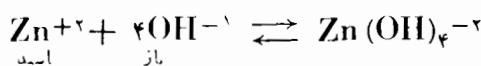
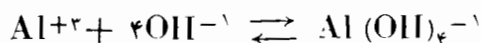
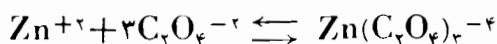
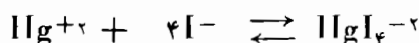
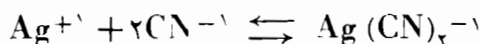
عکس مقدار ثابت پایداری است. یعنی

$$K_{instab} = \frac{[Cu^{+2}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{+2}]} = \frac{1}{K_{stot}} = \frac{1}{2/2 \times 10^{13}}$$

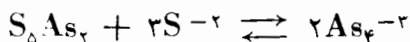
آمونیاک با بعضی از یون های مثبت دیگر نیز تشکیل یون کمپلکس می دهد. مثلاً با فلزات روی، نقره و کوبالت بصورت زیر تشکیل یون کمپلکس می دهد.



با توجه باینکه آمونیاک یک جسم قلیائی است و بیشتر یون های فلزی اسیدی هستند، اینطور انتظار می رود که یون های مثبت بتوانند با آن یون های بازی نیز تشکیل یون های کمپلکس بدهند. چند مثال بصورت زیر است:



بعضی از سولفورها هم یون کمپلکس تشکیل می دهند:



جدول شماره ۵۶ ثابت پایداری بعضی از معادله های بالا را نشان می دهد\*.

## ۵- حاصلضرب انحلالی . وقتی یک جسم جامد یونی در آب حل گردد، یک تعادل

بین یون های حل شده و مازاد جسم بحالت جامد بوجود می آید. مثلاً تعادل بین کلرور نقره جامد در محلول سیر شده آن بایون های کلرور و نقره بصورت زیر است:

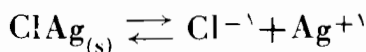
\* وقتی  $CdI_2$  یا  $Hg_2Cl_2$  در آب حل میشوند، محلول یک هادی بسیار ضعیفی است. البته این تعجب ندارد چون، هر دو این ترکیبات کووالانسی هستند و ایست مثل اسید استیک در آب یونیزه شوند، مثلاً:



ولی وجود یون هائی مثل  $HgI_4^{-2}$  پیشنهاد می کنند که قسمتی از این قابلیت هدایت ضعیف بایستی مربوط به تشکیل چنین یون های کمپلکسی باشد.

جدول شماره ۵۶  
ثابت های پایداری

معادله	ثابت
$Cu^{+2} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{+2}$	$2/2 \times 10^{12}$
$Zn^{+2} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{+2}$	$1/0 \times 10^9$
$Ag^{+1} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^{+1}$	$1/7 \times 10^7$
$Hg^{+2} + 4I^{-1} \rightleftharpoons HgI_4^{-2}$	$1/9 \times 10^{30}$
$Ag^{+1} + 2CN^{-1} \rightleftharpoons Ag(CN)_2^{-1}$	$2/6 \times 10^{18}$



که در آن

$$\frac{[Ag^{+1}][Cl^{-1}]}{[ClAg_{(s)}]} = K$$

همانطور که قبلاً گفته شد، غلظت اجسام جامد خالص مقدار ثابتی است. بنابراین غلظت کلرور نقره در حالت جامد ثابت و غیر قابل تغییر است و مقدار کلرور نقره مازاد در محلول تأثیری در آن ندارد. پس

$$[Ag^{+1}][Cl^{-1}] = K[AgCl_{(s)}] = K_{s.p.}$$

به ثابت  $K_{s.p.}$  حاصلضرب انحلالی گفته میشود و به جمله  $[Ag^{+1}][Cl^{-1}]$  حاصلضرب یونی. معادله بالا نشان می‌دهد که وقتی محلول سیر شده‌ای با مازاد جامد در حالت تعادل باشد حاصلضرب یونی برابر حاصلضرب انحلالی می‌گردد. بایستی در نظر داشت که در این معادله هیچگونه قیدی برای غلظت های  $Cl^{-1}$  و یا  $Ag^{+1}$  وجود ندارد. غلظت  $Ag^{+1}$  هر مقداری می‌تواند باشد بشرط آنکه غلظت  $Cl^{-1}$  به اندازه‌ای باشد که حاصلضرب آنها برابر  $K_{s.p.}$  گردد.

ارزش عددی این ثابت نیز مثل سایر ثابت های تعادل بایستی از طریق آزمایش تعیین گردد. وقتی يك دفعه تعیین گردید از آن برای سایر محاسبات می‌توان استفاده کرد. ( در



ضمیمه آخر کتاب  $K_{s.p.}$  برای عده‌ای از ترکیب‌ها داده شده است. یک طرز تعیین این ثابت بدین قرار است. مثلاً برای تعیین حاصلضرب انحلالی سولفات باریوم بر روش زیر عمل می‌کنند: مقداری سولفات باریوم را وزن کرده و میسایند تا به گرد نرمی تبدیل گردد. بعد آن را در یک لیتر آب در  $25^\circ\text{C}$  می‌ریزند و خوب بهم می‌زنند تا محلول سیر شده تولید گردد. محلول را صاف می‌کنند، رسوب باقی‌مانده را خشک کرده وزن می‌کنند. کاهش وزن مقدار سولفات حل شده را نشان می‌دهد. قابلیت انحلال سولفات باریوم در یک لیتر آب در  $25^\circ\text{C}$  برابر  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  مول در لیتر تعیین شده است.

مثل سایر نمک‌ها، سولفات باریوم نیز صد درصد در آب یونیزه شده است. پس  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  مول  $\text{Ba}^{+2}$  و  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  مول  $\text{SO}_4^{-2}$  تولید می‌کنند. در محلول سیر شده غلظت  $\text{SO}_4^{-2}$  برابر  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  و غلظت  $\text{Ba}^{+2}$  برابر  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  است. بنابراین برای تعادل داریم

$$K_{s.p.} = [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = (5 \times 10^{-5})(5 \times 10^{-5}) = 2.5 \times 10^{-9}$$

یعنی اینکه در محلولی که یون‌های  $\text{SO}_4^{-2}$  و  $\text{Ba}^{+2}$  با سولفات باریوم حل نشده در حال تعادل باشند، حاصلضرب غلظت‌های این یون‌ها برابر  $2.5 \times 10^{-9}$  است. چون این مقدار خیلی کوچک است، می‌توان گفت که سولفات باریوم در آب نامحلول است. اگر حاصلضرب غلظت یون‌های  $\text{SO}_4^{-2}$  و  $\text{Ba}^{+2}$  کمتر از این مقدار باشد، محلول سیر نشده بوده و مقداری سولفات باریوم باید حل شود تا غلظت آنها بالا رود. و اگر حاصلضرب غلظت آنها بیشتر از مقدار  $K_{s.p.}$  باشد مقداری از آنها بصورت سولفات باریوم از محلول خارج می‌گردند.

وقتی سولفات باریوم در آب خالص حل می‌گردد، غلظت یون‌های سولفات و باریوم برابر است. ولی این الزامی نیست. آنچه که الزام آور است این است که حاصلضرب آنها برابر با  $K_{s.p.}$  گردد. یعنی می‌توان محلول‌هایی داشت که در آنها غلظت یون  $\text{Ba}^{+2}$  بیشتر از غلظت یون  $\text{SO}_4^{-2}$  باشد و یا بالعکس.

مثال ۷- اگر  $K_{s.p.}$  برای سولفات رادیوم،  $\text{SO}_4\text{Ra}$  برابر  $1.1 \times 10^{-4}$  باشد. قابلیت

انحلال آن را در آب خالص در محلول  $0.1 \text{M}$  سولفات سدیم تعیین کنید.

حل. اگر  $X$  مول سولفات رادیوم در یک لیتر آب حل شود، در محلول سیر شده داریم

$$[\text{Ra}^{+2}] = X \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = X \quad \text{مول در لیتر}$$



$$[Ra^{+2}][SO_4^{-2}] = K_{s.p.} = 4 \times 10^{-11}$$

$$(X)(X) = 4 \times 10^{-11}$$

$$X = 6 \times 10^{-6} \text{ مول در لیتر}$$

پس قابلیت انحلال سولفات باریوم در آب  $6 \times 10^{-6}$  مول در لیتر است .  
حال اگر  $y$  مول سولفات رادیوم در  $0.10M$  سولفات سدیم حل گردد ، در محلول سیر شده داریم

$$[Ra^{+2}] = y \text{ مول در لیتر}$$

$$[SO_4^{-2}] = (y + 0.10) \text{ مول در لیتر}$$

$$[Ra^{+2}][SO_4^{-2}] = y(y + 0.10) = 4 \times 10^{-11} \text{ و}$$

چون مقدار  $k$  خیلی کوچک است . پس سولفات رادیوم زیاد در آب محلول ندوده و مقدار  $y$  نسبت به  $0.10$  خیلی ناچیز و قابل صرف نظر است . پس

$$y(y + 0.10) \approx y(0.10) = 4 \times 10^{-11}$$

$$y = 4 \times 10^{-10} \text{ مول در لیتر}$$

در نتیجه قابلیت انحلال سولفات رادیوم در محلول  $0.10M$  سولفات سدیم  $4 \times 10^{-10}$

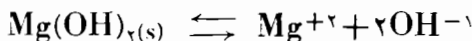
مول در لیتر است و محلولی تولید می کند که در آن

$$[SO_4^{-2}] = 0.10M \text{ و } [Ra^{+2}] = 4 \times 10^{-10}$$

بطوریکه مشاهده شد قابلیت انحلال سولفات رادیوم در آب خالص بیشتر از محلول سولفات سدیم است . این يك مثال برای اثر یون مشابه است که باعث میشود که قابلیت انحلال يك نمک در اثر حضور یکی از یون هایش در محلول کمتر گردد . بنابراین سولفات رادیوم در هر محلولی که حاوی یکی از یون هایش باشد کمتر محلول است . هر چه غلظت این یون مشترک بیشتر باشد قابلیت انحلال نمک هم کمتر می گردد . البته اگر غلظت یون مشترک ناچیز باشد اثری روی قابلیت انحلال نمک محلول ندارد .

مثال ۸ : اگر حاصلضرب انحلالی نمک رات میزیوم که يك الکتروالیت قوی است برابر  $8/9 \times 10^{-12}$  باشد ، قابلیت انحلال  $Mg(OH)_2$  را در آب حساب کنید .

حل : اگر  $x$  مول نمک رات در هر لیتر آب حل شود ، طبق معادله زیر



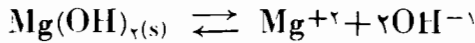
$x$  مول  $Mg^{+2}$  و  $2x$  مول  $OH^{-1}$  تولید می گردد . یونیزاسیون آب نیز مقداری یون  $OH^{-1}$  تولید می کند .

چون آب الکتروالیت بسیار ضعیفی است ، از غلظت یون  $OH^{-1}$  آب در مقابل غلظت یون  $OH^{-1}$  نمک رات صرف نظر

میشود. بنابراین در حالت تعادل داریم



برای محلول سیر شده معادله به صورت زیر است.



$$K_{s.p.} = 8/9 \times 10^{-12} = [\text{Mg}^{+2}] [\text{OH}^{-1}]^2$$

$$(X) (2X)^2 = 8/9 \times 10^{-12}$$

$$4X^3 = 8/9 \times 10^{-12}$$

$$\sqrt[3]{2/9 \times 10^{-12}} = 1/3 \times 10^{-4} \quad \text{مول در لیتر}$$

همانطور که قبلاً مطالعه شد، در جمله اثرم جرم برای هر فعل و انفعال، غلظت اجسام بایستی به توان ضرایب آن اجسام در معادله برسد. چون حاصلضرب یونی نیز یک جمله اثرم جرم است، غلظت یونها در آن نیز بایستی به توان ضرایب آن‌ها در معادله برسد و مهم نیست که این یونها در محلول از چه ترکیبی حاصل می‌شوند. مثلاً در مثال زیر تقریباً تمام یون های  $\text{OH}^{-1}$  از ئیدرات سدیم حاصل میشوند ولی غلظت آن در معادله به توان دومی رسد.

مثال ۹: قابلیت انحلال  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  را در محلول  $0/050 \text{ M}$  سود حساب کنید.

حل: اگر  $x$  مول ئیدرات منیزیم در هر لیتر محلول حل گردد،  $x$  مول  $\text{Mg}^{+2}$  و  $2x$  مول  $\text{OH}^{-1}$

بست می‌آید چون محلول خود حاوی  $0/050$  مول  $\text{OH}^{-1}$  است. در حالت تعادل غلظت‌ها بصورت زیر در می‌آیند

$$[\text{Mg}^{+2}] = X \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[\text{OH}^{-1}] = 2X + 0/050 \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^{-1}]^2 = X(2X + 0/050)^2 = 8/9 \times 10^{-12}$$

با فرض اینکه مقدار  $2X$  نسبت به  $0/050$  خیلی کوچک است، داریم

$$(X) (0/050)^2 = 8/9 \times 10^{-12}$$

$$X = 3/6 \times 10^{-9} \quad \text{مول در لیتر}$$

### ۶- رسوب گیری: یکی از راه‌های استفاده از حاصلضرب انحلالی وقتی که محلول‌های

مختلف باهم مخلوط می‌شوند در پیش‌بینی تشکیل رسوب است. در محلول سیر شده یک نمک، حاصلضرب یونی برابر حاصلضرب انحلالی است. اگر دو محلولی که حاوی یون‌های یک نمک هستند باهم مخلوط شوند بطوریکه حاصل ضرب یونی مخلوط از حاصلضرب انحلالی بیشتر شود، رسوب تشکیل می‌گردد.

مثال ۱۰: اگر  $50$  میلی لیتر محلول  $10^{-4} \text{ M}$  نیترات کلسیم با  $50$  میلی لیتر محلول  $10^{-4} \text{ M}$

فایده: در سديم مخلوط شود رسوبی تشکیل می‌گردد یا حیرت حاصلضرب انحلالی برای فلورور تولسیم  $1/7 \times 10^{-10}$  است. حجم مخلوط حاصل ۱۰۰ میلی‌لیتر است.

حل: برای حل اینگونه مسائل بهتر است غلظت یون‌ها را در مخلوط تعیین کرد. فرض اینکه رسوبی تشکیل نمی‌گردد. چون حجم مخلوط حاصل دو برابر حجم محلول نیترات تولسیم است، پس غلظت یون تولسیم در مخلوط  $4M - 2/5 \times 10^{-4}$  است. همینطور غلظت  $F^-$  نیز در مخلوط  $M - 1/5 \times 10^{-4}$  میشود. پس اگر رسوبی تشکیل نگردد، در مخلوط حاصل داریم:

$$[Ca^{+2}] = 2/5 \times 10^{-4} M \quad \text{و} \quad [F^{-1}] = 1/5 \times 10^{-4} M$$

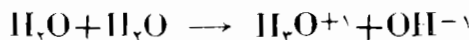
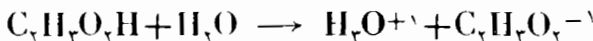
$$[Ca^{+2}] [F^{-1}]^2 = (2/5 \times 10^{-4}) (1/5 \times 10^{-4})^2 = 2/5 \times 10^{-12}$$

چون این مقدار از  $1/7 \times 10^{-10}$  که مقدار  $K_{sp}$  است تجاوز نمی‌کند، پس رسوب تشکیل نمی‌گردد.  $K_{sp}$

محلول حاصل پس از انحلال نسبت به  $F_2Ca$  سیر نشده است.

برای آنکه نمکی راسب شود، حاصلضرب یونی آن بایستی بیشتر از  $K_{sp}$  آن گردد با این روش می‌شود یون‌ها را از محلول خارج کرد. مثلاً یون  $Ra^{+2}$  را از محلول  $Cl_2Ra$  میتوان با اضافه کردن مقداری  $SO_4Na_2$  بصورت  $SO_4Ra$  خارج کرد. هرچه غلظت یون  $SO_4^{2-}$  در محلول بیشتر گردد از غلظت یون  $Ra^{+2}$  بیشتر کاسته می‌شود. تقریباً تمام یون های  $Ra^{+2}$  با ارزش را با اضافه کردن مقدار زیادی  $SO_4^{2-}$  به محلول می‌توان از آن خارج کرد.

**۷- تعادل‌های هم‌زمان.** در بحث‌های قبلی فقط يك تعادل در يك زمان مورد مطالعه قرار می‌گرفت ولی معمولاً در يك زمان دو یا چند تعادل باهم برقرار می‌گردند. مثلاً در محلولی که حاوی اسیداستیک ضعیف است، دو تعادل یونی وجود دارد:



که به ترتیب برای آنها داریم

$$K_a = \frac{[H_3O^{+1}] [C_2H_3O_2^{-1}]}{[C_2H_3O_2H]}$$

$$K_w = [H_3O^{+1}] [OH^{-1}]$$

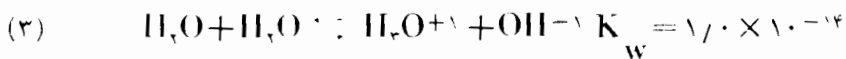
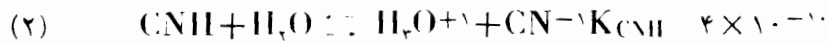
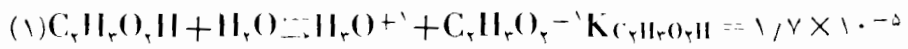
محلول اسیداستیک در آب دارای غلظت یون  $H_3O^{+1}$  مخصوص بخود است که هم  $K_a$

و هم  $K_w$  را ثابت نگه می‌دارد. از نظر اصول، این یون  $H_3O^{+1}$  هم از یونیزاسیون اسید و هم

از یونیزاسیون آب بدست می‌آید. ولی یونیزاسیون  $H_2O$  آنقدر ناچیز است که نمیتوان تصور نمود که تمام یون  $H^+$  از یونیزاسیون اسید حاصل میگردد. ولی در محلول اسیداستیک در آب چون یون  $OH^-$  فقط از یونیزاسیون آب حاصل میگردد بنابراین برای محاسبه غلظت آن بایستی از  $K_w$  استفاده نمود.

مثال ۸۷: ۰/۵۰ مول محلول اسیداستیک ۰/۵۰ مول محلول  $CNH$  را با آن مخلوط کرده و حجم آن را به

یک لیتر می‌رسانیم. غلظت یون‌های  $H_2O^{+1}$  و  $OH^{-1}$  را در آن حساب کنید.  
حل: در محلول نهائی سه تعادل هم زمان وجود دارد:



فقط اسیداستیک تولید یون  $H_3O^{+1}$  می‌تواند در سه یونیزاسیون آن خیلی بیشتر است. اگر  $x$  مول اسید یونیزه گردد، غلظت‌های تعادل میشود

$$[C_6H_5O_2H] = (۰/۵۰ - x) \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[H_3O^{+1}] = x \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[C_6H_5O_2^{-1}] = x \quad \text{مول در لیتر}$$

$$\frac{[H_3O^{+1}][C_6H_5O_2^{-1}]}{[C_6H_5O_2H]} = \frac{(x)(x)}{۰/۵۰ - x} = ۱/۸ \times ۱۰^{-۵}$$

پس محلول نهائی حاوی یون  $H^+$  به غلظت  $M = ۳/۰ \times ۱۰^{-۳}$  است. با قراردادن این مقدار در تعادل شماره (۳) داریم

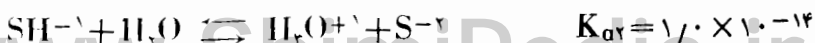
$$K_w = [H_3O^{+1}][OH^{-1}] = ۱/۰ \times ۱۰^{-۱۴}$$

$$(۳/۰ \times ۱۰^{-۳}) [OH^{-1}] = ۱/۰ \times ۱۰^{-۱۴}$$

$$[OH^{-1}] = ۳/۳ \times ۱۰^{-۱۱} M$$

یک مثال عادی دیگر از تعادل‌های هم‌زمان محلول اسیدهای چندپروتونی (چند  $H^+$ ی) است.

مثلاً در محلول  $H_2S$  سولفوریک در آب، علاوه بر تعادل یونیزاسیون آب، دو تعادل حاصل از دو مرحله یونیزاسیون  $H_2S$  وجود دارد.



