

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيمِ

شیمی عمومی

رشته صنایع شیمیایی

زمینه صنعت

شاخه آموزش فنی و حرفه‌ای

شماره درس ۲۴۰۲

۱۳۹۴	شیمی عمومی / مؤلفان: منصور عابدینی ... [و دیگران] . - [ویرایش دوم] / بازسازی و
۱۳۹۱ ش/	تجدیدنظر: کمیسیون برنامه‌ریزی و تالیف رشته صنایع شیمیایی. - تهران: شرکت چاپ و نشر
۱۳۹۱	کتاب‌های درسی ایران، ۱۳۹۴.
۱۳۹۰	ص. : مصور. - (آموزش فنی و حرفه‌ای؛ شماره درس ۲۴۰۲)
	متون درسی رشته صنایع شیمیایی، زمینه صنعت.
۱	۱. شیمی. الف. عابدینی، منصور. ب. ایران. وزارت آموزش و پرورش. کمیسیون برنامه‌ریزی و تالیف رشته صنایع شیمیایی. ج. عنوان. د. فروست.

همکاران محترم و دانش آموزان عزیز :

پیشنهادات و نظرات خود را درباره محتوای این کتاب به نشانی
تهران - صندوق پستی شماره ۴۸۷۴/۱۵ دفتر تألیف کتاب‌های درسی فنی و
حرفه‌ای و کاردانش، ارسال فرمایند.

info@tvoccd.sch.ir

پیام‌نگار (ایمیل)

www.tvoccd.sch.ir

وب‌گاه (وب سایت)

این کتاب در سال ۱۳۸۵، بر اساس نظرها و پیشنهادهای هنرآموزان سراسر کشور، پس از تأیید
کمیسیون تخصصی صنایع شیمیایی مورد بازنگری و اصلاح قرار گرفته است.

وزارت آموزش و پرورش

سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی

برنامه‌ریزی محتوا و نظارت بر تألیف : دفتر تألیف کتاب‌های درسی فنی و حرفه‌ای و کاردانش

نام کتاب : شیمی عمومی - ۳۵۸/۲۲

مؤلفان : منصور عابدینی، علی سیدی اصفهانی، حسین آقایی و مرتضی خلخالی

بازسازی کننده : منصور عابدینی

اعضاي کمیسیون تخصصی : محمدرضا ارشدی، ساسان صدرايی نوري، اعظم صفاری آشتیانی، طیبه کنسلو و مرضیه گرد

آماده‌سازی و نظارت بر چاپ و توزیع : اداره کل نظارت بر نشر و توزیع مواد آموزشی

تهران : خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شماره ۴ آموزش و پرورش (شهید موسوی)

تلفن : ۰۹۰۶۱۱۶۱، ۰۹۰۳۸۸۳۱، دورنگار : ۰۹۰۶۶۰، کد پستی : ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹

وب‌سایت : www.chap.sch.ir

صفحه‌آرا : شهرزاد قنبری

طراح جلد : مریم کیوان

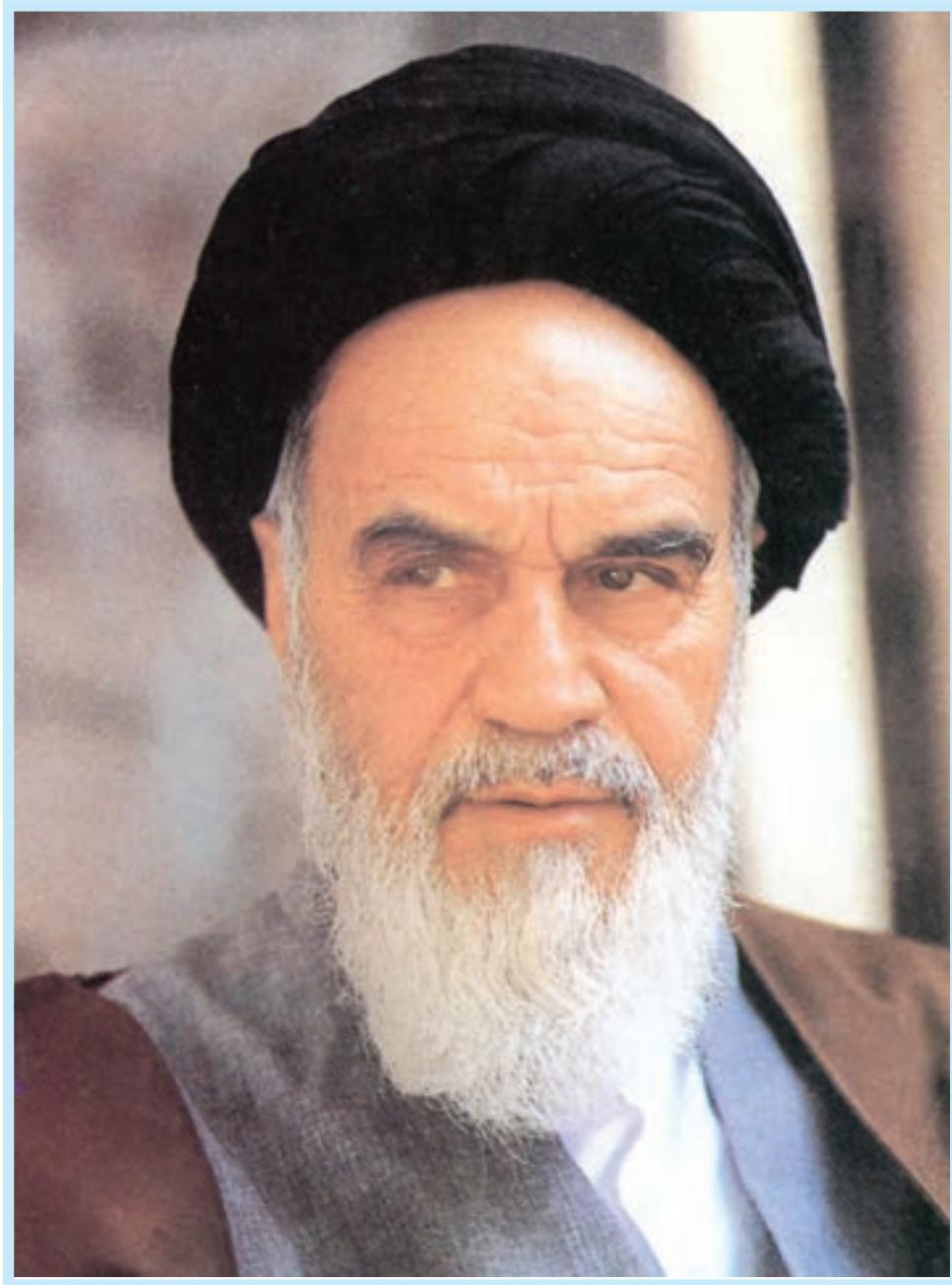
ناشر : شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران : تهران - کیلومتر ۱۷ جاده مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروبخش)

تلفن : ۰۹۰۵۱۶۱-۰۵، ۰۹۰۸۵۱۶۰، دورنگار : ۰۹۰۸۵۱۶، صندوق پستی : ۳۷۵۱۵-۱۳۹

چاپخانه : شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران «سهامی خاص»

سال انتشار : ۱۳۹۴

حق چاپ محفوظ است.



شما عزیزان کوشش کنید که از این وابستگی بیرون آید و احتیاجات کشور خودتان را برآورده سازید، از نیروی انسانی ایمانی خودتان غافل نباشید و از اتکای به اجانب بپرهیزید.

امام خمینی «قدس سرّه الشّریف»

از آنجا که صنایع شیمیایی و فعالیت‌های آزمایشگاهی و کارگاهی وابسته به آن‌ها بی‌نهایت گوناگون و پیوسته در تغییرند، نمی‌توان در یک دوره درسی، آگاهی‌ها و مهارت‌های لازم را در مورد تک‌آن‌ها فراگرفت. افزون بر این، چون نوع فعالیت‌های علمی و هدف و مشاغل آینده در این قلمرو پهناور، برای هر یک از فرآینگران فعلی دقیقاً مشخص نیست، ناگزیر باید در اندیشهٔ آموختن نوعی مفاهیم بنیادی گام برداشت که پیش نیاز لازم را برای شناخت ساده مواد، ابزار و فرآیندهای هرگونه فعالیت در قلمرو صنایع شیمیایی، فراهم کند. فرآیندهای انجام یافته در صنایع شیمیایی در مقیاس کلی، شامل بر هم کُنش میان ماده و انرژی، همچنین تغییر و تبدیل‌های حاصل در انواع مواد است. کار موفقیت‌آمیز، اقتصادی و بی خطر روی مواد شیمیایی، مستلزم شناخت ویژگی‌ها و خواص آن‌هاست. شناخت خواص مواد نیز مستلزم آگاهی از ساختار و کیفیت ذره‌های تشکیل‌دهنده و به عبارتی اتم‌ها و مولکول‌های سازنده آن‌هاست. به همین دلیل چهار فصل اول این کتاب به ساختار اتم و مولکول همچنین ویژگی‌های کلی مواد و نیروهای الکتروستاتیک میان آن‌ها می‌پردازد.

فصل پنجم کتاب، رابطهٔ انرژی با مواد، منشأ انرژی شیمیایی و اثر گرما را بر مواد مورد توجه قرار می‌دهد، که هم از نظر درک علت‌ها و هم در تسليط بر کار آزمایشگاهی و فعالیت در کارخانه سودمند است. در فصل ششم به طور مختصر دربارهٔ محلول‌ها و مفاهیم رایج غلظت بحث شده است از این نظر که در بحث مربوط به سرعت واکنش‌های شیمیایی از مفهوم غلظت برای بیان رابطهٔ سرعت استفاده می‌کنیم. فصل هفتم نیز در مورد سرعت واکنش‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر افزایش یا کاهش تغییر و تبدیل‌های مواد بحث می‌کند که در قلمرو فعالیت‌های عملی و در مقیاس وسیع کارخانهٔ تولید فرآورده‌های شیمیایی اهمیت دارد. فصل هشتم به تعادل‌های شیمیایی و عوامل مؤثر در افزایش و کاهش غلظت مواد در واکنش می‌پردازد. این فصل راه و روش آسان‌تر رسیدن به محصول پیش‌تر و ناخالصی کم‌تر را مورد توجه قرار می‌دهد.

در پایان یادآور می‌شویم که برخی مقوله‌ها و مطالب کتاب که با زمینهٔ رنگی آبی آسمانی چاپ شده است، برای مطالعهٔ آزاد است و در امتحان مورد سؤال قرار نمی‌گیرد.

مؤلفان

هدف‌های کلی

- ۱— درک رابطهٔ میان آرایش الکترونی یک عنصر و برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مهم آن.
- ۲— درک رابطهٔ متقابل میان ساختار یک ترکیب شیمیایی و برخی خواص مهم آن.
- ۳— کسب مهارت در استفاده از جدول تناوبی برای توجیه و پیش‌بینی برخی خواص عنصرها و ترکیب‌های آن‌ها.
- ۴— کسب آگاهی اولیه از منشأ انرژی مبادله شده میان ماده و محیط آن در واکنش‌های شیمیایی.
- ۵— کسب آگاهی اولیه از مفهوم سرعت واکنش شیمیایی و عوامل مؤثر بر آن.
- ۶— کسب آگاهی اولیه از مفهوم تعادل‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر افزایش یا کاهش میزان محصول واکنش.
- ۷— کسب آگاهی از برخی موارد مهم کاربرد عنصرهای شیمیایی و ترکیب‌های آن‌ها در زندگی و صنعت.

فصل اول

ساختار اتم و آرایش الکترونی اتم‌ها

هدف‌های رفتاری: فراگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

- ۱- سیر تحول تاریخی پیشرفت‌های علمی را که به درک ساختار اتم منتهی شده است، بیان کند.
- ۲- مفاهیم انرژی نخستین یونش و انرژی‌های متواالی یونش را تعریف کند.
- ۳- با استفاده از جدول انرژی‌های متواالی یونش، گروه‌های الکترونی تشکیل دهنده‌ی لایه‌های اصلی اتم عنصرهای تناوب دوم جدول تناوبی عنصرها را مشخص و رسم کند.
- ۴- مدل سیاره‌ای بوهر را برای بیست عنصر اول جدول تناوبی رسم کند.
- ۵- مفهوم اوربیتال را بیان کند.
- ۶- تعداد اوربیتال‌ها و نوع آن‌ها را در لایه‌های دوم و سوم اتم مشخص کند.
- ۷- شکل و موقعیت فضایی اوربیتال‌های s و p را بیان کند.
- ۸- ترتیب اشغال اوربیتال‌ها را در یک اتم بیان کند.
- ۹- با جدول تناوبی عنصرها، گروه‌های اصلی و واسطه در جدول آشنایی کلی پیدا کند.

مقدمه

در قرن پنجم قبل از میلاد، فیلسوف یونانی دموکریتوس بر این عقیده بود که تمام مواد از ذره‌های بسیار ریز تقسیم‌پذیری به نام اتم تشکیل شده‌اند. کلمه اتم در یونانی به معنی «تقسیم‌پذیر» است. البته این نظر پایه و اساس تجربی نداشت. امروزه هم اتم به عنوان واحد بنیادی ماده شناخته می‌شود، اما دانشمندان می‌دانند که اتم در واقع تقسیم‌پذیر است و دارای چندین ذره زیراتومی است. از بین این ذره‌ها، سه ذره پروتون، نوترون و الکترون در شیمی حائز اهمیت است.

تمام اتم‌ها مربوط به عنصرهای مختلف ساختارهای مشابهی دارند. پروتون‌ها و نوترون‌ها در هسته اتم و الکترون‌ها در خارج از هسته قرار دارند. یکی از تغییراتی که در بین ساختارهای عنصرهای مختلف دیده می‌شود مربوط به تعداد پروتون‌ها است. هریک از 109 عنصر شیمیایی شناخته شده تعداد پروتون‌های خاص خود را دارد. مثلاً تعداد پروتون‌ها در اتم اکسیژن ۸ و در اتم نئون ۱۰ می‌باشد. به طوری که خواهیم دید الکترون‌ها در فضای بیرون هسته در اتم‌های عنصرهای مختلف آرایش‌های متفاوتی دارند. دانشمندان تا به حال اتم را به طور مستقیم ندیده‌اند بلکه وجود آن

را از روی تعداد زیادی شواهد تجربی به طور غیرمستقیم نتیجه می‌گیرند. در این فصل از کتاب با پاره‌ای از این شواهد آشنا می‌شویم.

۱-۱- مشاهداتی که به نظریه اتمی ماده منتهی شد

یکی از مشاهدات تجربی در قرن هجدهم توسط لاوازیه به ارائه‌ی قانون پایستگی جرم انجامید به این صورت بیان می‌شود: در یک واکنش شیمیایی کل جرم مواد تغییر نمی‌کند. به بیان دیگر، در یک واکنش شیمیایی تعداد مواد ممکن است تغییر کند و خواص آن‌ها هم به طور یقین تغییر می‌کند، اما مقدار کل ماده ثابت باقی می‌ماند، مثلاً از واکنش بین $20/59$ گرم (یک اتم گرم) جیوه و 16 گرم (یک اتم گرم) اکسیژن، $216/59$ گرم جیوه اکسید (HgO) حاصل می‌شود. طبق قانون پایستگی جرم، در یک واکنش شیمیایی ماده از بین نمی‌رود و به وجود نمی‌آید.

قانون نسبت‌های جرمی ثابت عنصرها در ترکیب‌ها یا قانون نسبت‌های معین یکی دیگر از مشاهدات بنیادی در قانون نسبت‌های معین خلاصه می‌شود. مواد خالص همیشه شامل عناصری با نسبت جرمی یکسانند. مثلاً در کلسیم کربنات ($CaCO_3 = 40 + 12 + 3 \times 16 = 100$) نسبت جرمی اتم‌های کلسیم، کربن و اکسیژن به یکدیگر همواره ثابت است. چنانچه این نسبت را به صورت درصد جرمی عناصر بیان کنیم، کلسیم کربنات دارای 40% درصد کلسیم، 12% درصد کربن و 48% درصد اکسیژن است. به همین ترتیب می‌توان گفت که نسبت تعداد اتم‌ها در کلسیم کربنات $3:2:1$ است.

قانون نسبت‌های چندگانه

چنانچه از واکنش بین دو عنصر A و B دو ترکیب شیمیایی متفاوت حاصل شود جرم‌های متفاوتی از B را که با جرم ثابتی از A ترکیب می‌شود می‌توان به صورت نسبتی از اعداد صحیح بیان کرد. مثلاً از واکنش بین کربن و اکسیژن دو ترکیب متفاوت کربن مونوکسید (CO) و کربن دیوکسید (CO_2) به دست می‌آید. درصد جرمی اکسیژن و کربن در کربن مونوکسید به ترتیب $57/1$ و $42/9$ درصد است و در کربن دیوکسید به ترتیب $72/7$ و $27/3$ درصد است. از این‌رو نسبت گرم اکسیژن به گرم کربن در ترکیب اول $1/33 = 42/9$ و در ترکیب دوم $2/66 = 27/3$ است. به طوری که ملاحظه می‌شود نسبت حاصل تقسیم گرم اکسیژن به گرم کربن در کربن دیوکسید به حاصل تقسیم گرم اکسیژن به گرم کربن در کربن مونوکسید برابر $2/66/1/33 = 2$ است.

قانون نسبت‌های چندگانه به این صورت بیان می‌شود: در دو ترکیب از یک عنصر معین کسر جرمی یک عنصر نسبت به عنصر دیگر به صورت یک عدد صحیح کوچک افزایش می‌یابد. به بیان دیگر، برای جرم معینی از کربن، مقدار اکسیژن در کربن دیوکسید دو برابر مقدار اکسیژن در کربن مونوکسید است و مثلاً $1/5$ برابر نیست. برای درک مفهوم کسر جرمی و درصد جرمی فرض کنید درون جعبه‌ای سه نوع مهره به رنگ‌های زرد، ارغوانی و سرخ وجود دارد. سه مهره زرد هر کدام به وزن $1/0$ گرم، دو مهره ارغوانی هر کدام به وزن $2/0$ گرم و سه مهره سرخ هر کدام به وزن $3/0$ گرم

که به این ترتیب وزن مجموع مهره‌ها 16% گرم است. هر نوع مهره کسری از جرم کل مهره‌ها را تشکیل می‌دهد، کسر جرمی مهره‌های زرد $\frac{3 \times 1\%}{16\%} = 0.19$ است و درصد جرمی مهره‌های زرد نیز $19\% = 0.19 \times 100\%$ است. به همین ترتیب کسر جرمی مهره‌های ارغوانی 25% و درصد جرمی آنها 25% و از آن مهره‌های سرخ 56% است. از این‌رو، در یک ترکیب شیمیابی نیز هر عنصر کسر جرمی (درصد جرمی) معینی دارد.

نظریه‌ی اتمی دالتون

در سال 1808 جان دالتون براساس قانون نسبت‌های معین و قانون نسبت‌های چندگانه نظریه‌ی ذره‌ای بودن ساختار ماده و مفهوم اتم را به شرح زیر ارایه کرد:

۱- عنصرهای شیمیابی از ذره‌های بسیار ریز به نام «اتم» تشکیل شده‌اند و اتم‌های یک عنصر غیرقابل تقسیم‌اند.

۲- تمام اتم‌های یک عنصر از هر لحظه‌یکسان بوده جرم ثابت و مشخص دارند، اما اتم‌های عنصرهای مختلف با یکدیگر تفاوت دارند.

۳- اتم‌ضمن یک تغییر شیمیابی از بین نمی‌رود یا به وجود نمی‌آید و به اتم عنصر دیگر نیز تبدیل نمی‌شود.

۴- هر ترکیب شیمیابی از تشکیل پیوند بین اتم‌های دو یا چند عنصر به وجود می‌آید و نسبت اتم‌ها با یکدیگر مشخص و ثابت است. به بیان دیگر، در هر ترکیب معین نسبت تعداد اتم‌ها همواره ثابت است. مثلاً در جیوه (II) اکسید نسبت تعداد اتم‌های جیوه به اکسیژن همواره 1 به 1 است.

گرچه نکات اساسی مربوط به نظریه‌ی اتمی دالتون به قوت خود باقی است ولی با پیشرفت علم امروزه می‌دانیم که در مورد بند 1 اتم‌های یک عنصر از ذره‌های ریز اتمی کوچک‌تری که در بندهای بعد توضیح داده می‌شود، تشکیل شده‌اند و در مورد بند 2 اتم‌های یک عنصر می‌توانند جرم‌های متفاوت که همان ایزوتوپ‌های یک عنصر است داشته باشند و در مورد بند 3 باید گفت که از راه واکنش‌های هسته‌ای اتم‌های یک عنصر اغلب به اتم‌های عنصر دیگر تغییر می‌یابند گرچه در یک واکنش شیمیابی چنین تغییری امکان‌پذیر نیست و سرانجام در مورد بند 4 باید گفت که در مواردی ترکیب‌هایی وجود دارند که در آن‌ها نسبت اتم‌ها اندکی متفاوت از اعداد صحیح کوچک است.

۲- مشاهداتی که به پیشنهاد مدل اتم هسته‌دار منتهی شد

پژوهش درباره ماهیت الکترونیتی سرانجام به کشف الکترون یک ذره باردار منفی که در همه‌ی اتمها وجود دارد، منتهی شد آزمایش‌های دیگر نشان داد که اتم دارای هسته است. در این بخش سیر تحول تاریخی آزمایش‌هایی را که به کشف ساختار اتم کمک کرده است دنبال می‌کنیم.

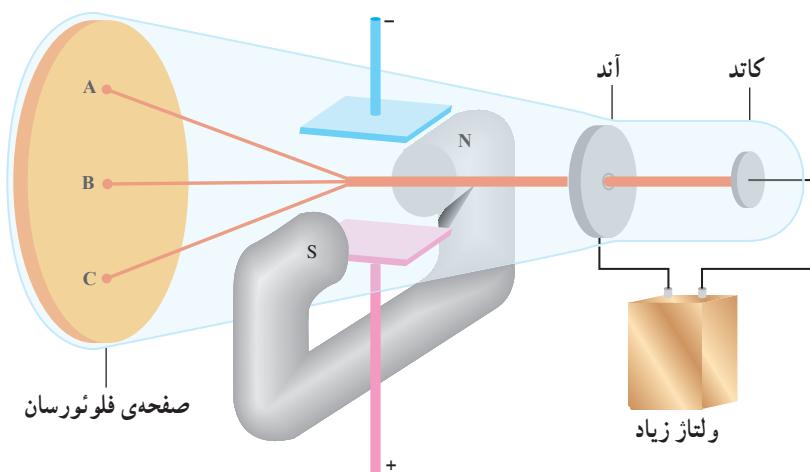
ماهیت الکترونیتی ماده

چنانچه مقدار کمی سولفوریک اسید به آب اضافه کنیم و سپس از درون آن جریان مستقیم الکترونیکی عبور دهیم مشاهده می‌کنیم که گازهای هیدروژن و اکسیژن به نسبت حجمی 2 به 1 به ترتیب در قطب‌های

منفی (کاتد) و مثبت (آند) آزاد می‌شوند. همچنین با عبور جریان مستقیم از درون سدیم کلرید مذاب یون‌های مثبت سدیم به سمت کاتد و یون‌های منفی کلرید به سمت آند حرکت می‌کنند. در کاتد یون‌های مثبت سدیم به اتم‌های سدیم و در آند یون‌های منفی کلرید به صورت مولکول‌های Cl_2 آزاد می‌شوند. این نوع آزمایش‌ها که نخستین بار در سال ۱۸۳۳ توسط مایکل فاراده انجام شد نشان می‌دهد که یک ذره‌ی بنیادی (منظور الکترون است که بعداً توضیح داده می‌شود) در ماده و در جریان برق مشترک است.

کشف الکترون

در سال ۱۸۷۹ ویلیام کروکس نشان داد که چنانچه بین دو الکترود در یک لوله‌ی سربسته که در آن گازی با فشار بسیار کم موجود است اختلاف سطح الکتریکی زیادی برقرار کنیم با عبور جریان الکتریکی گاز درون لوله روشن می‌شود و هرگاه انتهای لوله از روی سولفید (ZnS) پوشیده شده باشد از آن جرقه‌های نورانی منتشر می‌شود. کروکس از این آزمایش چنین نتیجه گرفت که در درون لوله اشعه‌ای از قطب منفی به سمت قطب مثبت جریان دارد که آن را اشعه‌ی کاتدی نامید. آزمایش نشان داد که این اشعه دارای بار منفی است زیرا چنانچه از میان دو صفحه‌ی باردار الکتریکی عبور داده شود به سمت صفحه‌ای که بار مثبت دارد منحرف می‌شود. این اشعه همچنین در یک میدان مغناطیسی منحرف می‌شود (شکل ۱-۱). در سال ۱۸۹۷ جی جی تامسون در دستگاهی که ساخته بود میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی را طوری تنظیم کرد تا شعاع باریکی از اشعه‌ی کاتدی بدون انحراف باقی بماند. تامسون در آزمایش‌های خود با تعیین نسبت بار به جرم (e/m) اشعه‌ی کاتدی نشان داد که این اشعه دارای بار منفی است و برای هر نوع کاتد و گازی یکسان است. از این‌رو ذره‌های منفی اشعه‌ی کاتدی یا الکترون‌ها برای انواع مختلف ماده مشترک است. بار الکترون در سال ۱۹۰۶ توسط روبرت میلیکان برابر 1.602×10^{-19} کولن تعیین شد. با توجه به این که نسبت بار به جرم الکترون قبلًاً توسط تامسون تعیین شده بود از روی این نسبت جرم الکترون $9.109 \times 10^{-31} \text{ g}$ بدست می‌آید.



شکل ۱-۱- آزمایش اشعه‌ی کاتدی. وقتی بین دو الکترود در لوله‌ی سربسته‌ای که به طور نسبی تخلیه شده است اختلاف سطح الکتریکی زیادی برقرار کنیم اشعه‌ی کاتدی تشکیل می‌شود. این اشعه از سوراخی که در آند ایجاد شده عبور می‌کند و در انتهای لوله در یک مسیر مستقیم به صفحه‌ی آشفته به روی سولفید برخورد می‌کند و جرقه بوجود می‌آید. این اشعه در یک میدان الکتریکی به سمت صفحه‌ی مثبت منحرف می‌شود.

ذره‌های مثبت

از آنجا که ماده بار الکتریکی ندارد وجود بار مثبت برای خنثی کردن بار منفی الکترون ضروری است. در سال ۱۸۸۶ گلدوستاین در یک لوله‌ی تخلیه گاز مشابه لوله کروکس از کاتد مشبک استفاده نمود و نشان داد که اشعه‌ای با بار مثبت در جهتی مخالف اشعه کاتدی حرکت می‌کند و از سوراخ‌های صفحه‌ی کاتد می‌گذرد. این اشعه نیز مانند اشعه کاتدی به وسیله‌ی میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی منحرف می‌شود ولی جهت انحراف آن مخالف است و میزان انحراف آن هرگز به اندازه‌ی انحراف الکترون نیست و این نکته می‌رساند که ذره‌های مثبت از الکترون‌ها سنگین‌ترند.

آزمایش نشان داد که جرم یک ذره‌ی مثبت به نوع گاز درون لوله بستگی دارد. چنانچه فرض کنیم که ذره‌ی مثبت در لوله‌ی تخلیه از برخورد الکترون‌های پرانرژی با اتم‌های گازی حاصل می‌شود، انتظار می‌رود که ساده‌ترین ذره‌ی مثبت را هنگامی داشته باشیم که گاز درون لوله هیدروژن باشد و صحت این موضوع به وسیله‌ی آزمایش ثابت شد. بار ذره‌ی مثبت حاصل که پروتون نامیده می‌شود و با P^+ نشان می‌دهیم، برابر با بار الکترون است اما جرم آن حدود 184° مرتبه سنگین‌تر از جرم الکترون است. خواص سه ذره‌ی بنیادی در جدول ۱-۱ داده شده است.

جدول ۱-۱- خواص سه ذره‌ی بنیادی الکترون، پروتون و نوترون

مکان ذره در اتم	جرم		بار		نام و نماد
	مطلق	نسبی	مطلق	نسبی	
هسته	$1/673 \times 10^{-24}$ g	۱	$1/602 \times 10^{-19}$	۱+	پروتون (P^+)
هسته	$1/675 \times 10^{-24}$ g	۱	۰	۰	نوترون (n)
خارج از هسته	$9/109 \times 10^{-28}$ g	$1/1837$	$-1/602 \times 10^{-19}$	۱-	الکترون (e^-)

پروتون جزء اصلی هر اتم تلقی می‌شود. چنانچه گاز درون لوله‌ی تخلیه هلیم باشد در آزمایشی مشابه، ذره‌هایی با جرم $6/16 \times 10^{-24}$ گرم و بار مثبت $3/2 \times 10^{-19}$ کولن یافت می‌شوند. این ذره مشابه، ذره‌ی آلفا (α) است که در تجزیه‌ی هسته‌ی برخی از اتم‌های پروتون منتشر می‌شود و همان هسته اتم هلیم با دو بار مثبت است.

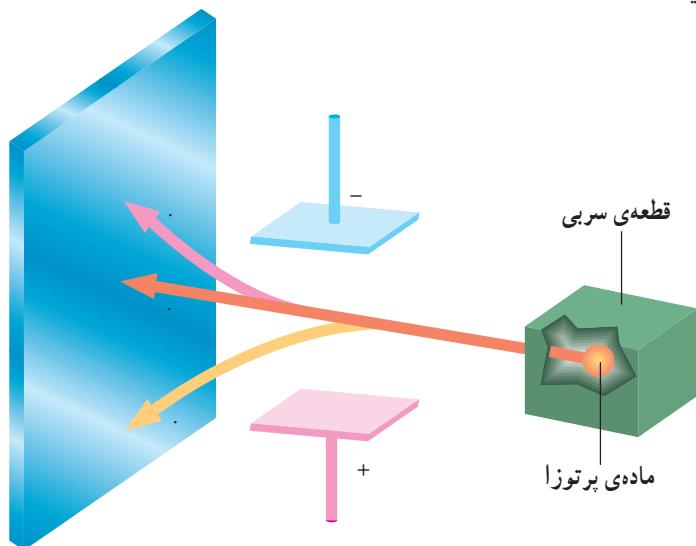
کشف هسته‌ی اتم

در سال ۱۹۰۹ تامسون با توجه به اینکه دو ذره‌ی بنیادی الکترون و پروتون در اتم شناخته شده بود مدلی برای اتم ارایه داد که در آن اتم به شکل کره‌ای در نظر گرفته شده بود که پروتون‌ها در همه‌ی حجم آن به طور یکنواخت گستردۀ بودند و الکترون‌ها نیز به طور یکنواخت در فضای بین پروتون‌ها پراکنده بودند. در واقع، مدل اتمی پیشنهادی تامسون به شکل هندوانه‌ای می‌ماند که قسمت خوراکی آن را پروتون‌ها تشکیل می‌دهند و الکترون‌ها مانند تخم‌های هندوانه در آن پراکنده‌اند. طبق مدل اتمی

تامسون الکترون‌ها و پروتون‌ها در اتم حرکتی ندارند. بعداً معلوم شد که این مدل با مشاهدات تجربی سازگاری ندارد.

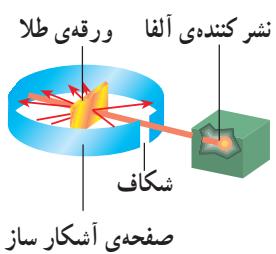
در سال ۱۸۹۶ پدیده‌ی پرتوزایی طبیعی توسط هانری بکل کشف شد و در سال ۱۹۱۱ رادرفورد توانست ماهیت پرتوهای حاصل از تجزیه‌ی هسته‌های پرتوزا را مشخص کند. وی در این بررسی دستگاهی طبق شکل ۱-۲ آماده کرد و در محفظه‌ی سربی آن مقدار اندازی از فلز رادیم که ماده‌ای پرتوزاست قرار داد. پرتوهای حاصل را که از منفذ کوچکی خارج می‌شد از میان دو قطب یک میدان الکتریکی عبور داد و مشاهده کرد که بر روی یک صفحه‌ی پوشیده از روی سولفید سه نقطه روشن دیده می‌شود. رادرفورد توضیح داد که پرتوهای حاصل، از سه نوع کاملاً متمایز تشکیل شده‌اند:

- ۱- پرتویی که دارای بار الکتریکی منفی است و به سمت قطب مثبت میدان الکتریکی منحرف می‌شود و آن را پرتو بتا (.) نامید.
- ۲- پرتویی که دارای بار الکتریکی مثبت است و به سمت قطب منفی میدان الکتریکی منحرف می‌شود و آن را پرتو آلفا (.) نامید.
- ۳- پرتویی که در میدان الکتریکی منحرف نمی‌شود و بنابراین بار الکتریکی ندارد و آن را پرتو گاما (.) نامید.



شکل ۱-۲- طرحی برای بررسی پرتوهای حاصل از مواد پرتوزا

رادرفورد شعاع باریکی از ذره‌های آلفا حاصل از یک منبع پرتوزا را روی یک ورقه‌ی نازک طلا تابانید. در این آزمایش معلوم شد که اکثر ذره‌های آلفا بدون انحراف از ورقه‌ی نازک طلا عبور می‌کنند، تعدادی از آن‌ها نیز به میزان قابل توجهی منحرف می‌شوند و شمار محدودی (یک ذره از ۲۰۰۰۰ ذره) نیز به موازات مسیرهای اصلی این ذره‌ها به سمت عقب بر می‌گردند (شکل ۱-۳). رادرفورد برای توجیه این مشاهدات گفت که برخلاف مدل اتمی پیشنهادی تامسون، جرم و بار مثبت اتم باید در حجم بسیار کوچکی مرکز شده باشند تا بتوانند ذره‌ی سنگین آلفا را منحرف کنند. رادرفورد این مرکز تجمع بار و جرم اتم را هسته اتم نامید و گفت که الکترون‌های اتم فضای پیرامون هسته را اسغال می‌کنند. از نتایج این آزمایش قطر هسته‌ی اتم حدود 10^{-12} cm و قطر اتم نیز حدود



صفحه‌ی آشکار ساز

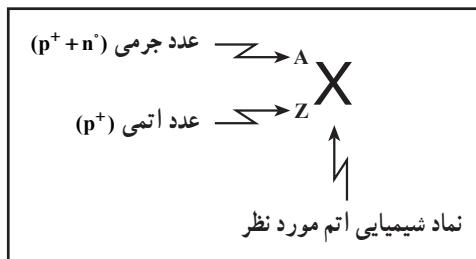
شکل ۱-۳- آزمایش رادرفورد که در آن شعاع باریکی از ذره‌های آلفا به ورقه‌ی نازکی از طلا (به ضخامت $6 \times 10^{-5} \text{ cm}$) تابانده می‌شود. یک ماده‌ی نورتاب (روی سولفید) ورقه‌ی طلا را پوشانده است و ذره‌هایی را که از درون ورقه‌ی طلا بدون انحراف عبور می‌کنند یا براثر مواجه شدن با هسته‌ی اتم منحرف می‌شوند آشکار می‌سازند.

10^{-8} cm تعیین گردید. برای تجسم نسبت بزرگی اتم به بزرگی هسته ای اتم چنانچه فرض کنیم که هسته ای اتم به بزرگی گالوله ای به قطر تقریبی 4 سانتی متر باشد در آن صورت اتم به بزرگی کره ای به قطر 40000 سانتی متر خواهد بود.

با مدل اتمی رادرفورد می توان ماهیت باردار بودن ماده را توضیح داد اما نمی توان تمام جرم اتم را براساس پروتون های موجود در اتم به حساب آورد. 20 سال بعد در سال 1932 جی چادویک با کشف نوترون که ذره ای سنگین و بدون بار است و درون هسته قرار داد مشکل توجیه جرم اتم را برطرف کرد. بنابراین، هسته ای هر اتم از تعدادی پروتون و نوترون (جز اتم هیدروژن که تنها یک پروتون در هسته دارد) تشکیل شده است. تعداد پروتون های هر اتم را عدد اتمی آن می نامند و آن را با حرف Z نشان می دهند. عدد اتمی برای تمام اتم های یک عنصر خاص یکسان است و عدد اتمی هر عنصر با عنصر دیگر متفاوت است. مثلاً تمام اتم های کربن ($Z=6$) 6 پروتون و تمام اتم های اکسیژن ($Z=8$) 8 پروتون دارند. در حال حاضر 10^9 عنصر شناخته شده است که از بین آنها 90% عنصر در طبیعت یافت می شوند و بقیه از راه فرایندهای هسته ای شناخته شده اند.

مجموع تعداد پروتون ها و نوترون ها در هسته ای یک اتم عدد جرمی نامیده می شود که آن را با حرف A نشان می دهند. جرم نسبی هر پروتون و هر نوترون برابر یک واحد است. بنابراین، عدد جرمی یک اتم کربن با 6 پروتون و 6 نوترون در هسته برابر 12 است. جرم الکترون در عدد جرمی منظور نمی شود زیرا جرم آن تنها $\frac{1}{1837}$ واحد جرم است.

اطلاعات مربوط به جرم و بار هسته را غالباً با نماد شیمیایی یک عنصر نشان می دهند. عدد اتمی (Z) به صورت زیروند در سمت چپ نماد شیمیایی و عدد جرمی (A) به صورت بالا وند در سمت چپ نماد شیمیایی نوشته می شود :



ایزوتوپ ها و جرم های اتمی عناصر

آزمایش نشان می دهد که در مورد اکثر اتم های عنصرهای شناخته شده اتم های یک عنصر جرم یکسان ندارند. مثلاً، تمام اتم های کربن 6 پروتون در هسته دارند ($Z=6$), اما تنها $98/89\%$ اتم های کربن طبیعی 6 نوترون در هسته دارند ($A=12$), درصد کوچکی ($1/11\%$) از اتم های کربن 7 نوترون ($A=13$) و حتی درصد کمتری ($1\% / 0\%$) 8 نوترون ($A=14$) در هسته دارند. ایزوتوپ های یک عنصر اتم هایی دارند که تعداد نوترون های آنها و در نتیجه اعداد جرمی آنها متفاوت است. کربن سه ایزوتوپ طبیعی ^{12}C , ^{13}C و ^{14}C را دارد. تمام این ایزوتوپ ها شش پروتون و شش الکترون دارند. به طوری که بعداً خواهیم دید خواص شیمیایی یک عنصر در درجه ای

اول به وسیلهٔ تعداد الکترون‌های آن تعیین می‌شود. از این‌رو رفتار شیمیایی تمام ایزوتوپ‌های یک عنصر گرچه جرم‌های متفاوتی دارند به طور تقریب یکسان است.

مثال ۱-۱- تعیین تعداد ذره‌های زیراتمی در ایزوتوپ‌های یک عنصر: آزمایش نشان می‌دهد که سیلیسیم سه ایزوتوپ طبیعی ^{28}Si , ^{29}Si و ^{30}Si دارد. تعداد پروتون‌ها، نوترون‌ها و الکترون‌ها را در هر ایزوتوپ تعیین کنید.

عدد جرمی هر ایزوتوپ معلوم است. این عدد برابر جمع عده پروتون‌ها و نوترون‌ها در هسته است. با مراجعه به جدول تناوبی عناصر (شکل ۱-۱۶) عدد اتمی (عده‌ی پروتون‌ها) این عنصر مشخص می‌شود. عده‌ی الکترون‌ها هم برابر عده‌ی پروتون‌ها است. پس داریم:

$$^{28}\text{Si} = 14\text{p}^+, 14\text{n}^\circ, 14\text{e}^-$$

$$^{29}\text{Si} = 14\text{p}^+, 15\text{n}^\circ, 14\text{e}^-$$

$$^{30}\text{Si} = 14\text{p}^+, 16\text{n}^\circ, 14\text{e}^-$$

جرم یک اتم نسبت به جرم یک استاندارد تعیین می‌شود و برای این منظور اتم کربن-۱۲ به عنوان استاندارد انتخاب و جرم آن دقیقاً ۱۲ واحد جرم اتمی (amu)^۱ تعریف شده است. بنابراین، واحد جرم اتمی (amu)، $\frac{1}{12}$ جرم یک اتم کربن-۱۲ است.

ترکیب ایزوتوپی یک عنصر به وسیلهٔ طیف‌سنجدگی جرمی^۲ تعیین می‌شود. با این روش جرم‌های نسبی ذره‌ها در یک نمونه به طور بسیار دقیق اندازه‌گیری می‌شود مثلاً، با این روش نسبت زیر برای جرم ^{28}Si به ^{12}C بدست می‌آید:

$$\frac{\text{جرم اتم } ^{28}\text{Si}}{\text{جرم } ^{12}\text{C} \text{ استاندارد}} = \frac{2/331411}{2/331411 \times 12 \text{ amu}} = 27/97693 \text{ amu}$$

بنابراین داریم:

$$\begin{aligned} \text{جرم } ^{12}\text{C} \times \frac{1}{27/97693 \text{ amu}} &= \text{جرم ایزوتوپ } ^{28}\text{Si} \\ &= 2/331411 \times 12 \text{ amu} \end{aligned}$$

با طیف‌سنجدگی جرمی همچنین می‌توان فراوانی نسبی هر ایزوتوپ را در نمونه‌ای از آن عنصر اندازه‌گرفت. با این اندازه‌گیری می‌توان جرم اتمی یک عنصر (که وزن اتمی نیز نامیده می‌شود) را به دست آورد. جرم اتمی یک عنصر، جمع حاصل ضرب جرم هر ایزوتوپ طبیعی از آن عنصر در کسر

۱— Atomic mass unit

۲— در دستگاه طیف‌سنجدگی اتم‌ها یا مولکول‌ها به وسیله باریکه‌ای از الکترون‌ها بمباران می‌شوند، نیروی برخورد می‌تواند از اتم یا مولکول الکترون جدا کند و یون مثبت بدهد این یون‌های مثبت به سمت شبکه‌ای که بار منفی دارد، کشیده می‌شوند و شتاب پیدا می‌کنند سپس این یون‌ها را از درون یک میدان مغناطیسی عبور می‌دهند. این یون‌ها در میدان مغناطیسی طبق نسبت جرم به بار آن‌ها منحرف می‌شوند و یونی که سبک‌تر است نسبت به یون سنگین‌تر به میزان بیشتری منحرف می‌شود. در نتیجه هر یون با دار مثبت طبق نسبت جرم به باری که دارد در مکان معینی به انتهای لوله می‌رسد. به این طریق می‌شود جرم دقیق ایزوتوپ‌های هر عنصر و تعداد نسبی آن‌ها، همچنین جرم مولکول‌ها را تعیین کرد.