چون  $\text{SH}_2$  اسید ضعیفی است ، محلول  $\text{SH}_2$  در آب کمی اسیدی است . برای تعیین خاصیت اسیدی محلول بایستی هر دو مرحله یونیزاسیون در نظر گرفته شوند . همانطور که در محلول اسید استیک در آب ، یونیزاسیون آب مقدار بسیار ناچیز یون  $\text{SH}_2$  تولید می کند ؛ در محلول  $\text{SH}_2$  در آب نیز ، یونیزاسیون  $\text{SH}_2$  مقدار خیلی کم یون  $\text{SH}_2$  تولید می دهد . با استفاده از  $K_{a1}$  غلظت یون  $\text{SH}_2$  در محلول  $0.10 \text{ M}$  / اسید سولفیدریک برابر  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  و غلظت یون  $\text{SH}_2$  نیز همین مقدار می گردد .  
بعلمت یونیزاسیون  $\text{HS}^-$  مقدار کمی یون  $\text{S}^{2-}$  در محلول وجود دارد . مقدار آن با استفاده از  $K_{a2}$  بدست می آید .

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}^{+1}][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^{-1}]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$$

اگر همانطور که در محلول  $0.10 \text{ M}$  غلظت های یون  $\text{SH}_2$  و  $\text{HS}^-$  برابر است در هر محلول دیگر این اسید در آب نیز برابر باشد ، در نسبت بالا دم دیگر را حذف می کنند و

$$K_{a2} = [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14}$$

طبق قواعد جبری ، هر دو معادله هم زمان را می توان به یک معادله تبدیل نمود . با استفاده از دو معادله اسید در آب ، مقدار  $[\text{SH}_2]$  را می توان بصورت زیر حساب کرد .

$$[\text{SH}_2] = \frac{[\text{SH}_2]}{[\text{H}_2\text{O}^{+1}]} = 1.0 \times 10^{-7}$$

و

$$[\text{SH}_2] = \frac{[\text{H}_2\text{O}^{+1}][\text{S}^{2-}]}{1.0 \times 10^{-14}}$$

یا

$$1.0 \times 10^{-7} \cdot \frac{[\text{SH}_2]}{[\text{H}_2\text{O}^{+1}]} = \frac{[\text{H}_2\text{O}^{+1}][\text{S}^{2-}]}{1.0 \times 10^{-14}}$$

و

$$(1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-14}) = \frac{[\text{H}_2\text{O}^{+1}]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{SH}_2]}$$

در یک محلول سیر شده از  $\text{SH}_2$  در آب در شرایط عادی ، غلظت  $\text{SH}_2$  در محلول ثابت و برابر با  $0.10 \text{ M}$  است . پس برای یک محلول سیر شده  $\text{SH}_2$  داریم

$$[\text{H}_2\text{O}^{+1}]^2[\text{S}^{2-}] = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-14})(0.10)$$

یا

$$[\text{H}_2\text{O}^{+1}]^2[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-22}$$

معادله اخیر بسیار مهم است چون نشان می‌دهد که غلظت یون  $S^{-2}$  را با تغییر دادن غلظت یون تی‌دی‌رژن می‌توان تغییر داد. مثلاً اگر بمقدار کافی  $ClH$  به محلول سیر شده  $SH_2$  اضافه گردد تا غلظت یون تی‌دی‌رژن  $1M$  گردد، غلظت یون  $S^{-2}$  برابر  $10^{-22} \times 1$  میشود. از این روش در تجزیه کیفی برای جدا کردن یون‌ها از هم با استفاده از اسب کردن سولفور آن‌ها استفاده میشود.

مثال ۱۴- محلولی حاوی  $Cu^{+2}$  و  $Zn^{+2}$  با غلظت  $0.2M$  برای هر یک است. حاصلضرب انحلال  $SZn$  برابر با  $10^{-22}$  و برای  $SCu$  برابر با  $10^{-24}$  است. اگر محلول را نسبت به غلظت یون تی‌دی‌رژن  $1M$  گردانیده و در آن گاز  $SH_2$  دمیده شود تا سیر شود، رسوبی تشکیل می‌گردد؟  
 حل- در یک محلول سیر شده،  $SH_2$  داریم

$$[H_3O^{+1}][S^{-2}] = 10^{-22} \times 1$$

وقتی  $[H_3O^{+1}]$  برابر با  $1M$  باشد، غلظت یون  $S^{-2}$  میشود  $10^{-22} \times 1$  و برای  $SZn$  داریم

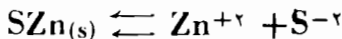
$$[Zn^{+2}][S^{-2}] = (0.2)(10^{-22}) = 2 \times 10^{-24}$$

برای  $SCu$  داریم

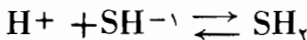
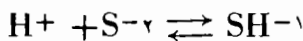
$$[Cu^{+2}][S^{-2}] = (0.2)(10^{-22}) = 2 \times 10^{-24}$$

چون حاصلضرب یونی سولفور روی از حاصلضرب انحلالی آن کمتر است، سولفور روی رسوب نمی‌گردد. ولی چون حاصلضرب یونی سولفور مس از حاصلضرب انحلالی آن بیشتر است سولفور مس رسوب می‌گردد.

از اصل تعادل های هم زمان می‌توان برای حل کردن رسوب‌ها استفاده نمود. مثلاً اگر چه سولفور روی در آب بسیار نامحلول است ولی با اضافه کردن یک اسید به محلول می‌توان مقدار بیشتری از آن را در آب حل نمود. اگر سولفور روی به آب خالص اضافه شود داریم

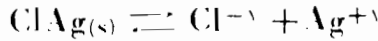


وقتی اسید اضافه میشود، تعادل‌های زیر نیز ایجاد می‌گردد

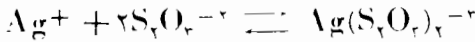


و در نتیجه با بالا رفتن غلظت یون تی‌دی‌رژن مقداری از یون سولفور بصورت  $SH$  و  $SH_2$  از محلول خارج گشته و در نتیجه مقدار بیشتری سولفور حل میگردد تا تعادل برقرار شود.

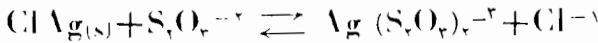
همینطور  $ClAg$  در آب نامحلول است. آن را میتوان با اضافه کردن تیو سولفات سدیم به آب محلول نمود. تعادل کلرور نقره در آب بصورت زیر است:



وقتی یون تیوسولفات اضافه شود ، بایون نقره ترکیب شده تولید کمپلکس می کند.

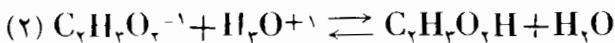
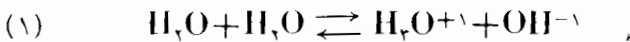


- یون ارغلطان یون نقره در محلول در اثر تشکیل یون کمپلکس کاسته شده است ، مقدار بیشتری کلرور نقره در آب حل میگردد . معادله کامل این تحول را می توان بصورت زیر نوشت:



معادله ۱- بر در عکاسی ارزش زیادی دارد. چون برای ثابت کردن عکس بایستی  $\text{ClAg}$  راسب شده در اولسیون قلم را حل کرد. این عمل با گذاردن فیلم در محلول هپرسولفات ( تیوسولفات ) سدیم انجام میگردد.

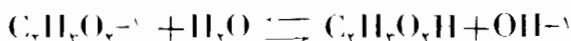
**۸- تییدرولیز :** وقتی نمک کلرور سدیم در آب حل شود ، محلول حاصل خنثی است : غلظت یون تییدرژن و یون  $\text{OH}^{-1}$  برابر  $10^{-7} \times 10^{-7} \text{M}$  است . ولی وقتی استات سدیم در آب حل گردد ، محلول حاصل کمی قلیائی است . محلول کلرور آ- و نیوم و کلرور آلومینیوم در آب کمی اسیدی است . فعل و انفعال بین نمکها و آب را **تییدرولیز** میگویند. تییدرولیز را این طور توجیه می کنند که یونیراسیون آب تحت تأثیر حل شدن نمک ها در آب قرار می گیرد. در این جا نیز در حقیقت دو تعادل هم وجود دارد . در آب خالص ، تعادل بصورت  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+1} + \text{OH}^{-1}$  است . اگر جسمی اضافه گردد که با  $\text{OH}^{-1}$  یا  $\text{H}^{+1}$  ترکیب شود، آنوقت غلظت یکی از آنها در آب تغییر می کند. اگر کلرور سدیم جامد به آب اضافه گردد ، تییدرولیز انجام نمی گیرد . یون های  $\text{Na}^{+1}$  یا  $\text{Cl}^{-1}$  در تعادل یونیزاسیون آب اثری ندارند چون با یون های آب ترکیب نمی شوند.  $\text{Na}^{+1}$  با  $\text{OH}^{-1}$  ترکیب نمی شود چون  $\text{NaOH}$  یک الکتروولیت بسیار قوی است؛ و  $\text{Cl}^{-1}$  و  $\text{H}^{+1}$  با هم ترکیب نمی شوند چون  $\text{HCl}$  نیز یک الکتروولیت بسیار قوی است. اگر استات سدیم جامد به آب اضافه گردد، تییدرولیز انجام میگردد. اگرچه  $\text{Na}^{+1}$  تییدرولیز نمی شود ولی  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-1}$  می تواند با  $\text{H}^{+1}$  ترکیب شده  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  تولید کند. در این حالت دو تعادل در محلول وجود دارد .



مقداری از یون تییدرژن در معادله دوم مصرف می گردد و این باعث میشود که تعادل شماره (۱) بهم بخورد. برای برقراری تعادل مقدار بیشتری آب بایستی یونیزه گردد و

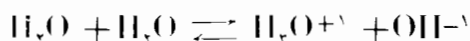
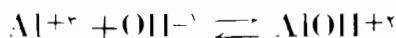


در نتیجه غلظت یون  $\text{OH}^{-1}$  در محلول بالا می‌رود. معادله کلی را می‌توان بصورت زیر نوشت:



که نتیجه جمع کردن دو معادله (۸) و (۲) است. این معادله نشان می‌دهد که در فیدرولیز اسنات سدیم مقداری آب مصرف شده و مقداری ملکول اسید استیک و یون  $\text{OH}^{-1}$  حاصل می‌شود. محلول اسنات سدیم در آب قلیائی است چون مقداری  $\text{OH}^{-1}$  ایجاد می‌گردد. ملکول‌های اسید استیک حاصل روی pH محلول اثری ندارند.

اگر کلرور آلومینیوم جامد به آب اضافه گردد، فیدرولیز انجام می‌گیرد. گرچه  $\text{Cl}^{-1}$  فیدرولیز نمی‌شود ولی  $\text{Al}^{+3}$  با  $\text{OH}^{-1}$  ترکیب شده  $\text{AlOH}^{+2}$  تولید می‌کند. با جمع کردن دو معادله زیر

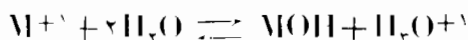


بایکدیگر معادله کلی بدست می‌آید

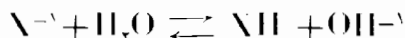


بهمن جهت محلول کلرور آلومینیوم در آب کمی اسیدی است.

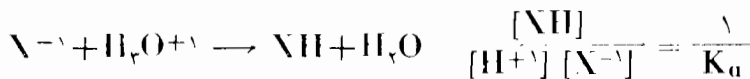
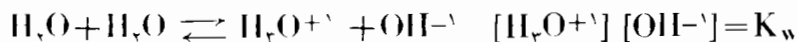
بطور کلی فیدرولیز را ترکیب هر جسمی با آب می‌دانند ولی هنوز محدودتر چنین می‌توان گفت که فیدرولیز ترکیب یک یون با آب و تشکیل یک جسم دیگر با اضافه  $\text{H}^{+1}$  یا  $\text{OH}^{-1}$  است. در فیدرولیز کاتیونی، معادله کلی بصورت زیر است.



و در فیدرولیز آنیونی، معادله کلی میشود



از نظر کمی برای فیدرولیز می‌توان بصورت زیر محاسباتی انجام داد:



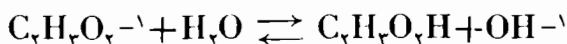
با بدست آوردن  $[\text{H}^{+1}]$  در یکی و قرار دادن در دیگری داریم

$$[\text{H}^{+1}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^{-1}]} = \frac{[\text{XH}]}{[\text{X}^{-1}]} \cdot K_a$$

$$\frac{[\text{XH}][\text{OH}^-]}{[\text{X}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_b$$

$K_b$  را ثابت تیدرولیز می‌نامند و از آن می‌توان برای انجام محاسبات مثل سایر ثابت‌ها استفاده نمود.

مثال ۱۳. pH محلول ۰/۱۰ اسید استیک و درصد تیدرولیز آن را حساب کنید.  
حل. معادله کلی بصورت زیر است:



که در آن

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1/0 \times 10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 5/6 \times 10^{-10}$$

اگر X تعداد مول‌های  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  باشد که تیدرولیز می‌گردد، X مول اسید و X مول  $\text{OH}^-$  نیز حاصل می‌گردد و در نتیجه (۰/۱۰X) مول  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  باقی می‌ماند. پس درحالت تعادل

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}] = X \text{ مول در لیتر}$$

$$[\text{OH}^-] = X \text{ مول در لیتر}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = (0/10 - X) \text{ مول در لیتر}$$

با قرار دادن این مقادیر در جمله اثر جرم داریم

$$\frac{(X)(X)}{0/10 - X} = 5/6 \times 10^{-10}$$

یا

$$\frac{X^2}{0/10} = 5/6 \times 10^{-10}$$

و

$$X = 7/5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

چون X غلظت یون  $\text{OH}^-$  است. پس

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1/0 \times 10^{-14}}{7/5 \times 10^{-6}} = 1/3 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 1/3 \times 10^{-9} = 8/89$$

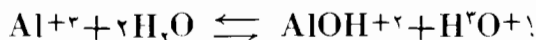
و درصد تیدرولیز میشود:

$$\frac{\text{مول‌های یون استات تیدرولیز شده} \times 100}{\text{مول‌های یون استات موجود}} = \frac{7/5 \times 10^{-6} \times 100}{0/10} = 0/0075 \text{ درصد}$$

مثال ۱۴. غلظت یون تیدرژن را در محلول ۰/۱۰M  $\text{Cl}_2\text{Al}$  حساب کنید. ثابت یونیزاسیون  $\text{AlOH}^+$

برابر  $10^{-10}$  است.

- حل



$$\frac{[\text{AlOH}^{+2}][\text{H}_2\text{O}^{+1}]}{[\text{Al}^{+3}]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1/10 \times 10^{-14}}{7/8 \times 10^{-11}} = 1/4 \times 10^{-5}$$

اگر X تعداد مول‌های  $\text{Al}^{+3}$  هیدرولیز شده باشد، در حالت تعادل داریم:

$$[\text{Al}^{+3}] = (0.10 - X) \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[\text{AlOH}^{+2}] = X \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[\text{H}_2\text{O}^{+1}] = X \quad \text{مول در لیتر}$$

و

$$\frac{(X)(X)}{0.10 - X} = 1/4 \times 10^{-5}$$

$$X = 1/2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

غلظت یون هیدروژن در محلول 0.1M کلرور آلومینیوم  $10^{-3} \times 1/2 \text{ M}$  است. بدینست بدانیم که غلظت

یون هیدروژن در محلول 0.1M اسیداستیک  $10^{-3} \times 1/3 \text{ M}$  است

### پرسشهای زیر را پاسخ دهید

- 1- ثابت یونیزاسیون را برای محلول اتیل آمین در آب بنویسید
- 2- شرح دهید که چرا اضافه کردن کلرور سدیم به محلول رقیق  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  اثر خیلی کمی روی غلظت یون هیدروژن در آن دارد.
- 3- موارد استفاده از محلول‌های مقاوم را شرح دهید.
- 4- چرا محلول کلرور سدیم تغییر رنگی در کاغذ آغشته به تورنسل ایجاد نمی‌کند در حالیکه محلول کلرور روی تغییر رنگی بوجود می‌آورد؟
- 5- حاصلضرب انحلالی ترکیبات  $\text{SO}_4\text{Ba}$  و  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  و  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$  را بنویسید.
- 6- اگر اسید  $\text{XH}$  یک الکتروولیت ضعیف باشد، چه تغییراتی در غلظت  $\text{H}^+$  محلول  $\text{XH}^{+1}$  در آب بوجود می‌آید اگر: (1) آب به محلول اضافه شود؛ (2) گاز  $\text{CH}_4$  اضافه شود؛ و (3)  $\text{XNa}$  جامد اضافه شود.
- 7- اگر چه  $\text{SO}_4\text{H}_2$  یک الکتروولیت قوی است ولی غلظت یون هیدروژن در محلول آن دو برابر غلظت یون  $\text{SO}_4^{2-}$  نیست، شرح دهید.
- 8- بعلمت هیدرولیز یک محلول  $\text{CNH}_4$  کمی اسیدی است. چه تغییراتی در pH محلول حاصل میشود وقتی: (1)  $\text{CNH}_4$  جامد به محلول اضافه شود؛ (2) آب اضافه شود؛ (3)

CHH اضافه شود؛ (۴)  $Aq^{+1}$  اضافه شود؛

۹- منظور از اثر یون مشابه چیست ؟

۱۰- اضافه کردن مواد زیر در قابلیت انحلال اسنات نقره چه تأثیر دارد : نیترات نقره، اسنات سدیم ؛ اسید نیتریک و هیدرو سولفیت سدیم .

### مسائل زیر را حل کنید

۱- اگر غلظت یون نیدرژن در یک محلول NH برای  $M = 10 \times 10^{-5}$  باشد و غلظت اسید در محلول  $M = 0.097$  باشد ، ثابت یونیزاسیون اسید را حساب کنید .

۲- pH محلول  $0.365$  گرم در لیتر CHH را حساب کنید .

۳- اگر ثابت یونیزاسیون اسید استیک  $10 \times 10^{-5}$  باشد ، درصد یونیزاسیون اسید را در غلظت های زیر حساب کنید :  $1M$  ،  $0.1M$  و  $0.01M$  .

۴- غلظت یون نیدرژن در محلول  $4/0$  گرم سود در لیتر حساب کنید .

۵- غلظت یون نیدرژن محلولی که pH آن ۵ است چقدر است ؟

۶- غلظت یون نیدرژن در محلولی که pH آن ۶ است حساب کنید .

۷- حاصل ضرب انحلالی سولفات کلسیم در آن  $10 \times 10^{-6}$  است . قابلیت انحلال سولفات کلسیم را در حساب مول در لیتر حساب کنید .

۸- اگر قابلیت انحلال برمات باریم  $10 \times 10^{-5}$  مول در لیتر باشد ، حاصل ضرب انحلالی آن را حساب کنید .

۹- غلظت یون نیدرژن محلولی که نسبت به اسید بنزوئیک (BH)  $0.2M$  و نسبت به سدرو آن سدیم (BNa)  $0.1M$  است حساب کنید .

۱۰- حاصل ضرب انحلالی CITI برابر  $10 \times 10^{-2}$  است . اگر مقدار کافی کلرور سدیم

ده محلول آن اضافه شود تا غلظت یون کلرور برابر  $0.50M$  شود ، غلظت یون TI در آن چقدر است .

۱۱- اگر قابلیت انحلال برمات سرب  $0.16M$  باشد ، حاصل ضرب انحلالی آن را حساب کنید .

۱۲- ثابت یونیزاسیون NH را حساب کنید اگر pH محلول  $0.098M$  آن برابر ۴ باشد .

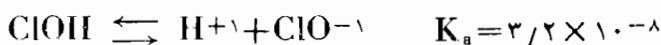
۱۳- معادله یونیزاسیون باز ضعیف دونیولین  $(C_6H_7N)$  را در آب بنویسید . از روی این معادله ثابت یونیزاسیون آن را حساب کنید اگر pH یک محلول  $0.10M$  آن برابر ۹ باشد .

۱۴- اگر  $K_{NH} = 1 \times 10^{-5}$  و  $K_{NH} = 1 \times 10^{-8}$  و  $K_{NH} = 1 \times 10^{-10}$  باشد

در محلول يك مولار کد آميك غلظت يون ئیدرژن بیشتر است ؟

۱۵- شرح دهید چرا وقتی يك مول استات سدیم و يك مول  $\text{ClH}$  به يك لیتر آب اضافه می شود همان  $\text{pH}$  را دارد که محلولی که از اضافه کردن يك مول اسید استیک به يك لیتر آب بدست می آید .

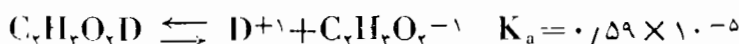
۱۶-  $\text{ClOH}$  بصورت زیر در آب یونیزه می گردد .



غلظت یون های  $\text{H}^{+1}$  و  $\text{OH}^{-1}$  را در محلول  $0.125 \text{M}$  و همچنین  $\text{pH}$  آن را حساب کنید .

۱۷- اسید استیک ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H}$ ) و اسید دوتر و استیک ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{D}$ ) بصورت زیر یونیزه

می گردند.



غلظت های  $\text{H}^{+1}$  و  $\text{D}^{+1}$  را در محلولی که نسبت به اسید  $1.0 \text{M}$  و نسبت به دوتر و اسید

$1.0 \text{M}$  است حساب کنید .

۱۸- محلولی حاوی  $4.0 \times 10^{-4} \text{M}$  یون  $\text{H}^{+1}$  و  $2.0 \times 10^{-6} \text{M}$  یون  $\text{X}^{-1}$  و

$4.0 \times 10^{-4} \text{M}$  یون  $\text{Cl}^{-1}$  و  $0.40 \text{M}$  ملکول  $\text{XH}$  است . ثابت یونیزاسیون

$\text{XH}$  را حساب کنید .

۱۹- محلول سیر شده ای از يك باز قوی که کمی محلول است داریم.  $\text{pH}$  این محلول  $9/7$

است . معادله آن بصورت  $\text{X}^{+2} + 2\text{OH}^{-1} \rightleftharpoons \text{X}(\text{OH})_2$  است. غلظت  $\text{OH}^{-1}$

در این محلول چیست ؟ غلظت  $\text{X}^{+2}$  در این محلول چیست ؛ حاصلضرب انحلالی  $\text{X}(\text{OH})_2$  را حساب کنید .

۲۰- فرض شود که  $\text{AZ}$  و  $\text{BZ}$  و  $\text{CZ}$  سه نمک هستند که کمی در آب محلولند . وزن

فرمولی آنها به ترتیب  $120$  ،  $130$  و  $140$  است . قابلیت انحلال آنها به ترتیب  $0.1080$  ،

$0.1040$  و  $0.0980$  گرم در لیتر است . حاصلضرب انحلالی آنها را حساب کنید اگر هر سه

کاتیون و آنیون های يك ظرفیتی تولید کنند .

۲۱- برای معادله  $\text{RQ}_2 \rightleftharpoons \text{R}^{+2} + 2\text{Q}^{-1}$  حاصلضرب انحلالی برابر

$3/2 \times 10^{-11}$  است . حساب کنید چندمول  $\text{RQ}_2$  می تواند در : (۱)  $50/100$  میلی لیتر آب

خالص ؛ (۲)  $50/100$  میلی لیتر محلولی که غلظت  $\text{R}^{+2}$  در آن  $0.20 \text{M}$  است حل شود

۲۲- معلوم شده است که فقط  $1/3 \times 10^{-6}$  مول سولفات سرب در  $0.10$  لیتر محلول

۲۳-  $10^{-3} M$  سولفات سدیم حل میشود. حاصلضرب انحلالی سولفات سرب را حساب کنید.  
 در  $20/0$  میلی لیتر محلول  $10^{-4} M$  نیترات سرب با  $80/0$  میلی لیتر محلول  
 $10^{-4} M$  سولفات سدیم مخلوط شود ر-وبی تشکیل می‌گردد؟

۲۳- حاصلضرب انحلالی  $F_2Mg$  برابر  $8 \times 10^{-8}$  است. تعداد مول های  $F_2Mg$  را  
 می‌تواند در یک لیتر: آب خالص، محلول  $0/020 M$  فلورورسدیم و محلول  $0/020 M$  فلورور  
 باریوم حل شود حساب کنید.

۲۴- اگر  $K_a$  برای  $XH$   $4/0 \times 10^{-9}$  و برای  $YH$   $9/0 \times 10^{-9}$  باشد، کدامیک از  
 محلول‌های زیر دارای  $pH$  بیشتری است: (۱) محلول حاصل از حل کردن  $0/1$  مول  $XNa$   
 در  $0/5$  لیتر محلول؛ (۲) محلول حاصل از حل کردن  $0/1$  مول  $XH$  و  $0/1$  مول سود در  $0/2$   
 لیتر محلول؛ (۳) محلول حاصل از حل کردن  $0/1$  مول  $YH$  و  $0/1$  مول سود در  $0/2$  لیتر محلول

۲۵- فرض شود یک لیتر محلول یک مولار اسیداستیک ( $K_a = 1/8 \times 10^{-5}$ ) و یک لیتر  
 محلول یک مولار سود دارید. چگونه میتوانید از مخلوط کردن آنها با هم یک لیتر محلول با  
 $pH = 7$  تهیه کنید.

## فصل شانزدهم

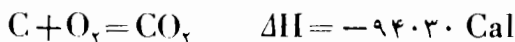
### ترمو شیمی

درمبحث ترموشیمی تغییرات حرارت که همراه باتغییرات شیمیائی است مورد مطالعه قرار میگیرد .

واحد های مختلفی از انرژی حرارتی که دراین مبحث می توانند مورد استفاده قرار گیرند و رابطه آنها بایکدیگر بصورت زیراند :

$$1 \text{ کالری} = 1 \text{ هزارم يك كيلو كالری} - - 4/1840 \text{ ژول مطلق}$$

معمولاً درمعادلات ترموشیمی همراه با معادله شیمیائی تغییرات حرارت محتوی اجسام ( $\Delta H$ ) را نیز مشخص می کنند . مثلاً



$\Delta H$  تفاوت بین حرارت محتوی ترکیبات حاصل از فعل و انفعال و ترکیباتی که وارد فعل و انفعال می گردند می باشد . مثلاً در مثال بالا در اثر سوختن زغال در اکسیژن مقداری حرارت آزاد می گردد و  $\Delta H$  منفی است . درحقیقت بیشتر فعل و انفعالات شیمیائی حرارت تولید می کنند . به اینگونه فعل و انفعالات مولد حرارت و اکسش های گرمازا گفته میشود و  $\Delta H$  آنها منفی است . بعضی از فعل و انفعالات برای انجام گرفتن به حرارت از خارج احتیاج دارند . اینگونه واکنش ها را گرماگیر می نامند و  $\Delta H$  آنها مثبت است .

در واکنش های ترموشیمی حالت فیزیکی اجسام بایستی ذکر گردد . مقدار  $\Delta H$  معمولاً برحسب کالری معین می گردد . اگر واحد  $\Delta H$  در معادله ای ذکر نشده بود ، بایستی آن را برحسب کالری منظور نمود . اگر واکنش در آب انجام میگیرد بطوری که اضافه کردن مقدار بیشتری آب تأثیری در درجه حرارت نداشته باشد از علامت (aq) استفاده میشود . برای تعیین تغییرات حرارت در یک فعل و انفعال شیمیائی از کالری متر استفاده میشود .

**معادلات ترموشیمی .** حرارتی که در یک تغییر فیزیکی یا شیمیایی آزاد شده و یا جذب می‌گردد نه تنها به ثابت بودن فشار و حجم بلکه با مقدار جسم، تغییرات درجه حرارت و حالت فیزیکی اجسام نیز بستگی دارد . اثر فشار روی حرارت فعل و انفعال ها خیلی ناچیز است و محاسبه آن احتیاج به آشنائی با اصول ترمودینامیک دارد که خارج از بحث این کتاب است. در این قسمت ما با اثر حالت فیزیکی و مقدار اجسام روی حرارت فعل و انفعال ها آشنا می‌شویم .

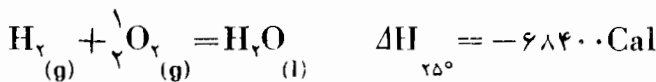
مقدار واقعی حرارت حاصل از یک فعل و انفعال بستگی به مقدار جسمی که وارد فعل و انفعال میشود دارد و مستقیماً با آن متناسب است . مثلاً اگر دو گرم ئیدرژن را در اکسیژن بسوزانیم تا آب تولید شود . ۶۸۴۰ کالری حرارت آزاد می‌گردد و اگر چهار گرم ئیدرژن را بسوزانیم دو برابر این مقدار حرارت آزاد میشود . معمولاً بجای آنکه حرارت حاصل از هر گرم از جسم را تعیین کنند، حرارت آزاد شده از یک فعل و انفعال را مشخص می‌کنند. مثلاً سوختن ئیدرژن بصورت زیر نشان داده میشود.



به این نوع معادله **معادله ترموشیمی** گفته میشود این معادله نشان می‌دهد که وقتی یک مول ئیدرژن ( ۲/۰۱۶g ) با نیم مول اکسیژن ( ۱۶g ) ترکیب میشود، یک مول آب بدست می‌آید و ۶۸۴۰۰ کالری حرارت در فشار ثابت آزاد می‌گردد . اگر لازم باشد که معادله را برای یک مول اکسیژن موازنه نمود آنوقت معادله ترموشیمی بصورت زیر درمی‌آید



در نوشتن یک معادله ترموشیمی لازم است که معادله کاملاً موازن شده باشد و مقدار  $\Delta H$  با مقدار اجسام در معادله مطابقت کند همچنین بایستی حالت فیزیکی اجسام و درجه حرارتی که حرارت حاصل اندازه گیری شده است قید گردد تا معادله ترموشیمی کامل باشد. مثلاً معادله بالا با توجه به نکات فوق بصورت زیر بایستی نوشته شود .



بطور کلی برای هر واکنش می‌توان نوشت

$$\Delta H = H_{\text{اجسام ترکیب شونده}} - H_{\text{اجسام حاصل}}$$

مثلاً در معادله بالا  $\Delta H$  تفاوت حرارت محتوی یک مول آب مایع را با مجموع حرارت های محتوی یک مول گاز ئیدرژن و نیم مول گاز اکسیژن در  $25^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.



$$\Delta H = H_{H_2O(l)} - (H_{H_2(g)} + \frac{1}{2}H_{O_2(g)})$$

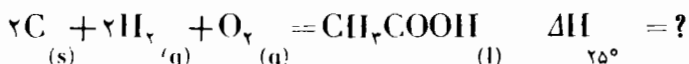
چون  $\Delta H$  در معادله سوختن ئیدرژن منفی است، پس مجموع حرارت‌های محتوی یک مول گاز ئیدرژن و نیم مول گاز اکسیژن از یک مول آب بیشتر است. در نتیجه هر وقت یک مول آب از عناصر اکسیژن و ئیدرژن تشکیل گردد  $68400$  کالری حرارت نیز آزاد می‌گردد. همینطور اگر واکنش عکس را در نظر بگیریم، یعنی یک مول آب را به اکسیژن و ئیدرژن تجزیه کنیم  $68400$  کالری حرارت جذب می‌گردد و  $\Delta H$  مثبت می‌شود. کاملاً واضح است که اگر  $\Delta H$  برای یک فعل و انفعال در دست باشد  $\Delta H$  برای فعل و انفعال عکس آن نیز بدست می‌آید چون

$$\Delta H = -\Delta H$$

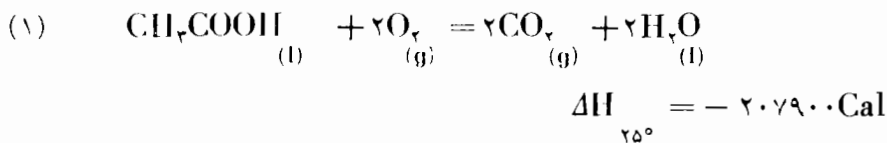
بطرف راست                      بطرف چپ

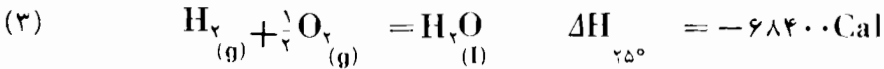
**قانون هس:** طبق قانون هس حرارت آزاد شده و یا جذب شده در یک فعل و انفعال شیمیائی همیشه ثابت بوده و بستگی به طرز انجام واکنش ندارد. مقدار حرارت بستگی به حالت شروع و حالت ختم فعل و انفعال دارد و تعداد مراحل که در طی آن فعل و انفعال انجام می‌گیرد تأثیری در آن ندارد. یا بعبارت دیگر اگر واکنشی در چند مرحله انجام گیرد، حرارت معادله کامل برابر است با جمع جبری حرارت‌های مراحل مختلف و این خود برابر است با مقدار حرارتی که آزاد و یا جذب می‌شد اگر فعل و انفعال در یک مرحله انجام می‌گرفت.

از این قانون می‌توان حرارت فعل و انفعالاتی را که نمی‌شود مستقیماً از راه تجربی تعیین کرد محاسبه نمود. در این نوع محاسبات معادلات ترموشیمی جمع، تفریق، ضرب یا تقسیم می‌شوند، درست مثل معادلات عادی جبری. مثال زیر یک نوع از این محاسبات را نشان می‌دهد. فرض شود که لازم باشد حرارت فعل و انفعال زیر تعیین گردد.

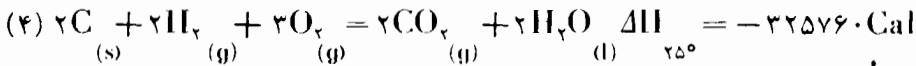
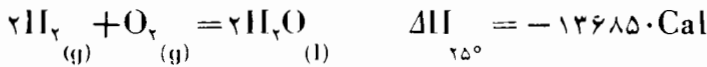


حرارت واکنش فوق را نمی‌توان مستقیماً تعیین نمود و برای فعل و انفعال‌های زیر بوسیله کالری متری حرارت‌های آنها اندازه‌گیری شده است.

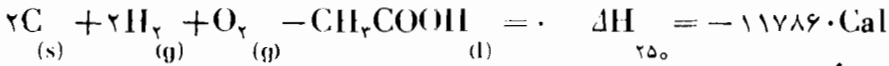




حالا اگر معادلات (۲) و (۳) در دو ضرب شوند و بعد باهم جمع شوند داریم :



و اگر (۱) از (۴) کم شود داریم :



و در نتیجه



پس  $\Delta H_{25^\circ}$  کالری حرارت فعل و انفعال در فشار ثابت است.

**حرارت تشکیل ترکیبات . یک معادله ترموشیمی از نوع**

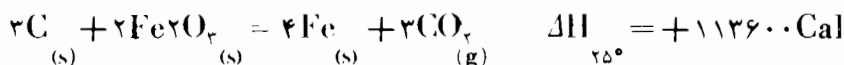


نشان می‌دهد که در تشکیل یک مول کلرور نقره از عناصر کلرو نقره  $30300$  کالری حرارت آزاد شده است. اگر حرارت محتوی عناصر در دست باشد حرارت محتوی کلرور نقره را می‌توان محاسبه نمود. ولی این حرارت‌های محتوی در دست نیست. برای رفع این اشکال چنین فرض شده است که حرارت محتوی تمام عناصر در حالت فیزیکی و آلوتروپی پایدار خود در یک اتمسفر فشار برابر صفر است. درجه حرارت انتخاب شده  $25^\circ\text{C}$  است. بدینصورت حرارت محتوی  $\text{Ag}(\text{s})$  و  $\text{Cl}_2(\text{g})$  برابر صفر است. پس

$$\begin{aligned} \Delta H_{25^\circ} &= -30300 = H_{\text{ClAg}} - \left( H_{\text{Ag}} + \frac{1}{2} H_{\text{Cl}_2} \right) \\ &= H_{\text{ClAg}} - . \\ &= H_{\text{ClAg}} \end{aligned}$$

تغییرات حاصل از تشکیل یک ترکیب از عناصر متشکله آن را می‌توان حرارت محتوی ترکیب دانست. به اینج نوع تغییرات حرارت در تشکیل ترکیبات تشکیل ترکیبات گفته میشود.

حرارت تشکیل ترکیبات را می‌توان از راه تجربه آزمایشگاهی هنگام تشکیل ترکیب از عناصر متشکله آن اندازه گرفت یا آنکه از راه حرارت فعل و نفعالاتی که ترکیب در آن شرکت دارد میشود آن را محاسبه نمود. مثلا برای تعیین حرارت تشکیل  $Fe_2O_3$ ؛ فعل و انفعالات زیر موحودند:



بر حسب فرضی که سه بالا شد، حرارت محتوی  $C_{(s)}$  و  $Fe_{(s)}$  و  $O_{2(g)}$  برابر صفر

میباشد. پس

$$\Delta H_{25^\circ} = +113600 = 3\Delta H_{CO_2} - 2\Delta H_{Fe_2O_3}$$

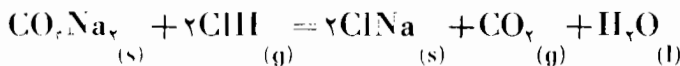
$$\Delta H_{25^\circ} - \Delta H_{CO_2} = -94500 \text{ Cal}$$

$$\Delta H_{Fe_2O_3} = \frac{3\Delta H_{CO_2} - \Delta H_{25^\circ}}{2}$$

$$= \frac{3(-94500) - 113600}{2}$$

$$= -198600 \text{ Cal } Fe_2O_3 \text{ برای هر مول}$$

حرارت تشکیل عده زیادی از ترکیبات در جدول شماره ۵۷ داده شده است. با کمک مقادیرهای داده شده در این جدول می‌توان حرارت فعل و انفعالات را براحتی تعیین کرد. مثلا برای واکنش



مقدار  $\Delta H$  بصورت زیر محاسبه می‌شود؟

$$\Delta H_{25^\circ} = (2\Delta H_{ClNa} + \Delta H_{CO_2} + \Delta H_{H_2O}) - (\Delta H_{CO_2Na_2} + 2\Delta H_{CH_4})$$

که اگر بجای آنها مقدارهایشان را از جدول قرار دهیم

$$\Delta H_{25^\circ} = [2(-98300) + (-94500) + (-68400)] - [(-271000) +$$

## حزرات تشکیل ترکیبات در ۲۵°C بر حسب کارگی به مول

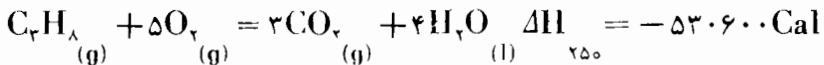
$\Delta H$	جسم	$\Delta H$	جسم	$\Delta H$	جسم
-۷۳۱۰۰۰	$\text{NO}_2\text{Cu(s)}$	+۲۱۵۰۰	$\text{NO(g)}$	-۲۲۰۰۰	$\text{CH(g)}$
-۴۸۰۰۰	$\text{SiH}_2\text{(g)}$	+۷۹۰۰۰	$\text{NO}_2\text{(g)}$	-۱۰۴۴۰۰	$\text{ClK(s)}$
-۱۱۶۰۰۰	$\text{SCu(s)}$	+۱۹۷۰۰۰	$\text{N}_2\text{O(g)}$	-۹۸۳۰۰۰	$\text{ClNa(s)}$
-۴۱۵۰۰۰	$\text{SZn(s)}$	-۷۰۹۰۰۰	$\text{SO}_2\text{(g)}$	-۳۰۳۰۰۰	$\text{ClAg(s)}$
-۱۸۹۸۰۰۰	$\text{SO}_4\text{H}_2\text{(l)}$	-۶۹۰۰۰	$\text{Ag}_2\text{O(s)}$	-۵۳۴۰۰۰	$\text{Cl}_2\text{Hg(s)}$
-۳۴۱۸۰۰۰	$\text{SO}_4\text{K}_2\text{(s)}$	-۳۸۵۰۰۰	$\text{CuO(s)}$	-۵۳۴۰۰۰	$\text{Cl}_2\text{Cu(s)}$
-۳۳۲۲۰۰۰	$\text{SO}_4\text{Na}_2\text{(s)}$	-۲۱۸۰۰۰	$\text{HgO(s)}$	-۱۵۳۳۰۰۰	$\text{Cl}_2\text{Mg(s)}$
-۱۸۴۳۰۰۰	$\text{SO}_4\text{Cu(s)}$	-۶۴۳۰۰۰	$\text{FeO(s)}$	-۹۹۵۰۰۰	$\text{Cl}_2\text{Zn(s)}$
-۳۱۳۰۰۰۰	$\text{SO}_4\text{Mg(s)}$	-۱۹۸۵۰۰۰	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$	-۸۶۷۰۰۰	$\text{Br}_2\text{Na(s)}$
-۲۱۳۶۰۰۰	$\text{SO}_4\text{Ni(s)}$	-۱۲۶۱۰۰۰	$\text{BaO(s)}$	-۴۰۷۰۰۰	$\text{Br}_2\text{Hg(s)}$
-۲۸۳۵۰۰۰	$\text{CO}_2\text{Ca(s)}$	-۱۰۲۰۰۰۰	$\text{NaOH(s)}$	-۸۷۹۰۰۰	$\text{IK(s)}$
-۲۷۱۰۰۰۰	$\text{CO}_2\text{Na}_2\text{(s)}$	-۱۰۲۰۰۰۰	$\text{KOH(s)}$	-۶۹۳۰۰۰	$\text{INa(s)}$
-۱۱۰۰۵۰۰	$\text{NH}_2\text{(g)}$	-۱۱۱۷۰۰۰	$\text{NO}_2\text{Na(s)}$	-۶۸۴۰۰۰	$\text{H}_2\text{O(l)}$
-۱۸۱۰۰۰۰	$\text{CH}_4\text{(g)}$	-۱۱۸۱۰۰۰	$\text{NO}_2\text{K(s)}$	-۵۷۸۰۰۰	$\text{H}_2\text{O(g)}$
+۱۱۶۰۰۰۰	$\text{C}_2\text{H}_2\text{(l)}$	-۴۲۰۰۰۰۰	$\text{N}_2\text{OH(l)}$	-۲۶۶۰۰۰۰	$\text{CO(g)}$
+۵۳۹۰۰۰۰	$\text{C}_2\text{H}_2\text{(g)}$	-۲۹۴۰۰۰۰	$\text{NO}_2\text{Ag(s)}$	-۹۴۴۸۰۰	$\text{Co}_2\text{(g)}$
-۵۷۵۰۰۰۰	$\text{CH}_2\text{OH(l)}$				
-۶۷۰۰۰۰۰	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$				

$$+ 2(-22000) = -44500 \text{ Cal}$$

**حرارت احتراقی:** حرارت حاصل از احتراق عده زیادی از ترکیبات آلی دقیقاً تعیین شده است. روش عادی تعیین این حرارت استفاده از بمب کالریمتر است که در آن مقداری از جسم را در حجم ثابت با اکسیژن ترکیب می‌کنند.