فراوانی نسبی ایزوتوب آن عنصر است.

مثال ۱-۲- ایزوتوب‌های طبیعی شون، ^{20}Ne ، ^{21}Ne و ^{22}Ne به ترتیب با فراوانی‌های نسبی

۵/۰، ۹/۰ و ۹/۲ درصد است جرم اتمی این عنصر چیست؟

$$\text{جرم اتمی Ne} = 20/187 \text{ amu}$$

پرسش ۱-۱- عنصر بور دارای دو ایزوتوب طبیعی به جرم‌های اتمی

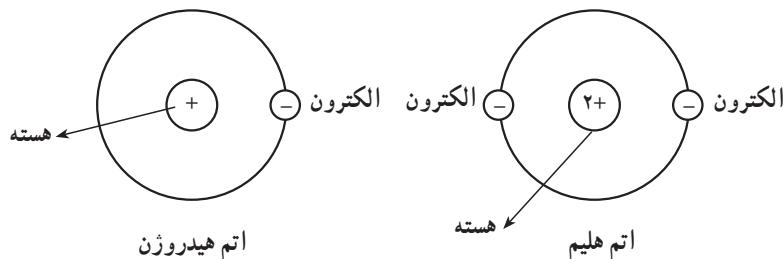
$^{10}\text{B} = 10/0.93 \text{ amu}$ و $^{11}\text{B} = 11/0.99 \text{ amu}$ است. با در نظر گرفتن جرم اتمی بور برابر

$10/0.81 \text{ amu}$ ، درصد فراوانی ایزوتوب‌های ^{10}B و ^{11}B را حساب کنید.

۳-۱- مدل اتمی بوهر

بوهر، فیزیکدان دانمارکی، در سال ۱۹۱۳ م با پذیرفتن وجود هسته اتم که توسط رادرفورد کشف شده بود، مدل جدیدی در مورد چگونگی توزیع الکترون‌ها در اطراف هسته اتم ارایه داد. طبق نظریه‌ی بوهر، در اطراف هسته اتم چندین مدار یا سطح انرژی در فاصله‌های معین وجود دارند و الکترون‌ها تنها مجازند در این مدارها یا سطوح انرژی به دور هسته بچرخد. از آنجا که مدل پیشنهادی بوهر برای چرخش الکترون‌ها به دور هسته اتم مشابه گردش سیاره‌ها به دور خورشید است، این مدل به مدل سیاره‌ای بوهر معروف است. سطح انرژی الکترون‌ها در درون یک اتم را می‌توان به پله‌های یک نردنیان تشبیه کرد. همان‌طور که شما برای بالا رفتن یا پایین آمدن از نردنیان باید پاهای خود را روی پله‌ها قرار دهید، الکترون‌ها نیز در یک اتم تنها در سطوح انرژی معینی قرار می‌گیرند. هر اندازه فاصله این سطوح انرژی از هسته اتم بیشتر باشد، انرژی آن‌ها هم بیشتر خواهد بود. الکترون برای جابه‌جا شدن از یک سطح انرژی پایین‌تر به سطح انرژی بالاتر باید دقیقاً آن مقدار انرژی را که برابر اختلاف انرژی این دو سطح است، کسب کند. مقدار انرژی لازم برای جهش الکترون بین این دو سطح، کوانتموم (quantum) نامیده می‌شود. کوانتموم را می‌توان تا حدودی به پیمانه بستنی تشبیه کرد. شما می‌توانید در مغازه بستنی فروشی یک، دو یا سه پیمانه بستنی سفارش دهید اما نمی‌توانید تقاضای یک و نیم یا دو و نیم پیمانه بستنی داشته باشید. مقدار بستنی دریافت شده یک، دو یا سه برابر آن پیمانه است. به این ترتیب، مدل اتمی بوهر نشان می‌دهد که انرژی الکترون در یک اتم پیمانه‌ای یا کوانتمیده (quantized) است. الکترون در یک اتم نمی‌تواند هر مقدار انرژی دلخواهی را داشته باشد و فقط مقدار انرژی‌های معینی برای الکترون امکان‌پذیر است.

شواهد تجربی نشان می‌دهند که حداکثر تعداد الکترون‌ها در هر سطح انرژی ثابت است. تعداد الکترون‌ها در نخستین مدار یا سطح انرژی که با حرف K مشخص می‌شود، حداکثر دو است. مثلاً در اتم هیدروژن که تنها یک پروتون در هسته و یک الکترون در فضای خارج از هسته دارد، این الکترون در نخستین سطح انرژی که نزدیک‌ترین فاصله را تا هسته دارد، می‌چرخد. در اتم هلیم که بعد از هیدروژن است و دو پروتون در هسته دارد، دو الکترون موجود در این اتم در همان سطح انرژی K به دور هسته در حال چرخش‌اند (شکل ۱-۴).

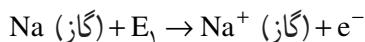


شکل ۱-۴- آرایش الکترونی اتم‌های هیدروژن و هلیم براساس مدل بودر

در سطوح انرژی دوم، سوم و چهارم که به ترتیب با حروف L، M و N مشخص می‌شوند، حداقل تعداد الکترون‌ها متولیاً ۸، ۱۸ و ۳۲ می‌رسد. بنابراین، در اتم لیتیم که سه پروتون در هسته دارد، دو الکtron در سطح انرژی K و یک الکترون نیز در سطح انرژی L، که فاصله دورتری از هسته اتم دارد، قرار می‌گیرند. در اتم‌های عناصرهای بریلیم، بور، کربن، نیتروژن، اکسیژن، فلئور و نئون که بعد از لیتیم قرار دارند و بار هسته در اتم‌های آن‌ها متولیاً رو به افزایش است، الکترون‌های اضافه شده همان سطح انرژی L را اشغال می‌کنند و این سطح انرژی در اتم نئون با هشت الکترون کامل می‌شود. به این ترتیب، در اتم عنصر بعدی که سدیم است، الکترون یازدهم در سطح انرژی سوم یا M، که فاصله‌ی آن تا هسته‌ی اتم بیشتر از فاصله‌ی L است، قرار می‌گیرد. درباره‌ی آرایش الکترونی اتم‌ها در صفحات بعد بیشتر توضیح می‌دهیم.

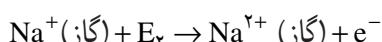
۴-۱- انرژی‌های متولی یونش و آرایش الکترون‌ها در اتم

برای بی‌بردن به آرایش الکترونی اتم از مفهوم انرژی یونش^۱ کمک می‌گیریم. همان‌طوری که می‌دانید اتم از نظر الکتریکی خنثی است به این معنی که تعداد پروتون‌ها در هسته‌ی اتم با تعداد الکترون‌ها در اطراف اتم برابر است. جدا کردن الکترون از اتم به صرف انرژی نیاز دارد. مطابق تعریف، مقدار انرژی لازم برای جدا کردن سست‌ترین الکترون از یک اتم گازی و تشکیل یون مثبت گازی را انرژی نخستین یونش^۲ می‌گویند. مانند:



که E₁ انرژی نخستین یونش را می‌رساند.

در اینجا می‌توان با صرف مقدار انرژی بیشتر، از یون گازی سدیم یک الکترون دیگر جدا و آن را به یون گازی $^{+2}$ تبدیل کرد:



E₂ را انرژی دومین یونش می‌گویند. طبیعی است که مقدار E₂ بزرگتر از E₁ است، زیرا در Mورد E₁ الکترون از یک اتم خنثی جدا می‌شود، حال آنکه در مورد E₂ برای جدا کردن الکترون از یک یون $+1$ ، برای غلبه بر نیروی جاذبه‌ی الکتروستاتیک بین بارهای مخالف، باید انرژی بیشتری صرف شود.

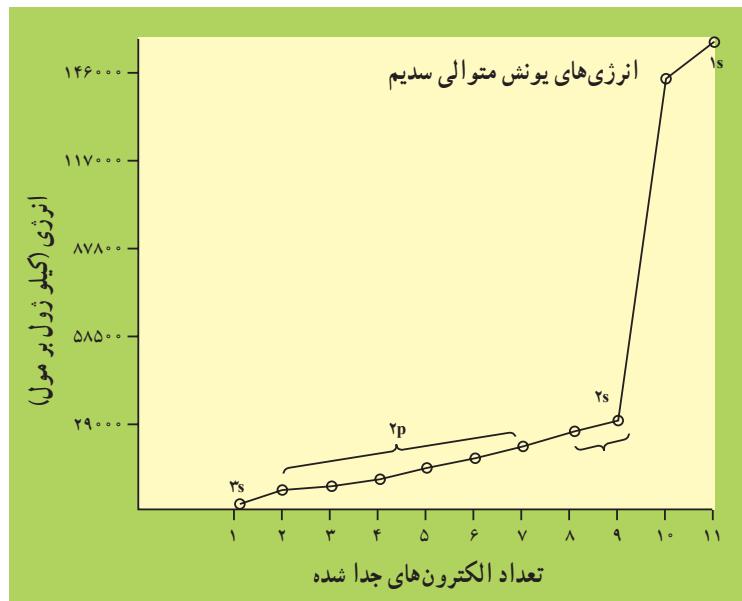
مقدار انرژی یونش بحسب کیلوژول برای جدا کردن یک مول الکترون^۱ بیان می‌شود. برای مثال، انرژی نخستین یونش سدیم $E_1 = 490 \text{ kJ/mol}$ و انرژی دومین یونش آن $E_2 = 4560 \text{ kJ/mol}$ است.

تحقیق درباره‌ی گروه‌های الکترونی اتم با استفاده از جدول انرژی‌های یونش از روی انرژی‌های یونش متوالی می‌توان درباره‌ی آرایش الکترونی اتم اطلاعاتی به دست آورد. برای این منظور انرژی‌های یونش متوالی اتم سدیم را در نظر می‌گیریم. انرژی‌های یونش متوالی لیتیم تا سدیم بر حسب مگاژول بر مول (MJ/mol)^۲ در جدول ۱-۲ داده شده است. چنانچه انرژی‌های یونش متوالی اتم سدیم را از E_{11} تا E_1 روی محور عمودی و تعداد الکترون‌های جدا شده را روی محور افقی منتقل کیم دو جهش عمدی در نمودار حاصل مشاهده می‌شود (شکل ۱-۵). جهش اول از E_1 به E_2 است.

$$(E = 4560 - 490 = 407 \text{ MJ/mol}, E_1 \rightarrow E_2)$$

و جهش دوم از E_9 به E_{10} است.

$$(E = 14137 - 2893 = 11244 \text{ MJ/mol}, E_9 \rightarrow E_{10})$$



شکل ۱-۵—نمودار جهش‌های مشاهده شده در انرژی‌های یونش متوالی اتم سدیم.

بنابراین، سه گروه الکترونی در اتم سدیم قابل تشخیص است. گروه اول فقط شامل یک الکترون است که انرژی کمتری برای جدا کردن آن لازم است و بیرونی‌ترین لایه‌ی الکترونی اتم سدیم

۱—یک مول الکترون برابر 6.02×10^{23} الکترون است. به 6.02×10^{23} عدد آووگادرو گفته می‌شود.

۲—مگا (M) = 10^6 برای تبدیل مگاژول به کیلوژول آن را در 10^{-6} ضرب می‌کیم.

را تشکیل می‌دهد. گروه دوم شامل هشت الکترون است (انرژی‌های یونش E_2 تا E_9) که انرژی‌های یونش مربوط به آن‌ها با توجه به زیاد شدن متوالی بار یون‌ها یک افزایش مداوم را نشان می‌دهد. درونی‌ترین لایه‌ی الکترونی در اتم سدیم شامل دو الکترون است که انرژی‌های یونش مربوط به آن‌ها E_{11} است و به طوری که ملاحظه می‌شود انرژی فوق العاده زیادی برای جدا کردن آن‌ها لازم است. با توجه به اینکه در هسته‌ی اتم سدیم ۱۱ پروتون وجود دارد، هر چه الکترون‌ها به هسته‌ی اتم تزدیکتر باشند، تحت تأثیر نیروی جاذبه الکتروستاتیک بیشتری قرار می‌گیرند و در نتیجه انرژی زیادتری هم برای جدا کردن آن‌ها لازم می‌شود. دو الکترون آخر که جدا کردن آن‌ها از سایر الکترون‌ها دشوارتر است، به هسته‌ی اتم تزدیکترند و گفته می‌شود که پایین‌ترین سطح انرژی را اشغال کرده‌اند. این سطح انرژی را سطح انرژی K می‌نامند و آن را با $n=1$ مشخص می‌کنند.

دومین سطح انرژی که آن را سطح انرژی L می‌نامند همان‌طور که اشاره شد شامل هشت الکترون است و آن را با $n=2$ مشخص می‌کنند. بیرونی‌ترین سطح انرژی در اتم سدیم که بیشترین فاصله را نسبت به هسته‌ی اتم سدیم دارد، فقط شامل یک الکترون است. سومین سطح انرژی را سطح انرژی M می‌نامند و آن را با $n=3$ مشخص می‌کنند. به این ترتیب آرایش الکترونی اتم سدیم مطابق مدل سیاره‌ای بوهر به صورتی است که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است.

پرسش ۲-۱ با توجه به انرژی‌های یونش اتم بریلیم چند الکترون باید از اتم بریلیم ($Z=4$) برداریم تا با نخستین جهش بزرگ در انرژی یونش مواجه شویم؟ در اتم بور چطور؟

فعالیت ۱-۱ با استفاده از ستون E_1 در جدول ۱-۲ تحقیق کنید که آیا انرژی نخستین

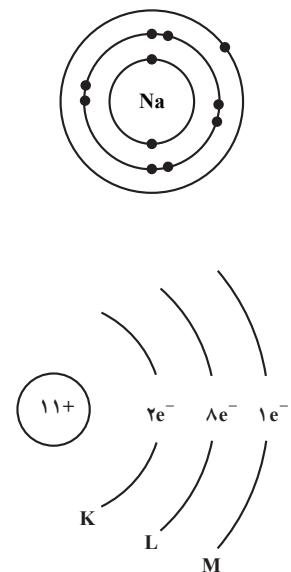
یونش عنصرهای $Z=3$ تا $Z=10$ به طور منظم افزایش دارد؟ در کدام عنصرها بی‌نظمی دیده می‌شود؟

جدول ۱-۲- انرژی‌های یونش متوالی (MJ/mol)^{*} عنصرهای لیتیم تا سدیم

عنصر Z	تعداد الکترون‌های ظرفیت	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}
۳ Li	۱	۰/۵۲	۷/۳۰	۱۱/۸۱								
۴ Be	۲	۰/۹۰	۱/۷۶	۱۴/۸۵	۲۱/۰۱							
۵ B	۳	۰/۸۰	۲/۴۳	۳/۶۶	۲۵/۰۲	۳۲/۸۲						الکترون‌های درونی
۶ C	۴	۱/۰۹	۲/۳۵	۴/۶۲	۶/۲۲	۳۷/۸۳	۴۷/۲۸					
۷ N	۵	۱/۴۰	۲/۸۶	۴/۵۸	۷/۴۸	۹/۴۴	۵۳/۲۷	۶۴/۳۶				
۸ O	۶	۱/۳۱	۲/۳۹	۵/۳۰	۷/۴۷	۱۰/۹۸	۱۲/۳۳	۷۱/۳۳	۸۴/۰۸			
۹ F	۷	۱/۶۸	۲/۳۷	۶/۰۵	۸/۴۱	۱۱/۰۲	۱۵/۱۶	۱۷/۸۷	۹۲/۰۴	۱۰۶/۴۳		
۱۰ Ne	۸	۲/۰۸	۲/۹۵	۶/۱۲	۹/۳۷	۱۲/۱۸	۱۵/۲۴	۲۰/۰۰	۲۳/۰۷	۱۱۵/۳۸	۱۳۱/۴۳	
۱۱ Na	۱	۰/۴۹	۴/۵۶	۶/۹۱	۹/۵۴	۱۲/۳۵	۱۶/۶۱	۲۰/۱۱	۲۵/۴۹	۲۸/۹۳	۱۴۱/۳۷	۱۵۹/۰۷

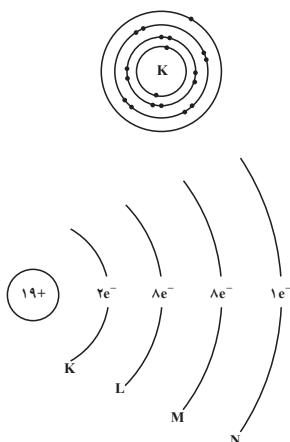
* مگا

با توجه به سه گروه الکترونی که برای اتم سدیم، نخستین عنصر تناوب سوم مشخص شد، می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که برای اتم پتاسیم که مانند سدیم به گروه IA در جدول تناوبی عنصرها



شکل ۱-۶-۱- نمایش مدل سیاره‌ای اتم سدیم

تعلق دارد و در تناوب چهارم ($n = 4$) این جدول واقع شده است، چهار گروه الکترونی قابل تشخیص است. یک گروه شامل دو الکترون (سطح انرژی K)، دو گروه هر کدام شامل هشت الکترون (سطح‌های انرژی L و M) و سرانجام بیرونی‌ترین لایه‌ی الکترونی که چهارمین سطح انرژی ($n = 4$) را تشکیل می‌دهد و آن را سطح انرژی N می‌نامند. این سطح انرژی در اتم پتاسیم شامل یک الکترون است. آرایش الکترونی اتم پتاسیم مطابق مدل سیاره‌ای بوهر به صورتی است که در شکل ۱-۷ نمایش داده شده است.



شکل ۱-۷—نمایش مدل سیاره‌ای اتم پتاسیم

ترازهای فرعی انرژی

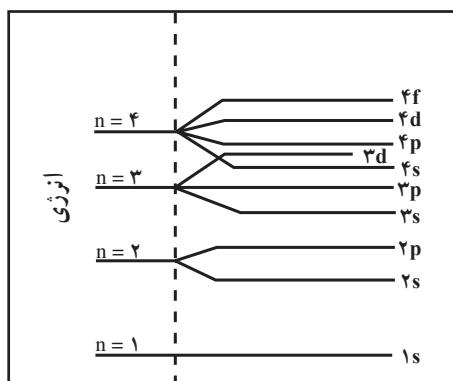
انرژی نخستین یونش (E_1) در یک تناوب به‌طوری که انتظار می‌رود با افزایش بار هسته‌ی اتم‌ها افزایش می‌یابد. اما بررسی دقیق‌تر انرژی نخستین یونش اتم عنصرهای تناوب دوم جدول تناوبی عنصرها به عنوان مثال، نشان می‌دهد که از بریلیم به بور با اینکه بار هسته یک واحد اضافه شده است ولی انرژی نخستین یونش B_h (۸۰۰ kJ/mol) کمتر از انرژی نخستین یونش Be_h (۹۰۰ kJ/mol) است (به فعالیت ۱-۱ مراجعه شود). این تفاوت نشان دهنده‌ی این واقعیت است که الکترون پنجم در اتم بور نسبت به الکترون‌های سوم و چهارم در فاصله دورتری نسبت به هسته قرار گرفته است. در نتیجه می‌توان گفت که سطح انرژی دوم ($n = 2$) خود، شامل دو تراز فرعی انرژی است که آن‌ها را ترازهای فرعی $2s$ و $2p$ می‌نامیم. تراز فرعی $2s$ می‌تواند حداکثر دو الکترون در خود جای دهد حال آنکه تراز فرعی $2p$ حداکثر تا ۶ الکترون می‌پذیرد. تراز فرعی $2p$ در فاصله‌ی دورتری نسبت به تراز فرعی $2s$ از هسته‌ی اتم قرار دارد. شایان ذکر است که در این تناوب همچنین از N_7 (۱۴۰۰ kJ/mol) به O_8 (۱۳۱۰ kJ/mol) و Al_{13} (۵۷۸ kJ/mol) از Mg_{12} (۱۰۱۲ kJ/mol) کاهش می‌یابد. دلیل آن را ضمن بررسی ترتیب پرشدن ترازهای انرژی در اتم‌ها توضیح خواهیم داد.

تحقیق تجربی نشان می‌دهد که سطح انرژی سوم ($n = 3$) خود شامل ترازهای فرعی $3s$ ، $3p$ و $3d$ است. وجود ترازهای فرعی $3s$ و $3p$ ، مشابه ترازهای فرعی $2s$ و $2p$ ، نیز با توجه به کاهش انرژی نخستین یونش قابل تشخیص است. در تناوب دوم، انرژی نخستین یونش از Be_h به B_h کاهش یافت، در تناوب سوم نیز انرژی نخستین یونش از Mg_{12} به Al_{13} کاهش می‌یابد (Mg_{12} ، Al_{13} ، O_8 در تناوب دوم مشاهده کردیم، از P_{15} به Si_{14} در تناوب سوم نیز تغییری را که بین N_7 و O_8 ملاحظه می‌کنیم. تحقیق همچنین نشان می‌دهد که سطح انرژی چهارم ($n = 4$) نیز شامل چهار تراز فرعی است که آنها را به عنوان ترازهای فرعی $4s$ ، $4p$ ، $4d$ و $4f$ می‌شناسیم. تراز فرعی d حداکثر گنجایش ۱۰ الکترون و تراز فرعی f نیز حداکثر گنجایش ۱۴ الکترون را دارد.

ترتیب پرشدن ترازهای فرعی انرژی در اتم

در شکل ۱-۸ ترتیب پرشدن عده‌ای از ترازهای فرعی انرژی نشان داده شده است. برای

به دست آوردن آرایش الکترونی اتم‌ها، الکترون‌های مربوط به هر اتم را در ترازهای فرعی انرژی قرار می‌دهیم. به این ترتیب که از پایین‌ترین تراز فرعی در $n=1$ شروع می‌کنیم و به تدریج به سمت ترازهای فرعی بالاتر در سطح‌های $n=2$ ، $n=3$ و ... پیش می‌رویم. چنان‌که قبلًاً اشاره شد در سطح انرژی $n=1$ که همان تراز $1s$ است و درونی‌ترین لایه‌ی الکترونی اتم را تشکیل می‌دهد، حداقل دو الکترون قرار می‌گیرد. در سطح انرژی دوم ($n=2$) پس از بر شدن تراز فرعی $2s$ با دو الکترون، الکترون‌های بعدی در تراز فرعی $2p$ قرار می‌گیرند. در سطح انرژی سوم ($n=3$) ابتدا تراز فرعی $3s$ و سپس تراز فرعی $3p$ به وسیله‌ی الکترون‌ها اشغال می‌شوند. اما همان‌طور که در شکل ۱-۸ دیده می‌شود، تراز فرعی $4s$ پایین‌تر از تراز فرعی $3d$ قرار دارد و از این رو پس از اتم آرگون ($Z=18$) که آخرین لایه‌ی الکترونی آن به صورت $3s^2 3p^6$ است، تناوب چهارم با وارد شدن نوزدهمین الکترون در تراز فرعی $4s$ آغاز می‌شود که همان عنصر پتاسیم باشد. تراز فرعی $4s$ در عنصر کلسیم ($Z=20$) کامل می‌شود و آن‌گاه ده الکترون بعدی از الکترون بیست و یک تا الکترون سی در تراز فرعی $3d$ قرار می‌گیرند و سری عنصرهای واسطه از اسکاندیم تا روی را به وجود می‌آورند. پس از کامل شدن تراز فرعی $3d$ نوبت به تراز فرعی $4p$ می‌رسد و این تراز فرعی نیز با دریافت شش الکترون در عنصر کربیتانون ($Z=36$) کامل می‌شود. ترتیب پرشدن ترازهای فرعی انرژی بالاتر مطابق الگوی شکل ۱-۸ در عنصرهای مربوط به تناوب‌های بالاتر ادامه می‌یابد که بررسی آنها خارج از قلمرو برنامه این درس است.



شکل ۱-۸- سطح‌های انرژی اصلی و ترازهای فرعی آن‌ها

در این کتاب تأکید بیشتر روی یادگیری آرایش الکترونی ۲۰ عنصر اول جدول تناوبی عنصرها است که در جدول ۱-۳ آمده است.

۵-۱- مدل ابر الکترونی برای اتم

در مقدمه‌ی این فصل با مدل‌های تامسون، رادرفورد و بوهر برای اتم آشنا شدید. در مدل سیاره‌ای بوهر، الکترون به صورت ذره‌ای با بار الکتریکی منفی فرض می‌شود که دایره‌وار بر روی مدار معینی به دور هسته در حرکت است. همان‌گونه که در بالا اشاره شد، بررسی دقیق‌تر انرژی‌های نخستین یونش نشان می‌دهد که مدل سیاره‌ای بوهر برای توجیه آرایش الکترونی اتم‌ها کافی نیست و

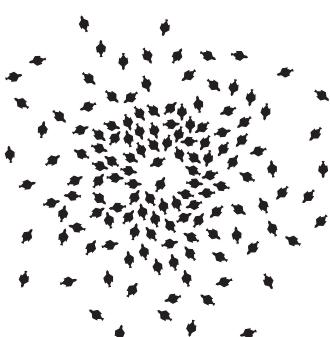
جدول ۳-۱- آرایش الکترونی ۲۰ عنصر اول جدول تناوبی عنصرها

عدد اتمی	عنصر	آرایش الکترونی
۱	H	$1s^1$
۲	He	$1s^2$
۳	Li	$1s^2, 2s^1$
۴	Be	$1s^2, 2s^2$
۵	B	$1s^2, 2s^2, 2p^1$
۶	C	$1s^2, 2s^2, 2p^2$
۷	N	$1s^2, 2s^2, 2p^3$
۸	O	$1s^2, 2s^2, 2p^4$
۹	F	$1s^2, 2s^2, 2p^5$
۱۰	Ne	$1s^2, 2s^2, 2p^6$
۱۱	Na	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$
۱۲	Mg	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$
۱۳	Al	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$
۱۴	Si	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$
۱۵	P	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$
۱۶	S	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$
۱۷	Cl	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$
۱۸	Ar	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$
۱۹	K	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$
۲۰	Ca	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$

به مدل کامل تری نیاز داریم. این موضوع قابل مقایسه با نقشه یک شهر است. شما با استفاده از نقشه می‌توانید آدرس مورد نظر خود را بیابید. اما، با یک نقشه‌ی ساده که مسیرهای خطوط اتوبوسرانی شهر را نداشته باشد، نمی‌توانید تصمیم بگیرید که چگونه به آدرس مورد نظر خود برسید و به این ترتیب برای کسب اطلاعات بیشتر به نقشه‌ی کامل تری نیاز دارید.

از سال ۱۸۰۳ که نظریه‌ی اتمی دالتون ارائه شد تا زمان حاضر چندین مدل برای بیان ساختار اتم پیشنهاد شده است که هیچ یک از آن‌ها کامل نیست اما هر یک از آن‌ها برای مورد خاصی که به کار برده می‌شود، سودمند است. مثلاً، برای توجیه حالت‌های گازی و جامد ماده مدل ساده «گوی‌های کوچک» که نوعی مدل ذره‌ای است و با مدل اتمی دالتون مطابقت می‌کند، مدل مناسبی است. در این کتاب برای تشكیل ترکیب‌های یونی از مدل مدارها یا لایه‌های الکترونی استفاده می‌کنیم که با مدل اتمی بوهر مطابقت دارد.

مدل کامل تری که می‌خواهیم در این کتاب به کار ببریم، مدل اوریتالی است که براساس احتمال حضور الکترون در یک فضای معین در اطراف هسته استوار است. برای بدست آوردن تصویر ساده‌ای از اوریتال و احتمال حضور الکترون در آن، موقعیت یک پرنده در قفس را که در شکل ۳-۹ نشان داده شده است در نظر می‌گیریم. فرض کنید که از کلیه حرکت‌ها و جابه‌جا شدن‌های این



شكل ۳-۹- موقعیت یک پرنده در قفس در زمان‌های مختلف

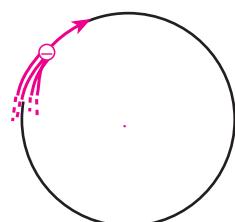
پرنده در قفس هر ۱۰ دقیقه یک بار عکسبرداری می‌شود پس از گذشت یک روز موقعیت‌های مختلف این پرنده را نسبت به ظرف غذا از روی عکس‌های متعددی که از آن گرفته شده است، روی یک صفحه کاغذ منتقل می‌کنیم. مطابق شکل ۱-۹ محلی که بیشتر وقت پرنده در آن جا می‌گذرد پرازدحام‌تر است و رنگ تیره‌تری دارد. بدیهی است که احتمال حضور پرنده در اطراف ظرف غذا بیش‌تر است و با فاصله گرفتن از آن، این احتمال نیز کم‌تر می‌شود.

چنین تصویری احتمال نسبی حضور پرنده را در هر نقطه به دست می‌دهد، اما هرگز چگونگی جابه‌جا شدن و خط سیر آن را مشخص نمی‌کند. در مورد اتم نیز می‌توان احتمال نسبی حضور الکترون را در اطراف هسته‌ی اتم از راههای فیزیکی و ریاضی به دست آورد، اما هرگز نمی‌توان چگونگی جابه‌جا شدن الکترون را از نقاطهای به نقطه‌ی دیگر مشخص کرد یا موقعیت آن را در هر لحظه از زمان معین کرد.

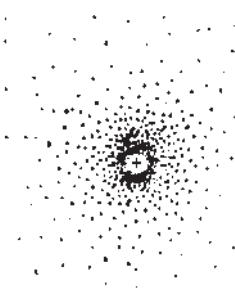
معمولًاً احتمال حضور الکترون را در نقاط گوناگون در اطراف هسته به وسیله‌ی نقطه‌هایی نشان می‌دهند. تراکم این نقطه‌ها در اطراف هسته به صورت ابری در می‌آید که برای نمایش مدل ابرالکترونی اتم به کار می‌رود. هر کجا که تراکم ابرالکترونی بیشتر باشد، احتمال حضور الکترون در آن جا بیشتر است.

در شکل ۱-۱۰ ساختار الکترونی اتم هیدروژن را مطابق مدل سیاره‌ای بوهر و مدل ابرالکترونی مشاهده می‌کنید.

مدل ابرالکترونی یا مدل اوربیتالی اتم هیدروژن در شکل ۱-۱۰ (ب) یک تصویر دو بعدی است. در یک تصویر سه بعدی، می‌توان فضایی به شکل کُره را به دور هسته مجسم کرد که احتمال یافتن الکترون در آن فضا بیش از ۹۰٪ باشد، فضایی را که به وسیله‌ی این کُره مشخص می‌شود، اوربیتال می‌نامیم.



(الف) نمایش مدل سیاره‌ای



(ب) مدل ابرالکترونی برای

اتم هیدروژن

شکل ۱-۱۰

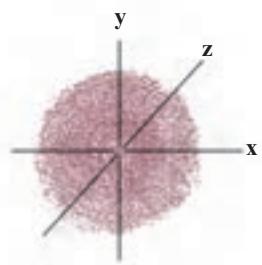
تعداد الکترون‌ها در هر اوربیتال

قبلًاً درباره‌ی ترازهای فرعی انرژی s , p , d , f و ترتیب پرشدن آن‌ها صحبت شد. حال به جای آن‌ها می‌توان از اوربیتال‌های s , p , d , f و چگونگی اشغال آن‌ها به وسیله‌ی الکترون‌ها سخن به میان آورد.

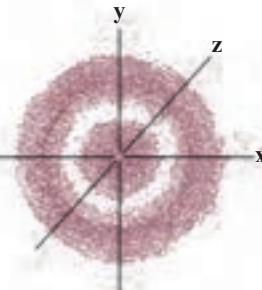
قبلًاً در مورد اتم سدیم به این نتیجه رسیدیم که لا یهی اول شامل دو الکترون و لا یهی دوم شامل هشت الکترون است و از طرفی لا یهی دوم خود مشکل از دو لا یهی فرعی است. لا یهی اول شامل یک نوع اوربیتال (اوربیتال $1s$)، اما لا یهی دوم شامل دونوع اوربیتال (اوربیتال‌های $2s$ و $2p$) است. از روی تعداد الکترون‌ها در لا یهی اول نتیجه می‌گیریم که گنجایش هر اوربیتال حداقل دو الکترون است؛ از این رو لا یهی دوم که حداقل گنجایش هشت الکترون را دارد باید شامل یک اوربیتال $2s$ و سه اوربیتال $2p$ باشد. تعداد اوربیتال‌ها در هر لا یهی به وسیله‌ی n داده می‌شود که در این جا مشخص کننده‌ی عدد لا یهی الکترونی اصلی است. پس برای $n=2$ تعداد اوربیتال‌ها چهار است. به این ترتیب لا یهی سوم باید شامل $9 = 3^2$ اوربیتال باشد که از این مجموعه تنها چهار اوربیتال آن (اوربیتال‌های $3s$ و $3p$) در لا یهی سوم در اتم‌های سدیم تا آرگون به وسیله‌ی الکترون‌ها اشغال می‌شوند.

در اتم پتانسیم که بعد از آرگون ($Z=18$) قرار دارد الکترون نوزدهم در اوربیتال $4s$ قرار

می‌گیرد.

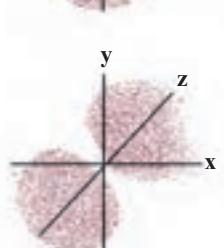
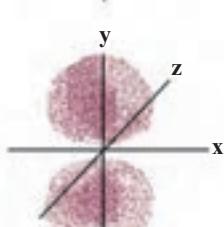
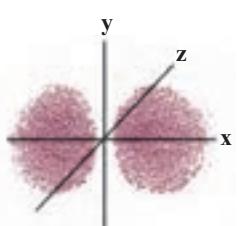


(الف) اتم هیدروژن



(ب) اتم لیتیم

شکل ۱-۱۱- نمایش مدل اوربیتالی x , y و z نمایش محورهای مختصات در فضاست که محل تلاقی آنها بر هسته اتم منطبق است.



شکل ۱۲-۱- نمایش اوربیتال‌های p

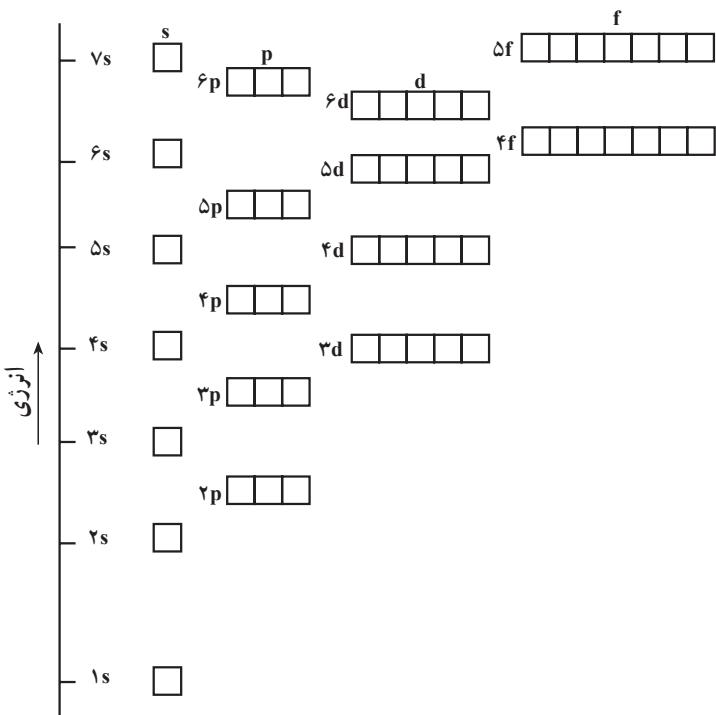
در اتم‌ها چهار نوع اوربیتال وجود دارد که شکل آن‌ها با روش‌های ریاضی مشخص شده است. این اوربیتال‌ها را با حروف کوچک s , d , p , f نشان می‌دهند. با شکل ساده اوربیتال $1s$ در مورد اتم هیدروژن قبل آشنا شدید. برای اتم هلیم که در اوربیتال آن دو الکترون وجود دارد مانند اتم هیدروژن یک ابر الکترونی کروی و متقارن دور هسته در نظر می‌گیریم، اما در این مورد این ابر الکترونی نماینده دو الکترون است.

در اتم لیتیم با توجه به تفاوت قابل توجه انرژی بونش الکترون در آخرین لایه الکترونی نسبت به دو الکترون درونی (انرژی E_1 به نسبت خیلی کم، E_2 و E_3 خیلی زیاد است) ابر الکترونی $2s$ فاصله پیشتری تا هسته خواهد داشت. چون این ابر الکترونی نیز وابسته به الکترون s است، پس توزیع آن دور هسته‌ی لیتیم کروی و متقارن خواهد بود (شکل ۱-۱۱).

ابرهاي الکترونی اتم‌های هیدروژن، هلیم، لیتیم و بریلیم شکل کروی دارند، زیرا در این اتم‌ها تنها الکترون s (که به اوربیتال s مربوط است) وجود دارد. البته اندازه این اوربیتال‌ها متفاوت است و شعاع اوربیتال با افزایش n فزونی می‌یابد (فصل ۳ را بینید).

هر اوربیتال p به صورت یک دمبل است. سه اوربیتال p را می‌توان در امتداد سه محور مختصات x , y و z که بر یکدیگر عمودند، نشان داد (شکل ۱-۱۲)؛ از این رو آن‌ها را به صورت p_x , p_y و p_z مشخص می‌کنند که موقعیت فضایی این اوربیتال‌ها را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد. محل تلاقی این سه محور بر هسته‌ی اتم منطبق است. با این ترتیب، هیچ یک از اوربیتال‌های p در هسته‌ی اتم، ابر الکترونی ندارد، به بیان دیگر، تراکم ابر الکترونی (چگالی الکترون) در هسته‌ی اتم صفر است. هر یک از دمبل‌ها در شکل ۱-۱۲ نماینده یک اوربیتال است که می‌تواند حداکثر دو الکترون در خود جای دهد. شکل اوربیتال‌های d و f پیچیده است و در این درس مطرح نمی‌شود.

چنان که قبل آگفته شد، در هر لایه تعداد n اوربیتال (n شماره‌ی لایه‌ی الکترونی است) وجود دارد و گنجایش هر اوربیتال هم حداکثر دو الکترون است. پس حداکثر تعداد الکترون‌های هر لایه اصلی بهوسیله‌ی $2n^2$ داده می‌شود؛ از این‌رو، لایه‌ی اول ($n=1$) شامل اوربیتال $1s$ است و حداکثر دو الکترون در خود جای می‌دهد. لایه‌ی دوم ($n=2$) شامل دو نوع اوربیتال $2s$ و $2p$ است و حداکثر هشت الکترون ($2s^2$ و $2p^6$) در خود جای می‌دهد. لایه‌ی سوم نیز یک اوربیتال s ، سه اوربیتال p و پنج اوربیتال d دارد و با در نظر گرفتن حداکثر گنجایش این اوربیتال‌ها که به ترتیب ۲، ۶ و ۱۰ الکترون است، در لایه‌ی سوم حداکثر هجده الکترون وجود دارد. لایه‌ی چهارم ($n=4$) هم شامل یک اوربیتال s ، سه اوربیتال p ، پنج اوربیتال d و هفت اوربیتال f است و حداکثر گنجایش آن ۳۲ الکترون است. لایه‌های بعدی نیز از همین قاعده پیروی می‌کنند. ترتیب اوربیتال‌ها از نظر انرژی در شکل ۱-۱۳ در شده است. اوربیتال‌ها به ترتیب افزایش انرژی بهوسیله‌ی الکترون اشغال



شکل ۱۳-۱- ترتیب اوربیتال‌ها از نظر انرژی

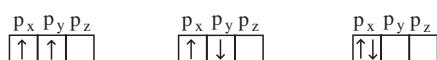
می‌شوند و برای تعیین ترتیب اشغال اوربیتال‌های خالی در یک اتم باید سه قاعده‌ی زیر را در نظر بگیریم.

۱- از اوربیتال‌های موجود، الکترون در اوربیتالی جای می‌گیرد که پایین‌ترین سطح انرژی را دارد.

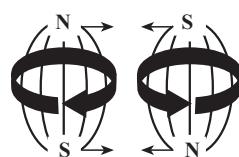
۲- هر اوربیتال تنها دو الکترون در خود جای می‌دهد و اسپین^۱ این الکترون‌ها باید مخالف هم باشد.

۳- وقتی تعدادی اوربیتال با انرژی یکسان موجود باشد (مثلاً سه اوربیتال p یا پنج اوربیتال d) ابتدا هر یک از این اوربیتال‌ها به وسیله‌ی یک الکترون با اسپین یکسان اشغال می‌شود؛ پیش از اینکه در هر اوربیتال دو الکترون جای گیرد.

برای نشان دادن قاعده سوم در بالا که به نام قاعده یا اصل هوند موسوم است توزیع دو الکترون را در اوربیتال‌های ۲p در نظر می‌گیریم. در اینجا هر اوربیتال را با یک چهارگوش نشان می‌دهیم. از سه آرایش ممکن که در زیر نشان داده شده است، تنها آرایش الکترونی سمت چپ مربوط به حالت پایه‌ی اتم است و با قاعده ی هوند مطابقت دارد.



۱- برای الکترون می‌توان تصور کرد که مانند زمین به دور محور خود نیز می‌چرخد. الکترون می‌تواند در هر یک از دو جهت ممکن، یعنی در جهت حرکت عقربه‌های ساعت و در خلاف جهت آن بچرخد. با توجه به اینکه الکترون دارای بار الکتریکی منفی است، چرخش آن در دو جهت مختلف (مطابق شکل ۱۴) باعث پیدایش قطب‌های مخالف آهنربا و نیروی جاذبه میان آن‌ها می‌شود. جفت الکترون موجود در یک اوربیتال را با دو پیکان موازی و ناهمسو (اسپین مخالف) نشان می‌دهند (... یا ...).



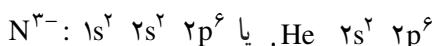
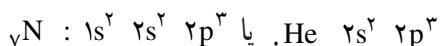
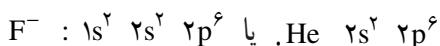
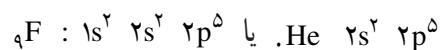
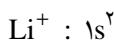
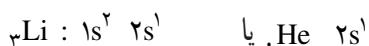
شکل ۱۴-۱- دو الکترون با اسپین‌های موازی و ناهمسو

در زیر آرایش اوریتالی هشت عنصر اول جدول تناوبی (از هیدروژن تا نتون) داده شده است. برای صرفه‌جویی در جا، اوریتال‌ها را به صورت چهارگوش و در یک ردیف نشان می‌دهیم، اما برای مشخص کردن تفاوت انرژی موجود بین آن‌ها فاصله منظور می‌کنیم. برای اتمی که شامل چندین الکترون باشد – چون تنها با بیرونی ترین الکترون‌های اتم یا به بیان دیگر الکترون‌های ظرفیت آن سروکار داریم و الکترون‌های درونی در واکنشهای شیمیایی شرکت ندارند – به جای نشان دادن این الکترون‌های درونی که اغلب با آرایش الکترونی یک گاز نجیب مطابقت دارند، نماد آن گاز نجیب را به کار می‌بریم؛ بنابراین داریم:

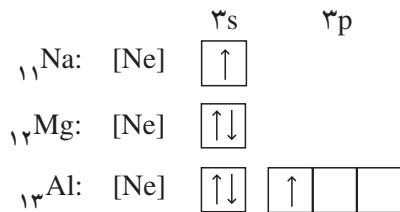
	1s	2s	2p				
H		<table border="1"><tr><td>↑</td></tr></table>	↑				
↑							
He		<table border="1"><tr><td>↓↓</td></tr></table>	↓↓				
↓↓							
Li	[He]	<table border="1"><tr><td>↑</td></tr></table>	↑				
↑							
Be	[He]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓				
↑↓							
B	[He]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	<table border="1"><tr><td>↑</td><td> </td><td> </td></tr></table>	↑		
↑↓							
↑							
C	[He]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	<table border="1"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td> </td></tr></table>	↑	↑	
↑↓							
↑	↑						
N	[He]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	<table border="1"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	↑	↑	↑
↑↓							
↑	↑	↑					
O	[He]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	↑↓	↑	↑
↑↓							
↑↓	↑	↑					
F	[He]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑
↑↓							
↑↓	↑↓	↑					
Ne	[He]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↑</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↑
↑↓							
↑↓	↑↓	↑↑					

به طوری که قبلاً اشاره شد، انرژی نخستین یونش O^- از انرژی نخستین یونش N^- کمتر است با اینکه بار هسته در اتم اکسیزن یک واحد بزرگ‌تر از بار هسته‌ی اتم نیتروژن است دلیل آن با توجه به آرایش‌های الکترونی داده شده در بالا مربوط به پایداری بیشتر لایه‌ی نیم پر $2p$ در اتم نیتروژن است و در اتم اکسیزن برای قرار دادن الکtron اضافی در یک اوریتال معین p با اثر دافعه‌ی متقابل بارهای همنام مواجه هستیم و این اثر موجب کمتر شدن انرژی نخستین یونش اکسیزن می‌شود. با جدا شدن یک الکترون، آرایش الکترونی یون O^+ به آرایش نیم پر در اوریتال $2p$ می‌رسد.

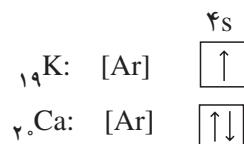
برای نشان دادن آرایش الکترونی اتم‌ها و یون‌ها می‌توان به جای استفاده از چهارگوش از نمادهای f، d، s، p استفاده کرد. در این صورت آرایش‌های الکترونی هریک از اتم‌ها یا یون‌های لیتیم، فلوئور، فلوئورید، نیتروژن و نیترید به صورت زیر خواهد بود:



در تناوب سوم از سدیم تا آرگون الکترون‌ها در اوربیتال‌های $3s$ و $3p$ قرار می‌گیرند. برای نشان دادن آرایش الکترونی اتم‌های $_{11}Na$, $_{12}Mg$ و $_{13}Al$ به صورت زیر عمل می‌کنیم:



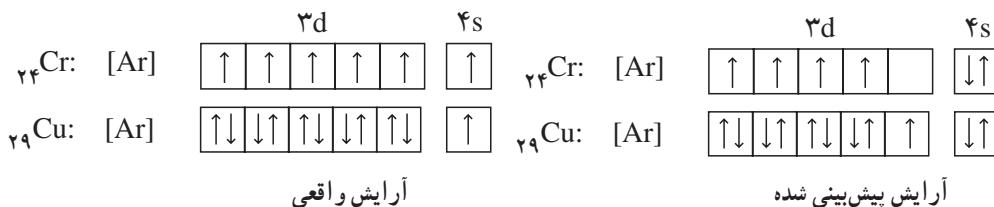
در تناوب چهارم آرایش الکترونی دو عنصر پتاسیم و کلسیم به صورت زیر است:



اما، برای عنصر بعدی که اسکاندیم (Sc) است با توجه به شکل ۱-۱۳ الکtron اضافه شده به اوربیتال $3d$ وارد می‌شود و آرایش الکترونی اسکاندیم را به صورت $Sc, Ar \quad 3d^1 4s^2$ می‌نویسیم و در عنصرهای بعدی هم الکترون‌ها به تدریج به اوربیتال‌های $3d$ اضافه می‌شوند تا اینکه این اوربیتال‌ها پُر شوند. عنصرهای زیر که آن‌ها را عنصرهای واسطه می‌نامیم شامل اشغال تدریجی اوربیتال‌های پنجگانه $3d$ تا حداکثر 10 الکترون است.



آرایش الکترونی اتم‌های $_{24}Cr$ و $_{29}Cu$ برخلاف الگوی پیش‌بینی شده است. آرایش واقعی به صورت زیر است:



بعد از فلز روی الکترون‌ها در اوربیتال‌های $4p$ جای می‌گیرند تا اینکه در گاز نجیب کریپتون (Kr) این اوربیتال‌ها کاملاً پر می‌شوند.

تناوب پنجم که با رویدیم (Rb) آغاز می‌شود، شبیه به تناوب چهارم است. بعد از پرشدن اوربیتال $5s$ در استرونیم الکترون‌های بعدی به اوربیتال‌های $4d$ وارد می‌شوند و بعد از پرشدن آنها نوبت به اوربیتال‌های $5p$ می‌رسد و این اوربیتال‌ها در گاز نجیب زنون (Xe) کامل می‌شوند.

به طوری که در جدول تناوبی عنصرها در شکل ۱-۱۶ ملاحظه می‌کنید در تناوب‌های ششم و هفتم دوسری عنصرهای لانتانید و اکتینید نیز وجود دارند و الگوی پرشدن اوربیتال‌های مربوط کمی

تغییر می کند که بررسی آنها خارج از حدود این کتاب است.



شکل ۱-۱۵- مندلیف در آزمایشگاه خود

۷-۱- جدول تناوبی عناصر

در گذشته شیمیدانان به این نکته بی برده بودند که بین برخی از عناصر و همچنین ترکیبات آنها تشابهاتی وجود دارد و از طرفی بین این عناصر و عناصر دیگر تفاوت هایی دیده می شود. از جمله موارد در خور توجه، تشابه فلزات قلیایی مانند سدیم و پتانسیم از یک سو و هالوژن ها مانند کلر و برم از سوی دیگر و تفاوت کامل خواص این فلزات با هالوژن ها بود. در آغاز توسعه ای علم شیمی برخورد با این قبیل موارد نشان می داد که برای تأکید این تشابهات و تفاوت ها به یک طرح طبقه بندی عناصر نیاز است. موفق ترین طرح در این راه در سال ۱۸۶۹ توسط مندلیف^۱ ارائه شد. مندلیف جدولی منتشر کرد که در آن حدود ۶۰ عنصر شناخته شده تا آن زمان را به ترتیب افزایش جرم اتمی آنها تنظیم کرده بود به گونه ای که عناصر دارای خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه در یک گروه قرار گرفته بودند. این جدول براساس تکرار تناوبی خواص معین استوار بود. مندلیف توانست به کمک این جدول خواص برخی از عناصری را که تا آن زمان شناخته نشده بودند پیش بینی کند و جای آنها را در جدول تناوبی عناصر خالی گذاشت. مثلاً خواص عنصری که باید زیر سیلیسیم قرار گیرد تا آن زمان شناخته نشده بود. مندلیف خواص این عنصر را که اکاسیلیسیم^۲ نامید پیش بینی کرد و با کشف این عنصر در سال ۱۸۸۶ توسط وینکلر که آن را ژرمانیم نامید، این پیش بینی درست از آب درآمد. گرچه تنظیم جدول مندلیف براساس افزایش جرم اتمی عناصر استوار بود اما مندلیف در چند مورد مجبور شد برای رعایت تشابه خواص عناصر، عنصری را که جرم اتمی پیش تری داشت مقدم بر عنصر با جرم اتمی کم تر قرار دهد. مثلاً براساس افزایش جرم اتمی، عنصر کبالت (Co) باید بعد از نیکل قرار گیرد اما تشابه نیکل (Ni) با پالادیم (Pd) و پلاتین (Pt) پیش تر از تشابه کبالت با دو عنصر مذکور است یا در جای دیگر جرم اتمی تلور (Te) از جرم اتمی ید (I) پیش تر است. با این همه ید بعد از تلور قرار داده شده بود زیرا ید از نظر خواص شیمیایی شبیه برم و کلر است و تلور هم با سلنیم (Se) و گوگرد (S) تشابه دارد. امروزه می دانیم که ترتیب معکوس جرم اتمی در این موارد مربوط به تفاوتی است که در فراوانی نسبی ایزوتوپ های این عناصر وجود دارد. پس از کشف عدد اتمی (تعداد پروتون ها در هسته ای اتم) در سال ۱۹۱۳ توسط مُزلی معلوم شد که استفاده از عدد اتمی هر عنصر که مقدار معین و ثابتی است ملاک مناسب تری برای طبقه بندی عناصر هاست. جدول تناوبی جدید براساس

۱- DIMITRI IVANOVICH MENDELEJEFF (۱۸۳۴ - ۱۹۰۷)

مندلیف چهاردهمین فرزند یک معلم بود که در شهر توبیولسک (TOBOLSK) واقع در سیبری زاده شد. با نایبنا شدن پدر، سرپرستی خانواده را مادر که مدیر یک کارخانه شیشه سازی بود، به عهده گرفت. او در سال ۱۸۴۸ هزاران میل راه زمینی را طی کرد تا شاید فرزند خود را که علاقه مند به علوم بود، در دانشگاه مسکو ثبت نام کند. به علت انتساب به سیبری از ورود مندلیف به دانشگاه جلوگیری شد. مادر با آخرین اندوخته هایش او را به سن پنzesیورگ برد و در سال ۱۸۵۰ موفق به ثبت نام او در دانشکده تریست معلم آنجا شد. در همان سال مادر بدرود حیات گفت و فرزندش پنج سال بعد با دریافت یک مدال طلا در رشته علوم طبیعی فارغ التحصیل شد. مندلیف در سال ۱۸۸۷ ضمن اهدای نخستین کتاب شیمی خود به مادرش چنین نوشت: «او الگویی برای آموزش و عشق ورزیدن بود. برای فراهم نمودن امکانات تحصیل فرزنش، آخرین اندوخته های مالی و توان بدنی خود را نثار او کرد». ^۲

۲- اگا به زبان روسی معنی زیر می دهد.

افزایش عدد اتمی استوار است. قانون تناوبی به این صورت بیان می‌شود. با تنظیم عنصرها بر حسب افزایش عدد اتمی، خواص شیمیایی و فیزیکی آن‌ها به طور تناوبی تکرار می‌شود.

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

۱-۸ ساختار جدول تناوبی و برخی ویژگی‌های عناصرهای آن

بعد از مطالعه‌ی چگونگی پیدایش جدول تناوبی به بررسی برخی ویژگی‌ها و امتیازات جدول می‌پردازیم. منظور از جدول تناوبی در حال حاضر، جدول ارائه شده در شکل ۱-۱۶ است که ساختار کامل‌تر و ساده‌تری نسبت به جدول قدیمی مندلیف دارد. مهم‌ترین امتیازی که جدول تناوبی دارد، کمک در تفسیر خواص عناصرها و ترکیب‌های آن‌ها، همچنین پیش‌بینی کردن درباره‌ی این خواص و نجات دادن همگان از الزام در مرور و به خاطر سپردن انبوه داده‌ها و ویژگی‌های مواد است. برای استفاده از جدول تناوبی باید آن را شناخت. هر چه جدول را بهتر بشناسیم؛ پیش‌تر از آن بهره‌مند می‌شویم. با دانستن عدد اتمی یا موقعیت یک عنصر در جدول، به بسیاری از اطلاعات مورد نیاز دسترسی پیدا می‌کنیم.

جدول تناوبی دارای ۷ ردیف افقی یا تناوب است. عناصرهای جدول که در گروه‌های ۱ تا ۱۸ قرار گرفته‌اند شامل عناصرهای اصلی و عناصرهای واسطه هستند. عناصرهای اصلی با حرف A و عناصرهای واسطه با حرف B مشخص شده‌اند. اعداد لاتین به کار رفته قبل از حروف A و B نشانه‌ی شماره‌ی گروه است. امروزه در بیشتر کتاب‌های شیمی از شماره‌گذاری جدید ۱ تا ۱۸ برای گروه‌ها صرف نظر از اصلی یا واسطه بودن آن‌ها استفاده می‌شود، گرچه روش قدیم شماره‌گذاری هنوز هم متدال است.

ساختار تناوب‌های جدول

- تناوب اول دارای دو عنصر گازی شکل هیدروژن (H) و هلیم (He) است.
- تناوب‌های دوم و سوم هر یک دارای ۸ عنصر اصلی است که با یک فلز قلیایی آغاز شده و به یک گاز نجیب پایان می‌یابد (تناوب دوم از Ne تا Li و تناوب سوم از Ar تا Na).
- تناوب‌های چهارم و پنجم، هر یک دارای ۱۸ عنصر است که اینها نیز با یک فلز قلیایی آغاز می‌شوند و به یک گاز نجیب پایان می‌یابند. ۸ عنصر در هر یک از این تناوب‌ها اصلی هستند (گروه‌های IA تا VIIIA) و ۱۰ عنصر نیز واسطه به شمار می‌روند (گروه‌های B) که به شیوه‌ی خاصی میان دو گروه IIA و IIIA قرار گرفته‌اند.
- تناوب ششم دارای ۳۲ عنصر است که شامل ۸ عنصر اصلی در گروه‌های IA تا VIIIA ، ۱۰ عنصر واسطه (گروه‌های B) و ۱۴ عنصر هم معروف به لانتانیدها که در یک ردیف زیر جدول قرار دارند (ردیف بالایی).

جدول تناوبی عناصر

H	هیدروژن	۱	He	هليوم	۲
Li	لیتیم	۳	B	کربوکسیلیک اسید	۵
Be	بئریلیم	۴	C	کربون	۶
Na	مگنیزیم	۱۱	N	آمونیاک	۷
Mg	مگنیزیم	۱۲	O	کسپتان	۸
K	کالیم	۱۹	Al	آلومینیم	۱۳
Rb	استریزیم	۲۷	Si	سیلیسیم	۱۴
Ca	کلسیم	۲۰	P	فسفور	۱۵
Sr	دربیم	۲۱	S	کودک	۱۶
Ti	تیتانیم	۲۲	Cl	کلر	۱۷
Y	یاتزیم	۲۳	Br	کلور	۱۸
Sc	اسکاندیم	۲۱	Ge	زرمانیم	۲۲
Zr	زورکنیم	۲۴	Ga	کالیم	۲۱
La	لاریم	۵۷	In	ایندیم	۴۱
Yt	یوتیزیم	۷۳	Rh	رودیم	۴۵
Cr	کروم	۲۴	Pd	پالادیم	۴۶
V	وانادیم	۲۳	Ag	آگر	۴۷
Ta	تاکناتال	۷۳	Os	اوسمیم	۷۶
W	تاتکنات	۷۴	Ir	ایردیم	۷۷
Hf	هافنیم	۷۲	Pt	پلاتین	۷۸
Db	دیبلین	۱۰۵	Au	آگو	۷۹
Rf	راکنین	۱۰۴	Hg	هگن	۷۸
Ac	اکتینین	۸۸	Tl	تللیم	۸۱
Ra	رادیوم	۸۸	Pb	سبت	۸۵
Fm	فرونزیم	۱۰۷	Bi	بیسموت	۸۷
Ce	سیریم	۵۸	Po	پولیدیم	۸۴
Pr	پرازیم	۵۹	At	استاتنیم	۸۵
Nd	پرازیوندیم	۶۰	Rn	لاریون	۸۶
Sm	ساماریم	۶۱	Xe	زئون	۸۷
Pm	پوشیم	۶۲	Kr	کربنیون	۸۱
Tb	کالوبالین	۶۴	Ne	نیتروز	۸۰
Eu	بیودیم	۶۳	Ar	آرکون	۸۸
Gd	گالودیم	۶۴	Lu	لوشیم	۸۹
Am	امرسیم	۶۵	Yb	ایندیم	۹۱
Bk	برکلین	۶۷	Er	ارجین	۹۲
Cf	کالیفرنیم	۶۸	Tm	تولیم	۹۳
Es	انشتنیم	۶۹	Dy	دیپلیم	۹۰
Fm	فونیم	۷۰	Ho	هوپلیم	۹۷
Md	مذدنیم	۷۱	Tb	تریبیم	۹۲
No	نوبیم	۷۲	Lu	لوشیم	۹۳
Lr	لورنیم	۷۳	Yb	ایندیم	۹۴
	نافلور		Lu	لوشیم	۹۵
	نافلور		Yb	ایندیم	۹۶
	نافلور		Lu	لوشیم	۹۷

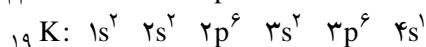
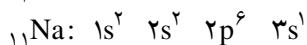
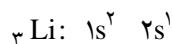
– تناوب هفتم ناقص است و در صورتی که عنصرهای جدیدی در آزمایشگاه‌های تحقیقات هسته‌ای ساخته شوند، قاعده‌ای در این تناوب قرار می‌گیرند. این عنصرها با فلز قلیایی و پرتوزای فرانسیم آغاز می‌شود. عنصر دوم آن‌ها فلز پرتوزای رادیم (Ra) است. ۱۴ عنصر پرتوزای دیگر آن‌ها به نام آکتینیدها در یک ردیف زیر سری قبلی لاتانیدها قرار گرفته‌اند. همان‌طور که در جدول مذبور دیده می‌شود، تناوب هفتم ناقص است و فقط شامل چند عنصر پرتوزای مصنوعی دیگر است که در بخش پایینی گروه‌های B قرار دارند.

ساختر گروه‌های جدول تناوبی با توجه به آرایش الکترونی عنصرهای آن‌ها
در این بخش به رابطه‌ای که میان آرایش الکترونی اتم یک عنصر و بسیاری از خواص آن برقرار است اشاره می‌کنیم. در این میان آرایش الکترونی لایه‌ی ظرفیت و موقعیت عنصر در جدول تناوبی نقش اساسی دارد. بجاست که در پرتو این نکات، مروری بر عنصرهای ۸ گروه اصلی A و ۱۰ گروه فرعی B، در جدول تناوبی داشته باشیم. ضمناً جدول ۱-۴ که خاص گروه‌های ۸ گانه‌ی اصلی است نیز در این مورد سودمند است.

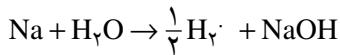
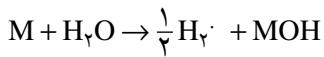
جدول ۱-۴- عنصرهای اصلی جدول تناوبی و آرایش الکترونی لایه‌ی ظرفیت آن‌ها

گروه	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
تعداد الکترون‌ها در لایه‌ی بیرونی	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
تناوب اول	H:							He:
تناوب دوم	Li:	Be:	B:	C:	N:	O:	F:	:Ne:
تناوب سوم	Na:	Mg:	Al:	Si:	P:	S:	Cl:	:Ar:
تناوب چهارم	K:	Ca:	Ga:	Ge:	As:	Se:	Br:	:Kr:
تناوب پنجم	Rb:	Sr:	In:	Sn:	Sb:	Te:	I:	:Xe:
تناوب ششم	Cs:	Ba:	Tl:	Pb:	Bi:	Po:	At:	:Rn:
تناوب هفتم	Fr:	Ra:						

گروه IA (خانواده‌ی فلزهای قلیایی یا گروه لیتیم): آرایش الکترونی عنصرهای این گروه به تراز^۱ ns ختم می‌شود. نماد n شان دهنده‌ی شماره‌ی آخرین لایه‌ی الکترونی (لایه‌ی ظرفیت) است.
به سه مثال زیر توجه کنید :



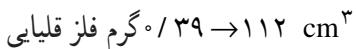
لایه‌ی ظرفیت اتم لیتیم $2s$ و $2p$ ، اتم سدیم $3s$ و $3p$ و اتم پتاسیم $4s$ و $4p$ است. بدینهی است که اوربیتال‌های p در آن‌ها خالی است. همان‌طور که آموختید، مقدار انرژی بونش لازم برای جدا کردن تنها الکترون موجود در لایه‌ی ns فلزهای قلیایی نسبتاً کم است و این عنصرها در واکنش با عنصرهای دیگری همچون کلر، این الکترون را به آسانی از دست می‌دهند و به یونی با بار $+1$ تبدیل می‌شوند. خواص فلزی قوی این عنصرها و واکنش‌پذیری شدید آن‌ها نیز دلالت بر آمادگی زیاد برای تبدیل شدن به یون M^+ دارد. برای مثال، این فلزها به شدت با آب واکنش می‌دهند و $\frac{1}{2}$ مول گاز H_2 به ازای مصرف یک مول فلز M پدید می‌آورند. فرمول معادله‌ی عمومی واکنش فلزهای این خانواده با آب و مثال آن که مربوط به سدیم است، به قرار زیر است :



اکسیدهای فلزی این خانواده به شدت بازی هستند و با آب تولید هیدروکسید فلز می‌کنند که در آب محلول است.



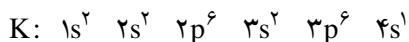
مثال ۱-۳-۳۹ ۰/۳۹ گرم فلز قلیایی مجهول با آب به شدت واکنش می‌کند و ۱۱۲ سانتیمتر مکعب گاز هیدروژن در شرایط دما و فشار استاندارد پدید می‌آورد. با استفاده از جدول تناوبی، نام این فلز، همچنین آرایش الکترونی و عدد اتمی آن را مشخص کنید.
پاسخ:



$$M = \frac{1}{2} \times 286 = 143 g$$

$$(atom mass) M = 39 g$$

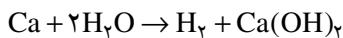
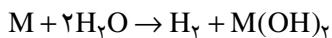
با در دست داشتن جرم اتمی به جدول تناوبی مراجعه می‌کنیم و متوجه می‌شویم که این فلز پتاسیم است که در آغاز تناوب چهارم قرار دارد. بنابراین، آرایش الکترونی آخرین لایه آن $4s^1$ است. از این‌رو، آرایش الکترونی آن، باید به صورت زیر باشد :



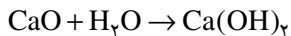
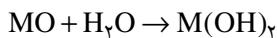
عدد اتمی آن نیز ۱۹ است، زیرا ۱۹ بروتون دارد.

گروه IIA (خانواده‌ی فلزهای قلیایی خاکی یا گروه بریلیم): آرایش الکترونی عنصرهای این گروه به تراز انرژی ns ختم می‌شود. چون در لایه‌ی ظرفیت ۲ الکترون دارند، انرژی نخستین و دومین بونش آن‌ها نسبتاً کم و سومین بونش آن‌ها همراه با جهش بزرگ است بنابراین، این عنصرها به جز بریلیم ۲ الکترون لایه‌ی ظرفیت خود را به راحتی از دست می‌دهند و به یون $+2$ تبدیل می‌شوند. فعالیت شیمیایی فلزهای گروه IIA کمتر از IA است. برای مثال، در تناوب چهارم، واکنش فلز کلسیم با آب، برخلاف فلز پتاسیم، نسبتاً آرام است. فرمول کلی معادله‌ی واکنش و مثال آن

که مربوط به کلسیم است، به قرار زیر است. در اینجا یک مول گاز هیدروژن به ازای یک مول فلز آزاد می‌شود.



اکسیدهای فلزی این خانواده به فرمول کلی MO نیز از جمله‌ی بازهای قوی به شمار می‌آیند، اسیدها را خشی می‌کنند و اغلب آن‌ها با آب، هیدروکسید فلز به وجود می‌آورد.



(آهک مرده و آب آهک) (آهک زنده)

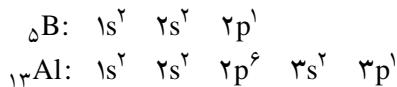
پرسش ۱-۳ ۸/۷۶ گرم از یک فلز قلیایی خاکی مجھول با آب به شدت واکنش داده است.

حجم گاز آزاد شده در شرایط دما و فشار استاندارد ۲/۲۴ لیتر است.

با استفاده از جدول تناوبی، نام این فلز، همچنین آرایش الکترونی آن را مشخص کنید.

گروه IIIA (خانواده بور): آرایش الکترونی عنصرهای این گروه به $ns^2 np^1$ ختم می‌شود.

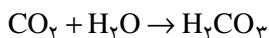
از این رو اتم‌های این عنصرها در لایه‌ی ظرفیت خود سه الکترون دارند. به بیان دیگر، انرژی‌های نخستین، دومین و سومین یونش آن‌ها نسبتاً کم، اما انرژی چهارمین یونش آن‌ها همراه با جهش بزرگ است. مهم‌ترین عنصر این گروه فلز آلومینیم است. آرایش الکترونی اتم‌های بور و آلومینیم به قرار زیر است :



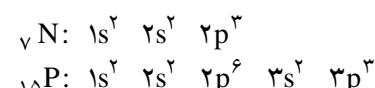
بور نخستین عنصر این گروه یک عنصر نافلزی است. آلومینیم یک عنصر فلزی است، اما خواص فلزی آن در مقایسه با منیزیم از گروه IIA به میزان قابل ملاحظه‌ای کمتر است و در واقع یک عنصر دو خصلتی است. هم با اسیدها و هم با بازها واکنش می‌دهد.

گروه IVA (گروه کربن): آرایش الکترونی لایه‌ی ظرفیت عنصرهای این گروه به $ns^2 np^2$ ختم می‌شود. مثال آن‌ها عنصر کربن با آرایش الکترونی $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^2$ است. خصلت نافلزی در این گروه از عنصرها نسبت به گروه IIIA آشکارتر است. در عنصرهای پایین‌تر این گروه از خصلت نافلزی کاسته و برخصلت فلزی افزوده می‌شود به‌طوری که کربن نافلز، سیلیسیم و ژرمانیم شبیه فلز، قلع و سرب فلز محسوب می‌شوند.

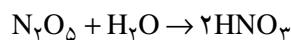
کربن در اکسیژن می‌سوزد و CO_2 می‌دهد که در آب خاصیت اسیدی دارد.



گروه VA (گروه نیتروژن): آرایش الکترونی لایه‌ی ظرفیت عنصرهای این گروه به $ns^2 np^3$ ختم می‌شود. به آرایش الکترونی دو عنصر نیتروژن و فسفر در این گروه توجه شود :



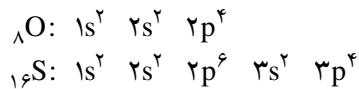
در این گروه نسبت به گروه پیشین، خصلت نافلزی آشکارتر است. نیتروژن، اکسیدی به فرمول N_2O_5 (دی‌نیتروژن پیتوکسید) تشکیل می‌دهد که در آب نیتریک اسید پدید می‌آورد.



فسفر دومین عنصر این گروه نیز خصلت نافلزی قابل توجهی دارد. بیسموت (Bi) پایین‌ترین عنصر این گروه را می‌توان فلز دانست.

گروه VI (گروه اکسیژن): آرایش الکترونی عناصرهای این گروه به ${}^{\text{ns}}\text{np}^{\text{5}}$ ختم می‌شود

مانند:

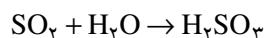


خصلت نافلزی این عناصرها که در سمت راست جدول تناوبی قرار دارند، در مقایسه با گروه‌های پیشین بیشتر است. به همین دلیل به آسانی با کسب ۲ الکترون به آرایش الکترونی گازنجیب بعدی می‌رسند (مانند یون‌های منفی اکسید، O^{3-} ، و سولفید، S^{2-}). گوگرد با اکسیژن معمولاً دو نوع اکسید به شرح زیر پدید می‌آورد:

گاز گوگرد دیوکسید SO_2 عدد اکسایش آن $+4$ است

گوگرد تربیوکسید SO_3 عدد اکسایش آن $+6$ است

این اکسیدها در آب حل می‌شوند و اسید پدید می‌آورند.



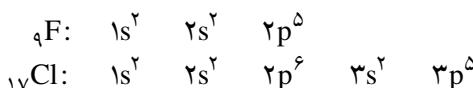
سولفورو اسید (اسید ضعیف)



سولفوریک اسید (اسید قوی)

گروه VIIA (خانواده هالوژن‌ها): آرایش الکترونی لایه‌ی ظرفیت این عناصرها ${}^{\text{ns}}\text{np}^{\text{5}}$

است مانند:



خصلت نافلزی این گروه از عناصرها نسبت به عناصرهای هم دوره‌ی آن‌ها در گروه‌های قبلی بیشتر است. اتم این عناصرها با گرفتن یک الکترون از فلزها به آئیون‌هایی با ناماد کلی X^- مانند Cl^- تبدیل می‌شوند.

فلوئور را که نخستین عنصر این گروه است، می‌توان واکنش پذیرترین نافلز دانست.

کلر، اکسیدی به فرمول Cl_2O_7 پدید می‌آورد که عدد اکسایش کلر در آن $+7$ است. این

اکسید در آب خاصیت اسیدی قوی دارد.



پرکلریک اسید دی‌کلر هپتوکسید

گروه VIII A (گازهای نجیب): آرایش الکترونی عناصرهای این گروه به ${}^{\text{ns}}\text{np}^{\text{6}}$ می‌رسد

۱- در آینده خواهد دید که در این گونه موارد، به جای مفهوم محدود ظرفیت، از مفهوم کلی تر «عدد اکسایش» استفاده

می‌شود و مثلاً می‌گویند عدد اکسایش گوگرد در SO_4^{2-} برابر $+4$ ، در SO_3^{2-} برابر $+6$ و در H_2S^{-} برابر -2 است.



الف) توده‌ی بزرگی از گوگرد در انتظار ورود به مجتمع سولفوریک اسیدسازی. گوگرد را می‌سوزانند و SO_2 پدید می‌آورند. این گاز را به کمک کاتالیزگر به SO_3 و سپس به H_2SO_4 تبدیل می‌کنند.



ب) تعبیه‌ی مخزن‌های بزرگ سوخت مایع در فضایپماشاتل. به حجم بسیار بزرگ مخزن هیدروژن نسبت به مخزن اکسیژن توجه کنید. گرمای واکنش سوختن هیدروژن مایع بسیار زیاد است.

شکل ۱-۱۷- بخش کاربردها
برای عناصرهای گروه VIA

(بجز هلیم که ^2ns است). به علت پرشدن اوریتال‌ها، عنصرهای این گروه تمایل به کسب الکترون و تشکیل آئیون ندارند و به علت بالا بودن انرژی یونش برای واکنش با سایر عنصرها از خود تمایلی نشان نمی‌دهند. عنصرهای پایینی آن‌ها مانند زنون (Xe) با دشواری در برخی واکنش‌ها شرکت می‌کنند. (مثالاً زنون با فلور ترکیبی به فرمول XeF_6 پدید می‌آورد).

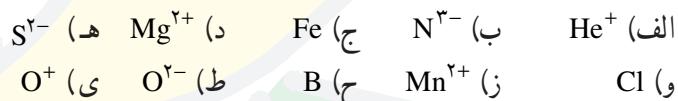
عنصرهای واسطه d

همان‌طور که دیدید، در اتم‌های عنصرهای گروه‌های IA و II A که در سمت چپ جدول هستند، اوریتال تراز s لایه‌ی ظرفیت آن‌ها در حال اشغال شدن است. در اتم‌های عنصرهای گروه‌های اصلی IIIA تا VIIIA نیز که در سمت راست جدول قرار دارند، اوریتال‌های p لایه‌ی ظرفیت آن‌ها در حال اشغال شدن است. اوریتال‌های تراز d در اتم‌های عنصرهای واسطه که طی ۱° گروه B میان آن دو دسته قرار دارند، نیز در جای خود به وسیله‌ی الکترون‌ها اشغال می‌شوند. می‌دانید که هر ۵ اوریتال d موجود در هر یک از لایه‌های اصلی سوم به بعد، جمعاً به وسیله ۱۰ الکترون قابل پرشدن هستند. برای مثال، در تناوب چهارم، اوریتال‌های ۳d به تدریج و طی ۱° عنصر (از فلز اسکاندیم Sc₂ تا فلز روی Zn₃) پر می‌شوند. همان‌طور که قبلًاً دانستیم، زمانی نوبت پرشدن اوریتال‌های ۳d شروع می‌شود که اوریتال ۴s پر شده باشد (قبلًاً دیده شد که این اوریتال در دو مورد Cr و Cu به صورت ۴s^۱ است و نه ۴s^۲). همه عنصرهای واسطه فلز هستند و کاربرد فراوانی در ساختن ابزار، ماشین‌آلات و دستگاه‌های صنایع شیمیایی دارند.

مهم‌ترین ویژگی‌های مشترک عنصرهای واسطه d (بجز برخی محدودیت‌ها و استثنایها) به شرح زیر است:

- ۱- چگالی آن‌ها نسبتاً زیاد است. برای مثال، چگالی آهن که در ردیف اول این عنصرها (تناوب چهارم جدول) قرار دارد، ۷/۸۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب است.
- ۲- دمای ذوب آن‌ها نسبتاً بالاست. برای مثال، دمای ذوب آهن C ۱۵۳۵ است.
- ۳- این عنصرها اکثر ترکیب‌های رنگین پدید می‌آورند (بجز ترکیب‌های عنصر روی که اوریتال‌های d آن پر و به ۱° رسیده است. ترکیب‌های روی سفید رنگ و محلول آن‌ها در آب بی‌رنگ است).
- ۴- این عنصرها می‌توانند بیش از یک عدد اکسایش داشته باشند. مانند آهن (II) و آهن (III) و یا مس (I) و مس (II).
- ۵- هم این فلزها و هم برخی از ترکیب‌های آن‌ها اغلب نقش کاتالیزگر را در واکنش‌های شیمیایی بازی می‌کنند (مانند MnO_2 در تهیه‌ی اکسیژن از H_2O_2 یا Ni در تبدیل روغن مایع به روغن نباتی جامد).

۱- با مراجعه به جدول تناوبی عناصر آرایش الکترونی اتم‌ها و یون‌های زیر را با استفاده از نمادهای f، d، p و s بنویسید. توجه کنید که در تشکیل یون‌های فلزهای واسطه الکترون‌ها ابتدا از تراز انرژی ۴s برداشته می‌شوند.



۲- جدول زیر را کامل کنید.

ترازهای اصلی	تعداد و نوع اوربیتال‌های هر تراز	حداکثر گنجایش هر مجموعه اوربیتال	حداکثر تعداد الکترون‌های هر تراز اصلی
تراز اول			
تراز دوم			
تراز سوم			
تراز چهارم			

۳- در اتم نئون براساس انرژی‌های یونش متوالی چند گروه الکترونی قابل تشخیص است؟
جهش‌های عمدۀ انرژی‌های یونش در کدام الکترون‌ها اتفاق می‌افتد؟

۴- در تناوب چهارم چند عنصر وجود دارد؟ چه تعداد از آن‌ها به عنوان عنصرهای واسطه شناخته می‌شوند؟ کدام عنصر این تناوب با از دست دادن سه الکترون به آرایش الکترونی یک گاز نجیب می‌رسد؟ (به جدول تناوبی مراجعه کنید)

۵- تعداد الکترون‌ها و پروتون‌ها و نوترون‌ها را برای هر یک از اتم‌های Sc¹⁵، P¹⁵، Ar¹⁸، N⁷ مشخص کنید.

۶- در گروه IIIA آلومینیم یک فلز دو خصلتی است. واکنش آن را با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید بنویسید (راهنمایی: از انحلال آلومینیم هیدروکسید در سدیم هیدروکسید یون Al(OH)₄ تشکیل می‌شود).

۷- از واکنش فلز آلومینیم با گاز فلور از چه محصولی به دست می‌آید تشکیل این محصول را براساس آرایش الکترونی لایه‌ی ظرفیت این دو عنصر توضیح دهید.

۸- آرایش الکترونی لایه‌ی ظرفیت چهار عنصر به شرح زیر است:



بدون مراجعه به جدول تناوبی عنصرها

الف) عدد اتمی هر عنصر را مشخص کنید.

ب) هر یک از این عنصرها در کدام گروه و کدام تناوب قرار دارد؟

۹- خواص عنصری با عدد اتمی ۱۰ با خواص کدام عنصر از بین عنصرهای با اعداد

اتمی ۱۱، ۱۶، ۱۸ و ۲۸ مشابه است؟

فصل ۲۹

پیوندهای شیمیایی

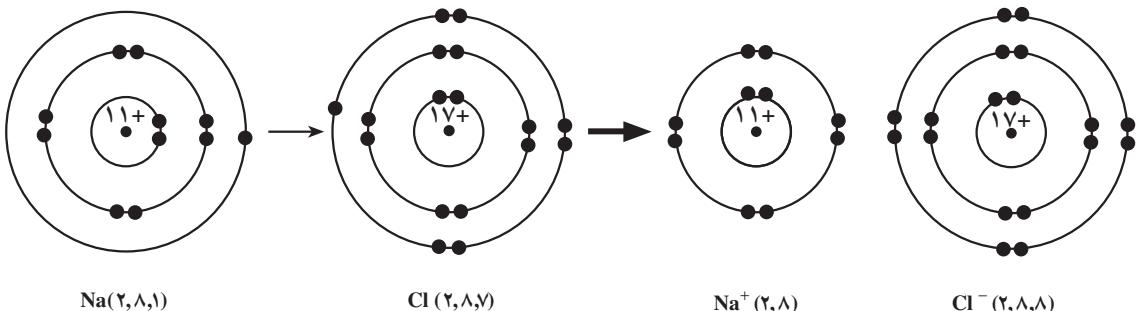
هدف‌های رفتاری: فراگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

- ۱- چگونگی تشکیل پیوند یونی را میان یک فلز و یک نافلز بیان کند.
- ۲- مفهوم عدد کوئور دیناسیون را برای یون‌های سدیم یا کلرید در بلور سدیم کلرید بیان کند.
- ۳- چگونگی تشکیل پیوند کووالانسی را در مولکول هیدروژن شرح دهد.
- ۴- آرایش الکترون - نقطه‌ای مولکول‌های ساده را رسم کند و شکل مولکول‌ها را براساس نیروهای دافعه متقابل جفت الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی پیش‌بینی کند.
- ۵- تشکیل پیوند داتیو را بین مولکول آمونیاک و مولکول هیدروژن کلرید توضیح دهد.
- ۶- با استفاده از مدل ساده‌ی پیوند فلزی و مفهوم الکترون‌های نامستقر، برخی خواص فیزیکی و مکانیکی فلزها را توجیه کند.
- ۷- مفهوم مدل را تعریف کند.
- ۸- براساس معادله شیمیایی یک محاسبه کمی انجام دهد.
- ۹- فرمول نویسی و نامگذاری ترکیبات معدنی را انجام دهد.
- ۱۰- طبقه‌بندی برخی از واکنش‌های شیمیایی را توضیح دهد.