**حرارت احتراقی مقدار حرارتی است که از سوختن یک مول از جسم آزاده می‌گردد.**

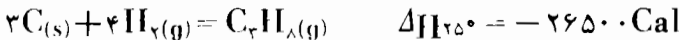
از حرارت احتراقی می‌توان مستقیماً حرارت تشکیل ترکیبات آلی را محاسبه نمود. اگر جسم آلی فقط از اکسیژن کربن و هیدروژن تشکیل شده باشد، آنچه که برای محاسبه حرارت تشکیل آن لازم است حرارت تشکیل آب و گاز کربنیک است که نتیجه احتراق این نوع اجسام آلی هستند. برای روشن شدن مطلب از حرارت احتراقی پروپان برای محاسبه حرارت تشکیل آن استفاده میشود.



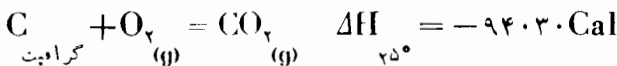
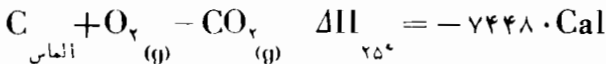
$$\Delta H_{25^\circ} = (3\Delta H_{CO_2} + 4\Delta H_{H_2O}) - \Delta H_{\text{پروپان}} = -53060$$

$$\Delta H_{\text{پروپان}} = 53060 + 3(-94500) + 4(-68400) = -26500 \text{ Cal}$$

پس حرارت تشکیل پروپان از عناصر خود عبارت است از



یکی از راه‌های استفاده از حرارت ترقایی تعیین تفاوت انرژی عناصر آلوتروپ است. کربن در دو حالت آلوتروپ یافت میشود: گرافیت و الماس. وقتی این دو کربن میسوزند، حرارت حاصل عبارت است از:



بنابراین بصورت الماس حرارت محتوی کربن بیشتر است و برای تبدیل یکی بدیگری



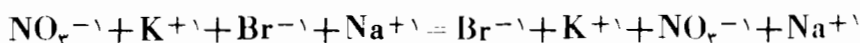
یعنی برای تبدیل گرافیت به الماس ۴۵۰ کالری حرارت برای هر اتم گرم لازم است.

**ثابت بودن حرارت محتوی محلول نمک‌ها:** چون نمک‌های اسیدها و بازهای قوی در آب صددردص یونیزه میشوند، اگر محلول‌های رقیق آنها در آب با هم مخلوط شوند نیابستی تغییری در حرارت مخلوط داده شود.

علاوه همینطور است. مثلاً وقتی محلول رقیق نترات پتاسیم را با محلول رقیق برمور سدیم مخلوط کنیم تغییری در حرارت محتوی داده نمی‌شود (درجه حرارت تغییر نمی‌کند).



اگر معادله فوق بصورت یونی نوشته شود مشاهده میشود که تغییری در اجسام دو طرف معادله داده نشده است پس بایستی تغییری هم در حرارت محتوی آنها داده نشود.



اگر در بعضی از این نوع فعل و انفعالات تغییرات مختصری در حرارت داده شود بعلمت جاذبه بین یونی در اثر رقیق شدن محلول نسبت به یونها است.

ولی اگر یک واکنش شیمیائی در اثر مخلوط کردن دو محلول انجام گیرد قاعده بالا دیگر صدق نمی کند و تغییری در حرارت رخ می دهد. مثلاً وقتی محلول رقیق کلرور باریم با محلول رقیق سولفات سدیم مخلوط شود، نمک راسب سولفات باریم ایجاد می گردد.



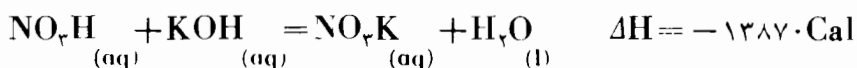
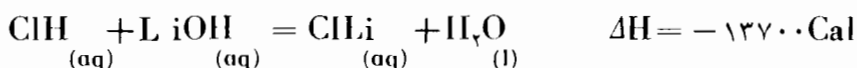
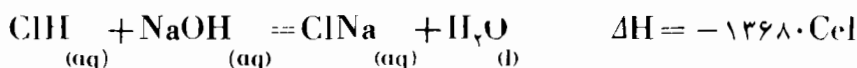
$$\Delta H_{25^\circ} = -5800 \text{ Cal}$$

و یا بصورت یونی



**حرارت خنثی شدن اسیدها و بازها.** هس و دیگران نشان داده اند که وقتی

محلول رقیق اسیدها را بوسیله محلول رقیق بازها خنثی کنیم حرارت حاصل از خنثی شدن ثابت بوده و بستگی به نوع اسید و باز ندارد.



البته دلیل این ثابت بودن حرارت معلوم است چون اسیدهای قوی، بازهای قوی

و املاح حاصل از ترکیب آنها در محلول های رقیق صد درصد یونیزه شده هستند و عمل خنثی

شدن در حقیقت همان ترکیب یون نمیدراکسید بایون نمیدرژن و تشکیل آب است. و چون این

عمل در تمام فعل و انفعالات خنثی شدن یکسان است پس حرارت خنثی شدن برای تشکیل هر

هر مول آب بایستی ثابت باشد. مقدار قبول شده برای این واکنش در  $25^\circ\text{C}$  برابر با

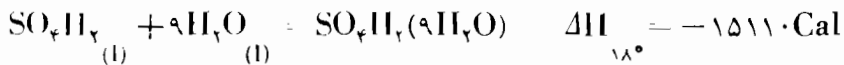
$-13500$  کالری است. پس چنین می توان نوشت:



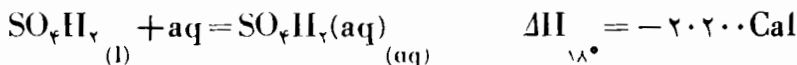
معادله بالا حرارت تشکیل يك مول آب را از یون‌های ئیدراکسید و ئیدرونیوم (ئیدرژن) نشان می‌دهد.

این ثابت بودن حرارت خنثی شدن درباره اسیدها و بازی‌های ضعیف صادق نیست. علت آن این است که در خنثی شدن اسیدهای ضعیف با بازی‌های قوی یا بازی‌های ضعیف با اسیدهای قوی و یا اسیدهای ضعیف با بازی‌های ضعیف تنها واکنشی که انجام میگیرد تشکیل آب نیست. مثلا اسید سیانیدریک تقریباً در آب یونیزه نمی‌شود. وقتی محلول اسید سیانیدریک با محلول سود مخلوط شود قبل از ترکیب یون ئیدرژن اسید با یون ئیدراکسید سود با هم و تشکیل آب‌ها اسید سیانیدریک با یونیزه شود و مقداری از حرارت حاصل از خنثی شدن بمصرف یونیزه کردن اسید دی‌گردد و در نتیجه حرارت خنثی شدن اینگونه اسیدها و بازیها کمتر از حد معمول است.

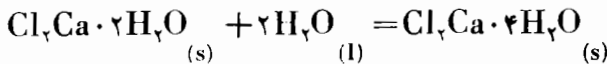
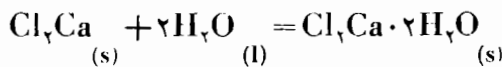
**حرارت انحلالی**، حل کردن اجسام در يك حلال همراه با آزاد شدن و یا جذب شدن حرارت است. به این تغییر حرارت حاصل از حل کردن اجسام **حرارت انحلالی** گفته میشود. حرارت انحلالی هر مول حل شونده، بستگی به مقدار حلال دارد (جدول شماره ۵۸). بنابراین در تعیین حرارت انحلالی اجسام مقدار حلال را نیز بایستی همراه با مقدار حل شونده ذکر کرد. مثلا



ولی وقتی مقدار حلال خیلی زیاد باشد، اضافه کردن مقداری بیشتر از حلال به محلول تغییر در حرارت نمی‌دهد. وقتی این حالت رقیق شدن حاصل میشود از علامت **aq** استفاده میشود که نشان می‌دهد که رقیق کردن بعدی محلول تغییری در حرارت انحلالی نمی‌دهد. بنابراین حد نهائی حرارت انحلالی برای حل شدن اسید سولفوریک در آب بصورت زیر نوشته میشود:



**حرارت ئیدراته شدن**، از حرارت انحلالی می‌توان **حرارت ئیدراته شدن** اجسام را تعیین کرد: مثلا حرارت لازم برای فعل و انفعالاتی از نوع زیر:

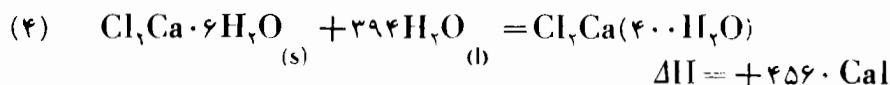
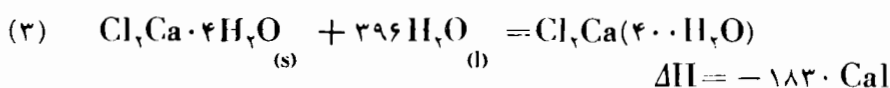
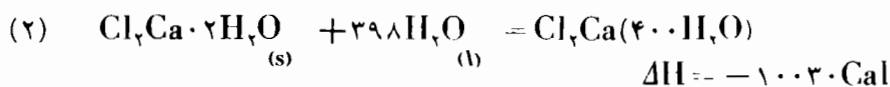
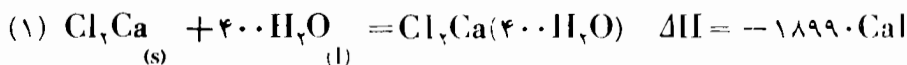


حرارت انحلالی برای ترکیبات جامد مختلف کلرور کلسیم با آب بصورت زیرند:

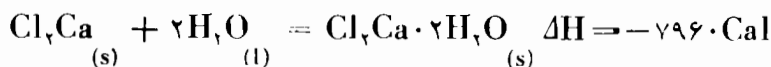
جدول شماره ۵۸

جرارت انحلالی يك مول اسيد سولفوريك در آب در  $18^{\circ}\text{C}$

$\Delta H$	مول آب
.	۰/۰۰
-۹۲۰	۰/۱۱
-۱۹۷۰	۰/۲۵
-۳۳۰۰	۰/۴۳
-۴۸۹۰	۰/۶۷
-۶۷۴۰	۱/۰۰
-۸۶۳۰	۱/۵۰
-۱۰۶۸۰	۲/۳۳
-۱۳۰۱۰	۴/۰۰
-۲۰۲۰۰	$\infty$



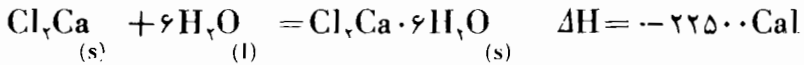
همانطور که مشاهده میشود جسم حاصل در هر چهار معادله یکسان است . بنابراین تفاوت بین دو معادله از (۱) تا (۴) حرارت هیدراته شدن يك حالت جامد را نسبت بحالت جامد دیگر نشان می‌دهد . مثلا از کم کردن معادله (۲) از معادله (۱) معادله زیر بدست می‌آید .



یا از تفاوت بین معادله (۱) و (۴) حرارت هیدراته شدن کلرور کلسیم بدون آب

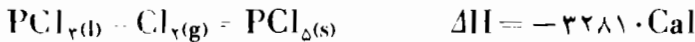
هیدراته  $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot ۶\text{H}_2\text{O}$  بدست می‌آید.



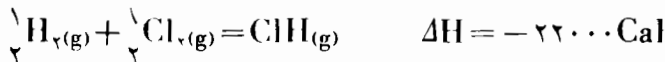
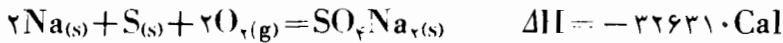
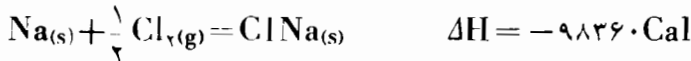


### مسائل زیر را حل کنید

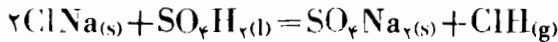
۱- حرارت تشکیل  $\text{PCl}_5$  را از روی معادلات زیر تعیین کنید



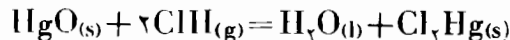
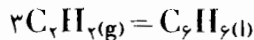
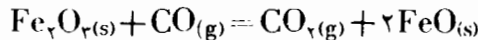
۲- از روی حرارت واکنش‌های زیر در  $20^\circ$



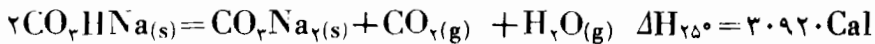
حرارت واکنش زیر را در  $20^\circ$  حساب کنید .



۳- از روی جدول شماره ۵۷ حرارت فعل و انفعالات زیر را حساب کنید .



۴- برای واکنش .



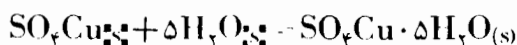
حرارت تشکیل  $\text{CO}_2\text{HNa}$  را در  $25^\circ$  بر حسب کالری به مول تعیین کنید .

۵- کربنات سدیم خشک در مقدار زیادی آب وقتی حل شود برای هر مول  $5500$  کالری

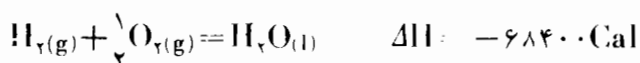
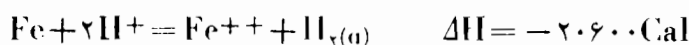
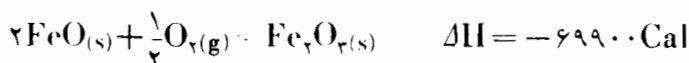
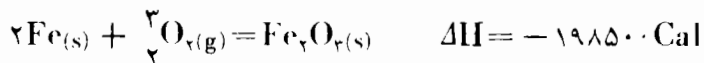
حرارت آزادی می‌کند. حرارت تشکیل آن  $271000$ - کالری برای هر مول است . حرارت تشکیل

آن را در محلول بسیار رقیق حساب کنید

۶- در  $18^{\circ}$ ، حرارت انحلالی سولفات مس خشک  $15800$  - کالری برای هر مول است. حرارت انحلالی  $SO_4Cu \cdot 5H_2O$  برابر  $2750$  + کالری برای هر مول است. حرارت فعل و انفعال زیر را در  $18^{\circ}$  حساب کنید .



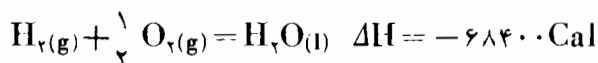
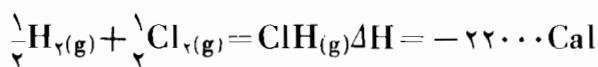
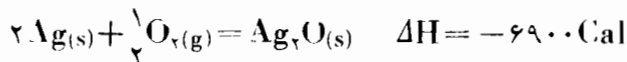
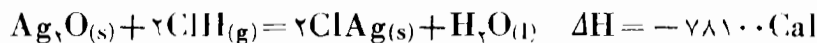
۷- از روی فعل و انفعالات ترموشیمی زیر



حرارت فعل و انفعال زیر را حساب کنید ،



۸- از روی اطلاعات داده شده در جدول شماره ۵۷ حرارت احتراقی الکل اتیلیک را در  $25^{\circ}$  بر حسب کالری برای هر مول حساب کنید  
۹- از روی معادلات زیر :



حرارت تشکیل  $ClAg$  را در  $25^{\circ}$  حساب کنید .

## فصل هفدهم

### کولوئیدها

در فصل هشتم، به مخلوط نشاسته در آب یک مخلوط کولوئید گفته شد. گرچه چنین مخلوط‌هایی بعضی از خواص محلول‌ها را دارا هستند، ولی اگر زیر یک پرتو نور درخشان مشاهده شوند، همگن بنظر نمی‌آیند. از خیلی از اجسام می‌توان مخلوط‌های کولوئیدی تهیه نمود. بعضی از آنها بر راحتی و بعضی دیگر به سختی بحالت کولوئیدی درمی‌آیند.

### پدیده‌های درمات

**۱- اندازه ذرات :** وقتی محلول‌های رقیق نیترا ت نقره با کلوئید رسدیم مخلوط کردند، کلوئید نقره نامحلول تشکیل می‌گردد. اگر سعی شود که مخلوط حاصل از صافی عبور داده شود، مقدار زیادی از رسوب از کاغذ صافی رده می‌شود و مایع صاف شده شیری رنگ خواهد بود. به این مخلوط شیری رنگ کولوئید گفته میشود: این کولوئید شبیه کولوئیدی است که از جوشاندن نشاسته در آب بدست می‌آید. هر دو از کاغذ صافی معمولی عبور می‌کنند بنابراین ذرات نشاسته و کلوئید نقره بایستی خیلی ریز باشند.

در محلول‌ها، اندازه ذرات ملکولی یا کوچکتر است و حل‌شونده از حلال تشخیص داده نمی‌شود. در مخلوط‌های معلق (سوسپانسیون) اندازه ذرات گرچه ممکن است با چشم بی‌سلاح دیده نشود ولی بوسیله میکروسکوپ قابل تشخیص اند و در اثر آرام باقی‌ماندن مخلوط پس از مدت کم یا زیادی ته‌نشین می‌گردند. حدفاصل بین این دو حالت را کولوئید می‌گویند. اندازه ذرات کولوئیدها از ملکول بزرگتر است ولی بوسیله میکروسکوپ هم نمی‌توان آنها

را دید. جدول شماره ۵۹ اندازه تقریبی ذرات سه مخلوط بسورت محلول، تعلیق و کولوئید را نشان می‌دهد. در کولوئید حاصل از پراکنده شدن ذرات يك جسم جامد در يك مایع قطر ذرات بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ انگستروم است.

جدول شماره ۵۹

نوع مخلوط	مثال	اندازه ذرات
تعلیق	شن در آب	$1000 \text{ \AA}$ تا $10^5 \text{ (cm)}$
کولوئید	نشاسته در آب	$1000 \text{ \AA}$ تا $10^5 \text{ (cm)}$ تا $10^7 \text{ \AA}$
محلول	قند در آب	$10 \text{ \AA}$ تا $10^7 \text{ (cm)}$ تا $10^8 \text{ \AA}$

۲- انواع کولوئیدها. پراکنده‌گی کولوئیدی يك جسم جامد در مایع یکی از هشت نوع کولوئید ممکن است (جدول شماره ۶۰). در این فصل فقط چهار نوع آن که اهمیت بیشتری دارند مورد مطالعه قرار می‌گیرند: جامد در مایع، مایع در مایع، جامد در گاز و گاز در جامد.