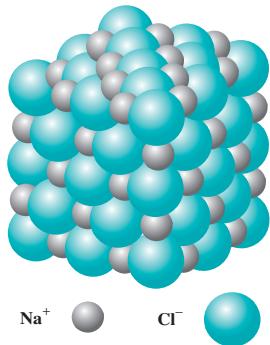
۱-۲- پیوند یونی

با توجه به آرایش الکترونی اتم‌های عنصرها می‌توان گفت که فلزهای سمت چپ جدول تناوبی که انرژی یونش آن‌ها به نسبت کم است، با نافلزهای همچون فلور، کلر و اکسیژن در سمت راست جدول تناوبی، که انرژی یونش آن‌ها به نسبت زیاد است، ترکیب می‌شوند و نمک‌های متبلور تشکیل می‌دهند. برای مثال، از واکنش سدیم که فلزی به شدت واکنش‌پذیر است با کلر که به صورت مولکول دو اتمی Cl_2 است و گازی سمی است جامدی سخت، متبلور و سفید رنگ حاصل می‌شود که آن را به عنوان سدیم کلرید می‌شناسیم و خواصی به کلی متفاوت با خواص هریک از دو عنصر سازنده‌ی این نمک دارد. به عنوان مثال، از سدیم کلرید در رژیم غذایی خود، البته به مقدار کم استفاده می‌کنیم. در این واکنش اتم سدیم با از دست دادن تنها الکترون ظرفیت خود به صورت یون مثبت Na^+ با آرایش الکترونی گاز نجیب نئون درمی‌آید و در مقابل اتم کلر با پذیرفتن یک الکترون به یون منفی Cl^- با

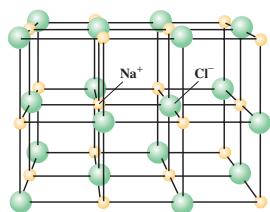
آرایش الکترونی گاز نجیب آرگون تبدیل می‌شود. تشکیل زوج یون Na^+Cl^- براساس مدل سیاره‌ای بوهر در شکل ۲-۱ نشان داده شده است.



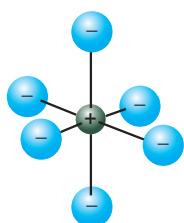
شکل ۲-۱- نمایش تشکیل زوج یون Na^+Cl^- براساس مدل سیاره‌ای بوهر



(الف) مدل فضای پُرکن برای سدیم کلرید



(ب) مدل گلوله و میله برای سدیم کلرید. یون‌های کلرید در اطراف یون سدیم آرایش هندسی هشت‌وجهی ایجاد می‌کنند. به همین ترتیب یون‌های سدیم در اطراف یون کلرید آرایش هشت‌وجهی دارند.



(ج) نمایش آرایش هشت‌وجهی یون‌های کلرید در پیرامون یون سدیم.

شکل ۲

ساختمان بلور سدیم کلرید: عکسبرداری با پرتو ایکس نشان می‌دهد که بلور سدیم کلرید ساختار مکعبی دارد و در آن یون‌های Na^+ و Cl^- به طور یک در میان محل‌های ثابتی را در این ساختار سه‌بعدی اشغال کرده‌اند. چنانچه این یون‌ها را به صورت گوی‌های کروی و سختی تصور کنیم، می‌توانیم انباستگی آن‌ها را برای ایجاد یک ساختار مکعبی به صورتی که در شکل ۲-۲-الف نشان داده شده است، در نظر بگیریم. چنین مدلی را یک مدل فضای پُرکن می‌نامیم. مدل دیگری که موقعیت فضایی یون‌های مثبت و منفی را به طور واضح‌تری مجسم می‌کند، مدل گلوله و میله است که در شکل ۲-۲-ب نشان داده شده است.

در ساختار مکعبی بلور سدیم کلرید هریک از یون‌های Na^+ و Cl^- در نزدیک‌ترین فاصله نسبت به خود به وسیله‌ی شش یون با بر مخالف احاطه شده است و این شش یون یک آرایش هندسی هشت‌وجهی منتظم (شکل ۲-۲-ج) را در اطراف یون مرکزی خود به وجود می‌آورند. در بلور سدیم کلرید عدد کوئور‌دیناسیون^۱ هریک از یون‌های مثبت و منفی برابر شش است. یون‌های سدیم و کلرید در بلور سدیم کلرید به وسیله‌ی نیروهای جاذبه‌ی الکتروستاتیک قوی که پیوند یونی نامیده می‌شود، به یکدیگر متصل هستند و اثر این نیروهای جاذبه در کلیه جهت‌ها ظاهر می‌شود.

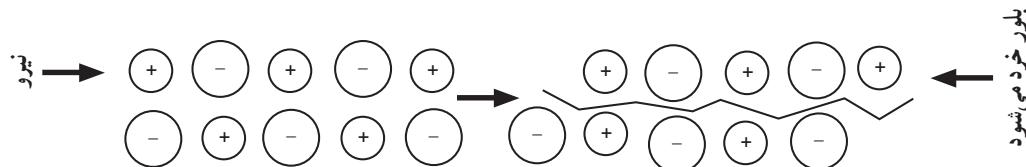
از خواص فیزیکی سدیم کلرید، می‌توان بالا بودن دمای ذوب، سخت و شکننده بودن آن و همچنین قابلیت هدایت الکتریکی به حالت مذاب و به صورت محلول آبی را ذکر کرد که این خواص براساس مدل یونی ارائه شده در بالا قابل توجیه است.

بالا بودن دمای ذوب: در جامد‌های یونی بین یون‌های با بر مخالف نیروهای جاذبه الکتروستاتیک قوی وجود دارد، برای غلبه بر این نیروها و جدا کردن یون‌ها از یکدیگر به طوری که بتوانند آزادی حرکت داشته باشند باید انرژی زیادی صرف شود. از این‌رو، دمای ذوب سدیم کلرید و دیگر جامد‌های یونی بالا است. برای مثال، دمای ذوب سدیم کلرید 80.8°C و منزیم اکسید $280.0^\circ\text{C}(\text{MgO})$ است.

سخت و شکننده بودن: با توجه به وجود نیروهای جاذبه‌ی الکتروستاتیک قوی بین یون‌ها

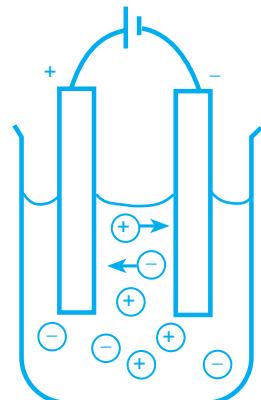
۱- تعداد یون‌های با بر مخالف که در اطراف یک یون معین قرار گرفته‌اند عدد کوئور‌دیناسیون آن یون نامیده می‌شود.

برای درهم ریختن ساختار بلور سدیم کلرید باید نیروی زیادی به کار برد. یک تکه بلور سدیم کلرید به آسانی خط برنمی دارد ولی با ضربه‌ی چکش به راحتی خرد می‌شود. چنانچه وضعیت یون‌های سدیم و کلرید را نسبت به یکدیگر در یک لایه از این یون‌ها در نظر بگیریم، ملاحظه می‌شود که با وارد شدن نیرو و جا به جا شدن یک ردیف از یون‌ها نسبت به ردیف دیگر، بارهای همنام در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و نیروی دافعه‌ی حاصل، به از هم پاشیدن بلور کمک می‌کند (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳- بر اثر جابه‌جا شدن یک ردیف از یون‌ها، بارهای همنام یکدیگر را دفع می‌کنند و سبب فرو ریختن ساختار بلور می‌شوند.

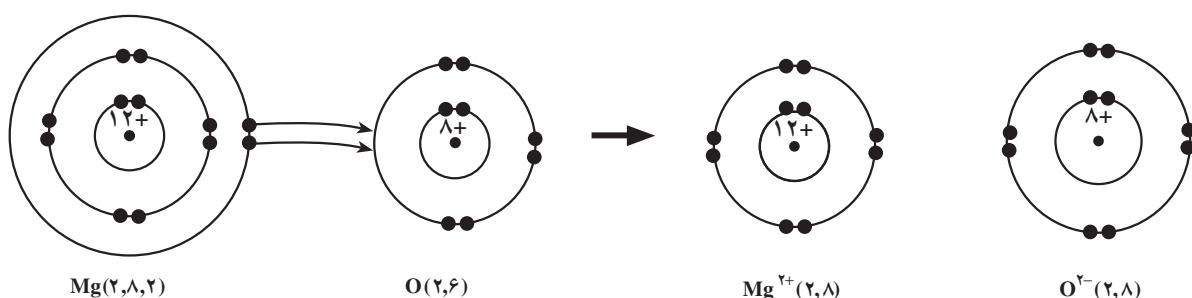
قابلیت هدایت الکتریکی سدیم کلرید به صورت مذاب و در محلول: در سدیم کلرید جامد چون یون‌ها محل‌های ثابتی را اشغال کرده‌اند و جز حرکت ارتعاشی در محل‌های خود حرکت دیگری ندارند، نمی‌توانند حامل جریان برق باشند ولی در حالت مذاب، یون‌های مثبت و منفی به علت داشتن آزادی حرکت می‌توانند با برقرار شدن یک اختلاف سطح الکتریکی به سمت الکترودی که بار مخالف دارد، حرکت کنند و به این ترتیب هادی جریان برق باشند (شکل ۲-۴). قابل ذکر است که استفاده از نیروی برق تنها راه کاهش یون‌های سدیم در حالت مذاب و تهیی سدیم فلزی است. در محلول آبی سدیم کلرید، یون‌ها به صورت آب‌پوشیده‌اند و می‌توانند آزادانه حرکت کنند و به این ترتیب هادی جریان برق هستند.



شکل ۲-۴- یون‌ها در سدیم کلرید مذاب بر اثر اختلاف سطح الکتریکی به سمت الکترودها هدایت می‌شوند.

۲-۲- سایر ترکیب‌های یونی

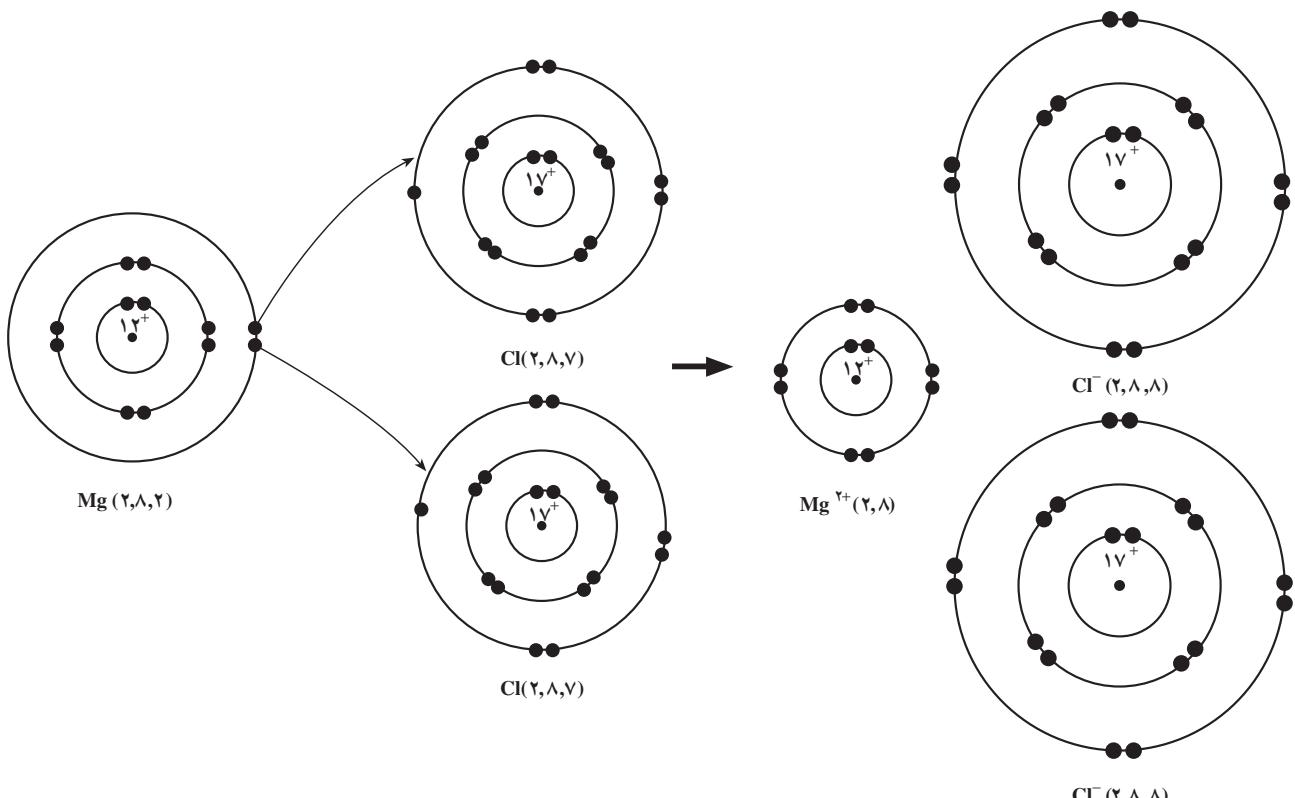
منیزیم اکسید: فلز منیزیم با ایجاد نور خیره کننده‌ای در گاز اکسیژن می‌سوزد و جامد سفید رنگ منیزیم اکسید تشکیل می‌شود. در این جامد سفید رنگ یون‌های منیزیم (Mg^{2+}) و اکسید (O^{2-}) وجود دارند که در کنار یکدیگر ساختار سه‌بعدی منیزیم اکسید را به وجود می‌آورند. تشکیل منیزیم اکسید را بر اساس مدل سیاره‌ای بوهر می‌توان به صورتی که در شکل ۲-۵ آمده است، نشان داد. در این واکنش هر اتم منیزیم با از دست دادن دو الکترون ظرفیت خود به صورت یون دوبار مثبت با آرایش الکترونی گاز نجیب نیز با پذیرفتن دو الکترون لایه‌ی ظرفیت



شکل ۲-۵- با انتقال الکترون‌ها از منیزیم به اکسیژن در واکنش بین این دو اتم، منیزیم اکسید حاصل می‌شود.

خود را کامل کرده به صورت یون دو بار منفی با آرایش الکترونی گاز نجیب تون درآمده است. دمای ذوب منزیم اکسید (280°C) بالاتر از دمای ذوب سدیم کلرید (80°C) است زیرا نیروی جاذبه‌ی الکتروستاتیک با بار یون‌ها نسبت مستقیم و با فاصله بین یون‌ها نسبت معکوس دارد. با توجه به اینکه فاصله‌ی بین یون‌ها در سدیم کلرید $2/76\text{\AA}$ و در منزیم اکسید $2/05\text{\AA}$ است، هر دو این عامل‌ها، یعنی بار یون‌ها و فاصله بین آن‌ها، به بالاتر بودن نیروی جاذبه‌ی الکتروستاتیک در منزیم اکسید کمک می‌کنند. هر اندازه جاذبه‌ی الکتروستاتیک بیشتر باشد، پیوند یونی قویتر و دمای ذوب جامد یونی هم بالاتر است. منزیم اکسید همانند سدیم کلرید سخت و شکننده است و فقط در حالت مذاب هادی جریان برق است.

منزیم کلرید: منزیم کلرید که به صورت محلول در آب دریا وجود دارد نیز یک ترکیب یونی است. در اینجا اتم کلر با پذیرفتن یک الکترون و تشکیل یون Cl^- به آرایش الکترونی پایدار گاز نجیب آرگون می‌رسد، اما همان‌طور که در بالا اشاره شد، منزیم با از دست دادن دو الکترون به آرایش الکترونی پایدار گاز نجیب تون می‌رسد. از این رو لازم است که در مقابل هر یون Mg^{2+} ، دو یون Cl^- وجود داشته باشد تا ترکیب حاصل از نظر الکتریکی خنثی باشد. از طرفی در ساختار بلور منزیم کلرید با توجه به دو برابر بودن تعداد آنیون‌ها نسبت به کاتیون‌ها عدد کوئوردیناسیون آنیون نصف عدد کوئوردیناسیون کاتیون است. چگونگی تغییر آرایش الکترونی اتم‌ها در واکنش بین منزیم و کلر در شکل ۲-۶ نشان داده شده است.



شکل ۶-۲- نمایش انتقال الکترون از منزیم به کل در تشکیل منزیم کلرید

۲-۳—کاربرد ترکیب‌های یونی

در زیر به کاربرد تعدادی از ترکیب‌های یونی اشاره می‌کیم:
سنگ مرمر (یا کلسیم کربنات، CaCO_3) یک ترکیب یونی است که به علت سخت بودن و استحکام آن و همچنین نامحلول بودن آن در آب در ساختمان‌سازی برای تزیین بنا و در پیکره‌سازی به کار می‌رود.

کلسیم فسفات، $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ ، یک ترکیب یونی است که به استخوان‌های بدن ما استحکام می‌بخشد. همچنین از واکنش سنگ معدن آن با سولفوریک اسید در تهیه‌ی کود شیمیایی سوپر فسفات از آن استفاده می‌شود.

سدیم بی‌کربنات یا سدیم هیدروژن کربنات (NaHCO_3) اغلب با نام جوش‌شیرین در نانوایی و شیرینی‌پزی به کار برد می‌شود. این ترکیب یونی بر اثر گرم کردن تجزیه شده گاز کربن دی‌کسید می‌دهد. این گاز با ایجاد حباب‌هایی در کیک موجب بالا آمدن خمیر کیک می‌شود.

سدیم کربنات (Na_2CO_3) (نام تجاری آن نمک قلیا است) برای از بین بردن سختی آب مصرف می‌شود.

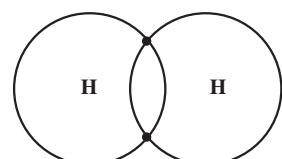
سدیم فلوئورید (NaF) را در بعضی شهرها به آب آشامیدنی اضافه می‌کنند زیرا تصور می‌رود که وجود یون فلوئورید در آب تا حدودی از پوسیدگی دندان‌ها جلوگیری می‌کند. آمونیوم سولفات، $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ و آمونیوم نیترات، NH_4NO_3 ، معمولاً به عنوان کود شیمیایی مصرف دارند چون در آب محلول هستند و به این ترتیب جذب گیاه می‌شوند.

۲-۴—پیوند کووالانسی

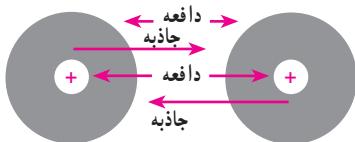
مولکول هیدروژن (H_2) ساده‌ترین مولکول‌ها است. مولکول هیدروژن از دو اتم هیدروژن، هریک شامل یک پروتون در هسته و یک الکترون ظرفیت، تشکیل شده است. در تشکیل نمک‌ها دیدیم که فلز الکترون از دست می‌دهد و نافلز الکترون می‌پذیرد و بین یون‌های حاصل یک نیروی جاذبه‌ی الکتروستاتیک که جهت خاصی ندارد، به وجود می‌آید، اما وقتی دو اتم هیدروژن به یکدیگر تزدیک می‌شوند، الکترون‌های ظرفیت این دو اتم با یکدیگر جفت شده، بین دو هسته هیدروژن به طور مشترک قرار می‌گیرند (شکل ۲-۷). این جفت الکترون مشترک^۱، نماینده‌ی یک پیوند کووالانسی بین این دو اتم است. مولکول هیدروژن به اندازه‌ی ۴۳۵ کیلوژول بر مول پایدارتر از اتم‌های مجزای هیدروژن است. به بیان دیگر، برای شکستن پیوند در یک مول از مولکول‌های هیدروژن و جدا کردن آنها به اتم‌های هیدروژن، باید ۴۳۵ کیلوژول انرژی مصرف کرد:



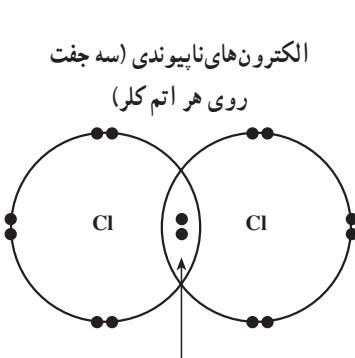
این پایداری بیش‌تر نتیجه‌ی نیروی جاذبه‌ی الکتروستاتیک بین بار مثبت هسته‌ها و بار منفی جفت الکترون مشترک در مولکول هیدروژن است. احتمال حضور این جفت الکترون مشترک در فضای بین دو هسته بیش‌تر است. در مولکول هیدروژن، افزون بر نیروی جاذبه، نیروی دافعه مربوط



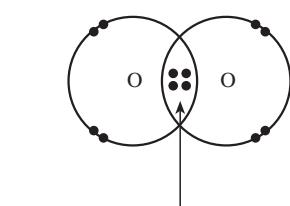
شکل ۲-۷—نمایش مدل بوهر برای تشکیل پیوند در مولکول هیدروژن



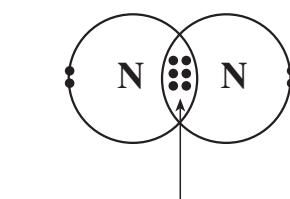
شکل ۲-۸- نمایش اثرهای جاذبه و دافعه به هنگام نزدیک شدن دو اتم هیدروژن به یکدیگر



یک جفت الکترون پیوندی
شکل ۲-۹- آرایش الکترونی لایهی ظرفیت در مولکول کلر



دو جفت الکترون پیوندی
شکل ۲-۱۰- آرایش الکترونی لایهی ظرفیت در مولکول O_۲



سه جفت الکترون پیوندی
شکل ۲-۱۱- آرایش الکترونی لایهی ظرفیت در مولکول N_۲

به اثر بار هسته‌ها بر یکدیگر و همچنین اثر دافعه‌ی متقابل بار همنام الکترون‌ها نیز وجود دارد، اما آنچه مسلم است در این مولکول نیروهای جاذبه و دافعه در موازن‌اند و برتری نسبی با نیروی جاذبه است. این اثرهای جاذبه و دافعه در شکل ۲-۸ نشان داده شده‌اند.

مولکول Cl₂: آرایش الکترونی اتم کلر به صورت ۲,۸,۷ است. تجربه نشان می‌دهد که در مولکول کلر، دو اتم کلر بهوسیله‌ی پیوند یگانه به یکدیگر متصل‌اند (شکل ۲-۹).

نیرویی که دو اتم کلر را به یکدیگر متصل می‌سازد، نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین هسته‌های کلر و جفت الکترون مشترک است. در این مولکول فقط یک جفت الکترون بین دو اتم مشترک است که آن‌ها را الکترون‌های پیوندی می‌نامند و بقیه الکترون‌ها (سه جفت روی هر اتم کلر) ناپیوندی هستند. این الکترون‌ها را همچنین به عنوان جفت‌های تنها^۱ می‌شناسند. الکترون‌های لایه‌های درونی در تشکیل پیوند شرکت ندارند، از این رو در نموداری که برای نمایش پیوند به کار برده می‌شود، فقط الکترون‌های ظرفیت را نشان می‌دهند. به طوری که در نمودار شکل ۲-۹ مشاهده می‌شود، از راه اشتراک یک جفت الکترون بین دو اتم کلر، هریک از اتم‌های کلر به آرایش الکترونی گاز نجیب آرگون رسیده است.

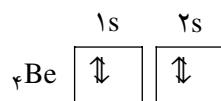
مولکول O_۲: آرایش الکترونی اتم اکسیژن به صورت ۲,۶ است. تجربه نشان می‌دهد که در مولکول اکسیژن، دو اتم اکسیژن بهوسیله‌ی پیوند دوگانه به یکدیگر متصل‌اند (شکل ۲-۱۰). در مولکول O_۲، با به اشتراک قرار گرفتن سه جفت الکترون بین دو اتم اکسیژن روی هر اتم اکسیژن دو جفت تنها باقی می‌ماند و به این ترتیب هر اتم اکسیژن به آرایش الکترونی هشت‌تایی گاز نجیب نئون می‌رسد.

مولکول N_۲: آرایش الکترونی اتم نیتروژن به صورت ۲,۵ است. تجربه نشان می‌دهد که در مولکول نیتروژن، دو اتم نیتروژن بهوسیله‌ی پیوند سه‌گانه به یکدیگر متصل‌اند (شکل ۲-۱۱) در مولکول N_۲، با به اشتراک قرار گرفتن سه جفت الکترون بین دو اتم نیتروژن روی هر اتم نیتروژن یک جفت تنها باقی ماند و به این ترتیب هر اتم نیتروژن به آرایش الکترونی هشت‌تایی گاز نجیب نئون می‌رسد.

۲-۵- آرایش فضایی اتم‌ها در مولکول‌ها

در بین مولکول‌های چند اتمی آرایش‌های هندسی خطی، مسطح مثلثی، چهار وجهی و چند آرایش هندسی دیگر دیده می‌شود که در اینجا فقط به شرح آرایش‌های ساده‌تر آنها می‌پردازیم:

مثال ۲-۱- مولکول بریلیم دی فلوئورید، BeF_۲: اتم بریلیم به گروه فلزهای قلیایی خاکی تعلق دارد (گروه IIA در جدول تناوبی) و دارای دو الکترون ظرفیت است. اگرچه این دو الکترون در یک اوربیتال معین (اوربیتال ۲s) جفت شده‌اند اما در یک واکنش شیمیایی از هم جدا (منفرد) شده و در تشکیل پیوند با اتم‌های دیگر شرکت می‌کنند.

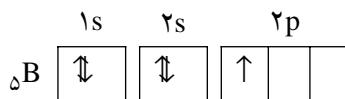


۱- Lone pair

بنابراین، اتم بربلیم می‌تواند هریک از این دو الکترون را با یک الکترون از یک اتم فلوئور به اشتراک بگذارد. درنتیجه یک اتم بربلیم با دو اتم فلوئور، دو پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد که نمایش الکترون – نقطه‌ای آن به صورت مجاور است.

به این ترتیب، در مولکول BeF_2 به حالت گاز در لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی (بربلیم) دو جفت الکترون مشترک یا پیوندی وجود دارد. نیروی دافعه‌ی متقابل بین این دو جفت الکترون پیوندی سبب می‌شود که آن‌ها نسبت به یکدیگر حداکثر زاویه (180° درجه) را داشته باشند. از این روابط‌های فلوئور و بربلیم در یک امتداد قرار می‌گیرند و این مولکول خطی است.

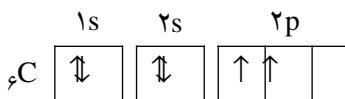
مثال ۲-۲- مولکول بور تری فلوئورید، BF_3 : اتم بور به گروه IIIA تعلق دارد و آرایش الکترونی آن به صورت زیر است :



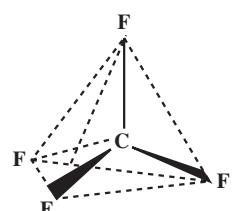
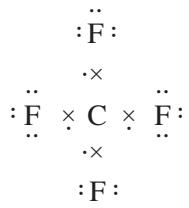
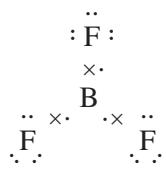
اتم بور دارای سه الکترون ظرفیت است که به هنگام تشکیل پیوند به صورت جفت نشده (منفرد) درمی‌آیند. در مولکول بور تری فلوئورید سه پیوند کووالانسی B-F وجود دارد که تشکیل هریک از آن‌ها حاصل جفت شدن یک الکترون ظرفیت از اتم بور با یک الکترون ظرفیت از اتم فلوئور است. نمایش الکترون – نقطه‌ای این مولکول به صورت مجاور است.

با توجه به وجود سه جفت الکترون پیوندی در لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی (بور)، پایدارترین آرایشی که این جفت الکترون‌ها براساس دافعه‌ی متقابل الکتروستاتیک خواهند داشت، به صورت یک مثلث متساوی‌الاضلاع است، زیرا در این صورت، این سه جفت الکترون پیوندی حداکثر زاویه (120° درجه) را نسبت به یکدیگر دارند. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که مولکول بور تری فلوئورید به صورت مسطح مثلثی باشد و شواهد تجربی نیز آن را تأیید می‌کند.

مثال ۲-۳- مولکول کربن تترافلوئورید، CF_4 : اتم کربن به گروه IV A تعلق دارد و دارای چهار الکترون ظرفیت است. این ۴ الکترون ظرفیت به هنگام تشکیل پیوند به صورت جفت نشده (منفرد) درمی‌آیند.

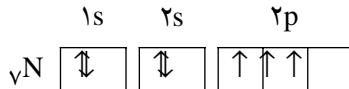
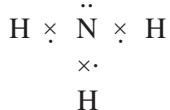


یکی از مولکول‌های ساده مربوط به کربن، کربن تترافلوئورید است. در این مولکول چهار پیوند کووالانسی C-F وجود دارد که حاصل جفت شدن چهار الکترون لایه‌ی ظرفیت اتم کربن با چهار الکترون از چهار اتم فلوئور است. نمایش الکترون – نقطه‌ای این مولکول به صورت مجاور است. بنابراین، در لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی (کربن) چهار جفت الکترون وجود دارد. پایدارترین آرایش هندسی برای این چهار جفت الکترون براساس دافعه‌های متقابل الکتروستاتیک موقعی حاصل می‌شود که زاویه‌ی میان آن‌ها به $109^\circ, 28'$ برسد. این وضع در یک چهار وجهی منتظم امکان‌پذیر است که زاویه‌های داخلی پیرامون مرکز آن $109^\circ, 28'$ است؛ بنابراین پیش‌بینی می‌شود که مولکول CF_4 آرایش چهار وجهی داشته باشد که از نظر تجربی هم تأیید شده است.

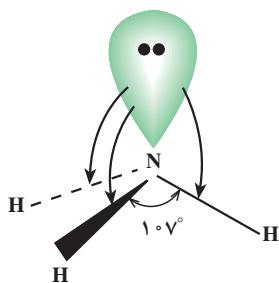


۶-۲- مولکول هایی که اتم مرکزی آن ها هم جفت الکترون های پیوندی و هم جفت الکترون های تها دارند.

مثال ۲-۴- مولکول آمونیاک NH_3 : اتم نیتروژن که به گروه VA تعلق دارد، دارای پنج الکترون ظرفیت است :



در مولکول آمونیاک سه پیوند کووالانسی $\text{N}-\text{H}$ وجود دارد که حاصل جفت شدن سه الکترون جفت شده‌ی (منفرد) لایه‌ی ظرفیت اتم نیتروژن با سه الکترون از سه اتم هیدروژن است.

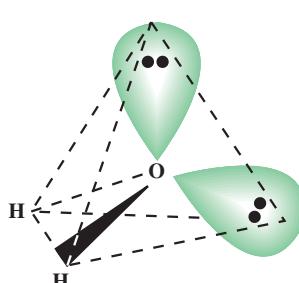


به این ترتیب، در لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی (نیتروژن) چهار جفت الکترون وجود دارد که یک جفت از آن‌ها به صورت تنها و سه جفت دیگر پیوندی است. براساس نیروهای دافعه‌ی متقابل بین جفت الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی، پیش‌بینی اولیه‌ی آن است که آرایش این جفت‌ها به صورت یک چهاروجهی باشد که یادآور زاویه‌ی $109^\circ 28'$ است، اما شواهد تجربی اندکی تفاوت را با این پیش‌بینی می‌رسانند. در واقع مولکول آمونیاک هرمی شکل است که زاویه‌های پیوند پیرامون اتم مرکزی آن 107° است. واقعیت آن است که جفت الکترون تنها در مولکول آمونیاک تنها تحت تأثیر جاذبه‌ی هسته‌ی اتم نیتروژن قرار دارد و نسبت به جفت‌های پیوندی که بین هسته نیتروژن و هر یک از هسته‌های هیدروژن مستقرند، فضای بیشتری را اشغال کرده، اثر دافعه‌ی بیشتری را روی جفت‌های پیوندی وارد می‌کند به طوری که این جفت‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند و همان‌طور که ملاحظه می‌کنید زاویه پیوند کوچک‌تر از زاویه‌ی چهاروجهی است.

مثال ۵-۲- مولکول آب H_2O : در مولکول آب (H_2O) در لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی (اکسیژن) دو جفت الکترون پیوندی (مربوط به پیوندهای کووالانسی) و دو جفت الکترون تنها وجود دارند. در اینجا نیز برای این چهار جفت الکترون، در ابتدا یک آرایش چهاروجهی پیش‌بینی شود، اما واقعیت آن است که شکل مولکول به صورت خمیده با زاویه $104^\circ 5/5^\circ$ است.

در این مولکول به علت وجود دو جفت تنها و اثر دافعه‌ی متقابل بیشترین آن‌ها، انتظار می‌رود زاویه‌ی پیوند از مقداری که برای مولکول آمونیاک، که تنها یک جفت تنها دارد، کمتر باشد و این پیش‌بینی به طور تجربی تأیید می‌شود.

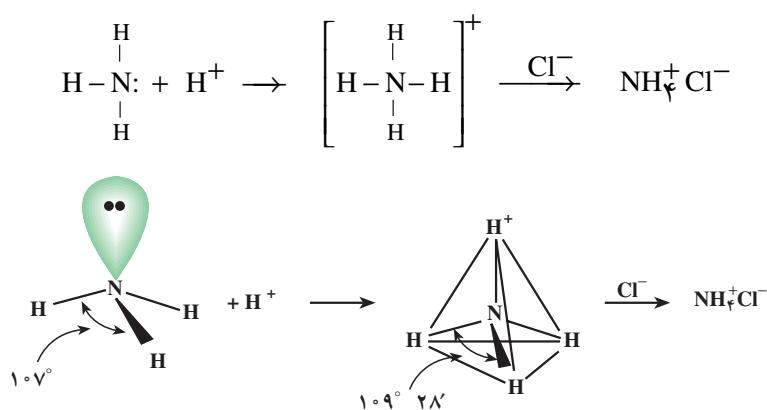
پرسش ۱-۲: شکل فضایی مولکول‌های NF_3 ، OF_2 ، CH_4 ، CO_2 و H_2S را پیش‌بینی کنید (اندازه‌ی زاویه موردنظر نیست).



۷- پیوند کووالانسی کوئور دینانسی (پیوند داتیو)

مولکول آمونیاک می‌تواند از مولکول هیدروژن کلرید یک پروتون (یون H^+) بپذیرد و آمونیوم کلرید جامد را تشکیل دهد. تشکیل یون آمونیوم در این ترکیب نتیجه برقراری یک پیوند کووالانسی کوئور دینانسی (پیوند داتیو) بین جفت الکترون تنها روی اتم نیتروژن و پروتون است. در این پیوند اتم نیتروژن دهنده‌ی جفت الکترون و یون هیدروژن که لایه‌ی ظرفیت آن خالی است و گنجایش دو

الکترون را دارد، پذیرنده‌ی این جفت الکترون است. اگرچه در تشکیل یون آمونیوم برای پیوند داتیو، یکی از اتم‌ها را دهنده‌ی جفت الکترون و اتم دیگر را پذیرنده آن در نظر می‌گیریم، اما توجه داشته باشیم که در این یون بین پیوندهای N-H تفاوتی وجود ندارد. در یون آمونیوم با وجود چهار جفت الکترون پیوندی در لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی (نیتروژن) یک آرایش چهاروجهی منتظم با زاویه‌ی $109^\circ, 28'$ پیش‌بینی می‌شود که به طور تجربی هم تأیید شده است:

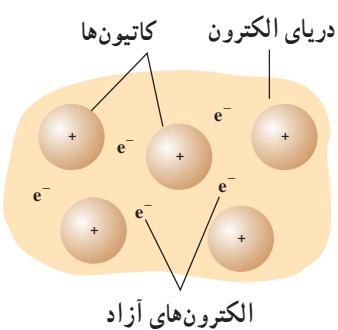


۲-۸- پیوند فلزی

بیشتر عنصرهای جدول تناوبی، فلز هستند. برای فلزها خواص زیر را می‌توان برشمرد: گرمای و برق را به خوبی هدایت می‌کنند. وقتی از آن‌ها برش تازه‌ای تهیه کنیم یا آن‌ها را صیقل دهیم، جلای فلزی پیدا می‌کنند. چکش‌خوارند و می‌توان آن‌ها را با ضربه‌ی چکش شکل داد؛ همچنین قابلیت مفتول شدن دارند و می‌توان از آن‌ها سیم تهیه کرد و نیز چگالی آن‌ها زیاد است و اغلب آن‌ها دماهای ذوب و جوش بالایی دارند. البته هر فلزی تمام این خواص را ندارد؛ برای مثال، جیوه در دمای معمولی به حالت مایع است و دمای ذوب آن به طور غیر عادی پایین است یا فلز کروم که در آب کروم کاری به کار می‌رود، به جای چکش‌خوار بودن فلزی شکننده است.

از فصل ۱ به یاد داریم که اوربیتال‌های لایه‌ی ظرفیت یک فلز مانند Na شامل یک اوربیتال s و سه اوربیتال p است (جمع‌آمیخته چهار اوربیتال)، همچنین می‌دانیم که الکترون‌های ظرفیت اتم‌های فلزی در مقایسه با سایر الکترون‌ها در اتم فلز راحت‌تر جدا می‌شوند. این الکترون‌های جدا شده از یک اتم فلزی می‌توانند به صورت نامستقر در اوربیتال‌های خالی لایه‌ی ظرفیت اتم‌های مجاور در بلور فلز قرار گیرند. مجموعه‌ی این الکترون‌های نامستقر که به هیچ اتم خاصی وابسته نیستند و احتمال حضور آن‌ها در تمام مناطق بلور فلز یکسان است «دریایی» از الکترون را به وجود می‌آورند که یون‌های مثبت فلزی را در خود احاطه می‌کنند.

ساده‌ترین مدلی که می‌توان برای ساختار بلور یک فلز پیشنهاد کرد شامل یک شبکه‌ی منظم سه بعدی از ذره‌های مثبتی است که در دریایی از الکترون‌های نامستقر در محل‌های ثابتی نسبت به یکدیگر در شبکه‌ی بلور فلز استقرار یافته‌اند. الکترون‌های نامستقر که همان الکترون‌های ظرفیت فلز باشند، از طریق نیروهای جاذبه‌ی الکتروستاتیک همانند چسبی این ذره‌های مثبت را در محل‌های ثابتی به یکدیگر متصل نگه می‌دارند. نیروی جاذبه‌ای که از برهم کُنش الکترون‌های نامستقر و

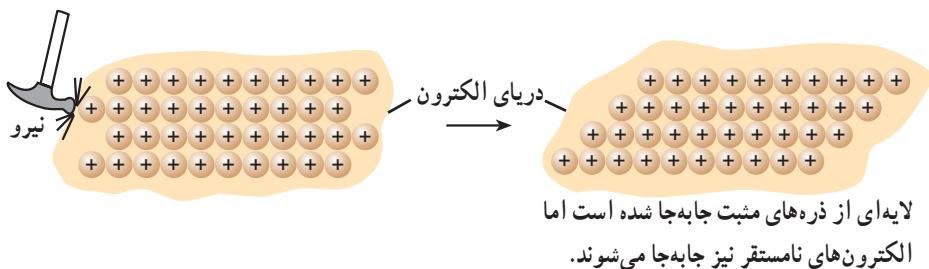


شکل ۲-۱۲- نمایش پیوند فلزی

ذره‌های مثبت در شبکه‌ی بلور فلز به وجود می‌آید و در سراسر شبکه‌ی بلور فلز گسترش دارد، عامل پیدا شدن نوعی پیوند بین اتم‌های فلزی است که این پیوند، پیوند فلزی نامیده می‌شود (شکل ۲-۱۲).

وقتی فلزی را خم می‌کنیم یا به وسیله‌ی چکش آن را به صورت ورق درمی‌آوریم یا از آن سیم تهیه می‌کنیم، در واقع لایه‌هایی از ذره‌های مثبت روی هم دیگر می‌لغزند و وقتی چنین وضعی پیش می‌آید الکترون‌های نامستقر به گونه‌ای جابه‌جا می‌شوند که باز هم ذره‌های مثبت را در احاطه خود دارند (شکل ۲-۱۳).

بالا بودن دمای ذوب و جوش پیش‌تر فلزها به این علت است که برای غلبه بر نیروهای جاذبه‌ی الکتروستاتیک بین یون‌های مثبت و الکترون‌های نامستقر در شبکه‌ی بلور فلز، باید انرژی گرمایی زیادی صرف شود.



شکل ۲-۱۳- نمایش قابلیت مفتوح شدن و چکش خوار بودن فلزها

۲-۹ مول

تاکنون با آرایش الکترونی اتم، طبقه‌بندی عنصرها، جدول تناوبی و پیوند شیمیایی میان اتم‌ها آشنا شدید. از شما انتظار می‌رود که بتوانید یک معادله‌ی شیمیایی را به عنوان وسیله‌ای برای نمایش واکنش میان مواد شیمیایی به کار ببرید و مقدار هریک از مواد شرکت کننده در آن را محاسبه کنید. مثلاً، چنانچه از شما بپرسند که از واکشن $23\text{ گرم فلز سدیم} + \text{ گاز کلر} \rightarrow \text{ چند گرم سدیم کلرید}$ به دست می‌آید یا اینکه حجم گاز کلر مصرف شده در این واکشن چقدر است؟ باید بتوانید به راحتی پاسخ دهید. البته برای پاسخ دادن به این پرسش باید با مفهوم «مول» آشنا باشید.

مفهوم مول به عنوان تعداد مشخصی از ذره‌ها

هر مقداری از یک ماده از ذره‌های بسیار زیادی تشکیل شده است. ما هیچ وقت با تک تک ذره‌های یک ماده اعم از اینکه به صورت اتم، یون یا مولکول باشد سرو کار نداریم، بلکه همیشه با مجموعه‌ای از این ذره‌ها روبرو هستیم. از این رو شیمیدان‌ها برای مقایسه مقدار مواد گوناگون واحد مول را انتخاب کرده‌اند. یک مول از اتم‌های هیدروژن، نیتروژن، کربن یا هر نوع اتم یا ذره دیگری در برابر 6.022×10^{23} اتم یا ذره از آن نوع است.^۱ به همین ترتیب، یک مول از مولکول‌های اکسیژن (O_2)، هیدروژن (H_2) یا هر مولکول دیگری نیز شامل 6.022×10^{23} مولکول از آن نوع است.