کولوئیدهای جامد در مایع را سل می‌نامند. سل‌ها را بدو گروه لیوفوب (دافع مایع) و لیوفیل (جاذب مایع) تقسیم می‌کنند.

وقتی سل‌های لیوفوب را کاملاً خشک کنند، نمی‌توان با اضافه کردن مایع به جامد حاصل مجدداً آن‌را به حالت کولوئیدی درآورد. سل‌کلر و نقره که قبلاً مورد بحث قرار گرفت از این نوع است. از انواع دیگر سل‌های لیوفوب کولوئید فلزات، گوگرد و سولفور فلزات در آب را می‌توان نام برد.

از طرف دیگر وقتی سل‌های لیوفیل را خشک کنند، با اضافه کردن مقداری از مایع به جامد حاصل می‌توان آن‌را مجدداً بصورت کولوئید درآورد. گاهی اوقات برای تسریع عمل مخلوط را بایستی حرارت داد ولی مدت آن زیاد طولانی نیست. سل‌نشاسته در آب از این نوع است. سایر سل‌های لیوفیل در آب عبارتند از سریش، ژلاتین، صابون، مواد پروتئین و سفیده تخم مرغ.

بین سل‌های لیوفیل و لیوفوب را نمی‌توان بدون مشخص کردن مایع تفاوت گذارد. مثلاً نشاسته در آب لیوفیل است ولی در بنزن لیوفیل نیست. همچنین هیچ جسمی را نمی‌توان کولوئیدی نامید مگر آنکه ملکول‌های آن آنقدر بزرگ باشند که به اندازه ذرات کولوئیدی در

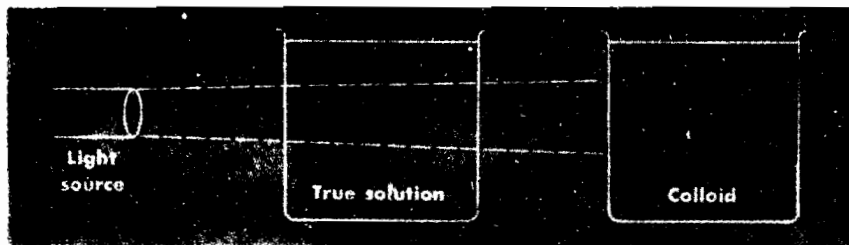
آیند . بعضی از اجسام دارای چنین ملکول های بزرگ هستند مثل نشاسته و پروتئین ها . ولی ملکول اکثر اجسام کوچکتر از  $10 \text{ \AA}$  هستند و تشکیل کولوئید از آنها بستگی به مایع و شرایط عمل دارد .

## جدول شماره ۶۰

کولوئید نمی دهد خامه بهم زده هوا در زغال چوب	درگاز درمایع درجامد	گاز ( حباب )
مه شیر پنیر	درگاز درمایع درجامد	مایع ( قطره )
دود چسب کربن د. چدن	درگاز درمایع درجامد	جامد ( دانه )

**۳- خواص نوری سل ها .** یکی از راههای تشخیص محلول ها از کولوئیدها عبور دادن یک پرتو نور از میان آنهاست . اگر مخلوطه محلول کامل باشد سیر نور قابل تشخیص نیست ولی اگر کولوئید باشد مسیر کاملاً در آن مشخص است . این پدیده که برای اولین مرتبه بوسیله فارادی کشف شد ، بوسیله تیندال مورد مطالعه قرار گرفت و بنام اثر تیندال معروف است ( شکل ۱۰۳ ) .

شکل شماره ۱۰۳



اثر تیندال

بیشتر ذرات گرد و غبار معلق در هوا در روشنائی معمولی قابل تشخیص نیستند ؛ ولی وقتی اتاق را تاریک کرده و یک پرتو نور در آن تابانیده و در جهتی عمود به مسیر نور به آن نگاه شود ، ذرات گرد و غبار بصورت ذرات نورانی شناخته میشوند . این پراکنده کردن اشعه نوری را اثر تیندال

می نامند. گرچه ذرات خودشان قابل رویت نیستند اثر آنها در پراکنده کردن نور قابل تشخیص است.

از این خاصیت در سال ۱۹۰۳ زیگموندی و سیدنتوف (Zsigmondy و Siedentoph) در ساختن **اولترا میکروسکوپ** استفاده نمودند. اولترا میکروسکوپ يك میکروسکوپ معمولی با قدرت بزرگ کنندگی زیاد است که روی جسم میزان می گردد. اگر جسم يك سل باشد که در زیر آن يك زمینه سیاه قرار گرفته باشد نور درخشنده ای از يك طرف به آن تابیده شود، ذرات کولوئیدی داخل سل گرچه دیده نمی شوند ولی بصورت ذرات نورانی در مقابل زمینه سیاه قابل تشخیص می باشند.

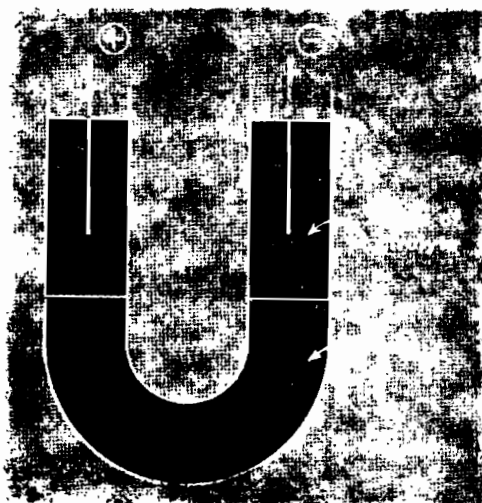
این ذرات همیشه در حال حرکت سریع می باشند. چون قبلا حرکت کند و مشابه ذرات بزرگ را که بوسیله براون کشف شده بود حرکت براوانی خواندند، این حرکت را نیز حرکت براوانی نامیدند.

### سل‌های لیوفوب

**۴- خواص سل‌های لیوفوب:** سه خاصیت این سل‌ها با خواص سل‌های لیوفیل مقایسه می شوند. (مگر آنکه ذکر شود، مابعد در این سل‌ها آب است). اول اینکه در سل‌های لیوفوب، ذرات در زیر اولترا میکروسکوپ بسهولة تشخیص داده میشوند. دوم اینکه سل‌های لیوفوب موقعی پایدار هستند که غلظت یونها در مخلوط به مقدار بحرانی برسد. اگر یونی در مخلوط وجود نداشته باشد بسختی میتوان يك سل لیوفوب تهیه کرد. ولی وقتی يك سل لیوفوب ساخته شد بسهولة بوسیله اضافه کردن مقداری الکترولیت راسب می گردد. سوم اینکه تمام ذرات يك سل وقتی بین دو الکترود قرار گیرند در يك جهت مهاجرت می کنند. این خاصیت **الکتروفورز (electrophoresis)** (شکل ۱۰۴) نامیده میشود.

ذرات نقره و طلا در سل‌ها بطرف آند می روند. این نشان می دهد که این ذرات دارای بار منفی هستند. بعضی از سولفورها نیز مثل سولفور آرسنیک بطرف آند می روند. یدورنقره در حضور الکترولیت یدورپتاسیم نیز بطرف آند می رود که نشان می دهد تمام ذرات یدورنقره دارای بار منفی هستند. ولی اگر یدورنقره را در حضور نترات نقره تهیه کنند بطرف کاتد می رود و بار مثبت پیدامی کند.

مقدار کمی الکترولیت برای ثبات سل‌های لیوفوب لازم است. ولی اگر مقدار الکترولیت زیاد شود باعث دلمه شدن آن می گردد. جدول شماره ۶۱ حداقل مقدار الکترولیت



الکتروفورز

لازم را برای منعقد ساختن (دلمه کردن) سل‌های لیوفوب مثبت و منفی را نشان می‌دهد . کاتیون‌ها و آنیون‌های با بار زیادتر برای انعقاد کردن این گونه سل‌ها موثرتر هستند .

جدول شماره ۶۱

راسب شدن سل‌های لیوفوب بوسیله الکترولیت‌ها

سل سو لفوآرسنیک (-)			سل اکسیدفريك (+)		
حداقل لازم M	ظرفیت آنیون	الکترولیت	حداقل لازم M	ظرفیت آنیون	الکترولیت
۰/۰۵۱	۱	ClNa	۰/۱۰۳	۱	ClK
۰/۰۳۱	۱	ClH	۰/۱۳۸	۱	BrK
۰/۰۰۰۸۱	۲	SO <sub>۴</sub> Mg	۰/۰۰۰۳۲۵	۲	CrO <sub>۴</sub> K <sub>۲</sub>
۰/۰۰۰۶۹	۲	Cl <sub>۲</sub> Ba	۰/۰۰۰۲۱۹	۲	SO <sub>۴</sub> K <sub>۲</sub>
۰/۰۰۰۰۹۳	۳	Cl <sub>۳</sub> Al	۰/۰۰۰۰۹۶	۳	Fe(CN) <sub>۶</sub> K <sub>۳</sub>

۵- طرز تهیه سل‌های لیوفوب : بطور کلی سل‌های لیوفوب را بایستی طوری

تهیه کرد که غلظت یون‌ها در آن‌ها به حد بحرانی برسد. دو روش برای تهیه اینگونه سل‌ها وجود دارد که عبارتند از روش پراکنده کردن و روش درهم کردن.

در روش پراکنده کردن ذرات بزرگ را خرد می‌کنند تا به اندازه ذرات کولوئیدی برسند. این عمل را می‌توان هم بوسیله مکانیکی یعنی سائیدن و هم بر روش شیمیایی یعنی پپتیزه کردن انجام داد. خیلی از سوب‌ها را بوسیله سایر مواد شیمیایی می‌توان پپتیزه کرد. بیشتر این مواد دارای یون‌های مشترک هستند. مثلاً بعضی از سوانفورفلزات را با دمیدن گاز  $SH_4$  در آن‌ها می‌توان پپتیزه کرد.

درهم کردن یعنی بهم‌چسباندن ذرات کوچک و تهیه ذرات بزرگتری که اندازه آنها برابر اندازه ذرات کولوئیدی است. عده زیادی از فعل و انفعالات مختلف رسوب تولید می‌کنند. ملکول‌های راسب شده معمولاً بیکدیگر می‌چسبند و تولید ذرات بزرگتری می‌کنند این عمل آنقدر ادامه پیدامی‌کند تا ذره کاملاً درشت شده و ته‌نشین می‌گردد. ولی اگر از رشد آنها وقتی که به اندازه ذرات کولوئیدی می‌رسند جلوگیری شود بهمان حالت کولوئیدی باقی می‌مانند.

گاهی وقتی یک محلول درون حلال دیگری که حل شونده آن در آن محلول نیست ریخته شود، یک سل تولید می‌گردد. مثلاً اگر محلول گوگرد در الکل را در آب بریزیم یک سل گوگرد در آب بدست می‌آید.

روش سوم از نوع درهم کردن استفاده از کمان بردینگ (شکل ۱۰۵) است. G. Bredig در سال ۱۸۹۸، سل ساینقره و طلا را با تشکیل یک کمان الکتریکی بین سیم‌های آنها درون آب تهیه کرد. فلزها در اثر درجه حرارت کمان الکتریکی تبخیر شده و بوسیله آب به ذرات کولوئیدی تقطیر می‌گردند و بصورت معلق در آب باقی می‌مانند. اینگونه سل‌ها حساسیت زیادی نسبت به یون‌ها دارند و در حضور مقدار خیلی خیلی کم یون‌ها سدیم ثابت می‌گردند.

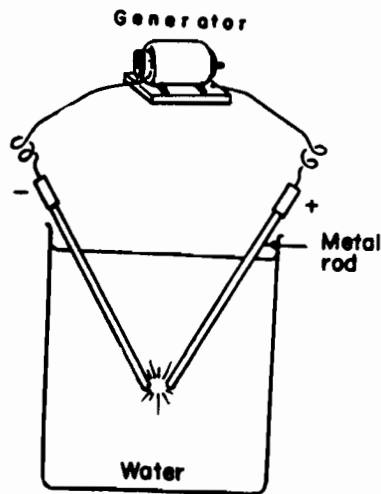
#### ۶- فرضیه سل‌های لیوفوب. هر ذره کوچکتر از $1000 \text{ \AA}$ در یک مایع بحالت

تعلیق در می‌آید. سؤالی که پیش می‌آید این است که: چه عاملی باعث میشود ذرات بهم نچسبند تا بزرگ شده و ته‌نشین شوند؟

خواص سل‌های لیوفوب از قبیل: قابل رؤیت بودن در اولترا میکروسکوپ، الکترو فورزی و پایداری آنها در اثر وجود بعضی یون‌ها در مایع را موقعی می‌توان توجیه کرد که فرض شود که هر ذره بوسیله یون‌هایی که همه دارای بارهای مشابه هستند احاطه شده است. به این نوع جذب شدن یون‌های با بار مشابه به یک ذره کولوئیدی جذب سطحی انتخابی می‌گویند. گرچه عمل جذب سطحی در تمام سطح‌ها انجام می‌گیرد ولی اثر آن موقعی



جای شکل ۱۰۵



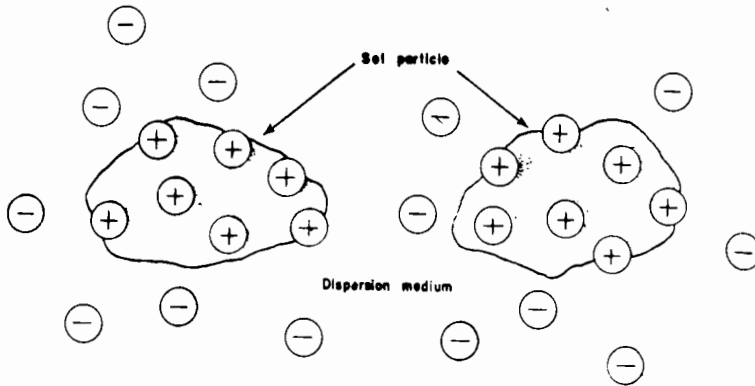
تعمان بردبک

مشهود است که ذرات بسیار کوچک باشند. هر چه ذرات کوچکتر باشند نسبت سطح خارجی ذرات به وزن آنها بیشتر می گردد.

دو ذره شکل ۱۰۶ نمی توانند جذب یکدیگر شوند چون بوسیله یون های مثبت احاطه شده اند. این یون های مثبت باعث میشوند که ذرات همدیگر را دفع کنند، بدین صورت حالت کولوئیدی برای همیشه برقرار می ماند. چون تمام ذرات دارای بار مشابه هستند و از هم دیگر دوری می جویند، در الکترو فوری، این ذرات با بار مشابه بطرف یک الکتروود حرکت می کنند. اگر این ذرات باردار از حل شدن یک نمک در مایع حاصل شده باشند، یون های مخالف آن ها در محلول باقی می مانند.

به آسانی نمیتوان تشخیص داد که چرا غلظت یون هادرسل های لیوفوب بجرانی است. توضیح کامل آن در این مبحث امکان پذیر نیست ولی بطور خلاصه چنین میتوان گفت که: اگر یونی وجود نداشته باشد، روی ذرات لایه محافظی از یون های باردار بوجود نیامده و در نتیجه سل بوجود نمی آید. ولی اگر مقدار آنها به اندازه ای باشد که تمام یون های با بار مشابه بوسیله ذرات جذب گردند، شرایط برای تشکیل سل کاملاً مناسب می گردد. حالا اگر مقدار یون ها بیش از حدی باشند که ذرات بتوانند آنها را به سطح خود جذب کنند، اثر نیروی دافعه بین ذرات بوسیله تعداد زیادی یون های با بار مخالف خنثی شده ذرات به یکدیگر نزدیک شده و می چسبند و ته نشین می گردند.

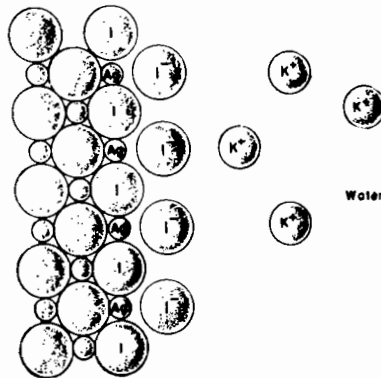
شکل ۱.۶



سل نیوسوب

برای توجیه اینکه چرا سل‌های لیوفوب فقط یک نوع یون را به سطح خود جذب می‌کنند فرضیه‌های زیادی وجود دارد. ولی فقط یکی از آنها در اینجا شرح داده میشود. همانطور که قبلاً گفته شد، ذرات یدور نقره در حضور یدور پتاسیم دارای بار منفی و در حضور نیترات نقره دارای بار مثبت هستند. یک روش توجیه این امر در شکل ۱.۷ نشان داده شده است. یون‌های یدور بر راحتی درون بلور یدور نقره جامیگیرند درحالیکه یون‌های پتاسیم جانی‌گیرند. همینطور در محلول نیترات نقره بایستی گفت که یون‌های نقره می‌توانند در بلور یدور نقره جابگیرند درحالیکه یون‌های نیترات نمی‌توانند. این باعث میشود که در محلول یدور پتاسیم ذرات دارای بار منفی و در محلول نیترات نقره ذرات دارای بار مثبت گردند.

شکل ۱.۷



جذب سطحی انتخابی یون‌های منفی

## سل‌های لیوفیل

۷- تهیه و خواص سل‌های لیوفیل . بیشتر اجسامی که سل‌های لیوفیل در آب تشکیل می‌دهند ترکیباتی هستند که در طب ، بیولوژی و بالاخره شیمی اهمیت زیادی دارند. این اجسام بیشتر در موجودات زنده یافت میشوند مثل نشاسته و پروتئین. این سل‌ها را می‌توان به آسانی تهیه کرد. کافی است که جسم را در مایع مناسب قرارداد و کمی آن را برای ازدیاد سرعت عمل گرم کرد . محلول‌های چسب مثل سریشم را نیز به همین ترتیب تهیه می‌کنند .

تفاوت‌های زیادی بین سل‌های لیوفوب و سل‌های لیوفیل وجود دارد. همانطور که محلول سریشم در آب نشان می‌دهد ، ویسکوزیته سل‌های لیوفیل خیلی زیاد است ، در حالیکه ویسکوزیته سل‌های لیوفوب مثل سل کلرور نقره برابر همان ویسکوزیته مایع یعنی آب است.

سایر تفاوت‌های بین این دو نوع سل در جدول ۶۲ نشان داده شده است . یکی از نکات جالب درباره سل‌های لیوفیل این است که ذرات آن اغلب یک ملکولی هستند . مثلا وزن ملکولی بعضی از مواد پروتئینی بین ۳۰ تا ۱۰۰ هزار است و اندازه آنها از  $10^{-7}$  بیشتر است.

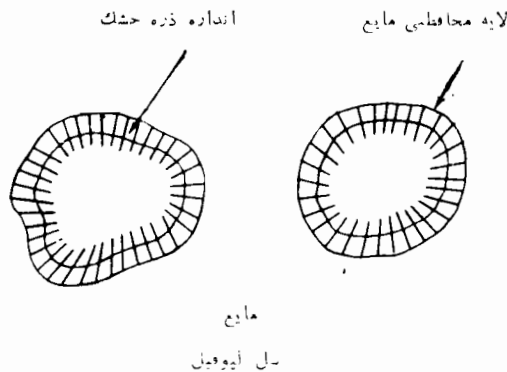
## جدول شماره ۶۲

سل لیوفیل	سل لیوفوب
۱- ویسکوزیته خیلی زیاد	۱- ویسکوزیته مشابه ویسکوزیته مایع
۲- براحتی بوسیله اولترامیکروسکوپ تشخیص داده نمی‌شوند	۲- براحتی بوسیله اولترو میکرو-سکوپ تشخیص داده میشوند
۳- برای دلme کردن آنها مقدار زیادی الکترولیت لازم است	۳- برای دلme کردن آنها مقدار کمی الکترولیت لازم است
۴- خاصیت الکتروفورزی ممکن است داشته و یا نداشته باشد	۴- خاصیت الکتروفورزی دارند

۸- فرضیه سل‌های لیوفیل . برای آنکه توجیه شود که چرا ذرات این سل‌ها

بهم نمی‌چسبند و راسب نمی‌گردند چنین فرض میشود که لایه محافظی در اطراف آنها وجود دارد. ولی تفاوت در خواص بین این سل‌ها و سل‌های لیوفوب نشان می‌دهد که برخلاف لایه محافظتی سل‌های لیوفوب، لایه محافظتی این سل‌ها از یون‌ها تشکیل نشده است. ذرات این سل‌ها وقتی در آب یا مایع دیگری قرار میگیرند آماس می‌کنند. ظاهراً آنها آب را جذب می‌کنند، یعنی آب بداخل ذره نفوذ می‌کند. علاوه بر این بالا بودن ویسکوزیته این سل‌ها نشان می‌دهد که ذرات این سل‌ها در مایع بایستی بزرگتر از ذرات خشک باشد، یعنی اینکه ذرات در اثر جذب آب ازدیاد حجم پیدا کرده‌اند. این باعث میشود که یک لایه محافظتی شبیه لایه‌ای که در شکل ۱۰۸ نشان داده شده است اطراف ذره تشکیل گردد.