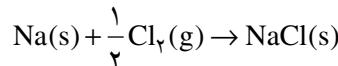
۱- این عدد به افتخار آلوگادرو (Alouagadro) در سال ۱۷۷۶ داشمند ایتالیایی عدد آلوگادرو نامیده شده است.

مول به عنوان مقدار مشخصی از ماده

برای پی بردن به بزرگی عدد آووگادرو فرض کنید اگر یک جمعیت 25° میلیون نفری از یک کشوری قرار باشد که تعداد اتم‌های موجود در یک مول آهن را شمارش و برای انجام این کار نیز 12 ساعت در روز و 365 روز در سال وقت صرف کنند و هر نفر نیز در ثانیه یک اتم بشمارد، این جمعیت چیزی حدود 153 میلیون سال باید مشغول این کار باشد!

به دلیل بزرگ بودن عدد $^{23} \times 10^{22}$ ، شیمیدان‌ها مبنای تعريف مول را به جای یک عدد انتخابی از ذره‌ها، بر یک جرم انتخابی (جرم مولی) از آن‌ها گذاشتند. تصور کنید که برای فروشن گندم یا برنج توسط یک فروشنده شمارش دانه‌های گندم یا برنج راحت‌تر است یا توزین آن‌ها، به‌همین ترتیب شیمی‌دان‌ها برای مقاصد عملی، چه در آزمایشگاه و چه در کارخانه ترجیح می‌دهند با مقادیری از مواد کار کنند که به آسانی با ترازو و قابل اندازه‌گیری باشد. از این رو جرم یک مول از اتم‌ها را که شامل $^{23} \times 10^{22}$ اتم است در نظر گرفته‌اند و آن را اتم‌گرم می‌نامند. مثلاً می‌گوییم اتم‌گرم اکسیژن 16 و اتم‌گرم هیدروژن 1 است یعنی جرم یک مول از اتم‌های اکسیژن (O) که شامل $^{23} \times 10^{22}$ اتم اکسیژن است برابر 16 گرم و به‌همین ترتیب جرم یک مول از اتم‌های هیدروژن (H) برابر 1 گرم است. این نکته نیز روشن است که جرم یک مول از مولکول‌های (مولکول گرم) اکسیژن (O_2) برابر $= 32$ گرم و جرم یک مول از مولکول‌های هیدروژن (H_2) نیز $= 2$ گرم است. شیمیدان‌ها معمولاً به جای اتم‌گرم و مولکول گرم از واژه‌ی جرم مولی استفاده می‌کنند. برای مولکول آب به فرمول H_2O که شامل 2 اتم H و یک اتم O است جرم مولی آن برابر $= 18$ گرم است.

در مورد پاسخ پرسشی که در ابتدای این مطلب عنوان شد نخست باید معادله‌ی واکنش شیمیایی بین فلز سدیم و گاز کلر را بنویسیم.



این معادله شیمیایی نشان می‌دهد که از واکنش بین یک مول از اتم‌های سدیم و نیم مول از مولکول‌های کلر یک مول سدیم کلرید حاصل می‌شود. از آنجا که جرم یک مول سدیم برابر 23 گرم است جرم یک مول $NaCl$ هم مجموع جرم‌های مولی سدیم و کلر خواهد بود $= 58 / 5 = 58 / 5g$. از طرفی می‌دانیم که یک مول گاز کلر با هر گاز دیگری در شرایط استاندارد حجمی برابر $22 / 4$ لیتر اشغال می‌کند بنابراین نیم مول گاز کلر مصرفی در این واکنش $11 / 2$ لیتر حجم خواهد داشت.

۱-۲- فرمول نویسی و نامگذاری

شیمیدان‌ها مواد شیمیایی را با فرمول‌های شیمیایی معرفی می‌کنند. مثلاً برای کربن دیوکسید CO_2 ، برای آب H_2O و برای آمونیاک NH_3 می‌نویسند. هریک از این فرمول‌ها نشان می‌دهند که در هر مورد چه عناصرهای وجود دارند و این عناصرها با چه نسبتی با هم ترکیب شده‌اند. بنابراین، فرمول شیمیایی یک ماده نشان دهنده‌ی نوع عناصرها و تعداد اتم‌های هر عنصر در مولکول آن

ماده است. مثلاً در مولکول آب، دو نوع عنصر هیدروژن و اکسیژن وجود دارد و در آن به ازای هر اتم اکسیژن دو اتم هیدروژن موجود است.

برای نوشتن فرمول شیمیایی مواد گوناگون باید از ظرفیت اتم عنصرهای مختلفی که در تشکیل یک جسم معین به کار رفته است آگاهی داشته باشیم. قبلًا با ظرفیت الکترووالانسی و کووالانسی اتم‌های تعدادی از عنصرها آشنا شدیم. با استفاده از نماد شیمیایی عنصرها و درنظر گرفتن ظرفیت آن‌ها می‌توان فرمول شیمیایی ترکیب‌های مختلف را نوشت. در جدول ۲-۱ نام‌ها و فرمول‌های چند یون مثبت و منفی متداول نشان داده شده است. براساس جدول ۲-۱ فرمول شیمیایی سدیم کلرید NaCl ، کلسیم کلرید CaCl_2 ، آلومینیم کلرید AlCl_3 ، آهن (II) FeCl_2 ، آهن (III) FeCl_3 ، آهن (III) اکسید Fe_2O_3 است. در این فرمول‌های شیمیایی مجموع ظرفیت‌های اتم‌های هر عنصر با مجموع ظرفیت‌های اتم‌های عنصر دیگر که با یکدیگر ترکیب شده‌اند، برابر است مثلاً در Fe_2O_3 مجموع بارهای مثبت اتم‌های آهن 3×2 برابر مجموع بارهای منفی اتم‌های اکسیژن است.

برای نامگذاری ترکیبات معدنی چهار گروه ترکیبات یونی، ترکیبات مولکولی، اسیدها، بازها و هیدرات‌ها را درنظر می‌گیریم.

جدول ۲-۱- نام و فرمول تعدادی از کاتیون‌ها و آنیون‌های متداول معدنی

آنیون	کاتیون
HSO_4^- هیدروژن سولفات	Br^- برمید
OH^- هیدروکسید	CO_3^{2-} کربنات
I^- یدید	ClO_4^- کلرات
NO_3^- نیترات	Cl^- کلرید
N_3^- نیترید	CrO_4^{2-} کرومات
NO_2^- نیتریت	Sn^{2+} فل
O^{2-} اکسید	CN^- سیانید
MnO_4^- پرمگنات	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ دی‌کرومات
O_2^- پروکسید	H_2PO_4^- دی‌هیدروژن فسفات
PO_4^{3-} فسفات	F^- فلورید
SO_4^{2-} سولفات	H^- هیدرید
S^{2-} سولفید	HCO_3^- هیدروژن کربنات یا بی‌کربنات
SO_3^{2-} سولفیت	HPO_4^{2-} هیدروژن فسفات

ترکیبات یونی از کاتیون‌ها (یون‌های مثبت) و آنیون‌ها (یون‌های منفی) تشکیل شده‌اند. کاتیون‌ها (به جز یون آمونیوم NH_4^+) از اتم‌های فلز با از دست دادن الکترون‌های ظرفیت نتیجه می‌شوند. نام کاتیون‌های فلزی از نام عنصر مربوط گرفته می‌شود مثلاً یون سدیم Na^+ از عنصر

سدیم، یون منیزیم Mg^{2+} از عنصر منیزیم و یون آلومینیم Al^{3+} از عنصر آلومینیم. بسیاری از ترکیبات یونی از دو عنصر تشکیل شده‌اند و ترکیبات دوتایی نامیده می‌شوند. در ترکیبات دوتایی اول نام فلز و سپس نام نافلز ذکر می‌شود و نام نافلز به پسوند «ید» ختم می‌شود مثلاً

KCl	پتاسیم کلرید	Na ₂ O	سدیم اکسید
KBr	پتاسیم برمید	Ca ₃ P ₂	کلسیم فسفید
CaI ₂	کلسیم یدید	Mg ₂ N ₂	منیزیم نیترید
LiH	لیتیم هیدرید	Al ₄ C ₃	آلومینیم کربید

برای نامیدن ترکیبات مربوط به فلزاتی که بیش از یک ظرفیت دارند مانند آهن که در بالا به ظرفیت‌های ۲ و ۳ آن اشاره کردیم، پس از نام فلز، ظرفیت آن را با عدد رومی در داخل پرانتز مشخص می‌کنند مثلاً $FeCl_2$ ، آهن (II) کلرید است.

ترکیبات مولکولی: ترکیبات دوتایی که از هیدروژن و یک نافلز تشکیل شده‌اند، مانند ترکیبات دوتایی در بالا نامگذاری می‌شوند با این تفاوت که به جای نام فلز، نخست هیدروژن را ذکر می‌کنند مانند هیدروژن فلوئورید HF، هیدروژن کلرید HCl، هیدروژن برمید HBr، هیدروژن یدید HI و هیدروژن سولفید H_2S . توجه داشته باشید که این ترکیبات دوتایی گازی‌اند و محلول آن‌ها در آب را به عنوان اسید درنظر می‌گیریم و در آن صورت هیدروژن به هیدرو و پسوند «ید» به پسوند «یک» تبدیل می‌شود و در پایان نیز کلمه اسید آورده می‌شود مانند هیدروفلوئوریک اسید (aq), HF(aq)، هیدروکلریک اسید (aq)، هیدروبرمیک اسید (aq)، HBr(aq)، هیدروبیدیک اسید (aq) HI(aq) و هیدروسولفوریک اسید (aq). در اینجا $H_2S(aq)$ برای محلول آبی به کار می‌رود. شایان ذکر است که پاره‌ای از ترکیبات دوتایی نام‌های متداول خود را دارند مانند H_2O که آب و NH_3 که آمونیاک نامیده می‌شوند.

برای ترکیبات دوتایی که از دو نافلز تشکیل شده‌اند نخست نام نافلزی را که به سمت چپ یا به سمت پایین جدول تناوبی قرار گرفته است ذکر می‌کنیم سپس نافلزی را که به سمت راست یا به سمت بالای جدول تناوبی قرار گرفته است نام می‌بریم. نام نافلز اخیر به پسوند «ید» ختم می‌شود. چنانچه یک عنصر نافلزی بتواند با عنصر نافلزی دیگر بیش از یک ترکیب تشکیل دهد در آن صورت این ترکیبات را با استفاده از پیشوندهای یونانی مونو (یک)، دی (دو)، تری (سه)، ترا (چهار)، پنتا (پنج)، هگزا (شش)، هبتا (هفت)، اکتا (هشت)، نونا (نه) و دیکا (ده) از هم تمیز می‌دهیم. پیشوندها مقدم بر نام عنصر مربوط قرار می‌گیرند. نامگذاری چند نمونه از ترکیبات دوتایی در زیر آمده است.

CO	کربن مونوکسید	SO ₂	گوگرد دیوکسید
CO ₂	کربن دیوکسید	SO ₃	گوگرد تریوکسید
NO ₂	نیتروژن دیوکسید	BCl ₃	بورتری کلرید
N ₂ O ₄	دی‌نیتروژن تتروکسید	PCl ₅	فسفر پنتا کلرید
N ₂ O ₅	دی‌نیتروژن پنتوکسید	SF ₆	گوگرد هگزا فلوئورید

روش دیگر نامگذاری ترکیبات دوتایی که در آن‌ها عنصرها می‌توانند بیش از یک حالت اکسایش

داشته باشند این است که از اعداد رومی در داخل پراتز پس از نام نخستین عنصری که ذکر می‌شود برای مشخص کردن حالت اکسایش آن استفاده کیم. مانند :



اکسو اسیدها به اسیدهایی اطلاق می‌شود که هیدروژن، اکسیژن و یک عنصر دیگر به عنوان اتم مرکزی دارند. برای نوشتن فرمول اکسو اسیدها ابتدا H، سپس اتم مرکزی و آن‌گاه اتم‌های اکسیژن را نشان می‌دهیم. H_3CO_3 (کربنیک اسید)، HNO_3 (نیتریک اسید)، H_2SO_4 (سولفوریک اسید) و H_3PO_4 (فسفریک اسید).

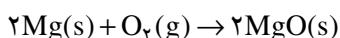
اکسو اسیدهای کلر که در آن‌ها تعداد اتم‌های اکسیژن متفاوت است به ترتیب پرکلریک اسید HClO_4 ، کلریک اسید HClO_3 ، کلرو اسید HClO_2 و هیپوکلرو اسید HClO نامیده می‌شوند و آنیون در نمک‌های آن‌ها نیز به ترتیب پرکلرات ClO_4^- ، کلرات ClO_3^- ، کلریت ClO_2^- و هیپوکلریت ClO^- نامیده می‌شوند. آنیون‌های مشتق از فسفریک اسید H_3PO_4 ، به ترتیب دی هیدروژن فسفات H_2PO_4^- ، هیدروژن فسفات HPO_4^{2-} و فسفات PO_4^{3-} نامیده می‌شوند.

با زها موادی هستند که به هنگام حل شدن در آب یون هیدروکسید (OH) تولید می‌کنند. مانند NaOH ، سدیم هیدروکسید یا $\text{Ba}(\text{OH})_2$ باریم هیدروکسید. آمونیاک (NH_3) که در حالت گازی یا به صورت مایع خالص (دمای جوش $-\text{33}^\circ\text{C}$) یک ترکیب مولکولی است به هنگام حل شدن در آب به مقدار جزیی در نتیجه واکنش با آب یون‌های OH^- و NH_3^+ تولید می‌کند و از این رو یک باز تلقی می‌شود.

هیدرات‌ها نمک‌های یک اسید و یک باز هستند که تعداد معنی مولکول آب به همراه دارند. مانند مس (II) سولفات پنتا هیدرات $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. برخی هیدرات‌ها بر اثر گرم کردن مولکول‌های آب را از دست می‌دهند و نمک بی آب باقی می‌ماند. بلورهای آبی‌رنگ مس (II) سولفات پنتا هیدرات بر اثر گرم کردن مس (II) سولفات سفیدرنگ می‌دهد.

۱۱-۲- طبقه‌بندی واکنش‌های شیمیایی

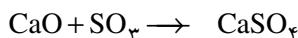
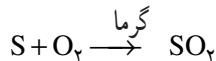
هنگامی که یک تکه نوار منیزیم در شعله‌ی چراغ بوزن می‌سوزد نور سفید خیره‌کننده‌ای ایجاد می‌شود و بودر سفیدی بر جای می‌ماند. در اینجا یک واکنش شیمیایی بین منیزیم و اکسیژن هوا صورت گرفته است. با توجه به اینکه در یک واکنش شیمیایی مواد واکنش دهنده در سمت چپ و محصولات واکنش در سمت راست نوشته می‌شوند می‌توان واکنش بالا را به صورت زیر نوشت :



حروف s (جامد) و g (گاز) حالت فیزیکی واکنش دهنده‌ها و محصول واکنش را مشخص می‌کنند. واکنش بالا یک معادله‌ی شیمیایی موازن شده است به این معنی که تعداد اتم‌ها در دو طرف معادله با هم برابرند. تعداد واکنش‌های شیمیایی شناخته شده بسیار زیاد است. اما خوشبختانه می‌توان

آن‌هارا به چند دسته‌ی مهم تقسیم‌بندی کرد. در این بخش با برخی از انواع واکنش‌ها آشنا می‌شوید.

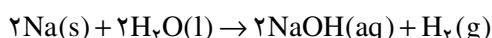
واکنش ترکیبی: در یک واکنش ترکیبی دو یا چند جسم با هم ترکیب می‌شوند و جسم جدیدی را به وجود می‌آورند. در واکنش ترکیبی واکنش دهنده‌ها می‌توانند به صورت عنصر یا ترکیب باشند اما محصول واکنش حتماً یک ترکیب است. نمونه‌های این نوع واکنش در زیر آمده است :



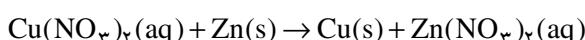
واکنش تجزیه: این نوع واکنش از نظر مفهومی عکس واکنش ترکیبی است. در یک واکنش تجزیه یک واکنش دهنده بر اثر تجزیه شدن به دو یا چند محصول تبدیل می‌شود. در این نوع واکنش ماده‌ی اولیه یک ماده‌ی مرکب است و محصولات واکنش می‌توانند عنصر یا یک ترکیب کوچک‌تر باشند. نمونه‌های این نوع واکنش در زیر آمده است.



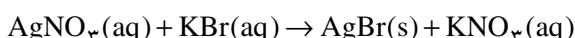
واکنش جابه‌جایی: در یک واکنش جابه‌جایی اتم یا یونی در یک ترکیب به‌وسیله‌ی اتم یا یونی از یک عنصر دیگر جابه‌جا می‌شود این نوع واکنش‌ها ساده یا دوگانه‌اند. جابه‌جایی هیدروژن از آب به‌وسیله‌ی فلز سدیم نمونه یک واکنش جابه‌جایی ساده است.



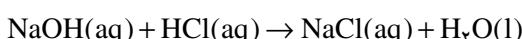
جابه‌جایی یون مس (II) در نمک آن به‌وسیله‌ی فلز روی که واکنش پذیری پیش‌تری نسبت به مس دارد باز نمونه یک واکنش جابه‌جایی ساده است



واکنش جابه‌جایی دوگانه ممکن است با تشکیل رسوب همراه باشد مانند



یا با تشکیل آب همراه باشد مانند :



یا یک گاز آزاد شود مانند :



۱-۲- انتقال الکترون را در هریک از واکنشهای زیر با رسم لایه‌های الکترونی نشان دهید.

الف) واکشن کلسیم با کلر ب) واکشن منیزیم با فلوئور

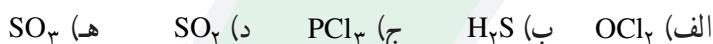
ج) واکشن لیتیم با نیتروژن د) واکشن لیتیم با اکسیزن

۲- فرمول الکترون - نقطه‌ای و فرمول ساختاری مولکول‌های زیر را رسم کنید. اکسیزن،

کربن دیوکسید، سیلیسیم تترافلوئورید، نیتروژن تری فلوئورید، هیدروژن کلرید

۳- فرمول الکترون - نقطه‌ای هریک از مولکول‌های زیر را رسم و شکل فضایی آن‌ها را

پیش‌بینی کنید.



۴- تعداد الکترون‌های پیوندی و ناپیوندی را در هر یک از مولکول‌های زیر مشخص

کنید.



۵- مواد زیر را به دو دسته‌ی ترکیب‌های یونی و کووالانسی تقسیم کنید :

الف) سزیم کلرید ب) کربن تترا کلرید

ج) کربن مونوکسید د) کلسیم فلوئورید

ه) فسفر (III) کلرید

۶- نمونه‌ای از یک عنصر خالص به وزن $100 \text{ گرم} / 39 \times 10^{21}$ اتم دارد. نام این

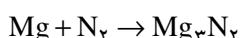
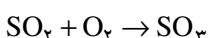
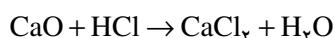
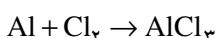
عنصر چیست؟

۷- از واکشن نقره نیترات و سدیم کلرید نیم مول نقره کلرید به دست می‌آید، مقدار سدیم

کلرید مصرف شده بر حسب گرم چیست؟

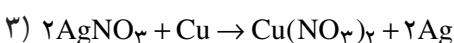
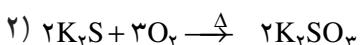
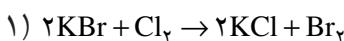
۸- برای آزاد کردن $100 \text{ گرم} \text{ مس از مس (II)}$ سولفات، چند گرم آهن مورد نیاز است؟

۹- ضرایب را در معادله‌های شیمیایی زیر کامل کنید.



۱۰- واکشن‌های زیر را به صورت یکی از واکشن‌های ترکیبی، تجزیه، واکشن جابه‌جایی

ساده و واکشن جابه‌جایی دوگانه طبقه‌بندی کنید.



فصل سوم

ویژگی‌های پیوند کوالانسی

هدف‌های رفتاری: فراگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

۱- مفهوم الکترونگاتیوی اتم را به حال ترکیب توضیح دهد.

۲- الکترونگاتیوی فلزها و نافلزها را مقایسه کند.

۳- با توجه به بار هسته و شعاع کوالانسی اتم‌ها در دوره‌ها و گروه‌های جدول تناوبی، تغییرات الکترونگاتیوی را توضیح دهد.

۴- روند دوره‌ای این تغییرات را در دوره‌های دوم و سوم توضیح دهد.

۵- علت قطبی نبودن H_2 و قطبی بودن $Cl - H$ را توضیح دهد.

۶- بیشتر بودن یا کمتر بودن قطبیت پیوند را با تفاوت الکترونگاتیوی اتم‌ها در چند مولکول ساده توضیح دهد.

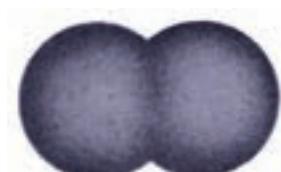
۷- قطبی بودن یا قطبی نبودن مولکول‌ها را بر مبنای شکل هندسی مولکول توضیح دهد.

۸- طول پیوند و شعاع کوالانسی را مشخص کند و علت کاهش تدریجی آن را در جدول تناوبی از چپ به راست توضیح دهد.

۱-۳- الکترونگاتیوی اتم‌ها

هنگامی که دو اتم هیدروژن الکترون‌های ظرفیت خود را باشتراک می‌گذارند و با تشکیل یک پیوند کوالانسی، مولکول دو اتمی هیدروژن را به وجود می‌آورند، فاصله‌ی جفت الکترون مشترک از هسته‌های دو اتم هیدروژن، همان‌طور که در نمایش الکترون - نقطه‌ای مولکول هیدروژن نشان داده شده، به یک اندازه است (شکل ۱-۳). به عبارت دیگر چگالی ابر الکترونی روی این دو اتم برابر است.

از طرف دیگر، هنگامی که دو اتم متفاوت، مثلاً اتم هیدروژن و اتم کلر، با پیوند کوالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند و مولکول دو اتمی هیدروژن کلرید به وجود می‌آید، فاصله‌ی جفت الکترون مشترک در این پیوند کوالانسی، از هسته‌های هیدروژن و کلر، به یک‌اندازه نیست. هسته اتم کلر الکترون‌های پیوندی را بیش از هسته اتم هیدروژن به سوی خود جذب می‌کند. درنتیجه، چگالی ابر



شکل ۱-۳- توزیع چگالی ابر الکترونی روی دو اتم هیدروژن برابر است.

H : H
نمایش الکترون – نقطه‌ای
مولکول هیدروژن



شكل ۲-۳- توزیع چگالی ابر الکترونی بین کلر و هیدروژن یکسان نیست.



نمایش الکترون – نقطه‌ای
مولکول هیدروژن کلرید

الکترونی مربوط به پیوند، روی هسته کلر بیشتر و روی هسته اتم هیدروژن کمتر است (شکل ۳-۲).

بنابراین، نمایش الکترون – نقطه‌ای مولکول هیدروژن کلرید به صورت مجاور است.

در واقع، توانایی یک اتم برای جذب الکترون‌های پیوندی، به هنگام رقابت با یک اتم دیگر را الکترونگاتیوی آن اتم می‌نامند. بعبارت دیگر، هرچه توانایی یک اتم برای جذب الکترون‌های پیوندی بیش‌تر باشد، آن اتم الکترونگاتیوی‌تر است.

الکترونگاتیوی یک عنصر به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری نیست. تنها می‌توان الکترونگاتیوی یک عنصر را با الکترونگاتیوی یک عنصر مقایسه کرد. بنابراین، الکترونگاتیوی یک کمیت نسبی است که برای نخستین بار توسط لینوس پاولینگ^۱، شیمیدان آمریکایی، پیشنهاد شد. الکترونگاتیوی نسبی تعدادی از عنصرها، به ترتیبی که در جدول تناوبی ظاهر می‌شوند، در جدول ۳-۱ داده شده است. الکترونگاتیوی عنصرها از ۰٪ برای الکترونگاتیوترين عنصر، یعنی فلوئور، تا ۷۰٪ برای سریم که کمترین توانایی را برای جذب الکترون دارد، تغییر می‌کند.

جدول ۳-۱- الکترونگاتیوی عنصرهای گروه‌های اصلی جدول تناوبی^۲

H ۲/۱						
Li ۱/۰	Be ۱/۵	B ۲/۰	C ۲/۵	N ۳/۰	O ۳/۵	F ۴/۰
Na ۰/۹	Mg ۱/۲	Al ۱/۵	Si ۱/۸	P ۲/۱	S ۲/۵	Cl ۳/۰
K ۰/۸	Ca ۱/۰	Ga ۱/۶	Ge ۱/۸	As ۲/۰	Se ۲/۴	Br ۲/۸
Rb ۰/۸	Sr ۱/۰	In ۱/۷	Sn ۱/۸	Sb ۱/۹	Te ۲/۱	I ۲/۵
Cs ۰/۷	Ba ۰/۹	Tl ۱/۸	Pb ۱/۸	Bi ۱/۹	Po ۲/۰	At ۲/۲

۳-۲- تغییر الکترونگاتیوی عنصرها در جدول تناوبی

همان‌طور که در جدول ۳-۱ می‌بینید، الکترونگاتیوی عنصرها، در هر تناوب از جدول تناوبی، از چپ به راست افزایش و در هر گروه، از بالا به پایین، کاهش می‌یابد. همین نظام را پیش از این در مورد افزایش خاصیت نافلزی عنصرها در یک تناوب و کاهش آن در یک گروه ملاحظه کرده‌اید. الکترونگاتیوترين عنصرها در بخش بالایی جدول تناوبی در طرف راست و ضعیف‌ترین عنصرها از نظر الکترونگاتیوی، در بخش پایینی جدول، در طرف چپ قرار دارند. در واقع، می‌توان گفت که زیاد

۱- Linus Pauling

پاولینگ دو بار موفق به اخذ جایزه نوبل شد. نخستین جایزه نوبل در سال ۱۹۵۴ برای پژوهش‌های درباره ماهیت پیوند شیمیایی به او اهدا شد. دومین جایزه نوبل خود را در سال ۱۹۶۲ به مخاطر تلاش‌های خستگی‌ناپذیرش، در جهت منع کاربرد جنگ‌افزارهای هسته‌ای و برقراری صلح در جهان، دریافت کرد.

۲- اعداد این جدول فقط برای مقایسه داده شده است. به حفظ کردن آنها نیازی نیست.

بودن الکترونگاتیوی، از ویژگی‌های نافلزها و کم بودن الکترونگاتیوی از ویژگی‌های فلزهاست.
مثال ۱-۳: چرا در هر تناوب از جدول تناوی، با افزایش عدد اتمی از چپ به راست، بر الکترونگاتیوی عنصرها افزوده می‌شود؟

پاسخ: با زیاد شدن عدد اتمی از چپ به راست، بر تعداد پروتون‌های هسته و درنتیجه، بر نیروی جاذبه هسته، برای جذب جفت الکترون مشترک در یک پیوند، افزوده می‌شود.
پرسش ۱-۳: در یک گروه از جدول تناوی، از بالا به پایین، بر تعداد پروتون‌های هسته اضافه می‌شود، ولی، الکترونگاتیوی عنصرها به تدریج کاهش می‌باید. کدام عامل را در این روند مؤثر می‌دانید؟

مثال ۲-۳: با استفاده از جدول تناوی، سه عنصر نیتروژن (N)، عدد اتمی = ۷)، اکسیژن (O)، عدد اتمی = ۸) و فسفر (P)، عدد اتمی = ۱۵) را برحسب کاهش الکترونگاتیوی مرتب کنید.
پاسخ: موقعیت این سه عنصر نسبت به هم در جدول تناوی به صورت مجاور است.
اکسیژن که در بالا و در طرف راست این مجموعه قرار دارد، باید الکترونگاتیوی پیش‌تری داشته باشد. نیتروژن که در طرف چپ اکسیژن قرار گرفته است، باید دارای الکترونگاتیوی کم‌تری باشد. فسفر در این مجموعه که در پایین و در طرف چپ قرار گرفته، باید دارای کم‌ترین الکترونگاتیوی باشد. بنابراین، ترتیب الکترونگاتیوی این سه عنصر را می‌توانیم به صورت زیر پیش‌بینی کنیم:



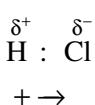
در جدول ۱-۳ می‌بینیم که الکترونگاتیوی اکسیژن، نیتروژن و فسفر به ترتیب $3/5$ و $2/1$ است. از این سه عنصر، اکسیژن دارای بالاترین و فسفر دارای پایین‌ترین خصلت نافلزی است.

VA	VIA
N	O
P	

۳-۳- پیوندهای قطبی و پیوندهای غیرقطبی

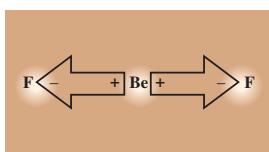
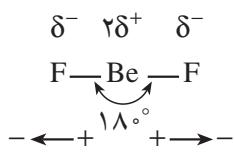
پیش از این دیدید که وقتی دو اتم از یک عنصر، مثلاً دو اتم هیدروژن، پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند، هریک از آن‌ها از الکترون‌های پیوندی سهم یکسان دریافت می‌کند، زیرا جاذبه‌ی آن‌ها برای جفت الکترون مشترک در پیوند کووالانسی یکسان است. درنتیجه، این اتم‌ها دارای بارهای جزئی مثبت یا منفی (δ^+ یا δ^-) نخواهند بود. در این حالت، می‌گوییم که پیوند بین این دو اتم غیرقطبی است. پیوندهای موجود بین دو اتم اکسیژن در مولکول اکسیژن، $O = O$ ، دو اتم نیتروژن در مولکول نیتروژن، $N \equiv N$ و مانند آن‌ها نیز غیرقطبی به شمار می‌آیند.

برعکس، هنگامی که دو اتم با الکترونگاتیوهای متفاوت، مثلاً هیدروژن و کلر در مولکول هیدروژن کلرید با پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند، به علت بالاتر بودن الکترونگاتیوی کلر، چگالی ابرالکترونی پیوند روی اتم کلر پیش‌تر و روی اتم هیدروژن کم‌تر است. به عبارت دیگر، سهم کل از الکترون‌های پیوندی بیش‌تر از سهم هیدروژن است. درنتیجه، کلر حامل جزئی بار منفی (δ^-) و هیدروژن حامل جزئی بار مثبت (δ^+) خواهد بود. این نوع پیوند را که دارای دو سر (دوقطب) مثبت و منفی است، پیوندقطبی می‌نامند و آن را با استفاده از مدل الکترون – نقطه‌ای به صورت مجاور نمایش می‌دهند.

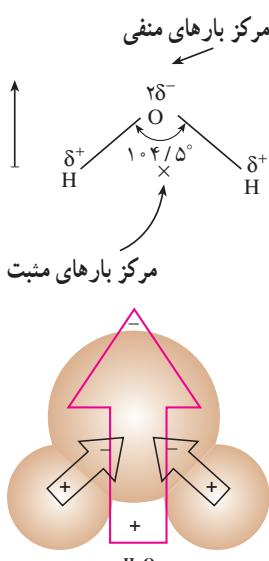


راستای قطبیت پیوند را به کمک پیکانی که از سر مثبت به سر منفی رسم می‌شود، نشان می‌دهند. میزان قطبیت هر پیوند به تفاوت الکترونگاتیوی اتم‌های متصل به یکدیگر بستگی دارد. هر قدر تفاوت الکترونگاتیوی پیش‌تر باشد، قطبیت پیوند پیش‌تر است.

پرسشن ۳-۲: با توجه به ترتیب الکترونگاتیوی عنصرها در جدول ۱-۳، قطبیت کدام یک از پیوندهای زیر پیش‌تر است؟ آن‌ها را به ترتیب کاهش قطبیت از چپ به راست منظم کنید (پیوندی را که قطبیت آن پیش‌تر است در سمت چپ بنویسید).



شکل ۳-۳-در مولکول BeF_2 به حالت گازی، پیوندهای قطبی اثر یکدیگر را خشی می‌کنند و مولکول غیرقطبی است.



شکل ۴-۳-در مولکول آب، مرکز بارهای مثبت منطبق نمی‌شوند و مولکول قطبی است.

۴-۳-مولکول‌های قطبی و مولکول‌های غیرقطبی

(الف) مولکول‌های دو اتمی: پیش از این دیدیم که پیوند کووالانسی تشکیل شده بین دو اتم از یک عنصر، به علت یکسان بودن الکترونگاتیوی این اتم‌ها، غیرقطبی است. مولکول حاصل نیز غیرقطبی است. مانند مولکول‌های هیدروژن، $\text{H}-\text{H}$ ، اکسیژن $\text{O}=\text{O}$ ، نیتروژن، $\text{N}\equiv\text{N}$ و ... این نوع مولکول‌ها را می‌توان، به طور کلی، با فرمول A_2 نمایش داد.

وقتی دو اتم با الکترونگاتیوی‌های متفاوت با یکدیگر پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند و یک مولکول دو اتمی (با فرمول کلی AX) به وجود می‌آورند، پیوند موجود بین آن‌ها قطبی است. مولکول حاصل نیز قطبی است. مانند مولکول‌های هیدروژن کلرید، $\text{H}-\text{Cl}$ ، هیدروژن برمید، $\text{H}-\text{Br}$ ، هیدروژن فلوئورید، $\text{H}-\text{F}$ و ...

(ب) مولکول‌های سه‌اتمی: در مورد مولکول‌های سه اتمی، قطبیت مولکول به برآیند قطبیت پیوندهای آن بستگی دارد. فرمول کلی بعضی از این مولکول‌ها را می‌توان به صورت AX_2 نمایش داد. در این مورد با دو وضعیت تازه روبرو می‌شویم.

۱-اگر آرایش هندسی مولکول به صورت خطی باشد، یعنی اتم‌های سازنده‌ی آن در یک راستا قرار گرفته باشند، مانند بربلیم فلوئورید گازی، BeF_3 ، به علت این‌که قطبیت پیوندهای $\text{Be}-\text{F}$ به یک اندازه است ولی در دو راستای مخالف قرار دارند، اثر یکدیگر را خشی می‌کنند و قطبیت مولکول صفر می‌شود (شکل ۳-۴).

به عبارت دیگر، در این مولکول دو سر منفی وجود دارد. مرکز اثر دو سر منفی بر روی هسته‌ی بربلیم قرار می‌گیرد. مرکز اثر بارهای مثبت نیز بر هسته‌ی بربلیم منطبق است. بنابراین، مرکز بارهای مثبت و منفی برهم منطبق می‌شوند و یکدیگر را خشی می‌کنند. در این حالت، مولکول غیرقطبی است.

۲-اگر مولکول سه اتمی مورد نظر، مانند آب، ساختاری غیرخطی یا خمیده داشته باشد، پیوندهای قطبی آن در یک راستا قرار نمی‌گیرند. بنابراین، مرکز بارهای مثبت دو قطبی‌ها بر مرکز بارهای منفی دو قطبی‌ها منطبق نمی‌شود. پیوندهای قطبی اثر یکدیگر را خشی نمی‌کنند و درنتیجه، مولکول قطبی است (شکل ۴-۴).

ج) مولکول‌های چهاراتمی: در مورد مولکول‌های چهاراتمی (که با فرمول کلی AX_3 نمایش داده می‌شوند) نیز با دو وضعیت متفاوت روبرو می‌شویم.

۱- اگر ساختار مولکول موردنظر مسطح باشد، یعنی اتم مرکزی در وسط یک مثلث متساوی الاضلاع و سه اتم دیگر در گوش‌های این مثلث قرار گرفته باشند، سه پیوند قطبی اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند و برآیند قطبیت پیوندها صفر خواهد بود. برای مثال، مولکول بورتری فلوئورید، BF_3 ، یک مولکول مسطح و غیرقطبی است، زیرا مرکز بارهای منفی در آن بر مرکز بارهای مثبت منطبق می‌شود (شکل ۵-۳).

۲- اگر مولکول موردنظر دارای ساختار هرمی با قاعده‌ی مثلث متساوی الاضلاع باشد، آرایش سه پیوند قطبی آن در اطراف اتم مرکزی به گونه‌ای است که اثر یکدیگر را خنثی نمی‌کنند. به عبارت دیگر، مرکز بارهای مثبت بر مرکز بارهای منفی منطبق نمی‌شود. در این صورت، برآیند قطبیت پیوندها صفر نخواهد بود و مولکول قطبی است. مانند مولکول آمونیاک که ساختار آن در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.

به طور کلی، می‌توان گفت که قطبی بودن یک مولکول چنداتمی مستلزم وجود دو شرط زیر در آن است:

۱- مولکول دارای پیوندهای قطبی باشد.

۲- آرایش هندسی اتم‌ها در مولکول به گونه‌ای باشد که قطبیت پیوندها اثر یکدیگر را خنثی نکنند.

پرسش ۳-۳: با توجه به ساختار هندسی مولکول‌های زیر بگویید کدام قطبی و کدام غیرقطبی است؟ درباره‌ی نظر خود توضیح دهید.

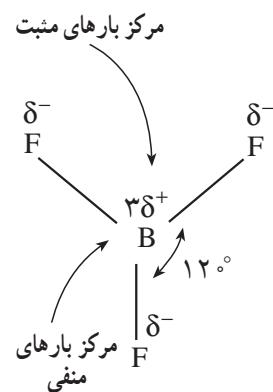
(الف) $BeCl_2$ به حالت گاز (خطی) (ب) OF_2 (خمیده)

(ج) $AlCl_3$ به حالت گازی (مسطح) (د) CH_4 (چهاروجهی)

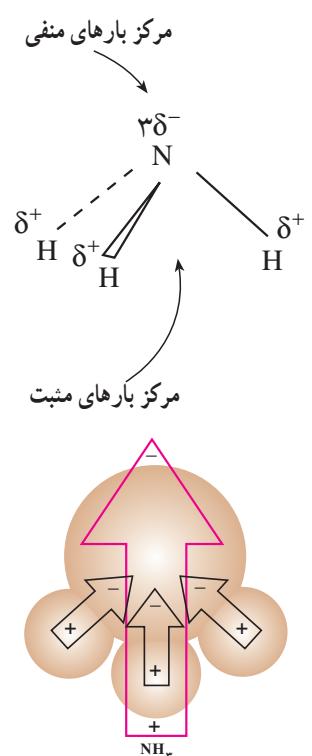
مثال ۳-۳: آیا مولکول CCl_4 قطبی است، مولکول SCl_2 چطور؟

پاسخ: کربن تراکلرید، CCl_4 ، مانند متان، یک مولکول پنج‌اتمی و دارای ساختار چهاروجهی منتظم است. چهار پیوند قطبی $C-Cl$ در آن اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند و درنتیجه، مولکول غیرقطبی است.

مولکول SCl_2 ، وضع کاملاً متفاوتی دارد. این مولکول، مانند مولکول آب، به صورت خمیده است، زیرا اتم مرکزی S که شش الکترون ظرفیت دارد، فقط به دو اتم دیگر متصل است. از این‌رو، دارای دو جفت الکترون ناپیوندی یا تنهاست (وضعی مانند جفت الکترون‌های ناپیوندی در آب) که بر روی اتم گوگرد مستقر هستند. بنابراین، برای مولکول SCl_2 ، ساختاری خمیده پیش‌بینی می‌کنیم. (زاویه‌ی پیوند در این مولکول، به طور تجربی، برابر 109° اندازه‌گیری شده است) و چون الکترونگاتیوی کلر بیش از الکترونگاتیوی گوگرد است (الکترونگاتیوی کلر $3/2$ و الکترونگاتیوی گوگرد $2/5$ است)، پیوندهای $S-Cl$ قطبی هستند و این مولکول هم قطبی است. قطب مثبت بر روی گوگرد و قطب منفی بین دو اتم کلر قرار دارد.



شکل ۵-۳-۳- در مولکول مسطح BF_3 ، مرکز بارهای مثبت و منفی بر هم منطبق نمی‌شوند و مولکول غیرقطبی است.



شکل ۳-۶- در مولکول هرمی NH_3 ، مرکز بارهای مثبت و منفی بر هم منطبق نمی‌شوند و مولکول قطبی است.

۵—۳— تغییر تدریجی خصلت پیوند در عنصرهای یک تناوب از جدول تناوبی به طور کلی، با استفاده از الکترونگاتیوی عنصرها می‌توانیم تغییر تدریجی خصلت پیوند را در ترکیب‌های مشابه، مربوط به عنصرهای یک تناوب یا عنصرهای یک گروه، از جدول تناوبی پیش‌بینی کنیم. برای مثال، تفاوت الکترونگاتیوی فلوئور با لیتیم، دو عنصر از تناوب دوم، نسبتاً زیاد است ($F = ۴/۰$ و $Li = ۱/۰$). پیوند این دو عنصر بیکدیگر، در لیتیم فلوئورید (LiF)، همان‌طور که می‌دانید، دارای خصلت یونی و از نوع الکترووالانسی است. ولی، تفاوت الکترونگاتیوی بین دو اتم فلوئور، در مولکول فلوئور، صفر است و می‌دانیم که پیوند در این ترکیب دارای خصلت کوالانسی است. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که هر اندازه تفاوت الکترونگاتیوی بین دو اتم در یک پیوند بیشتر باشد، خصلت یونی پیوند افزایش می‌یابد و بر عکس، هر اندازه تفاوت الکترونگاتیوی کمتر باشد، بر خصلت کوالانسی پیوند افزوده می‌شود. دماهای ذوب و جوش و همچنین حالت فیزیکی لیتیم فلوئورید و مولکول فلوئور بازتابی از این واقعیت است.

LiF : حالت فیزیکی، جامد؛ دمای ذوب $845^{\circ}C$ ؛ دمای جوش $1681^{\circ}C$ و F_2 : حالت فیزیکی گاز؛ دمای ذوب $-22^{\circ}C$ و دمای جوش $-188^{\circ}C$.

۶—۳— شعاع اتمی و شعاع کوالانسی

اگر فرض کنیم که شکل ظاهری یک اتم مانند کره‌ای باشد که هسته اتم در مرکز آن قرار دارد، می‌توانیم شعاع این کره را به عنوان شعاع اتم در نظر بگیریم. ولی، در فصل اول در مورد احتمال حضور الکترون در اطراف هسته صحبت کردیم. از این‌رو، نمی‌توان گفت که الکترون نسبت به هسته فاصله‌ی دقیق و معینی دارد. بنابراین، تصور اتم به شکل کره‌ای متقاض و با مرز مشخص با واقعیت مطابقت نمی‌کند. ولی می‌توانیم نصف طول پیوند کوالانسی یگانه‌ی بین دو اتم از یک عنصر را به عنوان شعاع کوالانسی یا شعاع اتمی آن عنصر بپذیریم.

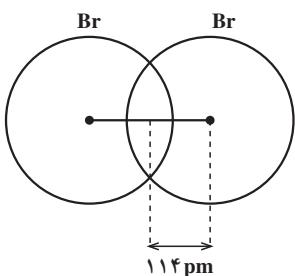
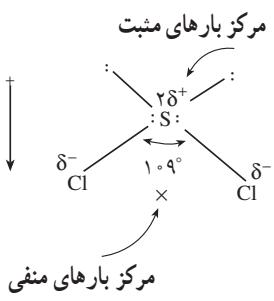
برای مثال، طول پیوند $Br-Br$ در مولکول برم برابر $228 pm^*$ است. بنابراین، شعاع کوالانسی اتم برم نصف این مقدار یعنی $114 pm = 228/2$ به دست می‌آید. شعاع اتمی عنصرهای اصلی در جدول تناوبی، در هر تناوب، از چپ به راست، کاهش و در هر گروه، از بالا به پایین افزایش می‌یابد.

تمرین ۱—۳: طول پیوند کوالانسی $Cl-Cl$ در مولکول کلر، برابر $198 pm$ است. شعاع کوالانسی اتم کلر را حساب کنید.

۷—۳— روند تغییرات شعاع‌های اتمی و یونی در هر تناوب از جدول تناوبی

به طوری که می‌دانید عدد اتمی عنصرها در هر تناوب از جدول تناوبی از چپ به راست زیاد می‌شود. در نتیجه، با افزایش بار هسته نیروی جاذبه‌ی هسته اتم بر لایه‌های الکترونی از جمله بر الکترون‌های لایه‌ی بیرونی (لایه‌ی ظرفیت) افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، چون تعداد لایه‌های

* pm = پیکومتر. پیکو پیشوندی به معنای $10^{-۱۲}$ و نشانه‌ی آن p است.

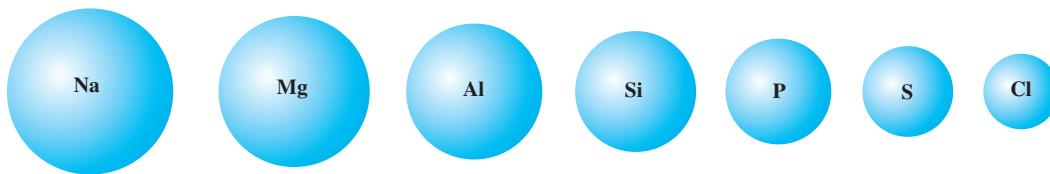


شکل ۳—۷— نمایش شعاع کوالانسی اتم برم

الکترونی در اتم همه عنصرهای یک تناوب برابر است، بر اثر افزایش تدریجی جاذبه‌ی هسته بر لایه‌های الکترونی، از شعاع اتمی کاسته می‌شود. برای نمونه، شعاع اتمی عنصرهای تناوب سوم در جدول ۲-۳ و اندازه‌ی نسبی اتم‌های این عنصرها در شکل ۸-۳ نشان داده شده است.

جدول ۲-۳-شعاع اتمی عنصرهای تناوب سوم جدول تناوبی بر حسب پیکومتر

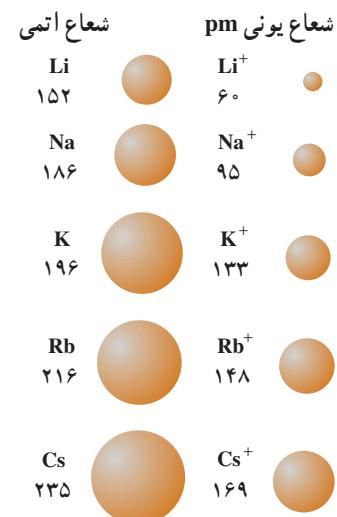
شعاع اتمی	عدد اتمی	نام و نماد عنصر	
۱۸۶	۱۱	Na	سدیم
۱۶۰	۱۲	Mg	منیزیم
۱۴۳	۱۳	Al	آلومینیم
۱۱۷	۱۴	Si	سیلیسیم
۱۱۰	۱۵	P	فسفر
۱۰۴	۱۶	S	گوگرد
۹۹	۱۷	Cl	کلر



شکل ۸-۳-اندازه‌ی نسبی اتم‌های عنصرهای تناوب سوم جدول تناوبی

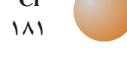
به طوری که می‌دانید، در هر گروه، از بالا به پایین، بار هسته افزایش می‌باید. از طرف دیگر، به‌ازای هر تناوب، یک لایه بر تعداد لایه‌های الکترونی اصلی اتم افزوده می‌شود. گرچه به‌علت افزایش بار هسته انتظار می‌رود که اثر نیروی جاذبه‌ی هسته بر لایه‌های الکترونی زیاد شود ولی، این تأثیر تا حدودی با زیاد شدن تعداد لایه‌های الکترونی خنثی می‌شود. به‌طوری که در مجموع شعاع اتم‌ها در یک گروه از بالا به پایین افزایش می‌باید. در مورد عنصرهای فلزی با جدا شدن الکترون‌ها از لایه‌ی بیرونی یون‌های مثبت تشکیل می‌شوند. در نتیجه، اثر جاذبه‌ی هسته بر الکترون‌های باقی‌مانده افزایش می‌باید. از این‌رو، انتظار داریم که شعاع یون‌های مثبت کوچک‌تر از شعاع اتم‌های خنثی مربوط باشد. برای نمونه، اندازه‌ی نسبی شعاع اتم‌های فلزی عنصرهای گروه اول با شعاع یون‌های مثبت مربوط در شکل ۳-۹ مقایسه شده است.

در مورد عنصرهای نافلزی، با افزوده شدن یک یا چند الکترون به لایه‌ی الکترونی بیرونی آن‌ها، یون‌های منفی تشکیل می‌شوند. با افزایش تعداد الکترون‌های لایه‌ی بیرونی، از اثر جاذبه‌ی هسته بر این الکترون‌ها کاسته می‌شود. در نتیجه، فاصله‌ی الکترون‌ها از هسته بیش‌تر می‌شود. از این‌رو، اندازه‌ی شعاع یون منفی یک عنصر از شعاع اتم خنثی آن بزرگ‌تر خواهد بود. برای نمونه، شعاع نسبی اتم‌های نافلزی عنصرهای گروه هفتم با شعاع یون‌های منفی مربوط در شکل ۳-۱۰ می‌باشد.



شکل ۳-۹-اندازه‌ی اتم‌ها و یون‌های مثبت عنصرهای گروه اول در جدول تناوبی. یون‌های مثبت همیشه کوچک‌تر از اتم‌های خنثی مربوط هستند.

مقایسه شده است.

	شعاع اتمی، Å	شعاع یونی، Å
F	۵۰	 F ⁻
Cl	۱۰۰	 Cl ⁻
Br	۱۱۵	 Br ⁻
I	۱۴۰	 I ⁻

شکل ۳-۱۰— اندازه اتم ها و یون های منفی عنصرهای گروه هفتم در جدول تناوبی. یونهای منفی همیشه بزرگتر از اتم های خنثی مربوط هستند.

پرسشن ۴-۳: شعاع اتمی و شعاع یون پایدار (با آرایش گاز نجیب) عنصرهای تناوب سوم جدول تناوبی در جدول ۳-۲ داده شده است. آرایش الکترونی کاتیون ها و آنیون های موجود در این جدول را بنویسید. هر یون دارای آرایش الکترونی کدام گاز نجیب است و چند الکترون دارد؟

پرسشن ۵-۳: بعضی از فلزها، مانند آهن می توانند بیش از یک نوع کاتیون (Fe^{2+} و Fe^{3+}) تشکیل دهند. شعاع یونی کدام یون بزرگتر است؟ چرا؟

پرسشن ۶-۳: بعضی از نافلزها، مانند اکسیژن، می توانند در حالت گازی بیش از یک نوع آنیون تشکیل دهند (O^- و O^{2-}). شعاع یونی کدام یون بزرگتر است؟ چرا؟

جدول ۳-۳— شعاع اتمی و شعاع یون پایدار عنصرهای تناوب سوم جدول تناوبی بر حسب پیکومتر

نام عنصر	یون پایدار	نام یون	شعاع اتمی	شعاع یونی
سدیم	Na^+	سدیم	۹۵	۱۸۶
منزیم	Mg^{2+}	منزیم	۶۵	۱۶۰
آلومینیم	Al^{3+}	آلومینیم	۵۰	۱۴۳
سیلیسیم	Si^{4-}	سیلیسید	۲۷۱	۱۱۷
فسفر	P^{3-}	فسفید	۲۱۲	۱۱۰
گوگرد	S^{2-}	سولفید	۱۸۴	۱۰۴
کلر	Cl^-	کلرید	۱۸۱	۹۹

تمرين

- ۱-۳- چرا مولکول های مانند H_2 و Cl_2 غیرقطبی اند ولی مولکول HCl قطبی است؟
- ۲-۳- با تکیه بر جدول ۱-۳ معلوم کنید کدام یک از پیوندهای زیر قطبی تر است؟ آنها را به ترتیب کاهش قطبیت پیوند از چپ به راست منظم کنید (پیوندی را که قطبیت آن پیشتر است، در سمت چپ بنویسید) :
- | | |
|-------------|--------------|
| ب) $H - Br$ | الف) $O - F$ |
| د) $N - Cl$ | ج) $H - N$ |
- ۳-۳- در کدام مولکول ها تنها شرط قطبی بودن، وجود پیوند قطبی در آن هاست؟
- ۴-۳- در چه صورتی مولکول با وجود داشتن پیوندهای قطبی، غیرقطبی است؟
- ۵-۳- مولکولی را مثال بزنید که دارای پیوندهای قطبی باشد، ولی خود مولکول قطبی نباشد.
- ۶-۳- در جدول تناوبی، از بالا به پایین، کدام خاصیت زیر افزایش و کدام خاصیت کاهش می یابد.
- | | |
|-------------------|------------------|
| ب) انرژی یونش | الف) خاصیت فلزی |
| د) شعاع کووالانسی | ج) الکترونگاتیوی |
- ۷-۳- در جدول تناوبی، از چپ به راست، کدام خاصیت زیر افزایش و کدام خاصیت کاهش می یابد؟
- | | |
|---------------|------------------|
| ب) انرژی یونش | الف) خاصیت فلزی |
| د) شعاع اتمی | ج) الکترونگاتیوی |
- ۸-۳- کربن تراکلرید، CCl_4 یک مولکول غیرقطبی است. کدام یک از ساختارهای زیر برای آن با این ویژگی مطابقت دارد؟
- الف) کربن در رأس یک هرم با قاعده‌ی مربع و کلرها در چهار گوشه‌ی قاعده‌ی آن؟
- ب) کربن در مرکز یک چهاروجهی منظم و کلرها در چهار رأس آن؟
- ۹-۳- عناصرهای کدام گروه‌های جدول تناوبی، وقتی به یون تبدیل شوند، افزایش یا کاهش حجم پیدا می کنند؟ چرا؟

فصل چهارم

نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی

هدف‌های رفتاری: فرآگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

- ۱- علت مایع یا جامد شدن گازهای را که مولکول قطبی دارند، با ذکر مثال و رسم شکل بیان کند.
- ۲- امکان مایع یا جامد شدن گازهای نجیب، CH_4 و Cl_2 را با تکیه بر نیروهای موجود بیان کند.
- ۳- پیدایش قطبیت لحظه‌ای در اتم‌های هلیم و به وجود آمدن نیروهای جاذبه‌ی واندروالسی را توضیح دهد.
- ۴- گازی‌شکل بودن گازهای نجیب، CH_4 و Cl_2 ، مایع بودن برم و کربن تراکلرید یا جامد بودن ید و فتالن را در دماهای معمولی توضیح دهد.
- ۵- نقش حجم و وزن مولکول‌ها را در میزان قطبیت لحظه‌ای و افزایش نیروهای واندروالسی با ذکر مثال بیان کند.
- ۶- تفاوت شعاع کووالانسی و شعاع واندروالسی را توضیح دهد.
- ۷- روند تغییرات دمای جوش ترکیب‌های دوتایی هیدروژن با عنصرهای گروه‌های اصلی را توضیح دهد.
- ۸- پیوند هیدروژنی را توضیح دهد.
- ۹- دمای ذوب و جوش نسبتاً بالای آب را توضیح دهد.
- ۱۰- سختی فوق العاده‌ی بلورهای الماس را توضیح دهد.

۱-۴- مفهوم نیروهای بین مولکولی

در فصل دوم این کتاب با چند نوع پیوند شیمیایی، مانند پیوند یونی، پیوند کووالانسی و پیوند فلزی آشنا شدید. پیوندهای شیمیایی نیروهای جاذبه‌ای هستند که موجب پیوستگی اتم‌ها به یکدیگر می‌شوند. اکنون می‌خواهیم شما را با نیروهای جاذبه‌ای آشنا کنیم که بین مولکول‌های یک ماده یا مولکول‌های مواد گوناگون به وجود می‌آیند و موجب می‌شوند که این مولکول‌ها بتوانند به یکدیگر تزدیک شوند و در کنار یکدیگر قرار گیرند. این نیروهای جاذبه را که خیلی ضعیفتر از پیوندهای کووالانسی هستند، نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی می‌نامیم. به عبارت دیگر، اکنون می‌خواهیم

بدانیم که مولکول‌های یک ماده، در حالت‌های مایع یا جامد، چگونه در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. برای مثال، می‌خواهیم بدانیم که بین مولکول‌های آب یا مولکول‌های الکل، چه نوع نیروی جاذبه‌ای وجود دارد که موجب می‌شود این دو ماده در شرایط عادی به حالت مایع باشند؟ یا چه نوع نیروی جاذبه‌ای مولکول‌های یُد یا مولکول‌های نفتالن را در کنار یکدیگر نگه می‌دارد و موجب می‌شود که این دو ماده در شرایط عادی به حالت جامد باشند؟

نیروهای جاذبه‌ی واندروالسی و پیوند هیدروژنی از جمله‌ی نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی هستند که اهمیت بسیار دارند. اکنون چگونگی پیدایش این نیروها و اثر آن‌ها را برخواص برخی از مواد بررسی می‌کنیم.

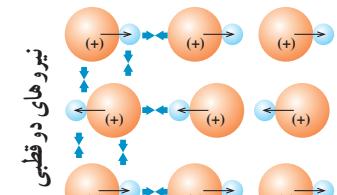
۲-۴- نیروهای واندروالسی

واندروالس^۱، دانشمند هلندی، در سال ۱۸۷۳، برای نخستین بار، مسئله‌ی وجود نیروهای جاذبه‌ی بین مولکول‌های مختلف را مطرح کرد. این نیروها که به عنوان نیروهای جاذبه‌ی واندروالسی شناخته شده‌اند، انواع مختلفی دارند. این نیروها ممکن است بین مولکول‌های قطبی، بین مولکول‌های قطبی و غیرقطبی و یا بین مولکول‌های غیرقطبی وجود داشته باشند که در زیر به شرح آنها می‌پردازیم:

۱- یکی از انواع نیروهای واندروالسی، نیروی جاذبه‌ی دوقطبی - دوقطبی است. دو مولکول از یک ماده معین یا از دو ماده مختلف که دارای قطبیت دائمی باشند، می‌توانند یکدیگر را جذب کنند (شکل ۴-۱). برای مثال، مایع و جامد شدن یُد کلرید، ICl ، یا جامد شدن گوگرد دیوکسید، SO_2 ، را می‌توان به این صورت توجیه کرد. می‌دانید که مولکول‌های این دو ماده قطبی هستند و در دمای مناسب، به گونه‌ای در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند که قطب (یا سر) مثبت یک مولکول در نزدیکی قطب (یا سر) منفی مولکول دیگر واقع شود. این آرایش در شکل ۴-۱ برای مولکول‌های یُد کلرید نشان داده شده است.

آرایش مولکول‌ها به‌این شکل نیروی جاذبه‌کتریکی قابل توجهی به وجود می‌آورد که موجب مایع شدن یا جامد شدن آن‌ها می‌شود. این نوع نیروهای جاذبه بین مولکولی را نیروهای جاذبه‌ی دوقطبی - دوقطبی می‌نامند و در بیش‌تر موارد، قوی‌ترین نیروی جاذبه بین مولکولی به‌شمار می‌آید.

۲- نوع دیگری از نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی، نیروی جاذبه‌ای است که می‌تواند بین یک مولکول قطبی و یک مولکول غیرقطبی به وجود آید. هنگامی که یک مولکول قطبی به یک مولکول غیرقطبی تزدیک می‌شود، بار جزئی مثبت یا منفی موجود در سرهای مثبت و منفی مولکول قطبی، الکترون‌های مولکول غیرقطبی را جذب یا دفع می‌کند. برای مثال، اگر سر منفی یک مولکول قطبی به یک مولکول غیرقطبی تزدیک شود، الکترون‌های مولکول غیرقطبی به وسیله‌ی سر منفی مولکول قطبی دفع می‌شوند. ابرالکترونی مولکول غیرقطبی از مولکول قطبی دور می‌شود (شکل ۴-۲) و در نتیجه، مولکول غیرقطبی، در این وضعیت، خود به یک مولکول قطبی تبدیل می‌شود. در این حالت می‌گوییم که قطبیت مولکول قطبی به مولکول غیرقطبی القا شده است و چون مولکول غیرقطبی به‌این شکل موقتاً قطبی شده است، به وسیله‌ی مولکول قطبی دائمی جذب می‌شود. این نوع نیروی



شکل ۴-۱- در موادی مانند یُد کلرید، که دارای مولکول‌های قطبی هستند، سرهای مثبت و منفی مولکول‌ها یکدیگر را جذب می‌کنند.



شکل ۴-۲- مولکول قطبی، یک مولکول غیرقطبی را به‌مولکولی که دارای قطبیت القایی است، تبدیل می‌کند.

جادبه بین مولکولی را نیروی جاذبه‌ی دوقطبی – دوقطبی القایی می‌نامند. برای مثال، این نوع نیروی جاذبه در محلول آبی ید، بین مولکول‌های ید و آب به وجود می‌آید. مولکول‌های ید، I_2 ، Cl_2 و گازهای نجیب، قطبی نیستند، اما بعضی از آن‌ها می‌توانند در شرایط معمولی یکدیگر را جذب کنند و به حالت‌های مایع یا جامد وجود داشته باشند. حال بیسینم بین مولکول‌های این دسته از مواد چه نوع نیروی جاذبه‌ای به وجود می‌آید که موجب مایع یا جامد شدن آن‌ها می‌شود؟



شکل ۴-۳- پیدایش قطبیت لحظه‌ای در مولکول‌های غیرقطبی

۳- می‌دانید که مولکول‌های بعضی از مواد، مانند کلر، Cl_2 ، کربن تراکلرید، CCl_4 و گازهای نجیب، قطبی نیستند، اما بعضی از آن‌ها می‌توانند در شرایط معمولی یکدیگر را جذب کنند و به حالت‌های مایع یا جامد وجود داشته باشند. حال بیسینم بین مولکول‌های این دسته از مواد چه نوع نیروی جاذبه‌ای به وجود می‌آید که موجب مایع یا جامد شدن آن‌ها می‌شود؟ بررسی‌های لاندن، دانشمند انگلیسی، در سال ۱۹۳۰، درباره‌ی نیروی جاذبه‌ی موجود بین مولکول‌های این دسته از مواد نشان داد که بعضی از مولکول‌ها به طور لحظه‌ای قطبی می‌شوند و قطبیت خود را به صورتی که در شکل ۴-۳ نشان داده شده است، به مولکول‌های مجاور القا می‌کنند. این نوع نیروهای جاذبه بین مولکولی را، که البته نیروهای ضعیفی هستند و در همان طبقه نیروهای واندروالسی قرار می‌گیرند، نیروهای لاندن می‌نامند.

در مورد چگونگی پیدایش قطبیت لحظه‌ای، باید گفت که چگالی ابرالکترونی در مولکول‌های مواد بخصوص مولکول‌های غیرقطبی و اتم‌های گازهای نجیب، در یک لحظه در یک طرف مولکول یا در یک طرف اتم از طرف دیگر بیشترمی‌شود و در نتیجه، آن مولکول یا آن اتم، مانند مولکول‌های قطبی واقعی، دو سر یا دو قطب مثبت و منفی پیدا می‌کند. این دوقطبی لحظه‌ای بر مولکول‌ها یا اتم‌های مجاور اثر می‌گذارد و آن‌ها را براثر القا، به ذره‌های دوقطبی تبدیل می‌کند. بنابراین، همه‌ی مولکول‌ها یا اتم‌ها، به طور موقّت، قطبی می‌شوند و همان‌طور که در مورد مولکول‌های قطبی مشاهده کردید، یکدیگر را جذب می‌کنند و در کنار یکدیگر آرایش می‌گیرند.

همین نیروهای جاذبه‌ی بین‌مولکولی است که موجب مایع یا جامد شدن این مواد می‌شوند. به همین علت گازهایی مانند کلر، کربن دیوکسید، گازهای نجیب و ... می‌توانند در دمای پایین و تحت فشار، به مایع یا جامد تبدیل شوند. همین نیروهای جاذبه موجب می‌شوند که موادی مانند برم و کربن تراکلرید، در شرایط عادی، مایع یا نفتالن و ید جامد باشند.

به علت ضعیف بودن این نوع نیروهای جاذبه‌ی بین‌مولکولی، موادی که براثر این نیروهای جاذبه (یعنی پیدایش قطبیت لحظه‌ای) به حالت مایع یا جامد باشند، به‌آسانی تبخیر یا ذوب می‌شوند، یعنی دماهای ذوب و جوش نسبتاً پایینی دارند و در دسته مواد فرآر قرار می‌گیرند.

نیروهای لاندن فقط از فواصل نزدیک اهمیت پیدا می‌کنند و با افزایش فاصله، اثر آن‌ها به سرعت ناپدید می‌شود.

حال این پرسش مطرح می‌شود که آیا نیروهای لاندن فقط در مولکول‌های غیرقطبی وجود دارند؟ در پاسخ باید گفت که نیروهای لاندن در تمام مولکول‌ها چه قطبی و چه غیرقطبی وجود دارند، اماً اهمیت آن‌ها در مقایسه با نیروهای جاذبه دوقطبی – دوقطبی و نیروهای جاذبه یون – دوقطبی کمتر است. از این‌رو، این نوع نیروهای جاذبه در مواد قطبی و یونی چندان مورد توجه قرار نمی‌گیرند.

۳-۴- عوامل مؤثر بر میزان نیروهای واندروالسی

شدت و ضعف نیروهای واندروالسی به چند عامل بستگی دارد که در زیر به آنها اشاره می‌کنیم:

۱- قطبیت مولکول: هرچه مولکول‌ها قطبی‌تر باشند، یکدیگر را با شدت بیشتری جذب می‌کنند و درنتیجه، نیروهای واندروالسی اهمیت بیشتری دارند.

۲- حجم یا وزن مولکول: با افزایش حجم اتم‌ها یا مولکول‌ها، امکان برخورد آن‌ها با یکدیگر بیشتر می‌شود، و درنتیجه، میزان تأثیر آن‌ها بر هم افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، می‌دانیم که افزایش حجم اتم‌ها برای افزایش تعداد لایه‌های الکترونی در اتم‌هاست. هرچه الکترون‌های لایه‌ی بیرونی از هسته اتم دورتر باشند، تأثیر عوامل خارجی بر آن‌ها (مثلًاً تأثیر هسته‌ی اتم‌های مجاور) بیشتر می‌شود و احتمال پیدایش قطبیت لحظه‌ای افزایش می‌یابد.

پرسش ۱-۴- دمای جوش و وزن مولکولی هالوژن‌ها در جدول ۱-۴ داده شده است. افزایش دمای جوش هالوژن‌ها را با توجه به عوامل مؤثر بر نیروهای واندروالسی چگونه توجیه می‌کنید؟

جدول ۱-۴- وزن مولکولی و دمای جوش هالوژن‌ها

دما [°] C	وزن مولکولی	هالوژن
-۱۸۸	۳۸	F ₂ فلور
-۳۴	۷۱	Cl ₂ کلر
۵۹	۱۶۰	Br ₂ برم
۱۸۴	۲۵۴	I ₂ ید

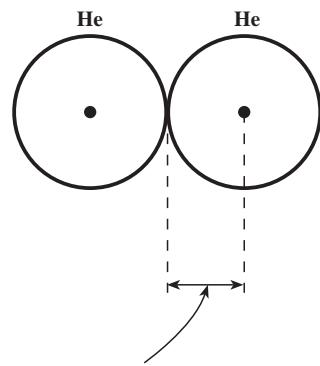
تمرین ۱-۴- سه عنصر هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن را بر حسب افزایش دمای جوش آن‌ها مرتب کنید.

۴-۴- شعاع واندروالسی

پیش از این دانستید که مولکول گازهای نجیب تک اتمی است، یعنی اتم‌های گازهای نجیب نمی‌توانند با یکدیگر ترکیب شوند و مولکول‌های دو اتمی به وجود آورند. بنابراین، نمی‌توان برای گازهای نجیب شعاع کووالانسی در نظر گرفت.

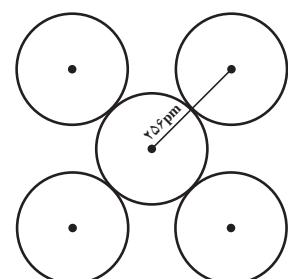
پس شعاع اتمی گازهای نجیب را چگونه اندازه می‌گیریم؟ می‌دانید که گازهای نجیب را می‌توان، برای نیروهای جاذبه‌ی لاندن، ابتدا به مایع و سپس به جامد تبدیل کرد. اتم‌های گازهای نجیب در حالت جامد به اندازه‌ای به یکدیگر نزدیک می‌شوند که در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند. در این حالت، نصف فاصله موجود بین دو هسته‌ی مجاور را می‌توان به عنوان شعاع واندروالسی آن‌ها در نظر گرفت (شکل ۴-۴).

پرسش ۲-۴- با توجه به شکل ۵-۴ که نزدیک‌ترین فاصله بین دو اتم مس را در بلور مس نشان می‌دهد، بگویید شعاع واندروالسی مس چند پیکومتر است؟



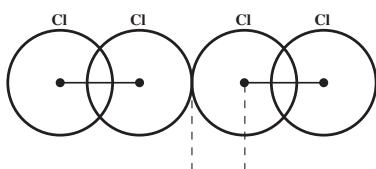
شعاع واندروالسی

شکل ۴-۴- شعاع واندروالسی
گازهای نجیب در حالت جامد

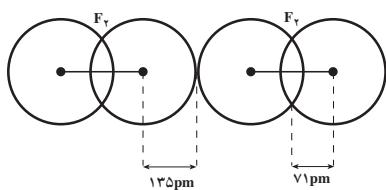


شکل ۵-۴- نزدیک‌ترین فاصله
بین اتم‌های مس در بلور مس
۲۵۶ pm است.

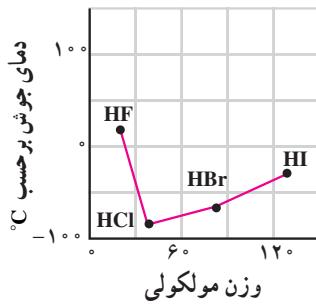
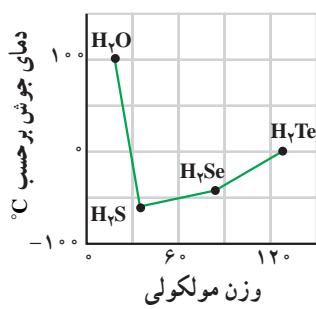
در مورد نافلزها و فلزها نیز می‌توان از مفهوم شعاع واندروالسی استفاده کرد. مولکول‌های موادی مانند برم، برم و کلر نیز در حالت جامد، در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند. برای مثال، دو مولکول کلر، در حالت جامد، مانند آنچه که در شکل ۴-۶ نشان داده شده است، در تماس با یکدیگر قرار دارند.



شعاع واندروالسی
کلر در حالت جامد



شکل ۴-۷- دو مولکول فلور
در حالت جامد



شکل ۴-۸- روند تغییرات
دمای جوش در ترکیب‌های دوتایی
هیدروژن‌دار عنصرهای گروههای
ششم و هفتم

پرسش ۳-۴- بین شعاع کووالانسی و شعاع واندروالسی کلر چه تفاوتی وجود دارد؟
کدام یک بزرگ‌تر است؟ توضیح دهید.

پرسش ۴-۴- وضعیت دو مولکول فلور، در حالت جامد، در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. با استفاده از داده‌های این شکل و با تکیه بر تعریف‌هایی که برای شعاع کووالانسی و شعاع واندروالسی آموخته‌اید، به پرسش‌های زیر پاسخ دهید:

۱- کوتاه‌ترین فاصله بین هسته اتم‌هایی که در تماس با یکدیگر قرار دارند، چند پیکومتر است؟

۲- فاصله هسته‌ها در هر مولکول فلور چند پیکومتر است؟

۳- تفاوت شعاع‌های کووالانسی و واندروالسی در مولکول فلور چند پیکومتر است؟

۵-۴- پیوند هیدروژنی

ویژگی‌های موادی را که مولکول‌های قطبی و غیرقطبی دارند، در بسیاری از موارد، می‌توان با تکیه بر نیروهای جاذبه‌ی واندروالسی توجیه کرد. ولی، در برخی از مواد، نیروهای جاذبه بین مولکولی از آنچه که به نیروهای واندروالسی نسبت داده می‌شود، خیلی بیش‌تر است. بنابراین، برای توجیه ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غیرعادی موادی مانند هیدروژن فلورورید، آب و آمونیاک، باید از نیروهای جاذبه بین مولکولی دیگری کمک بگیریم.

نخست به روند تغییرات دمای جوش ترکیب‌های دوتایی هیدروژن دار عنصرهای اصلی گروههای ششم (خانواده‌ی اکسیژن) و هفتم (خانواده‌ی هالوژن‌ها) که در شکل ۴-۸ نشان داده شده است، توجه می‌کنیم. در این شکل، دمای جوش ترکیب هیدروژن دار بر روی محور عمودی و وزن مولکولی آن بر روی محور افقی نشان داده شده است.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، دمای جوش H_2O , HCl , HBr و HI , با افزایش وزن مولکولی، به طور منظم، افزوده می‌شود. ولی، دمای جوش HF از این روند پیروی نمی‌کند. وزن اتمی فلور از هالوژن‌های دیگر کم‌تر است. بنابراین، انتظار داریم که دمای جوش هیدروژن فلورورید، HF , پایین‌تر از دمای جوش هیدروژن کلرید، HCl , باشد. ولی، عملاً عکس این روند مشاهده می‌شود. یعنی دمای جوش HF ($19/9^\circ\text{C}$) خیلی بالاتر از دمای جوش سه‌ترکیب دیگر است.

روند تغییرات دمای جوش در هیدریدهای عنصرهای گروه ششم نیز به همین صورت است. یعنی انتظار داریم که دمای جوش آب، H_2O , پایین‌تر از دمای جوش سه‌هیدرید دیگر یعنی، H_2S ، H_2Se و H_2Te باشد، ولی دمای جوش آب (0°C), به طور غیرعادی بالاتر از دمای جوش سه‌ترکیب دیگر است.

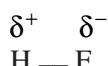
دماهی جوش NH_3 نیز در روند تغییرات دماهی جوش هیدریدهای عنصرهای گروه پنجم وضعی استثنایی دارد (شکل ۴-۹).

برای توجیه وضع غیرعادی HF , H_2O و NH_3 در روند تغییرات دماهی جوش، می‌پذیریم که بین مولکول‌های هریک از این مواد، علاوه بر نیروهای جاذبه و اندروالسی، نیروهای جاذبه قوی‌تر دیگری نیز وجود دارد.

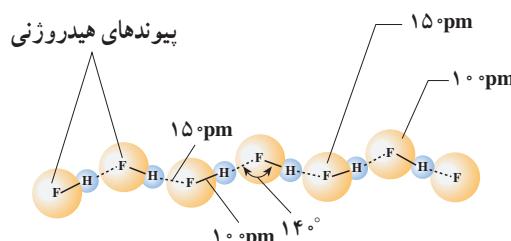
تبعیت دماهی جوش از وزن مولکولی، در پیش‌تر موارد، قاعده‌ای با ارزش است. ولی، این قاعده مانند بسیاری از قواعد دیگر در همه موارد معتبر نیست.

هیدروژن فلوئورید، آب و آمونیاک یک ویژگی مشترک دارند. مولکول‌های این مواد قطبی هستند و در آن‌ها هیدروژن به یک اتم بسیار الکترونگاتیو (F , O و N) با حجم نسبتاً کوچک متصل است.

برای توضیح پیش‌تر، مولکول هیدروژن فلوئورید را به عنوان نمونه انتخاب می‌کنیم. می‌دانید که هیدروژن فلوئورید یک مولکول قطبی است. اتم فلوئور الکترونگاتیوتر از اتم هیدروژن است. از این‌رو، الکترون‌های پیوندی در $\text{H}-\text{F}$ از اتم هیدروژن دور و به سوی اتم فلوئور کشیده می‌شوند. در نتیجه، اتم فلوئور در مولکول HF ، دارای بار جزئی منفی و اتم هیدروژن دارای بار جزئی مثبت است.



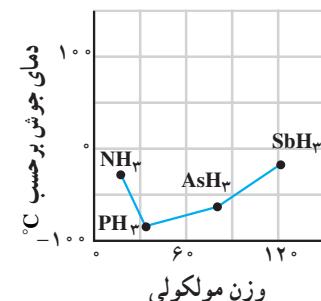
حال اگر مولکول‌های هیدروژن فلوئورید را در کنار یکدیگر در نظر بگیریم، همان‌طور که در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است، بین اتم فلوئور از یک مولکول هیدروژن فلوئورید و اتم هیدروژن از مولکول مجاور، نوعی پیوند به وجود می‌آید که آن را پیوند هیدروژنی می‌نامیم (در شکل ۴-۱۱، پیوندهای هیدروژنی با خطوط بریده نشان داده شده‌اند).



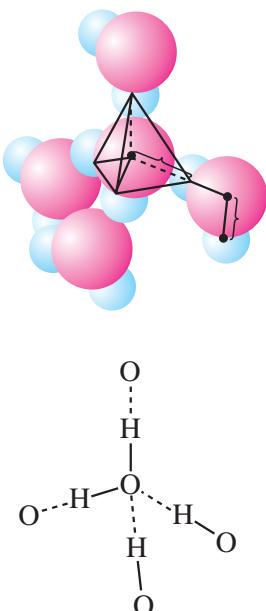
شکل ۴-۱۰— اتم H در یک مولکول HF شدیداً به وسیله ای اتم F در مولکول دیگر جذب می‌شود و زنجیرهای طویل از مولکول‌های HF به وجود می‌آید.

مولکول‌های آب نیز از دیدگاه تشکیل پیوندهای هیدروژنی وضعی شبیه به مولکول‌های هیدروژن فلوئورید دارند، با این تفاوت که هر مولکول آب، به علت داشتن دو پیوند $\text{H}-\text{O}$ و دو جفت الکترون تنها روی اتم اکسیژن، می‌تواند با چهار مولکول مجاور خود پیوند هیدروژنی برقرار کند. چگونگی تشکیل پیوندهای هیدروژنی در آب در شکل ۱۱-۱۱ نشان داده شده است.

نیروهای جاذبه بین مولکولی ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی، خیلی قوی‌تر از نیروهای



شکل ۴-۹— روند تغییرات دماهی جوش ترکیب‌های دوتایی هیدروژن‌دار عنصرهای گروه پنجم



شکل ۱۱-۱۱— هر مولکول آب می‌تواند با چهار مولکول دیگر پیوند هیدروژنی برقرار کند.

جادبه و اندروالسی هستند. بنابراین، پیوندهای هیدروژنی را نمی‌توان از نوع نیروهای جاذبه و اندروالسی بهشمار آورد. با این حال، قدرت پیوندهای هیدروژنی هرگز به پای پیوندهای کووالانسی نمی‌رسد. برای مثال، در مقایسه با قدرت پیوند کووالانسی $H-O$ در آب که 420 kJ/mol است، قدرت پیوند هیدروژنی در حدود 20 kJ/mol است.

۶-۴- توجیه خواص غیرعادی آب

۱- بالا بودن دمای انجماد و جوش آب، در مقایسه با ترکیب‌های مشابه: دمای انجماد و دمای جوش بالای آب را می‌توان به وجود نیروهای جاذبه قوی بین مولکول‌های آن، براثر تشکیل پیوندهای هیدروژنی، نسبت داد. به علت وجود این نیروهای جاذبه بین مولکولی قوی، دمای انجماد آب بالاست و چون فرار مولکول‌ها از سطح مایع نیز، به همین علت با دشواری صورت می‌گیرد، دمای جوش آب نیز به طور غیرعادی بالاست.

۲- بالا بودن گرمای ویژه آب: به طور کلی، هرگاه به جسمی گرمای بدهیم، دمای آن بالا می‌رود و بر جنبش‌های مولکولی آن افزوده می‌شود. در مورد آب، چون بخشی از گرمای داده شده صرف شکستن پیوندهای هیدروژنی می‌شود، افزایش جنبش‌های مولکولی در آب، در مقایسه با ماده‌ی مشابهی که تشکیل پیوند هیدروژنی نمی‌دهد، کمتر خواهد بود. در نتیجه، در شرایط یکسان، دمای آب، براثر گرم کردن دیرتر بالا می‌رود.

۳- بالا بودن گرمای نهان تبخیر آب: با افزایش دمای آب و زیادشدن جنبش‌های مولکولی در آن، گرچه تعدادی از پیوندهای هیدروژنی، موجود بین مولکول‌های آب، می‌شکنند ولی باز هم تعداد قابل توجهی از پیوندهای هیدروژنی، حتی در دمای جوش آب، باقی می‌مانند که برای شکستن آن‌ها و تبخیر آب به مقداری ارزشی اضافی نیاز داریم. از این‌رو، گرمای نهان تبخیر آب، یعنی مقدار گرمایی که لازم است به یک گرم آب بدهیم تا در دمای جوش از حالت مایع به حالت بخار تبدیل شود، نسبت به بسیاری از مایعات دیگر بیشتر است.

۴- بالا بودن کشش سطحی آب: اگر یک تیغه‌ی نازک فلزی را با دقت بر سطح آب داخل ظرفی قرار دهیم، آب فشار تیغه را تحمل می‌کند و مانع غوطه‌ورشدن آن می‌شود. بی‌شک، صحنه جالب توجه نشستن بعضی حشره‌ها را بر سطح آب ملاحظه کرده‌اید. این پدیده به علت زیاد بودن کشش سطحی آب است. یعنی، به علت وجود پیوندهای هیدروژنی نسبتاً قوی بین مولکول‌های آب، بیوستگی مولکول‌های آب با یکدیگر، در تمام قسمت‌های مایع، به ویژه در سطح آن زیاد است.

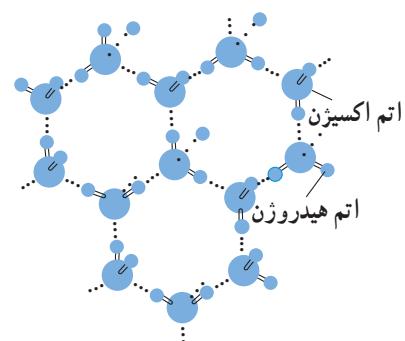
۵- افزایش حجم آب بین 4°C و 0°C : هنگامی که بیشتر مایعات را سرد می‌کنیم، جامد می‌شوند و حجم آن‌ها کاهش می‌یابد. برای مثال، آهن مذاب که در ظرفی قرار دارد، براثر سرد شدن منجمد می‌شود و کاهش حجم پیدا می‌کند و از دیواره‌های ظرف دور می‌شود. در مورد آب، حجم آن براثر سرد شدن تا دمای 4°C کاهش می‌یابد اما، در پایین‌تر از این دما شروع به منبسط شدن می‌کند. وقتی آب به یخ تبدیل می‌شود، حجم آن باز هم به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. عکسبرداری به وسیله‌ی پرتوا یکس نشان می‌دهد که در بلور یخ، هر مولکول آب با چهار مولکول مجاور خود پیوند هیدروژنی برقرار کرده و مجموعه‌های چهاروجهی تشکیل داده‌اند (شکل ۱۲-۴). این مجموعه‌های

چهاروجهی، آرایشهای ششگوش، تشکیل می‌دهند و شبکه‌ای توخالی به وجود می‌آورند. وجود حفره‌های خالی و عدم امکان جایه‌جایی مولکول‌های آب درین، موجب افزایش حجم توده‌ی یخ، نسبت به آب مایع می‌شود.