شکل ۱۰۸



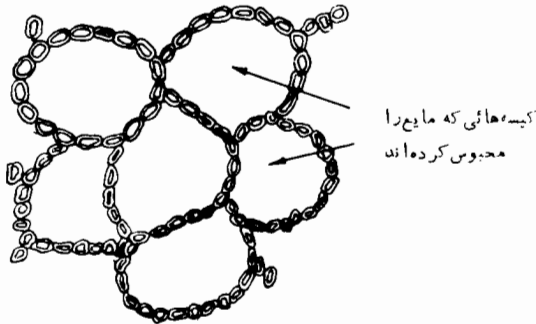
دایره داخلی اندازه ذره خشک را نشان می‌دهد. دایره خارجی حجم آن را پس از جذب مقداری از مایع نشان می‌دهد چون براحتی نمی‌توان ذرات سل‌های لیوفیل را در زیر اولترامیکروسکوپ تشخیص داد، پس این لایه محافظتی بایستی آب باشد، چون نور را بخوبی منعکس نمی‌کند. علاوه بر این، لایه محافظتی که از نوع مایع است مانع از بهم چسبیدن ذرات بیکدیگر می‌گردد. این فرض که این لایه محافظتی یونی نیست، نداشتن خاصیت الکترو فورزی معینی را در این سل‌ها توجیه می‌کند. همینطور نشان می‌دهد که چرا مقدار زیادی الکترولیت برای انعقاد آن‌ها لازم است. این سل‌ها را می‌توان با اضافه کردن مقدار زیادی نمک و بالکل منعقد نمود. این نشان می‌دهد که بار یون‌ها اثر زیادی در راسب شدن این سل‌ها ندارد. ولی بیشتر نمک‌ها در آب بیدراته می‌گردند و بالکل در تمام غلظت‌ها در آب کاملاً مزوج است. ظاهراً چنین بنظر می‌آید که الکل و نمک‌ها آب سل را جذب کرده و باعث خارج شدن آب از ذرات و راسب شدن آن‌ها می‌گردند.

**۹- ژل‌ها.** وقتی ژلاتین را در درجه حرارت بالا در آب حل کرده تا یک سل غلیظ بوجود آید، از سرد کردن آن یک ژل حاصل می‌گردد. یک مثال معمولی برای این نوع

ژل‌ها همان ژله یا لرزناک است که بعنوان غذا مورد استفاده قرار می‌گیرد. سل‌های لیوفیل تمایل زیادی به تشکیل ژل دادن دارند. سل‌هایی را که خاصیت لیوفیلی بارزی ندارند می‌توان با اضافه کردن مقداری الکترولیت به ژل تبدیل نمود. مثال این نوع سل‌ها اسید سیایسیک وئیدرات آهن است.

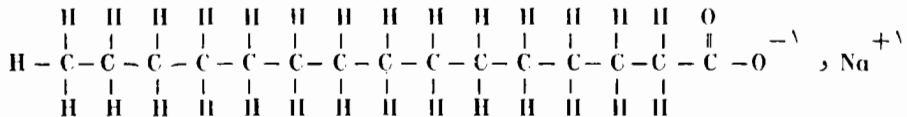
ساختمان ژل‌ها پیچیده است ولی می‌توان فرض کرد که دو عامل در ساختمان آنها موثر است: (۱) جذب آب بوسیله ذرات و (۲) محبوس شدن آب یا مایع بین ذرات آماس کرده، همانطور که عمل بین موم در کندو محبوس شده است. (شکل ۱۰۹)

شکل ۱۰۹



ژل

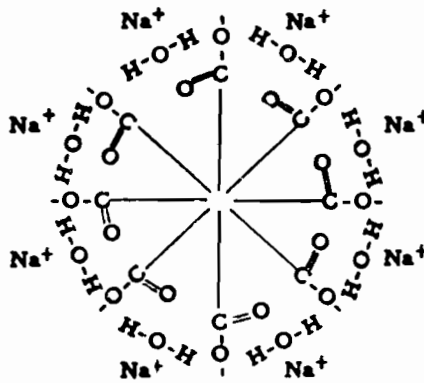
**۱۰- کولوئیدهای الکترولیت.** مخلوط صابون در آب قابلیت هدایت الکتریسیته زیادی دارد. مخلوط صابون‌ها در آب، با وجود آنکه نقطه ذوب و نقطه جوش آنها شبیه غیر الکترولیت‌ها است، بخوبی بیشتر نمک‌ها الکتریسیته را هدایت می‌کنند. صابون‌های معمولی نمک‌های سدیم هستند. یون منفی بنیان یک اسید چرب است که تعداد کربن‌های آن تا ۱۸ تا ممکن است برسد، مثل:



زنجیره‌های طولی مثل ملکول بالا در حدود اندازه ذرات کولوئیدی هستند. صابون‌ها مثل کولوئیدها رفتار کرده و ظاهراً در آن واحد هم خاصیت الکترولیت‌ها را دارند و هم خاصیت

غیرالکترولیت‌ها را. شکل ۱۱۰ این تضاد درخواص را تا حدودی توجیه می‌کند. در این شکل زنجیره طولیل نمیدر و کربن بصورت يك خط مستقیم نشان داده شده است. ذرات سل یون‌های منفی هستند که گروه‌های  $\text{-COO-}$  آنها بطرف خارج قرار گرفته‌اند. اگر برای تشکیل يك ذره سل ۲۰ یون منفی لازم باشد، بنابراین درازای هر ذره سل ۲۰ یون سدیم در محلول وجود دارد. چنین مخلوطی همان خاصیت هدایت الکتریسیته را دارد که يك محلول الکترولیت دارد ولی تعداد ذرات برابر تعداد ذرات يك غیرالکترولیت است، برای هر ذره سل ۴۰ بار الکتریکی وجود دارد ولی تعداد ذرات برای این مقدار بار ۲۱ ذره است: يك ذره سل و ۲۰ یون سدیم.

شکل ۱۱۰



الکترولیت‌های نوازیایی

صابون‌ها به‌سبب تسهولت تشکیل سل می‌دهند. این خاصیت نیز در شکل ۱۱۰ نشان داده شده است. اتم‌های منفی اکسیژن در لایه خارج هر ذره سل اتم‌های درون آب را بطرف خود جذب می‌کند بطوریکه اطراف هر ذره صابون يك لایه آب قرار می‌گیرد. این حالت، همانطور که قبلاً گفته شد، برای تشکیل ذل کاملاً مناسب است. در بعضی شرایط صابون‌ها مثل سل‌های لیوفیل هستند، در شرایط دیگر مثل يك الکترولیت و بالاخره در شرایط دیگری مثل غیرالکترولیت‌ها رفتار می‌کنند.

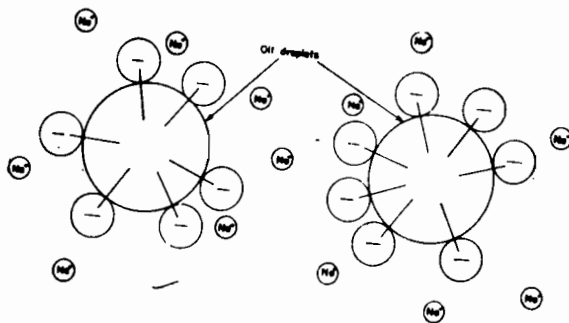
## مایع در مایع

۱۱- امولسیون. اگر مخلوط روغن و آب تکان داده شود، يك مخلوط کولوئیدی

رقیق بدست می‌آید. اینگونه امولسیون‌ها ناپایدار بوده و مثل سل‌های لیوفوب هستند: قطرات روغن دارای بار منفی بوده و بوسیله الکتروولت‌ها منعقد می‌گردند. ولی اگر قبل از تکان دادن مقداری صابون به مخلوط اضافه شود، امولسیون حاصل پایدار بوده و مقدار بیشتری روغن در آب پراکنده می‌گردد. اینگونه امولسیون‌ها شبیه سل‌های لیوفیل هستند تا سل‌های لیوفوب: دارای ویسکوزیته زیادی بوده و به‌سبب بوسیله الکتروولت‌ها منعقد نمی‌گردند.

شکل ۱۱۱ یکی از فرضیه‌هایی را که برای توجیه خواص امولسیون‌ها بکار می‌رود نشان می‌دهد. لایه محافظتی، که مانع از ادغام شدن ذرات در یکدیگر و جدا شدن آنها از مایع پراکنده‌کننده می‌شود، از یون‌های منفی صابون تشکیل شده است. چون بنیان‌ساز ویدروکربورملکول صابون شبیه ملکول‌های روغن است در آن حل می‌گردد. عامل  $\text{COO}^-$  در آب حل می‌شود و از سطح روغن بطرف آب خارج می‌گردد. در اینصورت نه تنها قطرات روغن دارای یک لایه محافظتی از یون‌های صابون هستند بلکه بار الکتریکی این یون‌ها مانع از نزدیک شدن این قطرات به یکدیگر نیز می‌گردد.

شکل ۱۱۱



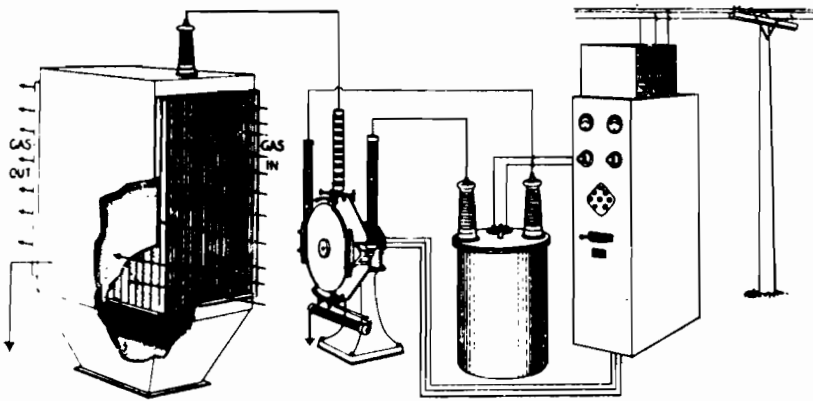
امولسیون روغن در آب

## جامد در گاز

۱۲- کولوئیدها و هوا. مقدار زیادی دوده که از دودکش‌ها وارد هوای یک شهر بزرگ می‌گردد هوای آن را تغییر می‌دهد بخصوص آنکه هوای آن مرطوب نیز باشد. علاوه بر اینکه ذرات دوده خود تولید ناراحتی می‌کنند، باعث می‌شوند که بخار آب در سطح

آن‌ها تقطیر شده و مه تشکیل گردد. اگر مقدار رطوبت هوای شهر زیاد باشد ایجاد باران کرده و مقدار باران در شهر بیشتر از اطراف آن می‌گردد. برای جلوگیری از ورود ذرات دوده در هوا می‌توان از راسب کننده کوترل (Cottrel) استفاده نمود (شکل ۱۱۲). وقتی این دستگاه بین کوره و دودکش قرار گیرد تمام ذرات معلق در گازهای حاصل از احتراق را از آن خارج می‌کند. ذرات باردار در روی الکترودها راسب شده و ذراتی که بار الکتریکی ندارند وقتی از دستگاه عبور کردند باردار شده و روی الکترود راسب می‌گردند.

شکل ۱۱۲



راسب کننده، کوترل

## گازها در جامدات

**۱۳- زغال چوب و سیلیکا ژل -** زغال چوب و سیلیکا ژل اجسام جامدی هستند و طوری تهیه شده‌اند که دارای سوراخهای ریز بسیاری هستند. اندازه ذرات مهم نیست چون امکان ندارد ذرات گازها در جسم جامد بتوانند باهم مخلوط شده و ذرات بزرگتری بوجود آورند.

زغال را از حرارت دادن چوب در غیاب اکسیژن یا هوا بدست می‌آورند. مواد فرار چوب در اثر حرارت خارج شده و از خود جسم جامد متخلخلی باقی می‌گذارند که بیشتر



آن از کربن است. زغال چوب مقدار زیادی گاز بخود جذب می‌کند (جدول شماره ۶۳). این خاصیت را می‌توان با بخار دادن زغال و خشک کردن آن و تهیه زغال فعال بیشتر نمود. هر چه منافذ زغال کوچکتر باشند سطح آن بیشتر میشود، مثل ازدیاد سطح ذرات در اثر کوچک شدن آنها.

از این خاصیت زغال برای کم کردن فشار استفاده می‌کنند. وقتی تلمبه تخلیه فشار گاز را بمقدار کافی پائین آورد، قسمتی از دستکاه را که حاوی زغال است تا  $180^{\circ}\text{C}$  - سرد می‌کنند و زغال بقیه ملکول های گاز را جذب می‌کند.

جدول شماره ۶۳

### جذب گاز بو-یله یک گرم زغال در $15^{\circ}\text{C}$ و یک اتمسفر فشار

۱۶/۲CC	متان	۳۸۰CC	انیدرید سولفور
۹/۳CC	اکسید کربن	۱۸۱CC	آمونیاک
۴/۷CC	ئیدرژن	۷۲CC	ئیدرژن کلره

از زغال برای خارج کردن مواد رنگین محلول ها استفاده میشود. مثلا برای بی رنگ کردن شکر در کارخانه قنداز زغال استفاده میشود. زغال موادی را که باعث ایجاد رنگ میشوند از محلول خارج می‌کند.

سیملیکا ژل بعنوان یک جسم جذب کننده مصارف زیادی در صنعت دارد. چون جاذبه زیادی نسبت به رطوبت دارد، بیش از زغال، برای رطوبت گیری مورد استفاده قرار میگیرد. برای تهیه آن ژل اسید سیلیسیک را خشک می‌کنند. آبی که خارج می‌گردد منافذ زیادی در جسم باقی میگذارد.

## فصل هجدهم

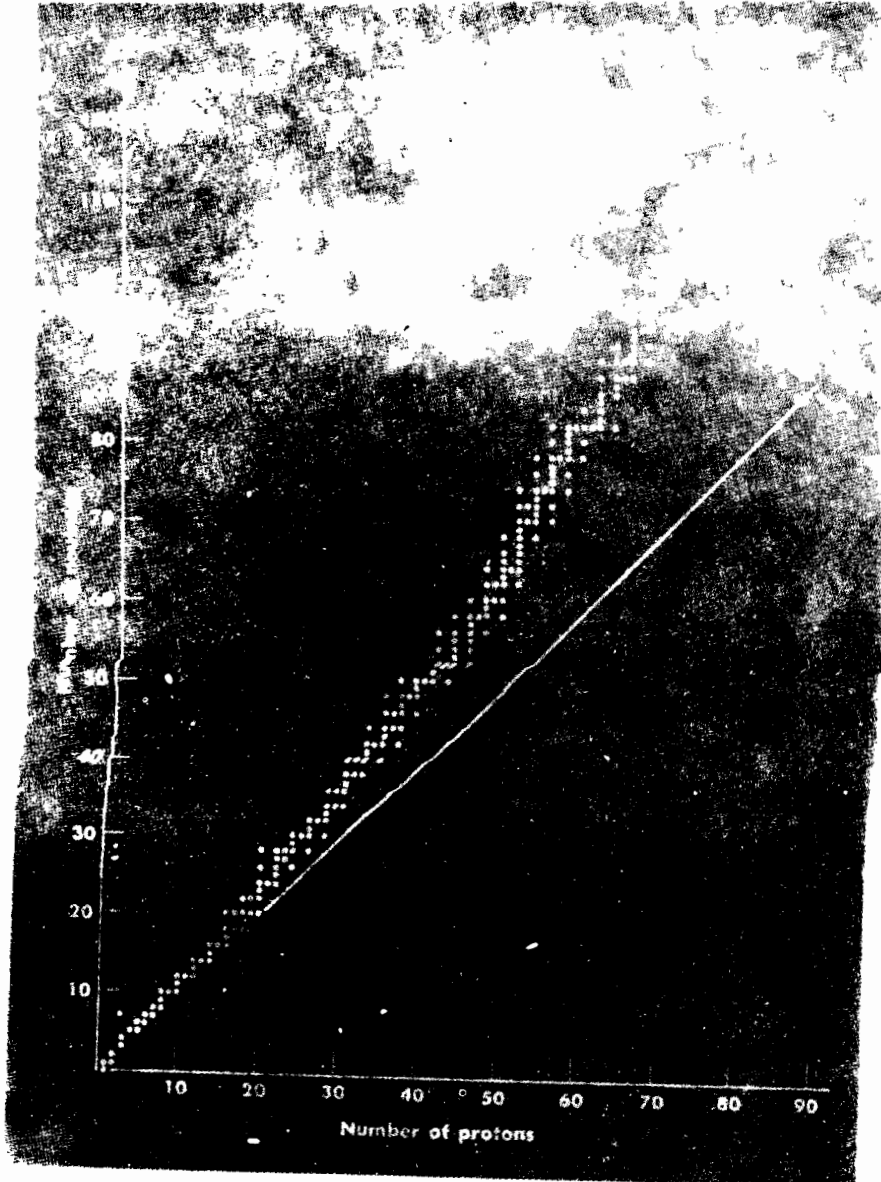
### ساختمان هسته و رادیواکتیویته

در فصل های گذشته ، سعی بر این شده است که خواص شیمیائی بر حسب ساختمان الکترونی اتم توجیه گردد. درباره هسته کمتر صحبت شده چون بجز بار هسته که در ساختمان الکترونی اتم مؤثر است، هسته اثر دیگری در خواص شیمیائی اجسام ندارد. در این فصل ساختمان هسته و بعضی از خواص آن مورد مطالعه قرار می گیرد.

**۱- ثبات هسته :** چنین فرض شده است که هسته دارای  $Z$  پروتون ،  $Z$  همان عدد اتمی است، و  $(A-Z)$  نوترون ،  $A$  جرم اتمی است، در فضائی بشعاع تقریبی  $10^{-13}$  سانتی متر است. اشکال این فرضیه این است که چگونه ممکن است در فضای به این کوچکی ذرات با بار یکسان وجود داشته باشند بدون آنکه همدیگر را دفع کرده و از هم دور شوند. بنابراین نوترون بایستی در ثبات هسته يك عامل مهمی باشد ، چون اولاً در هسته‌هایی که از بیش از يك ذره هسته‌ای تشکیل شده‌اند همیشه نوترون وجود دارد و اینگونه هر چه تعداد پروتون ها در هسته بیشتر شود تعداد نوترون ها هم زیادتر می گردد. این تغییرات تعداد نوترون ها با پروتون ها در کمر بند ثبات هسته ( شکل ۱۱۳ ) نشان داده شده است . در این منحنی هسته های پایدار ( غیر رادیواکتیو ) رسم شده‌اند هر نقطه در منحنی يك هسته را با تعداد معینی پروتون و نوترون نشان می دهد. خط مستقیم خطی را نشان می دهد که در آن تعداد نوترون ها برابر تعداد پروتون ها است. همانطور که در شکل نشان داده شده است . بجز در هسته های سبک که در آنها تعداد نوترون ها و پروتون ها برابر است، در هسته های سنگین هر چه جرم هسته بیشتر گردد تعداد نوترون ها افزایش بیشتری بر تعداد پروتون ها پیدا میکند. اگر هسته‌ای در این کمر بند قرار نگیرد نشانه این است که ثابت نبوده و رادیواکتیو است . در هسته

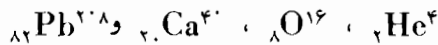
رادیو اکتیو نسبت نوترون به پروتون یا بزرگتر و یا کوچکتر از نسبت نشان داده شده در کمر بند است و چنین هسته‌ای، بوسیله تحول های رادیو اکتیو خود را بحالت ثبات می‌رساند. هنوز چگونگی عمل نوترون در ثبات هسته کاملاً معلوم نشده است.