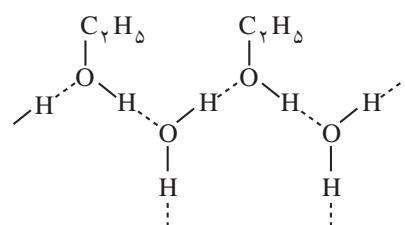
هنگامی که یخ ذوب می‌شود، بعضی از پیوندهای هیدروژنی، موجود بین مولکول‌های آب، می‌شکنند و درنتیجه، برخی از مولکول‌های آب که از بقیه جدا شده‌اند، می‌توانند در حفره‌های خالی درون شبکه بلور یخ جای بگیرند و موجب کاهش حجم شوند. این تغییرات تا دمای 4°C ادامه می‌یابد و رفتارفته از حجم آب کم می‌شود. اگر دمای آب از 4°C بالاتر رود، به علت زیاد شدن جنبش‌های مولکولی و کمتر شدن نقش پیوندهای هیدروژنی، بر حجم آب افزوده می‌شود.

۶- آب به عنوان یک حلّال خوب: حل شدن بعضی از مواد در آب را می‌توان با تکیه بر تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و مولکول‌های مواد حل شده، توجیه کرد. برای مثال، الکل معمولی (اتیل الکل یا اتانول) بهر نسبت در آب حل می‌شود. در این فرایند، تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و مولکول‌های الکل نقش اساسی را به‌عهده دارد. یادآوری می‌شود که پیوندهای هیدروژنی نه تنها بین مولکول‌های یک ماده، بلکه بین دو یا چند نوع مولکول نیز می‌توانند به وجود آیند. برای مثال، به شکل ۱۳-۴، که تشکیل پیوندهای هیدروژنی را بین مولکول‌های آب و الکل نشان می‌دهد، توجه کنید.

پرسش ۵-۴- دمای جوش متان، برخلاف آب و آمونیاک، پایین است و به سختی مایع می‌شود. چگونه آن را توجیه می‌کنید؟



شکل ۱۲-۴- ساختار شبکه بلور یخ و آرایش مولکول‌های H_2O در آن



شکل ۱۳-۴- تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب والکل

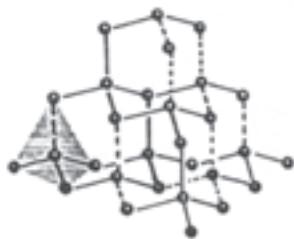
۷- ساختار جامد‌ها
ذرات سازنده‌ی یک جسم جامد دارای حرکت ارتعاشی ضعیفی هستند. با این حال در مواضع خود نسبتاً ثابت باقی می‌مانند. این ذرات ممکن است آرایش‌های هندسی معینی اختیار کنند و بلور تشکیل دهند. ذرات سازنده بسیاری از اجسام جامد، مانند نمک طعام، الماس و ... همواره به طور منظم در کنار یکدیگر آرایش می‌گیرند و بلور تشکیل می‌دهند. این جامد‌ها را جامد‌های بلوری می‌نامند.

در بعضی دیگر از جامد‌ها، مانند شیشه و نوعی گوگرد، موسوم به گوگرد بی‌شکل، ذرات سازنده‌ی جامد نظام گسترده‌ای ندارند بلکه به طور تصادفی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. این جامد‌های غیربلوری را جامد‌های بی‌شکل می‌نامند.

۸- طبقه‌بندی جامد‌های بلوری

پیش از این، انواع پیوندها، مانند پیوند کووالانسی، پیوند یونی و پیوند فلزی را مطالعه کردید. با نیروهای جاذبه بین مولکولی ضعیف، موسوم به نیروهای واندروالسی و همچنین با پیوند هیدروژنی که بین مولکول‌های برخی از مواد تشکیل می‌شود، نیز آشنا شدید. واضح است که هریک از انواع پیوندهای یادشده در گروه معینی از مواد اهمیت پیدا می‌کند و نقش اصلی را بر عهده می‌گیرد. جامد‌های بلوری را می‌توانیم با تکیه بر نوع ذرات تشکیل دهنده‌ی بلور در چهار گروه زیر طبقه‌بندی کنیم :

۱- جامد های کووالانسی یا جامد های شبکه ای: الماس یک جامد کووالانسی است.



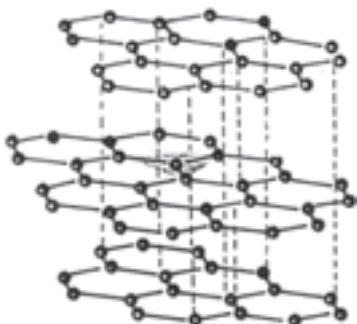
شکل ۴-۱۴- آرایش اتم های کربن در الماس. هر اتم کربن در مرکز یک چهاروجهی قرار دارد. الماس سخت ترین ماده شناخته شده است.

اجزای سازنده شبکه بلواری الماس همگی از یک نوع اتم، یعنی کربن تشکیل شده اند که با پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل هستند. در ساختار الماس، نمی توان مجموعه های اتمی مجزا تشخیص داد. تمام اتم های کربن به صورت یکپارچه در تشکیل شبکه بلواری الماس مشارکت دارند. این گروه از جامد ها بسیار سخت بوده و در دمای نسبتاً بالا ذوب می شوند. در حالت های جامد و مایع، رسانای جریان برق نیستند. آرایش اتم های کربن در بلوار الماس در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است.

الماس دارای یک شبکه سه بعدی از پیوند های کووالانسی است. هر اتم کربن در مرکز یک چهاروجهی قرار گرفته و با چهار اتم کربن مجاور پیوند های کووالانسی تشکیل داده است. الماس با شبکه ای سه بعدی خود، از سخت ترین مواد شناخته شده است. ابزارهای تند برش، اغلب دارای نوک الماسه هستند. گرد الماس یک ساینده مؤثر ولی گرانبهاست.

گرافیت نیز یک جامد کووالانسی است. یکی دیگر از چند شکلی های کربن است اما، ساختار آن با ساختار الماس تفاوت دارد. در گرافیت، اتم های کربن در دو بعد با پیوند های کووالانسی به یکدیگر متصل هستند و به صورت لایه ای بر روی یکدیگر قرار گرفته اند. بین لایه ها، هیچ گونه پیوند شیمیابی وجود ندارد.

این لایه ها فقط به وسیله نیروهای جاذبه ضعیف و اندر والسی به یکدیگر متصل هستند. جدا شدن لایه ها در گرافیت آسان است. به همین دلیل، از گرافیت در مغز مداد استفاده می شود. وقتی با مداد می نویسیم، چندین بیلیون لایه از اتم های کربن بر روی کاغذ ساییده می شود. ساختار گرافیت در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است.

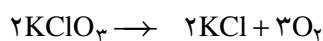


شکل ۴-۱۵- ساختار گرافیت. اتم های کربن به صورت شش گوش به یکدیگر متصل شده اند. لغزندگی لایه ها بر روی هم علت نرم بودن گرافیت است.

سیلیسیم نیز، چه به صورت عنصر و چه به صورت ترکیب (مانند SiO_2 و SiC)، یک جامد کووالانسی یا شبکه ای تشکیل می دهد. سیلیسیم کربید SiC ، یک جامد شبکه ای است که ساختاری همانند ساختار الماس دارد. در صنعت، با نام کربوراندوم^۱، به عنوان ساینده در ماشین های سنگر زنی و به صورت گرد یا به صورت لایه ای بر روی بعضی از انواع کاغذ های سنباده، کاربرد دارد.

۲- جامد های یونی: اجزای تشکیل دهنده شبکه بلواری در این جامد ها (برای مثال، سدیم کلرید، NaCl) با پیوند های یونی به یکدیگر متصل شده اند. در ساختار این جامد ها، مجموعه های مولکولی وجود ندارد. جامد های یونی بسیار سخت و شکننده اند. دمای ذوب و جوش آنها نسبتاً بالاست. در حالت مذاب و به صورت محلول در حلآل های قطبی مانند آب، جریان برق را هدایت می کنند.

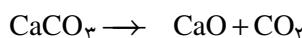
بعضی از جامد های یونی، بر اثر گرمای زیاد، به جای ذوب شدن، تجزیه می شوند. تجزیه هنگامی روی می دهد که یون های چنداتمی بیش از اندازه گرم شوند. برای مثال، پتانسیم کلرات KClO_3 ، را نام می بیریم. این ترکیب در دمای بالاتر از 20°C ، به صورت زیر تجزیه می شود:



در این واکنش، یون کلرات، ClO_3^- به یون کلرید، Cl^- و اتم های اکسیژن تبدیل شده است.

اتم‌های اکسیژن به صورت گاز O_2 آزاد می‌شوند.

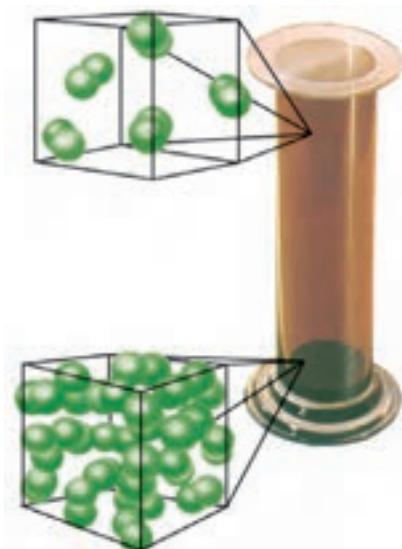
مثال دیگر از جامدهای یونی، کلسیم کربنات، $CaCO_3$ ، است که در حدود $800^\circ C$ به کلسیم اکسید و گاز کربن دیوکسید تجزیه می‌شود.



۳- جامدهای فلزی: اجزای شرکت‌کننده در شبکه‌ی بلور جامدهای فلزی (مانند فلز سدیم، Na) از اتم‌های فلز تشکیل شده‌اند که با پیوندهای فلزی به یکدیگر متصل هستند. این جامدها نسبتاً نرم هستند و می‌توان آن‌ها را به صورت‌های گوناگون تغییر شکل داد. دماهای ذوب و جوش برخی از جامدهای فلزی نسبتاً پایین و برخی دیگر نسبتاً بالاست. جریان برق را هم در حالت جامد و هم در حالت مذاب هدایت می‌کنند.

۴- جامدهای مولکولی: یُد و نفتالن در این گروه جای دارند. اجزای سازنده‌ی شبکه‌ی بلور در جامدهای مولکولی از مولکول تشکیل شده‌اند. این مولکول‌ها با نیروهای جاذبه و اندروالسی به یکدیگر متصل نگه داشته می‌شوند. این جامدها را گاهی جامدهای واندروالسی نیز می‌نامند. گازهای نجیب را نیز در حالت جامد می‌توان در این گروه طبقه‌بندی کرد. در این مورد، اجزای سازنده‌ی شبکه‌ی بلور را اتم‌های گاز نجیب تشکیل می‌دهند.

یادآور می‌شویم که در بسیاری از جامدهای مولکولی، مانند بلور یخ و آمونیاک به حالت جامد، علاوه بر نیروهای جاذبه و اندروالسی، نیروهای پیوند هیدروژنی نیز در پیوند مولکول‌ها با یکدیگر مشارکت دارند. بنابراین، در این موارد، نمی‌توانیم از نام جامدهای واندروالسی استفاده کنیم. در جامدهای مولکولی، برخلاف سه گروه پیشین، مجموعه‌هایی به صورت مولکول قابل تشخیص است. وضعیت مولکول‌های یُد، در شبکه‌ی بلور آن، در شکل ۱۶-۴ نشان داده شده است.



شکل ۱۶-۴- نمایش مولکول‌های یُد در بلور یُد، حالت مایع و حالت گازی

۱-۴- پيوند هيدروژنی را تعریف کنید. کدام سه عنصر، وقتی به هيدروژن متصل باشند، پيوند هيدروژنی تشکیل می دهند؟

۲-۴- چرا دمای ذوب جامد های یونی بالاتر از دمای ذوب جامد های مولکولی است؟ توضیح دهید.

۳-۴- دمای ذوب کدام ماده زیر بالاتر است؟ آن ها را به ترتیب کاهش دمای ذوب از چپ به راست منظم کنید.

الف) NaCl ب) Cl_2 ج) CCl_4

۴-۴- چرا جامد های کووالانسی دمای ذوب بالای دارند؟

۵-۴- با توجه به ساختار الماس و گرافیت توضیح دهید که چرا الماس سخت تر از گرافیت است؟

۶-۴- کدام یک از انواع نیروهای جاذبه ای بین مولکولی در مواد زیر اهمیت بیشتری دارد؟

الف) نفتالن ب) بین ج) هلیم

۷-۴- از بین مواد زیر، دو ماده را نام ببرید که دمای جوش آن ها به یکدیگر نزدیک تر باشد.

الف) N_2 ب) H_2 ج) CO_2

۸-۴- انتظار دارید کدام یک از مولکول های زیر بتوانند پيوند هيدروژنی تشکیل دهند؟

الف) هيدروژن پراکسید، $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ب) آمونیاک، NH_3

ج) متان، CH_4 د) هيدروژن سولفید، H_2S

۹-۴- یک جامد بلوری در 1000°C ذوب می شود و فقط به حالت مایع رسانای جریان برق است. انتظار دارید که این جسم جزو کدام دسته از جامد ها (یونی، مولکولی، فلزی یا کووالانسی) باشد؟

۱۰-۴- دو شرطی را که برای تشکیل پيوند هيدروژنی بین دو مولکول ضرورت دارد، بنویسید.

۱۱-۴- قطبیت پیوند $\text{F}-\text{H}$ بیشتر از قطبیت پیوند $\text{H}-\text{O}$ است. ولی، دمای جوش آب (100°C) بالاتر از دمای جوش هيدروژن فلوئورید (20°C) است. این تفاوت را توجیه کنید.

۱۲-۴- یک جامد بلوری در بالاتر از 2000°C ذوب می شود و به حالت مذاب رسانای جریان برق نیست. این جامد را در کدام گروه از جامد ها قرار می دهید؟

۱۳-۴- در هر جفت از مواد زیر، ماده ای را که انتظار دارید دمای جوش بالاتری داشته باشد، انتخاب کنید و دلیل انتخاب خود را توضیح دهید.

الف) N_2O یا N_2

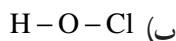
ب) H_2O یا CH_4

۴-۱۴- دو ماده نام ببرید که نیروی جاذبه‌ی بین مولکولی در آنها فقط نیروی واندروالسی باشد.

۴-۱۵- دمای جوش هیدروژن سولفید، H_2S ، پایین‌تر از دمای جوش آب، H_2O ، است.

این اختلاف را چگونه توجیه می‌کنید؟

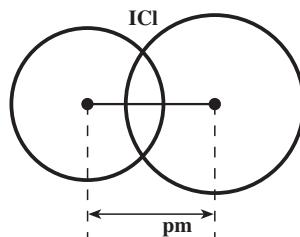
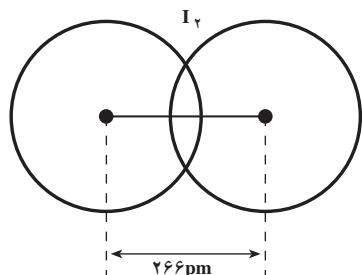
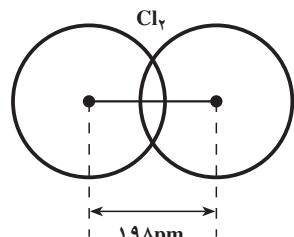
۴-۱۶- انتظار دارید کدام یک از ترکیب‌های زیر پیوند هیدروژنی تشکیل دهنده‌ی چرا؟



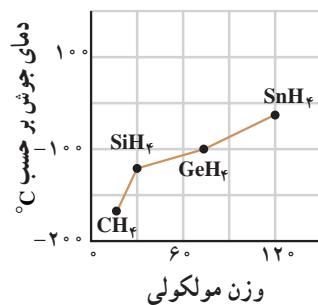
(الف) ب)

۴-۱۷- با تکیه بر داده‌های شکل ۴-۱۷، طول پیوند $-Cl-I-$ را در یود کلرید برحسب پیکومتر حساب کنید.

۴-۱۸- همان‌طور که شکل ۴-۱۸ نشان می‌دهد، دمای جوش هیدرید عنصرهای اصلی گروه چهارم جدول تناوبی، بر خلاف هیدریدهای عنصرهای گروه‌های پنجم، ششم و هفتم، به‌طور منظم تغییر می‌کند. این مشاهده را چگونه توجیه می‌کنید.



شکل ۴-۱۷- طول پیوند $I-Cl$ چند پیکومتر است؟



شکل ۴-۱۸- تغییرات دمای جوش هیدریدهای عنصرهای گروه چهارم

انرژی و واکنش‌های شیمیایی

هدف‌های رفتاری: فرآگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

- ۱- تغییرهای گرماده و گرمگیر را شرح دهد.
- ۲- انرژی گرمایی و انرژی شیمیایی را از هم تشخیص دهد.
- ۳- تفاوت گرما و دما از هم را بیان کند. بالا بودن دمای شعله‌ها را توضیح دهد.
- ۴- انرژی درونی یک نمونه ماده را شرح دهد.
- ۵- تغییر انرژی وابسته به تغییرهای فیزیکی و شیمیایی را توضیح دهد.
- ۶- نمودارهای تغییر انرژی در واکنش‌های شیمیایی را مورد بحث قرار دهد.
- ۷- گرمای واکنش‌های شیمیایی را در حجم ثابت یا در فشار ثابت توضیح دهد.
- ۸- تساوی‌های $\Delta E = q_v$ و $\Delta H = q_p$ را شرح دهد.
- ۹- گرمای سوختن، گرمای انحلال، گرمای تشکیل و انرژی پیوند را توضیح دهد.
- ۱۰- راههای ساده‌ی به دست آوردن گرمای واکنش‌های شیمیایی را در فشار ثابت، بیان کند.

آزمایش نشان می‌دهد که هو تغییر فیزیکی یا شیمیایی معمولاً با مبادله مقداری انرژی به شکل گرمای همراه است. اکنون در این کتاب با مطالعی در خصوص انرژی حاصل از واکنش‌های شیمیایی آشنا می‌شوید.

۱-۵- ماده و انرژی

بسیاری از مواد به هنگام شرکت در واکنش‌های شیمیایی گرما تولید می‌کنند. مثلاً از سوختن نفت در بخاری یا سوختن چوب در اجاق، گرمای زیادی حاصل می‌شود. گرما یکی از شکل‌های انرژی است که به آن انرژی گرمایی نیز می‌گویند. از این رو می‌توان گفت که از سوختن نفت در بخاری یا سوختن چوب در اجاق، انرژی به شکل گرمای آزاد می‌شود.

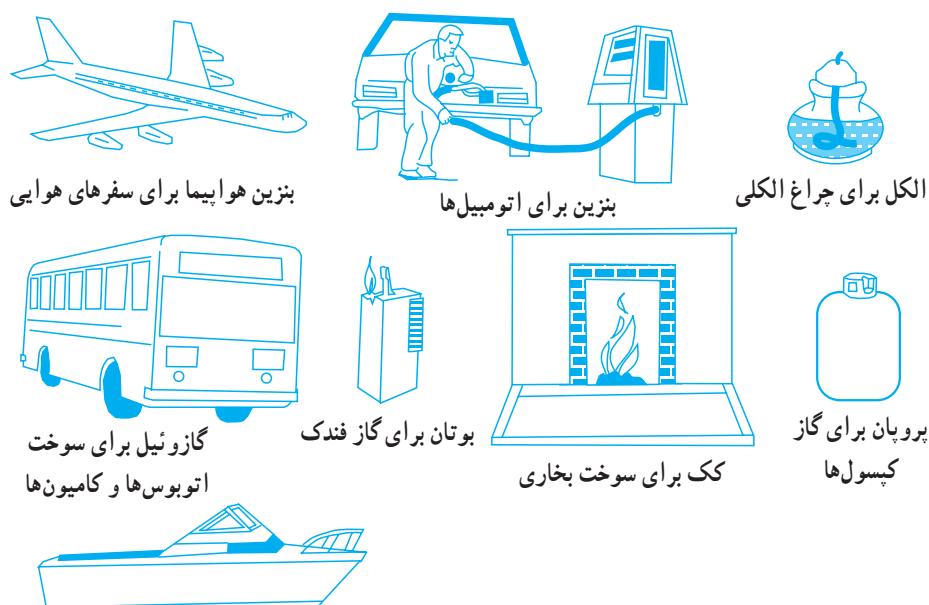
عمل سوختن نفت یا چوب در اکسیژن فرآیندی شیمیایی است و در جریان آن، مواد تشکیل دهنده‌ی نفت و چوب با اکسیژن هوا واکنش می‌دهند و از آن انرژی در شکل گرما به دست می‌آید. بدین ترتیب واکنش‌هایی مانند سوختن نفت یا چوب و مانند آن‌ها به عنوان واکنش‌های انرژی ده یا

گرماده هستند.

موادی مانند نفت و چوب و گازهای نفتی سرشار از انرژی هستند. این گونه مواد وقتی در واکنش‌های شیمیایی شرکت می‌کنند، مقدار قابل توجهی انرژی را در شکل گرماده آزاد می‌کنند. از گرماده واکنش‌های شیمیایی برای مصرف‌های مختلفی استفاده می‌شود. مثلاً برای گرم کردن خانه‌ها، راه انداختن نیروگاه‌ها، انجام عملیات گوناگونی در کارگاه‌ها و کارخانه‌های صنعتی، به حرکت درآوردن وسیله‌های حمل و نقل و...

امروزه، قسمت مهمی از انرژی مصرفی جهان از سوختن سوخت‌های فسیلی به دست می‌آید.

در شکل ۱-۵ برخی فرآورده‌های سوختی و کاربردهای آن‌ها نشان داده شده است.

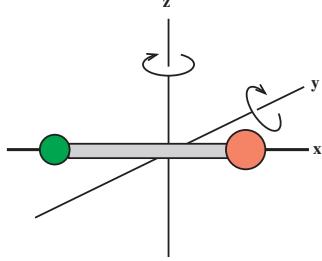


شکل ۱-۵- برخی سوخت‌های فسیلی و کاربردهای آن‌ها

از مقدمه‌ی بالا می‌توان چنین نتیجه گرفت که به طور کلی هر ماده‌ای در خود دارای انرژی است، اما لازم است در نظر داشته باشیم که انرژی یک ماده ممکن است کم یا زیاد باشد. موادی مانند فرآورده‌های نفتی سرشار از انرژی هستند. در مقایسه با آن‌ها می‌توان موادی مانند نمک‌ها را که کم انرژی‌تر هستند، نیز در نظر گرفت.

مواد مختلف با شرکت در واکنش‌های شیمیایی مناسب می‌توانند مقدار قابل توجهی از انرژی خود را در شکل گرماده دیگر انرژی آزاد کنند. برای مثال از سوختن $12/000$ گرم کربن در اکسیژن لازم، در حدود $393/5$ کیلو ژول انرژی در شکل گرماده آزاد می‌شود یا از سوختن $46/0$ گرم الکل معمولی در اکسیژن در حدود 1368 کیلو ژول گرماده حاصل می‌شود. به همین ترتیب از حل شدن $24/0$ گرم منیزیم در محلول هیدروکلریک اسید لازم، در حدود 467 کیلو ژول گرماده آزاد می‌شود. به عنوان یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت همراه با هر تغییر فیزیکی یا شیمیایی معمولاً مقداری انرژی آزاد یا گرفته می‌شود.

۲-۵- انرژی یک نمونه ماده از چه ناشی می‌شود؟



الف - چرخش یک مولکول دو اتمی به دور محوری که از مرکز جرم آن گذشته است.



شكل پایدار



شكل کشیده



شكل فشرده

ب - حرکت ارتعاشی یک مولکول دو اتمی مانند مولکول $\text{H}-\text{Cl}$

شكل ۲-۵

یک نمونه از یک ماده شیمیایی مثلاً ۱ گرم گاز هیدروژن را که در یک بالن در بسته جای دارد، در نظر بگیرید. می‌دانید که گاز هیدروژن از مولکول‌های هیدروژن، H_2 ، درست شده است. این مولکول‌ها در فضای بالن ساکن نیستند و حرکت‌های مختلفی دارند. مثلاً آن‌ها به طور دائم از یک نقطه به نقطه‌ی دیگر جابه‌جا می‌شوند و از این رو دارای حرکت انتقالی‌اند. افزون بر آن، مولکول‌های هیدروژن حرکت چرخشی و ارتعاشی نیز دارند.

در فیزیک می‌خوانید که هر نوع حرکت اجزای مادی دارای یک مقدار انرژی است. برای مثال، یک گلوله که در فضا در حال حرکت است، بسته به جرم و سرعت آن، مقداری انرژی انتقالی دارد. به همین ترتیب، هر مولکول هیدروژن که در حال حرکت انتقالی است نیز دارای انرژی انتقالی است.

انرژی حرکت انتقالی یک گلوله به جرم m و به سرعت v از معادله $\frac{1}{2}mv^2$ = انرژی حرکت انتقالی به دست می‌آید.

حال هرگاه مجموع انرژی حرکت انتقالی تمام مولکول‌های موجود در یک نمونه هیدروژن را به طور یکجا در نظر بگیریم، به آن، انرژی حرکت انتقالی آن نمونه هیدروژن گفته خواهد شد. همچون حرکت انتقالی، هر حرکت چرخشی و هر حرکت ارتعاشی مولکول‌ها نیز دارای انرژی است. از این رو، مولکول‌های هیدروژن علاوه بر انرژی انتقالی، انرژی چرخشی و انرژی ارتعاشی نیز دارند. در حرکت چرخشی، مولکول به دور محوری که از مرکز جرم آن می‌گذرد می‌چرخد و در حرکت ارتعاشی فاصله میان هسته‌های اتم‌های تشکیل دهنده‌ی مولکول به طور بسیار مختص‌تر کم و زیاد می‌شود.

هرگاه مجموع انرژی‌های حرکت‌های انتقالی، چرخشی و ارتعاشی بدون نظم و ترتیب تمام مولکول‌های یک نمونه ماده را به طور یکجا در نظر بگیریم، به آن، انرژی جنبشی گرمایی یا انرژی گرمایی آن نمونه ماده گفته می‌شود. بدین‌سان، انرژی گرمایی یک نمونه ماده همان انرژی حرکت‌های بدون نظم و ترتیب مولکول‌های تشکیل‌دهنده‌ی آن نمونه ماده است. هر اندازه حرکت‌های یاد شده در یک نمونه ماده شدیدتر باشد، انرژی گرمایی آن هم بیشتر است. گاهی از گرما به عنوان انرژی گرمایی که از یک نقطه به نقطه دیگر جابه‌جا می‌شود، یاد می‌کنند.

یک نمونه ماده علاوه بر آنکه دارای انرژی گرمایی است، انرژی شیمیایی به صورت ذخیره نیز دارد. برای پی بردن به انرژی شیمیایی، 22°C گرم گاز اکسیژن را در دما و فشار معینی در نظر بگیرید. به این مقدار اکسیژن، ۱ مول اکسیژن گفته می‌شود که شامل 6×10^{23} مولکول اکسیژن O_2 است. هر مولکول اکسیژن از دو اتم اکسیژن درست شده است که به وسیله‌ی یک پیوند دوگانه به هم متصل‌اند.

هرگاه بخواهید پیوند میان دو اتم اکسیژن در مولکول O_2 را بشکنید و آن را به دو اتم اکسیژن مجزا و بدون پیوند تبدیل کنید، باید برای آن انرژی به کار برد. این انرژی که برای شکستن پیوند O_2 به کار می‌برید تا آن را به دو اتم O تبدیل کنید، در آن دو اتم ذخیره می‌شود. به این

انرژی ذخیره شده، انرژی شیمیایی ذخیره گفته می‌شود. بدینسان است که می‌گوییم انرژی شیمیایی دو اتم اکسیژن، O_2 ، بیش از انرژی شیمیایی یک مولکول اکسیژن، $O = O$ ، است. برای شکستن پیوندهای $O = O$ در ۱ مول اکسیژن ($1 \times ۰۲ \times ۶ / ۰۲ = ۶$ مولکول $O = O$) و تبدیل آنها به دو مول اتم‌های اکسیژن ($۰۳ \times ۱۰ = ۳$ اتم O)، ۴۹۸ کیلوژول انرژی لازم است. با توجه به آن می‌گوییم، انرژی شیمیایی ۲ مول اتم O به اندازه ۴۹۸ کیلوژول بیش از انرژی شیمیایی ۱ مول $O = O$ است. نمودار شناس داده شده در شکل ۵-۳ این مطلب را بهتر نشان می‌دهد.

پایین تر بودن انرژی شیمیایی مولکول $O = O$ از دو اتم O ، به دلیل وجود پیوند دوگانه‌ای است که میان اتم‌های اکسیژن در مولکول $O = O$ برقرار است. دو اتم O در مولکول $O = O$ روی هم برهم‌کنش شدید دارند، در حالی که در حالت فرضی اتمی برهم‌کنشی روی هم ندارند. بدین ترتیب می‌توان گفت که انرژی شیمیایی یا انرژی ذخیره، همان انرژی ناشی از برهم‌کنش اجزای مادی بر یکدیگر است.

به عنوان مثال دیگر، مقداری کربن در شکل گرافیت را در نظر بگیرید. وقتی گرافیت در اکسیژن می‌سوزد، از آن انرژی زیادی به شکل گرمایی حاصل می‌شود. فکر می‌کنید، این انرژی از کجا ناشی می‌شود؟ یقیناً این انرژی از تغییر انرژی شیمیایی ذخیره در موادی که در واکنش شرکت می‌کنند، به دست می‌آید.

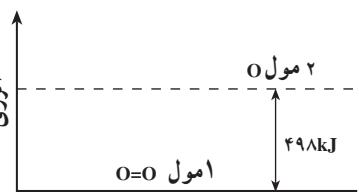
از سوختن هر ۱۲ گرم گرافیت در اکسیژن $۳۹۳ / ۵$ کیلوژول انرژی در شکل گرمایی آزاد



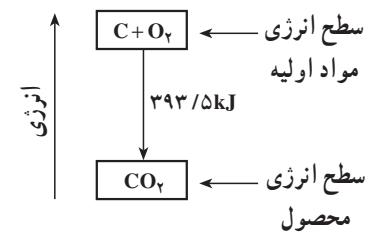
در واقع $۳۹۳ / ۵$ کیلوژول انرژی آزاد شده در واکنش بالا، به طور عمدۀ از تفاوت میان انرژی شیمیایی مواد اولیه و محصول واکنش ناشی می‌شود. در این واکنش، C و O_2 هر یک دارای یک مقدار انرژی شیمیایی ذخیره است. به مجموع انرژی‌های شیمیایی آن دو، انرژی شیمیایی مواد اولیه گفته می‌شود. گاز CO_2 به عنوان محصول واکنش نیز دارای یک مقدار انرژی شیمیایی مخصوص به خود است که به آن انرژی شیمیایی محصول واکنش گفته می‌شود. مقدار $۳۹۳ / ۵$ کیلوژول انرژی که از سوختن ۱۲ گرم گرافیت در اکسیژن حاصل می‌شود، تقریباً از تفاوت میان انرژی شیمیایی مواد اولیه و محصول آن واکنش به دست می‌آید. در مورد واکنش داده شده، به طور تقریب می‌توان گفت که انرژی شیمیایی ۱ مول CO_2 (44 گرم CO_2) به اندازه $۳۹۳ / ۵$ کیلوژول از مجموع انرژی‌های شیمیایی ۱ اتم گرم گرافیت (12 گرم گرافیت) و 1 مول O_2 (22 گرم O_2) کم‌تر است.

تا اینجا دیدید که یک نمونه ماده شیمیایی، هم دارای انرژی گرمایی است و هم دارای انرژی شیمیایی است. به مجموع آن دو، انرژی درونی یا به طور ساده انرژی آن نمونه ماده‌ی شیمیایی گفته می‌شود. می‌توان کل انرژی یک نمونه (یک مقدار معین ماده) را با علامت E نشان داد. بنابراین نماد E یانگر مجموع انرژی‌های گرمایی و شیمیایی یک نمونه ماده مورد مطالعه است.

وقتی نمونه‌ای ماده در یک تغییر فیزیکی یا شیمیایی شرکت می‌کند، انرژی آن، E ، تغییر می‌کند. برای مثال، 1 گرم یخ C^0 را در نظر بگیرید که به 1 گرم آب C° تبدیل می‌شود. برای این تبدیل ۳۳۵ ژول گرمای مصرف می‌شود. یعنی باید ۳۳۵ ژول گرمای را به 1 گرم یخ C^0 داد تا به 1 گرم



شکل ۳-۵-۵ - انرژی ذخیره یا انرژی شیمیایی ۱ مول $O = O$ به اندازه ۴۹۸ kJ کم‌تر از انرژی شیمیایی ۲ مول O است.



شکل ۴-۵-۵ - انرژی شیمیایی ۱ مول CO_2 ، $۳۹۳ / ۵$ کیلوژول از مجموع انرژی‌های شیمیایی ۱ اتم گرم گرافیت و ۱ مول O_2 پایین‌تر است.

آب C° تبدیل شود. از این رو، به آسانی در می‌باییم که انرژی ۱ گرم آب C° پیش از انرژی ۱ گرم یخ C° است. هرگاه انرژی ۱ گرم یخ C° را با E_1 و انرژی ۱ گرم آب C° را با E_2 نشان دهیم، در آن صورت داریم:

$$E_2 = E_1 + 335J$$

و یا

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 335J$$

ΔE تغییر انرژی نمونه مورد مطالعه را در جریان تغییر فیزیکی یاد شده می‌رساند. برای هر تغییر فیزیکی دیگر یا هر تغییر شیمیایی مورد نظر نیز یک تغییر انرژی در کار است که آن را با همان ΔE معرفی می‌کنند.

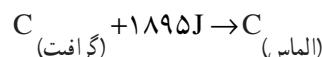
مثال ۱-۵: کربن به چند شکل یافت می‌شود. گرافیت و الماس از چند شکلی‌های مهم کربن هستند. برای تبدیل ۱ اتم گرم گرافیت به ۱ اتم گرم الماس، ۱۸۹۵ ژول گرما مصرف می‌شود. تغییر انرژی کربن در این تبدیل کدام است؟

پاسخ: انرژی ۱ اتم گرم گرافیت را با E_1 و انرژی ۱ اتم گرم الماس حاصل از آن را با E_2 نشان می‌دهیم. با توجه به معلومات داده شده می‌توان نوشت:

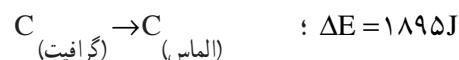
$$E_2 = E_1 + 1895J$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 1895J$$

و یا



و به همین ترتیب



۳-۵_ انرژی گرمایی، گرما و دما

فکر می‌کنید انرژی گرمایی، گرما و دما چه تفاوتی با هم دارند؟ همان‌طور که در بخش پیش دیدید، انرژی گرمایی همان انرژی حرکت‌های تصادفی و بدون نظم مولکول‌ها در ماده است. خوب، درباره‌ی گرما چه نظری دارید؟ منظور از گرما، پیش‌تر آن مقدار انرژی گرمایی است که از جسمی به جسم دیگر در نتیجه‌ی تفاوت دما منتقل می‌شود. برای مثال، اگر یک آجر داغ و یک آجر سرد را روی هم قرار دهید، مقداری گرما از آجر داغ به آجر سرد منتقل می‌شود. انتقال این گرما از راه کم شدن مقداری از انرژی گرمایی آجر داغ و انتقال آن به آجر سرد صورت می‌گیرد. در آجر داغ، ارتعاش ذره‌های مادی (اتم‌ها، مولکول‌ها و مانند آن‌ها) شدیدتر از آجر سرد است. وقتی یک آجر داغ و یک آجر سرد را روی هم می‌گذارید، ارتعاش‌ها در آجر داغ به تدریج ضعیفتر می‌شود، اما در مقابل، در آجر سرد رو به شدت می‌گذارد و از همین راه مقداری انرژی گرمایی به نام گرما از آجر گرم به آجر سرد سرازیر می‌شود.

اکنون اگر گرما همان انرژی گرمایی است که از جایی به جای دیگر منتقل می‌شود، پس دما یا درجه‌ی حرارت چیست؟ این پرسش بسیار بجا است. هر چند که در اینجا نمی‌توان مفهوم دقیقی از دما را بیان داشت، اما به طور تقریب می‌توان گفت که دما یا درجه‌ی حرارت یک جسم، میزانی از شدت جنبش‌های گرمایی در آن جسم را بیان می‌کند. در واقع هر اندازه جنبش‌های مولکولی (انتقالی، چرخشی و ارتعاشی) در جسمی شدیدتر باشد دمای آن هم بالاتر است. برای مثال، تفاوت میان یک نمونه بخار آب بسیار داغ مثلاً با دمای $C^{\circ} 50$ و یک نمونه بخار آب سرد مثلاً با دمای $C^{\circ} 5$ در آن است که مولکول‌های آب در بخار بسیار داغ، جنبش‌های بسیار شدیدتری نسبت به بخار سرد دارند. به همین ترتیب تفاوت میان یک قطعه آهن داغ و برا فروخته مثلاً با دمای $C^{\circ} 100$ و یک قطعه آهن سرد مثلاً با دمای $C^{\circ} 10$ در آن است که اتم‌های آهن در آهن برا فروخته ارتعاشهای بسیار شدیدتری نسبت به هم دارند تا در آهن سرد.

همان‌طور که می‌دانید گرما و انرژی گرمایی با یکی از واحدهای انرژی، مثلاً ژول یا کالری سنجیده می‌شود، در حالی که دما در یکی از مقیاس‌های دماستنجی مثلاً مقیاس سلسیوس، C° ، یا کلوین، K، اندازه‌گیری می‌شود. برای مثال، می‌گوییم انرژی گرمایی یک نمونه گاز ۵ کیلوژول است و دمای آن $C^{\circ} 200$ است.



(الف) یک شمع در حال سوختن



(ب) یک چراغ بونزن با شعله زرد که در آن واکنش سوختن گاز کامل نیست.



(پ) یک چراغ بونزن با شعله آبی که در آن فرآیند سوختن گاز به طور کامل انجام می‌شود.



(ت) یک مشعل متان - اکسیژن که می‌تواند شیشه‌هایی از جنس کوارتز را که دمای ذوب آن‌ها در حدود $C^{\circ} 1600$ است ذوب کند.

۴-۵- داغی یک شعله سوزان ناشی از چیست؟

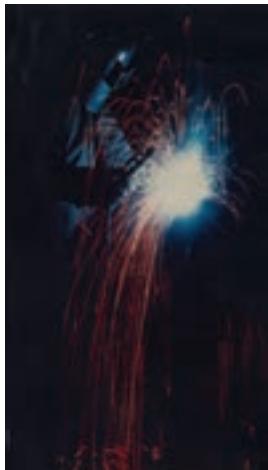
به شعله سوزان یک گاز در یک مشعل توجه کنید. این شعله دارای دمای بالایی است. فکر می‌کنید دمای بالای شعله ناشی از چیست؟ فرض کنید گازی که در مشعل می‌سوزد، گاز بوتان، C_4H_{10} ، باشد. بوتان گازی است که سرشار از انرژی شیمیایی است. از سوختن این گاز در اکسیژن هوا، انرژی زیادی در شکل گرما آزاد می‌شود. اگر ۱ مول گاز بوتان، یعنی 58 g گاز بوتان، در اکسیژن بسوزد، از آن در حدود 2657 kJ کیلوژول گرما آزاد می‌شود.



این گرمای عظیم آزاد شده، صرف چه می‌شود؟ قسمت عمدہ‌ای از این گرما صرف تشدید جنبش مولکول‌های موجود در شعله و بالا بردن دمای آن‌ها می‌شود. همان‌طور که از معادله شیمیایی واکنش پیدا است، از سوختن بوتان در هوا، گاز کربن دی‌کسید و بخار آب تولید می‌شود. پس قسمتی از مواد تشکیل دهنده شعله شامل همان کربن دی‌کسید و بخار آب است. علاوه بر آن، در شعله، مقدار قابل توجهی نیتروژن موجود در هوا، اکسیژن به مصرف نرسیده و گاز نسوخته نیز هنوز موجود است. بدین ترتیب نتیجه می‌گیریم که قسمت مهمی از گرمای حاصل از سوختن بوتان صرف گرم کردن مولکول‌های موجود در شعله و تشدید جنبش‌های آن‌ها می‌شود و بالا بودن دمای شعله ناشی از همین جنبش شدید مولکول‌ها در آن است. هر اندازه جنبش‌های مولکول‌ها در شعله‌ای شدیدتر باشد، دمای آن هم بالاتر است.

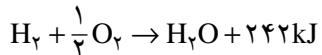
دما در یک شعله گاز مثلاً در شعله‌ی گاز بوتان بسیار بالا است و ممکن است بالاتر از $C^{\circ} 1000$ باشد. مولکول‌های موجود در چنین شعله داغی دارای جنبش‌های بسیار شدیدی هستند.