شکل ۱۱۳



کمر بند ثبات

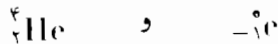
در حال حاضر دو فرضیه درباره ساختمان هسته وجود دارد: یکی فرضیه قطره‌ای و دیگری فرضیه لایه‌ای. در فرضیه قطره‌ای که برای اولین مرتبه بوسیله بوهر (۱۹۳۶) پیشنهاد شد، هسته بشکل یک قطره مایع که در آن نوترون‌ها و پروتون بدون داشتن جای معینی وجود دارند فرض شده است. طرز قرار گرفتن نوترون‌ها و پروتون‌ها مثل طرز قرار گرفتن ملکول‌ها در یک قطره مایع است. یکی از دلایلی که این فرضیه را مورد توجه قرار داده است این است که سنگینی هسته تمام اتم‌های جدول طبقه‌بندی عناصر تقریباً برابر هم در حدود  $10^{14}$  گرم در هر سانتی‌متر مکعب است. در فرضیه لایه‌ای هسته که بوسیله مایر در سال ۱۹۵۰ پیشنهاد شده است، ساختمان هسته را مانند ساختمان الکترونی می‌داند که در آن ذرات هسته‌ای در جام‌هایی با سطوح انرژی مختلف قرار گرفته‌اند. البته تنظیم دو نوع ذره در جام‌های مختلف کار بسیار مشکلی است ولی عملاً ثابت شده است که بعضی از هسته‌ثبات بیشتری دارند تا هسته‌های دیگر \* در این هسته‌های پایدار تعداد نوترون‌ها و یا تعداد پروتون‌ها برابر یکی از اعداد ۲، ۸، ۲۰، ۵۰، ۸۲ و ۱۲۶ است. هسته‌هایی که هم نوترون‌ها و هم پروتون‌های آنها برابر یکی از این اعداد باشد بیش از دیگران پایدار هستند مثل .



**۲- رادیواکتیویته طبیعی:** در سال ۱۸۹۵ هانری بکورل کشف کرد که یکی از ترکیبات اورانیوم رادیواکتیو است. اولین شواهد این خاصیت چنین بدست آمد. موقعی که بکورل در باره خاصیت فائورسانس اشعه ایکس مطالعه می‌کرد دریافت که قطعات بلورین ترکیبات اورانیوم وقتی روی کاغذ عکاسی که بوسیله کاغذ سیاه برای جلوگیری از نفوذ نور پوشیده شده‌اند قرار گیرند عکس خود را ثبت می‌کنند. او بعداً نشان داد که تمام ترکیبات اورانیوم که در اختیار او بودند حتی خود فلز این خاصیت را دارا میباشند. یکی از شاگردان بکورل، ماری کوری، که تز دکترای خود را می‌نوشت توانست روشی برای تعیین قدرت رادیواکتیویته اجسام پیدا کنند. همچنین او بود که نشان داد که توریم و ترکیباتش رادیواکتیو هستند. ضمن تحقیق روی سنگ معدن اورانیوم دریافت که مقدار رادیواکتیویته سنگ معدن بیشتر از مقداری است که اورانیوم موجود در آن نشان میدهد بعداً با کمک شوهر خود، پیر کوری، توانست از سنگ معدن اورانیوم دو عنصر رادیواکتیو دیگر بنام‌های رادیوم و پولونیوم کشف کند.

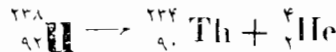
۵. یکی از راه‌هایی که می‌توان ثابت نسبی یک هسته غیر رادیواکتیو را تعیین کرد بوسیله تعیین مقدار انرژی لازم برای تجزیه هسته به نوترون‌ها و پروتون‌های آن است. این انرژی را می‌توان با محاسبه جرم هسته و مجموع جرم پروتون‌ها و نوترون‌های متشکله آن تعیین کرد. با این روش نشان داده شده است که برای هلیوم ۶۵۰ میلیون کیلوآلاری انرژی لازم است تا به پروتون‌ها و نوترون‌ها تجزیه گردد .

رادیو اکتیویته طبیعی تبدیل آنی يك عنصر به عنصر دیگر است . منظور از رادیو اکتیویته طبیعی، رادیو اکتیویته‌ای است که در مواد معدنی طبیعی وجود دارد . در مقابل رادیواکتیویته طبیعی ، رادیواکتیویته‌القائی وجود دارد که برای اولین مرتبه بوسیله ایرن کوری ، دختر پیر و مادام کوری ، و شوهرش فردریک ژولیو انجام گرفت . وقتی يك عنصر رادیواکتیو تجزیه می گردد ، ذراتی با سرعت بسیار زیاد از هسته آن بخارج پرتاب می گردند . تحقیقاتی که روی این ذرات شده است نشان داده است که این ذرات از دو نوع هستند : یون هلیوم با دو بار مثبت ( ذره آلفا ) و انکترون ( ذرات بتا )

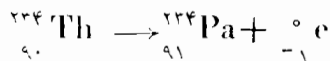


چون ذره آلفا يك اتم هلیوم است که دو الکترون خود را از دست داده است، هسته هلیوم ، بنابراین دارای دو بار مثبت است .

تجزیه هسته اورانیوم را می توان بوسیله معادله‌ای بشرح زیر نشان داد:

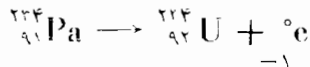


چون ذره آلفا دارای دو بار مثبت و چهار واحد وزن اتمی است ، از دست دادن يك ذره آلفا باعث میشود که از عدد اتمی اورانیوم دو تا کم و از جرم اتمی آن چهار تا کاسته شود . گاهی اوقات علامات اختصاری معادله بالا را بصورت  $\text{U}-238$  ،  $\text{Th}-234$  و  $\text{He}-4$  می نویسند .  $\text{Th}-234$  نیز رادیواکتیو است . با از دست دادن يك ذره بتا بصورت زیر تجزیه می گردد :



خارج شدن يك الکترون از هسته باعث میشود که عدد اتمی آن یکی بیشتر گردیده ولی تغییری در جرم داده نشود .

$\text{Pa}-234$  نیز خود رادیواکتیو است و يك ذره بتا از دست می دهد .



در اثر سه تحول رادیواکتیو مجدداً همان عنصر اول یعنی اورانیوم بدست آمده است . ولی جرم اتمی اورانیوم حاصل چهار تا کمتر از اتم اورانیوم اول است . این دو اتم اورانیوم

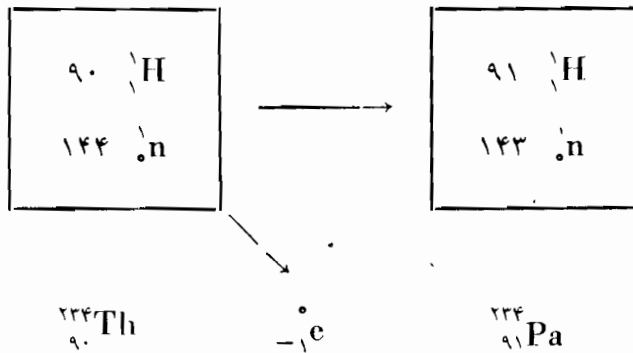
با خارج شدن يك ذره آلفا دوتا از الکترون های خارج از هسته اتم اورانیوم با آن ترکیب شده يك اتم هلیوم تشکیل می دهند ، بدین وسیله با خروج يك ذره آلفا تغییری در بار الکتریکی اتم داده نمیشود .



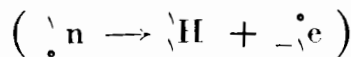
ایزوتوپ یکدیگرند ایزوتوپها خیلی زیاد هستند گرچه تعداد آنها زیاد نیست جدول (۶۴).

علاوه بر ذرات آلفا و بتا، رادیواکتیویته اغلب همراه با اشعه گاما است. اشعه گاما ذره نیستند؛ آنها امواج الکترومغناطیسی با فرکانس بیشتر از اشعه ایکس هستند. طول مسیر ذرات آلفا معمولاً بیشتر از چند سانتی متر در هوا نیست و پس از آن جذب می‌گردند. طول مسیر ذرات بتا در حدود ۱۰۰ مرتبه بیشتر از ذرات آلفا و برای اشعه گاما ده هزار مرتبه بیشتر است.

براحتی میتوان تشخیص داد که چرا باخارج شدن يك ذره آلفا از يك هسته چهارتا ازجرم اتمی آن و دوتا از بار آن کاسته میشود. یا آنکه باخارج شدن يك ذره بتا یکی به بار اتمی اضافه میشود و تغییرری در جرم آن داده نمیشود. ولی توجه اینکه چگونه هسته می‌تواند از خود الکترون دفع کند درحالیکه درهسته الکترون وجود ندارد مشکل است. تغییر  ${}_{90}^{234}\text{Th}$  به  ${}_{91}^{234}\text{Pa}$  را می‌توان بصورت زیر نشان داد.



هسته  $\text{Pa}$  يك پروتون بیشتر و يك نوترون کمتر از هسته  $\text{Th}$  دارد. ظاهراً يك نوترون تبدیل به يك پروتون و يك الکترون شده است که الکترون آن از هسته خارج گشته است. این تغییر را می‌توان بوسیله معادله زیر نشان داد:

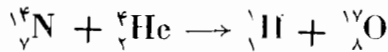


هر عنصر رادیواکتیو دارای سرعت تجزیه مخصوص بخود است که بنام مدت نیمه عمر خوانده میشود. مدت نیمه عمر عبارت است از زمانیکه لازم است تا نصف از يك جسم تجزیه گردد. مدت نیمه عمر را با شمردن ذرات آلفا و بتایی که از هسته خارج می‌گردند تعیین می‌کنند. جدول ۶۴ نشان می‌دهد که این مدت نیمه عمر از جزیی از يك ثانیه تا چهارده

میلیارد سال تغییر می‌کند.

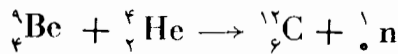
دانستن مدت نیمه عمر سه سری رادیواکتیو جدول ۶۴ به ما اجازه می‌دهد که طول عمر سنگهایی را که در آن‌ها یکی از مواد رادیواکتیو وجود دارد تعیین کنیم. مثلاً از روی مقدار  $Pb_{206}$  (در انتهای سری  $U_{238}$ ) و مقدار  $U_{238}$  می‌توان طول عمر یک سنگ را تعیین کرد. قدیمی ترین سنگ در حدود  $10^9 \times 6$  سال عمر دارد. این طول عمر برابر عمر تمام دنیا است که از روی سرعت دور شدن کهکشان‌های دیگر از کهکشان خودمان تخمین زده شده است.

**۳- استحاله مصنوعی.** استحاله طبیعی عناصر رادیواکتیو از سال ۱۸۹۵ تا بحال شناخته شده است. استحاله مصنوعی در آزمایشگاه برای اولین مرتبه بوسیله راتر فورد در سال ۱۹۱۹ انجام گرفت. او اتم‌های ازت را بوسیله ذرات آلفا بمباران کرد و مشاهده کرد نوترون‌های سریع از محیط عمل خارج گردیدند. او چنین نتیجه‌گیری کرد که این نوترون‌ها بایستی از هسته اتم ازت خارج شده باشند و فعل و انفعال زیر بایستی انجام گرفته باشد.

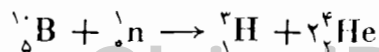
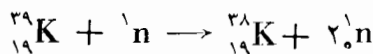
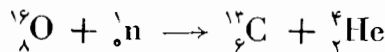


چون از هر ۵۰۰۰۰ ذره آلفا یکی به هسته ازت برخورد میکند مقدار اکسیژن حاصل کافی برای اندازه‌گیری نبود. ولی دلیل اینکه فرض شد که اکسیژن ۱۷ بایستی حاصل شده باشد این است که مجموع عدد‌های اتمی و جرم‌های اتمی دو طرف معادله بدین صورت برابر میگردد.

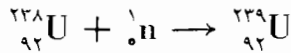
سایر عناصر سبک نیز بوسیله ذره آلفا بمباران شده‌اند و به عناصر دیگری تبدیل شده‌اند. یکی از آنها بمباران برلیوم است:



امروزه بجای ذره آلفا از نوترون برای بمباران کردن هسته عناصر استفاده میشود، چون نوترون دارای بار الکتریکی نیست و بوسیله هسته مثل ذره آلفا دفع نمی‌گردد. بعضی از این فعل و انفعالات بصورت زیر است:

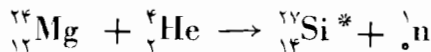




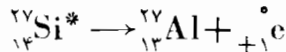


۴- رادیواکتیویته مصنوعی . در بیشتر آزمایش‌های تبدیل عناصر به یکدیگر محصول رادیواکتیواست. این عناصر رادیواکتیو مصنوعی ایزوتوپ‌هایی هستند که در طبیعت یافت نمی‌شوند. همانطور که در ابتدای این فصل گفته شد اولین آنها بوسیله کوری و ژولیو در سال ۱۹۳۲ تولید شد. وقتی که آنها منیزیم را با ذرات آلفا بمباران کردند هم نوترون و هم پوزیترون خارج شدند. گرچه پس از قطع بمباران خارج شدن نوترون نیز قطع گردید ولی خروج پوزیترون از جسم ادامه پیدا کرد. علت آن بشرح زیر است:

( استحاله مصنوعی )



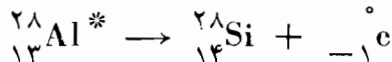
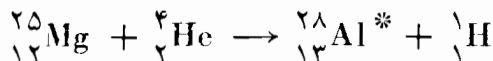
( رادیواکتیویته مصنوعی )



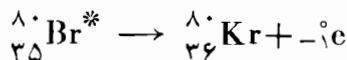
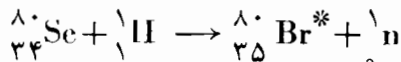
علامت ستاره \* بالای علامت عناصر نشان می‌دهد که عنصر رادیواکتیواست . در این آزمایش سیلیسیم رادیواکتیو از خود پوزیترون خارج می‌سازد. در آزمایش‌های دیگر ممکن است عنصر الکترون از خود خارج سازد . رادیواکتیویته مصنوعی معمولاً نتیجه استحاله مصنوعی است و ایزوتوپ‌های حاصل اغلب ناپایدار هستند و تجزیه می‌گردند. تبدیل عناصر به یکدیگر را می‌توان بوسیله بمباران کردن عناصر بوسیله نوترون دوترون ، پروتون ، اشعه گاما و ذرات آلفا انجام داد . اجسام رادیواکتیو حاصل معمولاً، پوزیترون یا الکترون از خود دفع می‌کنند.

مثال‌های زیر بمباران کردن عناصر را بوسیله ذرات فوق نشان می‌دهند :

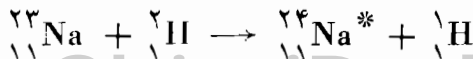
(۱) ذره آلفا

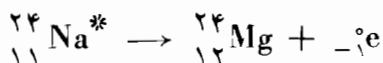


(۲) ذره پروتون

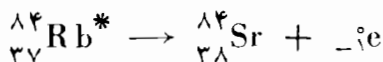
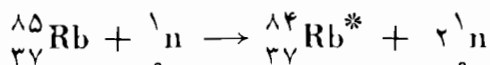


(۳) ذره دوترون .

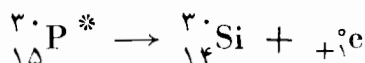
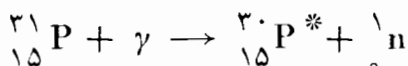




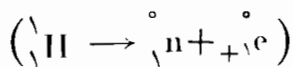
(۴) نوترون



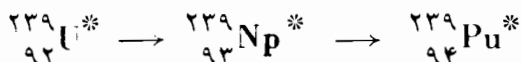
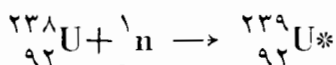
(۵) اشعه گاما



اگر فرض شود که يك پروتون به يك پوزیترون و يك نوترون تبدیل میگردد ، از دست دادن پوزیترون عناصر را بوسیله معادله زیر میتوان نشان داد.



اسلی که درموازنه کردن فعل و انفعالات هسته ای بایستی مورد توجه قرار گیرد این است که قانون بقا جرم و عدد اتمی بایستی منظور گردد . یعنی مجموع بار اتمها در دو طرف معادله و همچنین مجموع جرم اتمی عناصر در دو طرف معادله بایستی برابر باشد .  
دو عنصر مصنوعی بعد از اورانیوم در جدول بوسیله اینگونه واکنشها ساخته شده اند :



**انرژی هسته ای :** در اول این فصل ثبات هسته از نظر رادیو اکتیویته مورد بحث قرار گرفت . در این قسمت ثبات هسته از نظر تبدیل جرم به انرژی مورد بحث قرار میگردد . این حقیقت را که در تشکیل هستهها جرم به انرژی تبدیل میشود می توان از تشکیل هسته هلیوم دریافت . يك هسته هلیوم از دو نوترون و دو پروتون تشکیل شده است . چون جرم يك نوترون ۱/۰۰۸۶۶ واحد جرم اتمی و جرم يك پروتون ۱/۰۰۷۳۲ واحد جرم اتمی

است ، انتظار می رود که جرم هسته هلیوم برابر با

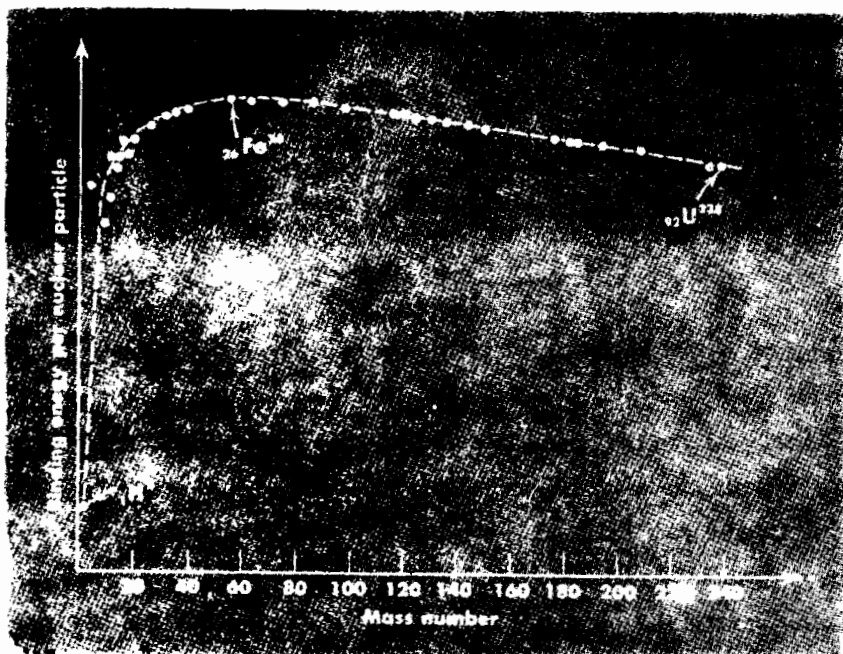
$$2(1/0.00866) + 2(1/0.00732) = 4/0.03196 \text{ واحد جرم اتمی}$$

گردد . ولی جرم هسته هلیوم  $4/0.002$  واحد جرم اتمی است. این تفاوت جرم ( $0.030$  واحد جرم اتمی) به چه مصرفی رسیده است ؟ در حال حاضر چنین معتقد هستند که در تشکیل هسته هلیوم از نوترون و پروتون جرم به انرژی تبدیل گشته است . مقدار انرژی حاصل از تبدیل جرم به انرژی را می توان از روی معادله اینشتین تعیین کرد .

$$E = mc^2$$

که در آن  $E$  انرژی بر حسب ارگ ،  $m$  جرم بر حسب گرم و  $C$  سرعت نور است بر حسب سانتی متر بر ثانیه . برای هسته هلیوم تبدیل  $0.030$  واحد جرم اتمی به انرژی برای هر مول  $650$  میلیون کیلوکالری حرارت است . یا بعبارت دیگر برای تجزیه هسته یک مول هلیوم به پروتون و نوترون همین مقدار انرژی لازم است و این مقدار انرژی قدرت پیوندهای هسته را نشان می دهد .

محاسباتی که روی سایر هسته انجام گرفته است نشان داده اند که هر هسته دارای انرژی پیوند مخصوص بخود است . انرژی پیوند هسته برای هر ذره هسته ای : نسبت انرژی پیوند

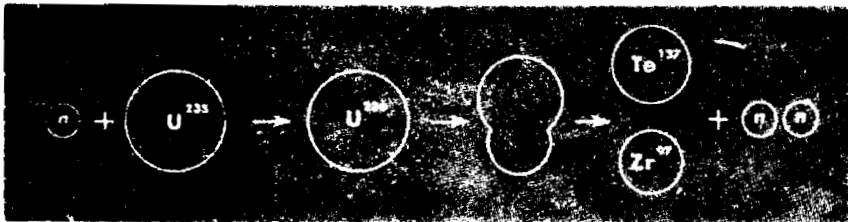


شکل ۱۱۴

انرژی پیوند هسته عناصر

يك هسته به تعداد ذرات آن هسته ، برای هسته‌های مختلف، در شکل ۱۱۴ نشان داده شده است . همانطور که در شکل مشاهده میشود ، عناصری که دارای جرمی نزدیک به ۶۰ هستند دارای حداکثر انرژی پیوند بوده و پایدارترند . در نتیجه از تبدیل سایر عناصر به آنها انرژی بایستی آزاد گردد ، یعنی اگر عنصر سنگینی مثل اورانیوم به آهن تبدیل شود بایستی انرژی آزاد گردد . یا اگر يك عنصر سبك مثل ئیدرژن به آهن تبدیل گردد باز بایستی انرژی آزاد گردد . از این خاصیت برای تهیه انرژی هسته‌ای استفاده می‌شود .

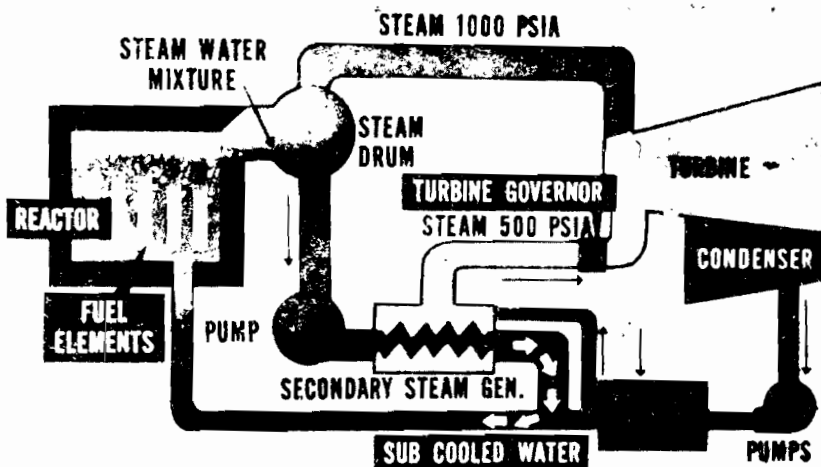
یکی از روش‌های استفاده از انرژی پیوند شکستن يك هسته سنگین به دو هسته تقریباً مساوی است . يك واکنش از این نوع (شکل ۱۱۵) بمباران  $U-235$  بوسیله يك نوترون است که اول آن را به ایزوتوپ ناپایدار  $U-236$  تبدیل کرده و این خود به دو هسته  $Te-137$  و  $Zr-97$  و دو نوترون تقسیم می‌گردد . هر دو هسته حاصل ناپایدار بوده و از خود ذره بتا خارج می‌کنند . در حقیقت ، این یکی از راه‌هایی است که  $U-235$  متلاشی می‌گردد . در بعضی از راه‌های دیگر هسته‌هایی تولید می‌گردند که از خود نوترون دفع می‌کنند . چون در این گونه واکنش‌ها تعداد نوترون‌های حاصل بیشتر از تعداد نوترون‌های مصرف شده هستند ، این واکنش‌ها متکی بخود بوده و يك واکنش زنجیری را تشکیل می‌دهند .



شکل ۱۱۵  
واکنش انفجاری

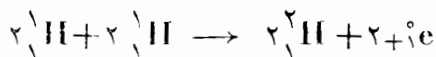
عناصر سنگین‌تر از اورانیوم خود بخود منفجر می‌گردند ولی عناصر  $U-235$  و  $Pu-239$  را بوسیله بمباران با نوترون می‌توان منفجر کرد . صرف نظر از نوع واکنش ، وقتی يك انفجار اتمی انجام می‌آید ، هسته‌هایی که ناپایدارترند (دارای انرژی پیوند کمتری برای هر ذره هستند) تبدیل به هسته‌های پایدارتر ( با انرژی پیوند بیشتری) می‌گردند . در این تحول مقدار زیادی انرژی آزاد می‌گردد . این انرژی آزاد شده باعث ایجاد بمب اتمی و پیل اتمی شده است . در پیل اتمی شکل ۱۱۶ مواد قابل انفجار مثل  $U-235$  یا  $Pu-239$  را بایک جسم ملایم کننده (آب سنگین یا گرافیت) قرار می‌دهند . عمل این ملایم کننده‌ها گرفتن انرژی از نوترون‌هایی است که از انفجار مواد منفجره حاصل میشوند بطوریکه از سرعت نوترون‌ها کاسته می‌گردد تا بتوانند جذب هسته مواد منفجره گشته و عمل ادامه پیدا کند . سرعت واکنش

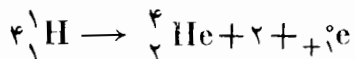
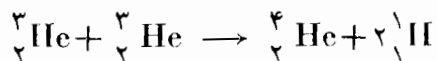
زنجیری را باقراردادن میله‌های کادمیوم در داخل پیل کنترل می‌کنند. این میله‌ها قادر هستند که نوترون‌ها را جذب کنند. انرژی حاصل از واکنش‌های زنجیری کنترل شده در پیل بصورت حرارت بوده و از آن برای تولید انرژی الکتریکی استفاده می‌شود بدینصورت که از حرارت حاصل آب را به بخار تبدیل کرده و بخار حاصل را وارد یک توربین می‌کنند. در بمب اتمی، مواد منفجره اتمی را در منطقه کوچکی قرار می‌دهند بطوریکه سرعت واکنش زنجیری آنقدر زیاد است که انفجار شدیدی را ایجاد می‌کند. انرژی حاصل از انفجار یک کیلو ۲۳۵ - U تقریباً برابر انرژی حاصل از سوختن ۲ تن ذغال سنگ است.



شکل ۱۱۶ پیل اتمی

یک روش دیگر که از انرژی پیوند هسته‌ای می‌توان استفاده کرد پیوند هسته‌های سبک بیکدیگر و تشکیل هسته‌های سنگین‌تر است. از این نوع واکنش‌ها انرژی بیشتری بدست می‌آید تا از واکنش‌های انفجاری ولی این واکنش‌ها دارای انرژی فعالیت خیلی زیادی هستند و احتیاج به درجه حرارت خیلی زیادی برای شروع دارند (در حدود چند ملیون درجه). در خورشید درجه حرارت آنقدر بالا است که اینگونه واکنش‌ها در آن می‌تواند انجام گیرد و انرژی تولید کند. یکی از این واکنش‌ها که در خورشید هم انجام می‌گیرد ترکیب هسته‌های تیدرژن باهم و تولید هسته هلیوم است. این واکنش چند مرحله‌ای است بشرح زیر:





اگر يك كيلوئیدرژن بدین طریق مصرف گردد، انرژی حاصل در حدود انرژی حاصل از سوختن بیست هزار تن ذغال سنگ می گردد. چون جرم خورشید خیلی زیادتر است و چون بیشتر آن ئیدرژن است بنابراین برای آنکه تا يك میلیارد سال دیگر خورشید با سرعت فعلی انرژی از خود دور کند کافی است که يك صدم جرم آن از ئیدرژن به هلو م تبدیل گردد . بمب ئیدرژنی يك مثال از این نوع واکنش هسته ای است. برای ایجاد درجه حرارت لازم برای انجام آن از يك واکنش انفجاری هسته ای دیگر استفاده میشود .

## منابع مورد استفاده در تألیف این کتاب

- ۱- شیمی عمومی- تألیف : Zuffanti و Vernon ، Luder از انتشارات W. B. Saunders فیلادلفیا- آمریکا
- ۲- شیمی - تألیف : R. A. Plane و M. T. Sienko از انتشارات McGraw - Hill نیویورک - آمریکا
- ۳- اصول شیمی فیزیک - تألیف : S. H. Maron و C. F. Prutton از انتشارات Macmillan نیویورک - آمریکا
- ۴- اصول شیمی فیزیک - تألیف : F. Daniels از انتشارات John - Wiley نیویورک - آمریکا
- ۵- شیمی معدنی- تألیف : T. Moeller از انتشارات John - Wiley نیویورک - آمریکا
- ۶- تعادل یونی - تألیف : E. J. Margolis از انتشارات Macmillan نیویورک - آمریکا
- ۷- شیمی عمومی - تألیف : مهندس ضیاء موجدی از انتشارات دانشکده صنعتی (پلی تکنیک) تهران - ایران

## فشاربخار آب

فشار بخار-میلیمتر جیوه	درجه حرارت - °C	فشار بخار-میلیمتر جیوه	درجه حرارت - °C
۲۵/۲	۲۶	۴/۶	۰
۲۶/۷	۲۷	۶/۵	۵
۲۸/۴	۲۸	۹/۲	۱۰
۳۰/۰	۲۹	۹/۸	۱۱
۳۱/۸	۳۰	۱۰/۵	۱۲
۴۲/۲	۳۵	۱۱/۲	۱۳
۵۵/۳	۴۰	۱۲/۰	۱۴
۷۱/۹	۴۵	۱۲/۸	۱۵
۹۲/۵	۵۰	۱۳/۶	۱۶
۱۴۹/۴	۶۰	۱۴/۵	۱۷
۲۳۳/۷	۷۰	۱۵/۵	۱۸
۳۵۵/۱	۸۰	۱۶/۵	۱۹
۵۲۵/۸	۹۰	۱۷/۵	۲۰
۶۳۳/۹	۹۵	۱۸/۶	۲۱
۷۶۰/۰	۱۰۰	۱۹/۸	۲۲
۹۰۶/۱	۱۰۵	۲۱/۱	۲۳
۱۰۷۴/۶	۱۱۰	۲۲/۴	۲۴
۱۴۸۹/۱	۱۲۰	۲۳/۸	۲۵



## ثابت یونیزاسیون ( اولین یونیزاسیون فقط )

$K_1$	جسم	$K_1$	جسم
$5/6 \times 10^{-8}$	$AsO_4H_3^{-1}$	$5 \times 10^{-11}$	$CrOH^{+2}$
$3 \times 10^{-12}$	$AsO_4H_2^{-2}$	$1 \times 10^{-8}$	$CuOH^{+1}$
$1/10 \times 10^{-14}$	$H_2O$	$4 \times 10^{-5}$	$ZnOH^{+1}$
$1/1 \times 10^{-7}$	$SH_2$	$6/10 \times 10^{-10}$	$BO_2H_2$
$1 \times 10^{-14}$	$SH^{-1}$	$4/2 \times 10^{-7}$	$CO_2 + H_2O$
$1/3 \times 10^{-2}$	$SO_2H_2$	$4/8 \times 10^{-11}$	$CO_2H^{-1}$
$5/3 \times 10^{-8}$	$SO_2H^{-1}$	$1/8 \times 10^{-5}$	$C_2H_2O_2H$
$1/3 \times 10^{-2}$	$SO_3H^{-1}$	$4/10 \times 10^{-10}$	$CNH$
$1/9 \times 10^{-4}$	$SeH_2$	$1/8 \times 10^{-5}$	$NH_4OH$
$2/7 \times 10^{-2}$	$SeO_2H_2$	$4/5 \times 10^{-4}$	$NO_2H$
$2/5 \times 10^{-7}$	$SeO_2H^{-1}$	$1/6 \times 10^{-2}$	$PO_2H_2$
$2/3 \times 10^{-2}$	$TeH_2$	$7 \times 10^{-7}$	$PO_2H_2^{-1}$
$6/7 \times 10^{-8}$	$FH$	$7/5 \times 10^{-3}$	$PO_3H_2$
$3/2 \times 10^{-8}$	$ClOH$	$6/2 \times 10^{-8}$	$PO_3H_2^{-1}$
$1/1 \times 10^{-2}$	$ClO_2H$	$10^{-12}$	$PO_3H_2^{-2}$
		$2/5 \times 10^{-4}$	$AsO_4H_2$

## حاصلضرب انحلالی

°C در K	جسم	°C در K	جسم
۲/۶ × ۱۰ <sup>-۵</sup> (۱۲°)	کربنات منیزیوم	۳/۷ × ۱۵ <sup>-۱۵</sup> (۲۵°)	نیدرات آلومینیوم
۱/۱ × ۱۰ <sup>-۱۱</sup> (۱۸°)	نیدرات منیزیوم	۸/۱ × ۱۰ <sup>-۹</sup> (۲۵°)	کربنات باریوم
۱/۴ × ۱۰ <sup>-۱۵</sup> (۱۸°)	سولفورمنگانو	۲/۱۸ × ۱۰ <sup>-۷</sup> (۱۸°)	اکسالات باریوم
۴ × ۱۰ <sup>-۵۳</sup> (۱۸°)	سولفورمر کوریک	۱/۰۸ × ۱۰ <sup>-۱۰</sup> (۲۵°)	سولفات باریوم
۲ × ۱۰ <sup>-۱۸</sup> (۲۵°)	کلرورمر کورو	۳/۶ × ۱۰ <sup>-۲۹</sup> (۱۸°)	سولفور کادمیوم
۱/۴ × ۱۰ <sup>-۲۴</sup> (۱۸°)	سولفورنیکل	۰/۸۷ × ۱۰ <sup>-۸</sup> (۲۵°)	کربنات کلسیم
۴/۱ × ۱۰ <sup>-۱۳</sup> (۱۸°)	بره‌ور نقره	۲/۵۷ × ۱۰ <sup>-۹</sup> (۲۵°)	اکسالات کلسیم
۶/۱۵ × ۱۰ <sup>-۱۳</sup> (۲۵°)	کربنات نقره	۶/۱ × ۱۰ <sup>-۵</sup> (۱۰°)	سولفات کلسیم
۱/۵۶ × ۱۰ <sup>-۱۰</sup> (۲۵°)	کلرور نقره	۳ × ۱۰ <sup>-۲۶</sup> (۱۸°)	سولفور کوبالت
۹ × ۱۰ <sup>-۱۲</sup> (۲۵°)	کرمات نقره	۸/۵ × ۱۰ <sup>-۴۵</sup> (۱۸°)	سولفورمس (۲)
۲/۲ × ۱۰ <sup>-۱۲</sup> (۲۰°)	سیانور نقره	۲ × ۱۰ <sup>-۴۷</sup> (۱۸°)	سولفورمس (۱)
۱/۵ × ۱۰ <sup>-۱۶</sup> (۲۵°)	یدرو نقره	۱/۱ × ۱۰ <sup>-۳۶</sup> (۱۸°)	نیدرات فریک
۱/۶ × ۱۰ <sup>-۴۹</sup> (۱۸°)	سولفور نقره	۱/۶۴ × ۱۰ <sup>-۱۴</sup> (۱۸°)	نیدرات فرو
۱/۶ × ۱۰ <sup>-۹</sup> (۲۵°)	کربنات استرنسیوم	۳/۷ × ۱۰ <sup>-۱۹</sup> (۱۸°)	سولفور فرو
۵/۶۱ × ۱۰ <sup>-۸</sup> (۱۸°)	اکسالات استرنسیوم	۳/۳ × ۱۰ <sup>-۱۴</sup> (۱۸°)	کربنات سرب
۳/۸۱ × ۱۰ <sup>-۷</sup> (۱۸°)	سولفات استرنسیوم	۱/۷۷ × ۱۰ <sup>-۱۴</sup> (۱۸°)	کرمات سرب
۱/۸ × ۱۰ <sup>-۱۴</sup> (۱۹°)	نیدرات روی	۱/۰۶ × ۱۰ <sup>-۸</sup> (۱۸°)	سولفات سرب
۱/۲ × ۱۰ <sup>-۲۳</sup> (۱۸°)	سولفور روی	۳/۴ × ۱۰ <sup>-۲۸</sup> (۱۸°)	سولفور سرب



INTERNATIONAL ATOMIC WEIGHTS

	Symbol	Atomic Number	Atomic Weight		Symbol	Atomic Number	Atomic Weight
Actinium	Ac	89	...	Mercury	Hg	80	200.61
Aluminum	Al	13	26.98	Molybdenum	Mo	42	95.95
Americium	Am	95	...	Neodymium	Nd	60	144.27
Antimony	Sb	51	121.76	Neon	Ne	10	20.183
Argon	Ar	18	39.944	Neptunium	Np	93	...
Arsenic	As	33	74.91	Nickel	Ni	28	58.71
Astatine	At	85	...	Niobium	Nb	41	92.91
Barium	Ba	56	137.36	Nitrogen	N	7	14.008
Berkelium	Bk	97	...	Nobelium	No	102	...
Beryllium	Be	4	9.013	Osmium	Os	76	190.2
Bismuth	Bi	83	209.00	Oxygen	O	8	16
Boron	B	5	10.82	Palladium	Pd	46	106.1
Bromine	Br	35	79.916	Phosphorus	P	15	30.973
Cadmium	Cd	48	112.41	Platinum	Pt	78	195.09
Calcium	Ca	20	40.08	Plutonium	Pu	94	...
Californium	Cf	98	...	Polonium	Po	84	...
Carbon	C	6	12.011	Potassium	K	19	39.100
Cerium	Ce	58	140.13	Praseodymium	Pr	59	140.92
Cesium	Cs	55	132.91	Promethium	Pm	61	...
Chlorine	Cl	17	35.457	Protactinium	Pa	91	...
Chromium	Cr	24	52.01	Radium	Ra	88	...
Cobalt	Co	27	58.94	Radon	Rn	86	...
Copper	Cu	29	63.54	Rhenium	Re	75	186.22
Curium	Cm	96	...	Rhodium	Rh	45	102.91
Dysprosium	Dy	66	162.51	Rubidium	Rb	37	85.48
Einsteinium	Es	99	...	Ruthenium	Ru	44	101.1
Erbium	Er	68	167.27	Samarium	Sm	62	150.35
Europium	Eu	63	152.0	Scandium	Sc	21	44.96
Fermium	Fm	100	...	Selenium	Se	34	78.96
Fluorine	F	9	19.00	Silicon	Si	14	28.09
Francium	Fr	87	...	Silver	Ag	47	107.880
Gadolinium	Gd	64	157.26	Sodium	Na	11	22.991
Gallium	Ga	31	69.72	Strontium	Sr	38	87.63
Germanium	Ge	32	72.60	Sulfur	S	16	32.066
Gold	Au	79	197.0	Tantalum	Ta	73	180.95
Hafnium	Hf	72	178.50	Technetium	Tc	43	...
Helium	He	2	4.003	Tellurium	Te	52	127.61
Holmium	Ho	67	164.94	Terbium	Tb	65	158.93
Hydrogen	H	1	1.0080	Thallium	Tl	81	204.39
Indium	In	49	114.82	Thorium	Th	90	232.05
Iodine	I	53	126.91	Thulium	Tm	69	168.94
Iridium	Ir	77	192.2	Tin	Sn	50	118.70
Iron	Fe	26	55.85	Titanium	Ti	22	47.90
Krypton	Kr	36	83.80	Tungsten	W	74	183.86
Lanthanum	La	57	138.92	Uranium	U	92	238.07
Lead	Pb	82	207.21	Vanadium	V	23	50.95
Lithium	Li	3	6.940	Xenon	Xe	54	131.30
Lutetium	Lu	71	174.99	Ytterbium	Yb	70	173.04
Magnesium	Mg	12	24.32	Yttrium	Y	39	88.92
Manganese	Mn	25	54.94	Zinc	Zn	30	65.38
Mendelevium	Md	101	...	Zirconium	Zr	40	91.22

ATOMIC STRUCTURE CHART OF THE ELEMENTS

PERIODS (horizontal)	The Representative Elements																		The Related Metals										The Similar Metals									
	s		p		d										f																							
1	2	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14							
2	2	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14							
3	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32					
4	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32					
5	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32					
6	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32					
7	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32					

INCREASING ENERGY



www.ShimiPedia.ir