شكل ۵



شکل ۶-۵- یک مشعل استیلن - اکسیژن که از آن برای جوش دادن فلزات استفاده می شود.

این مولکول های پر جنب و جوش در برخورد با مولکول های اطراف که جنب و جوش کمتری دارند، مقداری از انرژی گرمایی خود را به آن ها منتقل می کنند و از این راه آن ها را گرمتر می کنند. از سوختن گاز هیدروژن در گاز اکسیژن خالص، شعله ای با دمای بسیار بالا و در حدود 250°C حاصل می شود. به کمک چنین شعله داغی می توان ورقه های فلزی را بردیا آن ها را به هم جوش داد.



از سوختن گاز استیلن، C_2H_2 ، در اکسیژن خالص شعله ای با دمای بالاتر و در حدود 300°C حاصل می شود. در صنعت جوشکاری از چنین شعله ای برای بردیان و جوش دادن قطعه های فلزی استفاده می شود (به شکل ۶-۵ توجه کنید).

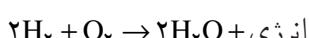


۶-۵- چگونگی گرم شدن آب داخل یک دستگاه به وسیله ای شعله گاز
اکنون به فرآیند گرم شدن آب داخل یک دیگ به وسیله ای یک شعله ی گاز خوب توجه کنید. همان طور که گفتیم مولکول های تشکیل دهنده ای یک شعله ی گاز دارای جنبش های مولکولی بسیار شدیدی هستند و از همین رو دمای بالایی دارند. این مولکول های پر جنب و جوش به شدت به جدار بیرونی دیگ برخورد می کنند و از این راه مقداری از انرژی گرمایی خود را بدان منتقل کرده و آن را گرم می کنند و دمای آن را بالا می بردند. از سوی دیگر مولکول های آب داخل دیگ از راه برخورد با جدار داخلی دیگ مقداری از انرژی گرمایی آن را دریافت می کنند و از این راه گرمتر می شوند. با ادامه این روند، آب داخل دیگ به تدریج گرمتر و گرمتر می شود و سرانجام ممکن است به جوش آید. به عنوان یک نتیجه گیری پایانی می توان گفت، هر اندازه دمای یک نمونه ماده بالاتر باشد، جنبش های مولکولی در آن شدیدتر است و انرژی گرمایی آن نیز بیشتر است. گذشته از آن انتقال انرژی گرمایی از یک جسم به جسم دیگر، از راه برخورد یا تماس مولکول های آن دو جسم با یکدیگر حاصل می شود.

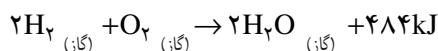
مثال ۶-۲: شعله ای حاصل از سوختن استیلن در اکسیژن خالص، چگونه می تواند یک تیرآهن را برد یا دو قطعه آهن را به هم جوش بدهد؟

پاسخ: سوختن استیلن در اکسیژن بسیار گرم ماده است. از سوختن هر مول استیلن (۲۶ گرم استیلن) در اکسیژن لازم، در حدود ۱۲۵۶ کیلوژول گرما حاصل می شود. این گرما، گازهای حاصل از سوختن استیلن و هوای همراه آن را گرم می کند و دمای آن ها را به حدود 300°C می رساند. آهن در این دما به آسانی ذوب می شود و از این راه است که قطعه های بزرگ آهن به هم جوش می خورند یا یک تیرآهن بزرگ به راحتی بردیه می شود.

۶-۶- تغییر انرژی در واکنش های شیمیایی
انجام هر واکنش شیمیایی با یک تغییر انرژی همراه است. برای مثال، وقتی هیدروژن در اکسیژن می سوزد، مقدار قابل توجهی انرژی از آن به دست می آید، چرا؟



از سوختن ۴ گرم گاز هیدروژن در ۳۲ گرم گاز اکسیژن و تولید ۳۶ گرم بخار آب، در حدود ۴۸۴ کیلوژول انرژی به شکل گرما آزاد می‌شود.



دلیل آزاد شدن انرژی در واکنش سوختن هیدروژن، آن است که محتوای انرژی محصول واکنش (۳۶ گرم بخار آب)، از محتوای انرژی مواد اولیه به کار رفته در واکنش (۴ گرم گاز هیدروژن و ۳۲ گرم گاز اکسیژن) کمتر است. هرگاه محتوای انرژی را با نماد E معرفی کنیم، می‌توانیم بنویسیم:

$$E_{(2H_2)} < (E_{(2H_2)} + E_{(O_2)})$$

به واکنشی مانند واکنش سوختن هیدروژن در اکسیژن که با آزاد شدن انرژی به شکل گرما همراه است، واکنش انرژی ده یا گرماده می‌گویند. در هر واکنش انرژی ده یا گرماده، سطح انرژی یا محتوای انرژی مواد اولیه (مجموع انرژی مواد اولیه) بالاتر از سطح انرژی محصولات واکنش است. هرگاه مجموع انرژی مواد اولیه را با E_1 و مجموع انرژی محصولات واکنش را با E_2 نشان دهیم، در آن صورت برای یک واکنش انرژی ده داریم:

$$E_1 > E_2 \quad \text{«در واکنش انرژی ده»} \quad (5-1)$$

برای بهتر فهمیدن نامساوی بالا به نمودار (الف) در شکل ۵-۷ توجه کنید.

اکنون تغییر انرژی، ΔE ، وابسته به واکنش را به صورت زیر معرفی می‌کنیم:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (5-2)$$

با در نظر گرفتن نامساوی (۵-۱) و تساوی (۵-۲) با هم، به آسانی معلوم می‌شود که ΔE در یک واکنش انرژی ده، یک مقدار منفی است. برای مثال، ΔE در واکنش سوختن هیدروژن در اکسیژن به شرحی که گذشت برابر است با:

$$\Delta E = -484\text{ kJ}$$

و یا به طور کلی در هر واکنش انرژی ده داریم

$$\Delta E = (E_2 - E_1) < 0 \quad \text{«در هر واکنش انرژی ده»} \quad (5-3)$$

در برابر واکنش‌های انرژی ده، انجام برخی واکنش‌ها با جذب انرژی همراه است. برای مثال، تجزیه‌ی جیوه اکسید به اکسیژن و جیوه یک واکنش انرژی گیر است:



بدین ترتیب، در این واکنش، سطح انرژی محصول واکنش، E_2 ، بیش از سطح انرژی مواد

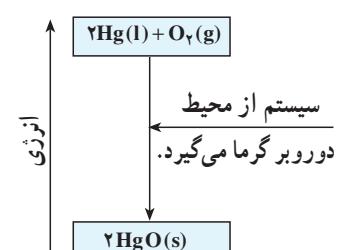
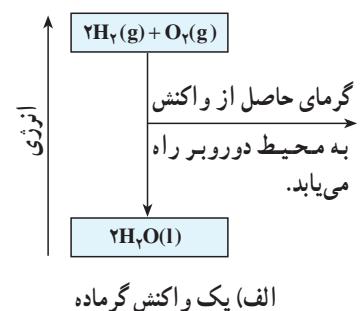
اولیه، E_1 ، است.

$$E_2 > E_1 \quad \text{«در واکنش انرژی گیر»} \quad (5-4)$$

و از آنجا، تغییر انرژی، E_1 ، وابسته بدان مقدار مثبتی است. به طور کلی، در هر واکنش انرژی گیری داریم:

$$\Delta E = (E_2 - E_1) > 0 \quad \text{«در هر واکنش انرژی گیر»} \quad (5-5)$$

در شکل ۵-۷ ب نمودار تغییر انرژی برای واکنش تجزیه‌ی جیوه اکسید به جیوه و اکسیژن ترسیم شده است. ۲ مول جیوه اکسید جامد (۴۳۳ گرم جیوه اکسید) با دریافت ۱۸۲ کیلوژول انرژی در



شکل ۵-۷— توجه داشته باشید که دو نمودار در یک مقیاس رسم نشده‌اند.

شکل گرما، به ۲ مول جیوه مایع (۴۰۱ گرم جیوه) و ۱ مول اکسیژن (۳۲ گرم اکسیژن) تجزیه می‌شود.
بدین ترتیب برای واکنش تجزیه یاد شده می‌توان نوشت:

$$E_{(\text{محصولات})} + 182 \text{ kJ} = E_{(\text{واکنش دهنده‌ها})}$$

و یا

$$\Delta E = E_{(\text{محصولات})} - E_{(\text{واکنش دهنده‌ها})} = +182 \text{ kJ}$$

۷-۵- گرمای واکنش کدام است؟

در بخش پیش دیدید که انجام هر واکنش شیمیایی با آزاد شدن یا جذب مقداری انرژی همراه است. تغییر انرژی همراه واکنشهای شیمیایی، معمولاً به شکل گرما ظاهر می‌شود. برای مثال، انرژی حاصل از انجام یک واکنش انرژی ده به شکل گرما درمی‌آید و به محیط دوروبر واکنش سرازیر می‌شود و انرژی گرمایی مولکول‌های واقع در محیط دوروبر را بالا می‌برد. در مقابل، در یک واکنش انرژی‌گیر، انرژی لازم برای آن، به شکل گرما از محیط دوروبر گرفته می‌شود و به درون واکنش راه می‌پارد و به شکل ذخیره درمی‌آید. با این مقدمه می‌توان دریافت که تغییر انرژی، ΔE ، یک واکنش باید تقریباً با گرمای آن واکنش که با نماد q نشان داده می‌شود، برابر باشد:

$$\text{گرمای واکنش} \approx \text{Tغییر انرژی واکنش}$$

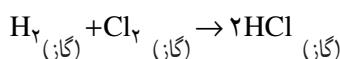
$$\Delta E_{(\text{واکنش})} = q_{(\text{واکنش})} \quad (5-6)$$

این بیان تا حد رضایت‌بخشی درست است. هنگامی که حجم در جریان انجام واکنش تغییر نکند (یا تغییر آن اندک باشد)، با اطمینان می‌توان نوشت:

$$\Delta E_{(\text{واکنش})} = q_v_{(\text{واکنش})} \quad (5-7)$$

v ثابت ماندن حجم در جریان انجام واکنش را می‌رساند.)

در یک واکنش حجم ثابت، باید حجم مواد اولیه با حجم محصولات تقریباً مساوی باشد. برای توضیح بیشتر به واکنش:



خوب توجه کنید. فرض کنید این واکنش در دمای 27°C و فشار ثابت ۱ اتمسفر انجام شود. همان‌طور که می‌دانید هر مول گاز در دمای 27°C و فشار ۱ اتمسفر، $24/6$ لیتر حجم دارد. بدین ترتیب، حجم مواد اولیه در این واکنش (۱ مول H_2 و ۱ مول Cl_2) روی هم برابر با $49/2$ لیتر است. از سوی دیگر، محصولات (۲ مول HCl) نیز برابر همان $49/2$ لیتر است. از این رو می‌گوییم که واکنش یاد شده در حجم ثابت انجام می‌شود و از آنجا برای آن می‌توان نوشت:

$$\Delta E_{(\text{واکنش})} = q_v_{(\text{واکنش})}$$

واکنش $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ در حدود ۱۸۴ کیلوژول گرماده است. بنابراین برای آن می‌توان نوشت:

$$\Delta E = q_v = -184 \text{ kJ}$$

مثال ۳-۵: آیا حل شدن نمک طعام در آب فرآیندی حجم ثابت است؟

پاسخ: با یک استوانه مدرج، ۱۰۰ میلی‌لیتر آب را در یک بشر بریزید. ۲ گرم نمک طعام را با یک ترازو وزن کنید و حجم آن را در حالت فشرده تخمین بزنید. نمک را در آب داخل بشر حل کنید. حجم محلول حاصل را اندازه بگیرید و آن را با مجموع حجم آب و نمک در قبل از آزمایش مقایسه کنید. از آن، چه نتیجه‌ای خواهید گرفت؟ با انجام این آزمایش خواهید دید که حجم در جریان حل کردن نمک طعام در آب، تغییر چندانی نمی‌کند. بنابراین می‌توان گفت در فرآیند حل شدن نمک طعام در آب، حجم تقریباً ثابت است.

مثال ۴-۵: آیا جوشیدن آب فرآیندی حجم ثابت است؟

پاسخ: ۱ مول آب (۱۸ گرم آب) را که در دمای جوش خود قرار دارد در نظر بگیرید. حجم آن در حدود ۱۸ سانتی‌متر مکعب است. حال هرگاه این ۱ مول آب به بخار آب در همان دمای جوش تبدیل شود، حجم بسیار بزرگ‌تری را اشغال خواهد کرد، چرا؟ بدینسان در فرآیند جوشیدن آب، حجم ثابت نمی‌ماند و به طور چشم‌گیری تغییر می‌کند.

۵-۸- فرآیند فشار ثابت کدام است؟

فرآیند فشار ثابت آن است که فشار محیطی که فرآیند در آن انجام می‌گیرد، ثابت باشد. بسیاری از فرآیندهای در برابر هوای آزاد انجام می‌شوند. هرگاه فشار هوا در جریان انجام آن فرآیندها تقریباً ثابت بماند، به آن‌ها، فرآیندهای فشار ثابت گفته می‌شود. برای مثال، موقعی که مقداری شکر را در آب داخل یک لیوان حل می‌کنید، با یک فرآیند فشار ثابت روبه‌رو هستید، زیرا فشار هوا در طول حل شدن شکر در آب تقریباً ثابت است. به همین ترتیب، فشار هوای روی آبی که در یک بشر در باز، بر روی یک شعله در حال جوشیدن است، تقریباً ثابت است. از این رو، این فرآیند جوش نیز فرآیندی فشار ثابت است.

۵-۹- گرمای یک فرآیند در فشار ثابت

۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر را در یک بشر بریزید و دمای آن را اندازه بگیرید. ۵ گرم آمونیونیترات را با یک ترازوی نسبتاً دقیق وزن کنید و آن را در آب داخل بشر حل کنید و به تغییر دمای حاصل دقت کنید. خواهید دید که با حل کردن آمونیوم‌نیترات در آب، دما کاهش پیدا می‌کند. چرا؟ زیرا حل شدن آمونیوم‌نیترات در آب فرآیندی انرژی‌گیر است. این انرژی از انرژی گرمایی مولکول‌های آب گرفته می‌شود و در نتیجه آن، دما کاهش می‌یابد.

فشار هوا در طول این آزمایش، همان‌طور که پیدا است، ثابت است. بنابراین گرمای مبادله شده در آن، در فشار ثابت است. هرگاه ۱ مول آمونیوم‌نیترات در مقدار کافی آب حل شود، در حدود ۲۶/۲ کیلوژول انرژی در شکل گرما در فشار ثابت از محیط گرفته می‌شود.

به آزمایش دیگری توجه کنید. جوشیدن آب در هوای آزاد نیز یک فرآیند فشار ثابت است.

زیرا فشار هوا در جریان جوشیدن آب تقریباً ثابت است. برای بخار شدن ۱ مول آب در دمای جوش آن در فشار ثابت، در حدود $J = 4063$ ارزی در شکل گرما از محیط جذب می‌شود.

اکنون با این پرسش روبرو هستیم که آیا گرمای مبادله شده در یک فرآیند فشار ثابت، q_p ، باز هم با تغییر ارزی وابسته به آن فرآیند مساوی است یا نه؟ بررسی‌های دقیق علمی نشان می‌دهد که در حالت کلی ممکن است q_p و ΔH به طور دقیق با هم مساوی نباشند. شیمیدان‌ها برای نشان دادن گرمایی که در جریان تغییرهای فیزیکی یا شیمیایی در فشار ثابت آزاد یا جذب می‌شود، از کمیت دیگری به نام آنتالپی^۱ و با علامت H کمک می‌گیرند و تغییر آن، ΔH ، را با گرمای مبادله شده در فشار ثابت، q_p ، یکی می‌گیرند.

$$q_p = \Delta H \quad (5-8)$$

بنابراین ΔH یک فرآیند، برابر با همان گرمایی است که آن فرآیند در فشار ثابت از دست می‌دهد یا دریافت می‌دارد. برای مثال، چون در فرآیند حل شدن ۱ مول آمونیوم نیترات در آب در فشار ثابت $26/2$ کیلوژول گرما گرفته می‌شود، برای آن می‌توان نوشت:

$$\Delta H_{(\text{انحلال})} = +26/2 \text{ kJ}$$

و یا، چون در فرآیند بخار شدن ۱ مول آب در دمای جوش آن و در فشار ثابت، 4063° ژول گرما گرفته می‌شود، برای آن داریم:

$$\Delta H_{(\text{بخار شدن})} = +4063^\circ \text{ J}$$

در نظر داشته باشید که ΔH در فرآیندهای گرمائیر مثبت و در فرآیندهای گرماده، منفی است.

مطالعه‌ی آزاد

در اینجا این پرسش پیش می‌آید که آنتالپی، H ، چیست؟ می‌توان به این پرسش این‌طور پاسخ داد که یک مقدار از یک ماده همان‌طور که دارای ارزی، E ، است، آنتالپی، H ، نیز دارد. آنتالپی یک نمونه مادی تا حدودی برابر با همان ارزی آن است. به طور دقیق آنتالپی یک نمونه مادی مساوی ارزی آن به اضافه حاصلضرب حجم در فشار آن است. یعنی:

$$H = E + PV \quad (5-9)$$

در حالی که H و E به ترتیب آنتالپی و ارزی نمونه مورد مطالعه را می‌رساند و V حجم آن نمونه را نشان می‌دهد و P فشار روی نمونه را معرفی می‌کند.

آن‌تاپی، H ، بر حسب یکی از واحدهای ارزی اندازه‌گیری می‌شود. در واقع، آنتالپی نامی و همتایی دیگر برای ارزی است.

۵-۱۰- تغییر آنتالپی در واکنش‌های شیمیایی

همان‌طور که انجام یک واکنش شیمیایی با یک تغییر ارزی، ΔE ، همراه است، با یک تغییر

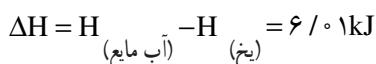
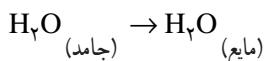
^۱— enthalpy

آنالپی، ΔH ، نیز همراه است. هرگاه مجموع آنالپی‌های مواد اولیه را با H_1 و مجموع آنالپی‌های محصولات واکنش را با H_2 نشان دهیم، ΔH واکنش عبارت خواهد بود از :

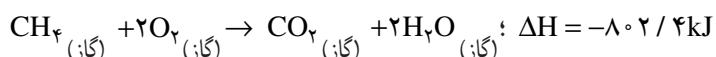
$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (5-1)$$

یک نکته بسیار آموزنده و مهم در اینجا آن است که ΔH یک واکنش در فشار ثابت برابر با گرمایی است که در جریان آن واکنش تولید یا گرفته می‌شود.

در تبدیل ۱ مول یخ C° به ۱ مول آب C° در حدود $6^\circ/10\text{ kJ}$ گیلوژول گرما در فشار ثابت جذب می‌شود. از این رو، برای آن می‌توان نوشت :



در واکنش سوختن ۱ مول گاز متان در اکسیژن، $80.2/4\text{ kJ}$ گیلوژول گرما در فشار ثابت آزاد می‌شود. از این رو، برای واکنش مذکور داریم :



تمرین ۵-۱: با استفاده از معلومات داده شده در بخش ۵-۴، ΔH هر یک از واکنش‌های سوختن هیدروژن در اکسیژن و استیلن در اکسیژن را بیان کنید. فرض می‌شود که هر یک از آن دو در فشار ثابت انجام می‌شوند.

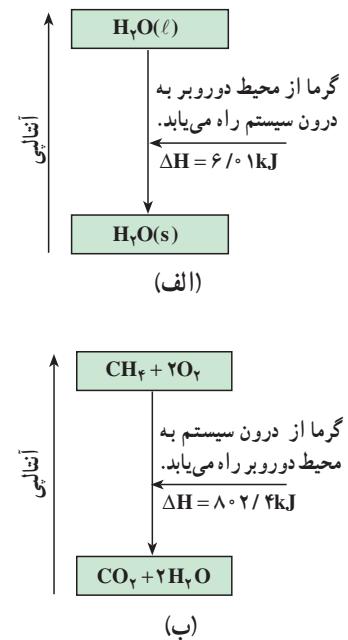
۱۱-۵- گرمای سوختن

وقتی مواد مختلف در اکسیژن می‌سوzenند، مقدار قابل توجهی گرما آزاد می‌شود. بنابر تعريف، گرمای سوختن یک ماده قابل سوختن برابر با گرمایی است که از سوختن کامل ۱ مول از آن ماده در اکسیژن به دست می‌آید. برای مثال، گرمای سوختن گرافیت در اکسیژن برابر با $-393/5\text{ kJ mol}^{-1}$ است. علامت منفی می‌رساند که واکنش سوختن گرماده است. این مقدار می‌رساند که از سوختن ۱ مول گرافیت (12 g گرم گرافیت) در اکسیژن، $393/5\text{ kJ}$ گیلوژول انرژی در شکل گرما در فشار ثابت آزاد می‌شود.

در جدول ۱-۵ گرمای سوختن چند ترکیب آلی داده شده است.

جدول ۱-۵- گرمای سوختن چند ترکیب آلی بر حسب kJ mol^{-1}

ΔH سوختن	فرمول	نام
-۶۳۸	CH_3OH (مایع)	متانول
-۱۲۲۴	C_2H_5OH (مایع)	اتانول
-۸۰۲	CH_4 (گاز)	متان
-۲۰۴۶	C_2H_8 (گاز)	پروپان
-۲۶۵۷	C_4H_{10} (گاز)	بوتان



شکل ۱-۵-۱ (الف) ذوب ۱ مول یخ در $0^\circ C$ که فرآیندی گرمایی است باعث می‌شود که آنالپی آب به اندازه $6^\circ/10\text{ kJ}$ گیلوژول افزایش یابد.
 ب) از سوختن ۱ مول متان در اکسیژن که فرآیندی گرماده است $80.2/4\text{ kJ}$ گرما آزاد می‌شود.

با آنکه گرمای سوختن را برای ۱ مول از ماده سوختنی گزارش می‌کنند، اما از نظر تجاری بهتر است که گرمای سوختن را در ازای واحد جرم حساب کرد.
سوختنی که گرمای سوختن آن در ازای واحد جرم بیشتر باشد، معمولاً سوخت بهتری به حساب می‌آید.

تمرین ۲-۵: گرمای سوختن ۱ گرم از هر یک از ترکیب‌های داده شده در جدول ۱-۵ را حساب و با هم مقایسه کنید. کدام یک از سوخت‌های داده شده در این جدول، با در نظر گرفتن مقدار گرمای سوختن در ازای واحد جرم مرغوب‌تر است؟

۱۲-۵- گرمای حل شدن

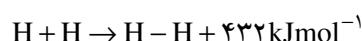
گرمای حل شدن، آن مقدار گرمایی است که در فشار ثابت از حل شدن ۱ مول از ماده حل شدنی در مقدار معینی از حلال آزاد یا جذب می‌شود. برای مثال، همان‌طور که پیش از این هم اشاره شد، از حل شدن ۱ مول آمونیوم‌نیترات در مقدار زیادی آب، ۲۶/۲ کیلوژول گرما گرفته می‌شود. در جدول ۲-۵ گرمای مولی حل شدن چند ترکیب یونی در آب داده شده است.

جدول ۲-۵- گرمای حل شدن چند ترکیب یونی در آب

$\Delta H / \text{kJmol}^{-1}$	ترکیب
گرماده	-۳۷/۱
	-۸۲/۸
گرمائیر	+۴/۰
	+۱۷/۲
گرمائیر	+۱۵/۲
	+۲۶/۲
	LiCl
	CaCl _۲
	NaCl
	KCl
	NH _۴ Cl
	NH _۴ NO _۳

۱۳-۵- انرژی پیوند

وقتی دو اتم به هم می‌پیوندند و یک پیوند شیمیایی را درست می‌کنند، از آن انرژی حاصل می‌شود. برای مثال، از به هم پیوستن دو مول اتم هیدروژن، و تشکیل یک مول مولکول H_۲، انرژی قابل توجهی آزاد می‌شود.



اینک اگر بخواهیم پیوند H-H تشکیل شده را بشکنیم، باید انرژی برابر با انرژی حاصل از تشکیل آن پیوند را صرف کنیم. یعنی :



به مقدار انرژی ۴۳۲ kJmol⁻¹ که برای شکستن پیوند به کار می‌رود، انرژی پیوند H-H می‌گویند.

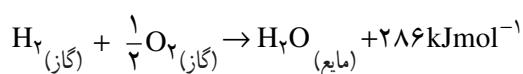
به همین ترتیب، هر پیوند شیمیایی دیگر نیز انرژی پیوند ویژه خود را دارد. در جدول ۳-۵ انرژی پیوند چند پیوند شیمیایی آشنا بر حسب کیلوژول بر مول

جدول ۳-۵-۱-۴ انرژی چند پیوند شیمیایی آشنا بر حسب کیلوژول بر مول

انرژی پیوند	پیوند	انرژی پیوند	پیوند
۴۱۰	C-H	۴۳۲	H-H
۵۶۵	H-F	۱۵۵	F-F
۴۲۸	H-Cl	۲۴۰	Cl-Cl
۳۶۲	H-Br	۱۹۰	Br-Br
۲۹۵	H-I	۱۴۹	I-I
۴۵۹	O-H	۳۳۹	C-Cl
۳۸۸	N-H	۴۹۴	O=O
		۹۴۲	N≡N

۳-۵-۱۴ گرمای تشکیل

هنگامی که یک جسم مرکب طی واکنشی از عنصرهای سازنده‌اش تشکیل می‌شود، معمولاً مقداری انرژی در شکل گرمای آزاد می‌شود. برای مثال، هنگامی که ۱ مول آب مایع، از گازهای هیدروژن و اکسیژن حاصل می‌شود، 286 kJ گرمای نیز با آن آزاد می‌شود:



به 286 kJ mol^{-1} گرمای مولی تشکیل آب مایع می‌گویند. گرمای تشکیل را با نماد ΔH_f نشان می‌دهند.^۱ بدینسان:

$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \text{مایع}) = -286\text{ kJ mol}^{-1}$$

منفی بودن گرمای تشکیل بدان معنا است که تشکیل جسم مرکب مورد نظر از عنصرهای سازنده‌اش گرماده است. هر اندازه گرمای تشکیل جسمی منفی تر باشد، احتمال پایداری آن بیشتر است، بر عکس، ترکیبات با گرمای تشکیل مثبت، نوعاً ممکن است ناپایدار باشند. در جدول ۴-۵ گرمای تشکیل چند ترکیب آشنا جمع‌آوری شده است.

جدول ۴-۵-۱-۴ گرمای تشکیل چند ترکیب آشنا بر حسب کیلوژول بر مول

ΔH_f	فرمول جسم مرکب	ΔH_f	فرمول جسم مرکب
-۹۲/۳	HCl	-۲۴۱/۸	H ₂ O گاز
-۱۵۵/۲	CuO	-۱۸۸	H ₂ O ₂ مایع
-۶۳۵/۶	CaO	-۲۹۷	SO ₂ گاز
-۷۴/۸	CH ₄	-۴۶	NH ₃ گاز
-۱۲۶/۲	C _۲ H _۶	-۱۱۰/۵	CO گاز
+۲۲۶/۷	C _۲ H _۲	-۳۹۳/۵	CO ₂ گاز

^۱ حرف اول کلمه formation به معنای تشکیل است.

۱۵-۵- روشهای تعیین گرمای یک واکنش

در بخش‌های قبل دیدید که انجام هر واکنش شیمیایی با تولید یا جذب مقداری گرما همراه است. برای تعیین گرمای یک واکنش از راه‌های مختلفی می‌توان استفاده کرد. برخی راه‌های ساده برای تعیین گرمای واکنش عبارتند از:

الف) به کمک آزمایش: از راه انجام برخی آزمایش‌های ساده می‌توان گرمای تعدادی از واکنش‌های شیمیایی را تعیین کرد. برای مثال، آزمایش نشان می‌دهد که از حل شدن 48 g گرم فلز منیزیم در محلول هیدروکلریک اسید لازم 24 g کیلوژول گرما در فشار ثابت آزاد می‌شود. اکنون با استفاده از معلومات این آزمایش، به آسانی می‌توان گرمای واکنش مورد مطالعه را حساب کرد. برای این کار نخست باید معادله شیمیایی واکنش را نوشت:



در معادله نوشته شده، یک اتم گرم منیزیم (24 g گرم منیزیم) در اسید حل می‌شود. از این رو، گرمای واکنش داده شده، آن مقدار گرمایی است که با حل شدن ۱ اتم گرم منیزیم همراه است. بدین ترتیب:

$$\Delta H_{(\text{واکنش})} = 24\text{ g} \times \frac{-9 / 24\text{ kJ}}{0 / 48\text{ g}} = -462\text{ kJ}$$

(علامت منفی بیانگر گرمادهی واکنش است).

ب) به کمک گرمای تشکیل: قاعده‌ی حساب کردن گرمای یک واکنش از روی گرماهای تشکیل اجسام شرکت کننده در واکنش عبارت است از:

$$\Delta H_{(\text{واکنش})} = (\text{مجموع گرماهای تشکیل مواد حاصل}) - (\text{مجموع گرماهای تشکیل مواد اولیه})$$

مثال ۴-۵: گرمای واکنش $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ را از روی گرماهای تشکیل داده شده در

جدول ۴-۵ حساب کنید.

پاسخ: از قاعده داده شده در بالا استفاده می‌کنیم:

$$\begin{aligned} \Delta H_{(\text{واکنش})} &= \Delta H_f(\text{CO}_2) - \left[\Delta H_f(\text{CO}) + \frac{1}{2} \Delta H_f(\text{O}_2) \right] \\ &= -393 / 5 - (-110 / 5) - \frac{1}{2} \times 0 = -283\text{ kJ} \end{aligned}$$

تذکر: لازم است توجه داشته باشید که گرمای تشکیل هر عنصر به حالت آزاد مانند O_2 , H_2 , N_2 , C , Hg , I_2 و مانند آن‌ها طبق قرارداد برابر با صفر است.

پ) به کمک انرژی‌های پیوند: قاعده حساب کردن گرمای یک واکنش از روی انرژی‌های

پیوند عبارت است از :

$$\Delta H = \left(\text{مجموع انرژی پیوندهای موجود در مواد حاصل} \right) - \left(\text{مجموع انرژی پیوندهای} \right)_{(\text{واکنش})}$$

مثال ۵-۵: گرمای واکنش $H - H + Cl - Cl \rightarrow 2H - Cl$ را از روی انرژی پیوندهای به کار رفته در واکنش حساب کنید.

پاسخ: از قاعده داده شده در مورد به کار بردن انرژی های پیوند برای محاسبه گرمای واکنش استفاده می کنیم :

$$\begin{aligned} \Delta H_{(\text{واکنش})} &= (H - Cl - Cl + Cl - H) - (2 \times H - Cl) \\ &= (432 + 240) - (2 \times 428) = -184 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- ۱-۵- یک نمونه ماده دارای چه نوع انرژی هایی است؟
- ۲-۵- چرا از سوختن مواد سوختی، مقدار قابل توجهی انرژی در شکل گرمای آزاد می شود؟
- ۳-۵- انرژی گرمایی یک نمونه ماده از چه ناشی می شود؟ انرژی گرمایی یک جسم تابع چه عامل هایی است؟
- ۴-۵- دمای یک جسم از چه خبر می دهد؟
- ۵-۵- انرژی شیمیایی یک نمونه ماده کدام است؟ انرژی واکنش های شیمیایی بیشتر از کدام منشأ حاصل می شود؟
- ۶-۵- انرژی درونی یا به طور ساده انرژی یک نمونه ماده شامل چه انرژی هایی است؟
- ۷-۵- ارتباط میان انرژی گرمایی، گرمای و دمای یک جسم را شرح دهید.
- ۸-۵- تفاوت میان یک قطعه مس داغ و یک قطعه مس سرد را از دید جنبش های مولکولی شرح دهید.
- ۹-۵- چرا دمای یک شعله بسیار بالا است؟ آیا در یک شعله مولکول ها، اتم ها یا یون های هم یافت می شود؟ آن ها از کجا به دست آمده اند؟
- ۱۰-۵- دمای یک شعله در چه شرایطی ممکن است فوق العاده بالا باشد؟
- ۱۱-۵- چرا دمای مشعل استیلن - اکسیزن از دمای مشعل هیدروژن - اکسیزن بالاتر است؟
- ۱۲-۵- از سوختن ۱ کیلوگرم گاز هیدروژن در گاز اکسیزن لازم، چه مقدار انرژی در شکل گرمای حاصل می شود؟ این مقدار گرمای می تواند چند کیلوگرم یخ C° را به آب C° تبدیل کند؟ (آب حاصل از سوختن هیدروژن را در شکل بخار آب در نظر بگیرید).
- ۱۳-۵- نمودار تغییر انرژی برای واکنش های زیر را رسم کنید.
- $$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \quad (\text{گاز}) \quad : \quad \Delta H = 52 / 2 \text{ kJ}$$
- $$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF \quad (\text{گاز}) \quad : \quad \Delta H = -537 \text{ kJ}$$
- ۱۴-۵- هر یک از اصطلاحات، واکنش انرژی ده، واکنش انرژی گیر، واکنش گرمایده و واکنش گرمایگر را شرح دهید.
- ۱۵-۵- تغییر انرژی وابسته به واکنش های شیمیایی، بیشتر به چه صورت ظاهر می شود؟
- ۱۶-۵- فرآیند حجم ثابت و فرآیند فشار ثابت را توضیح دهید. برای هر یک از آن ها ۵ نمونه را معرفی کنید.
- ۱۷-۵- در یک فرآیند حجم ثابت، میان تغییر انرژی و گرمای وابسته به فرآیند چه رابطه ای برقرار است؟ این رابطه در مورد یک فرآیند فشار ثابت چگونه است؟
- ۱۸-۵- در جریان بخار شدن یک مایع در فشار ثابت 100 kPa گرمای جذب شده است. ΔH

وابسته به آن چه مقدار است و چرا؟

۵-۱۹- یک واکنش شیمیایی در حجم ثابت انجام می‌شود و 5°kJ گرما را آزاد می‌سازد.

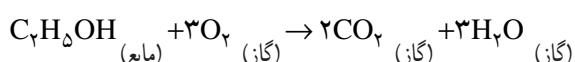
تغییر انرژی این واکنش برابر با چه مقدار است و چرا؟

۵-۲۰- از حل شدن $\frac{3}{27}$ گرم فلز روی در محلول هیدروکلریک اسید لازم، 7 kJ کیلوژول

گرما در فشار ثابت آزمایشگاه آزاد می‌شود. تغییر آنتالپی، ΔH ، وابسته به واکنش میان روی و محلول اسید را حساب کنید.

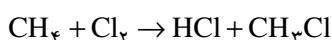
۵-۲۱- با استفاده از گرمای تشکیل، گرمای واکنش سوختن الكل معمولی را حساب

کنید.



(گرمای تشکیل الكل معمولی به حالت مایع، برابر با 777 kJ/mol است.)

۵-۲۲- با استفاده از انرژی‌های پیوند، گرمای واکنش



را حساب کنید.

۵-۲۳- از سوختن کامل ۱ تن گاز بوتان در اکسیژن لازم، چه مقدار انرژی در شکل گرما حاصل

می‌شود؟ گرمای سوختن بوتان برابر با -2657 kJ/mol است.

۵-۲۴- از حل شدن ۱ گرم آمونیوم کلرید در مقدار زیادی آب، چه مقدار گرما در فشار

ثابت گرفته می‌شود (از معلومات داده شده در جدول ۵-۲ استفاده کنید).

فصل ششم

محلول‌ها

هدف‌های رفتاری: فرآگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

- ۱- پدیده‌ی انحلال را بیان کند.
- ۲- اثر دما روی انحلال پذیری اجسام یونی را بیان کند.
- ۳- مفهوم غلظت بر حسب درصد جرمی و مول در لیتر را توضیح دهد.

۱-۶- تعریف محلول

به طوری که می‌دانید اکثر واکنش‌های شیمیایی در طبیعت در محلول آبی انجام می‌شود زیرا لازمه‌ی انجام واکنش‌های شیمیایی برخورد مؤثر بین ذره‌های واکنش‌دهنده است و شرایط برای حرکت آزادانه ذره‌ها (یون‌ها یا مولکول‌ها) در محلول و در نتیجه تماس ذره‌ها با یکدیگر بیشتر فراهم است. در یک جسم جامد ذره‌های یونی یا مولکولی نمی‌توانند آزادانه حرکت کنند و از این‌رو واکنش بین مواد شیمیایی در حالت جامد، اگر هم صورت بگیرد، بسیار کند خواهد بود. مثلاً چنانچه جوش‌شیرین (سدیم هیدروژن کربنات NaHCO_3) و جوه‌لیمو (سیتریک اسید) را که هر دو جامدند با هم مخلوط کنیم واکنش آشکاری بین آنها انجام نمی‌شود. ولی اگر این مخلوط را در آب بریزیم از واکنش بین آنها گاز کردن دیوکسید آزاد می‌شود. مواد غذایی مورد نیاز بدن پس از گوارش به صورت محلول در می‌آیند و در آن حالت از دیواره‌ی روده عبور کرده وارد خون می‌شوند و به این وسیله به سراسر بدن راه می‌یابند.

چنانچه چند حبه قند را در مقداری آب هم بزنید برادر حل شدن در آب ناپدید می‌شوند و محلول شفاف آب قند به دست می‌آید. این محلول از یک جسم حل شده^۱ (در این مورد قند) و یک حلال (جسمی که قند در آن حل شده است، در این مورد آب) تشکیل شده است. در این محلول، مولکول‌های قند به طور یکنواخت در بین مولکول‌های آب پخش شده‌اند و خواص این محلول از نقطه‌ای به نقطه‌ی دیگر متفاوت نخواهد بود. این محلول در واقع مخلوط همگنی از مولکول‌های جسم حل شده و آب است و هیچ مرزی اجزای سازنده‌ی آن را از یکدیگر جدا نمی‌کند در حالی که یک مخلوط ناهمگن مانند شن و نمک، از دو یا چند فاز متمایز تشکیل شده‌اند و بین اجزای

^۱ – Solute

سازنده‌ی آن مرز مشخصی وجود دارد. در محلول آب قند با این که مولکول‌های قند از مولکول‌های آب سنگین ترند ولی هیچ‌گاه تهشین نمی‌شوند. زیرا نیروهای جاذبه‌ی جدیدی که بین مولکول‌های آب و مولکول‌های قند به وجود آمده است، مانع از جدایی آن‌هاست.

به عنوان یک ترکیب یونی انحلال پتانسیم دی‌کرومات ($K_2Cr_7O_7$) را که نارنجی‌رنگ است در نظر می‌گیریم. چنانچه ۱ گرم از این نمک را در ۱۰۰ سانتی‌متر مکعب آب حل کنیم یک محلول نارنجی‌رنگ متشکل از یون‌های بی‌رنگ پتانسیم و یون‌های نارنجی‌رنگ دی‌کرومات خواهیم داشت. این محلول مخلوط همگنی از مولکول‌های آب، یون‌های پتانسیم و دی‌کرومات است. در اینجا هم ذره‌های جسم حل شده (در این مورد یون‌ها) مانند ذره‌های (مولکول‌های) قند در مثال بالا به طور یکنواخت در سراسر محلول پخش شده‌اند و هیچ‌گاه تهشین نخواهند شد. حال چنانچه از نمک پتانسیم دی‌کرومات به مقدار ۱۰ گرم در همان مقدار آب حل کنیم باز هم یک محلول یکنواخت خواهیم داشت اما این بار شدت رنگ محلول بیشتر از محلول قبلی است زیرا که غلظت جسم حل شده در آن بیشتر است. محلول اول را یک محلول رقیق می‌نامیم زیرا در آن نسبت جسم حل شده به حلال کوچک است و محلول دوم را یک محلول غلیظ می‌نامیم زیرا که در آن این نسبت بزرگ‌تر است. توجه داشته باشید که واژه‌های رقیق و غلیظ واژه‌های کمی هستند و به مقادیر نسبی جسم حل شده در یک محلول اشاره دارند. مقدار جسم حل شده در یک محلول رقیق بسیار کم‌تر از یک محلول غلیظ است. چنانچه بتوان در یک محلول نمک پتانسیم دی‌کرومات بازهم مقدار بیشتری از این نمک را حل کرد در آن صورت محلول مزبور سیرنشده نامیده می‌شود و در حالتی که محلول نمک پتانسیم دی‌کرومات و پتانسیم دی‌کرومات جامد باهم در حالت تعادل باشند چنین محلولی سیرنشده نامیده می‌شود. انحلال‌پذیری^۱ یک نمک معین در یک دمای معین نماینده‌ی مقداری از آن نمک است که در مقدار مشخصی از حلال برای به وجود آمدن یک محلول سیرنشده حل می‌شود. انحلال‌پذیری اجسام مختلف با یکدیگر متفاوت است مثلاً انحلال‌پذیری سدیم کلرید در ۱۰۰ mL در ۲۹/۱۲ °C برابر ۲۱٪ است حال آن که انحلال‌پذیری نقره کلرید در همین مقدار آب و در همان دما برابر ۰/۰۰٪ گرم است.

از آنجا که می‌توان از یک جسم حل شده محلول‌های با غلظت‌های متفاوت تهییه کرد این نکته روشن است که در یک محلول مقدار جسم حل شده در ۱۰۰ گرم حلال می‌تواند در یک محدوده‌ی معین تغییر کند. از این‌رو بین محلول و یک ترکیب شیمیابی تفاوت اساسی وجود دارد زیرا در یک ترکیب شیمیابی ترکیب درصد اجزای سازنده‌ی آن همواره ثابت است.

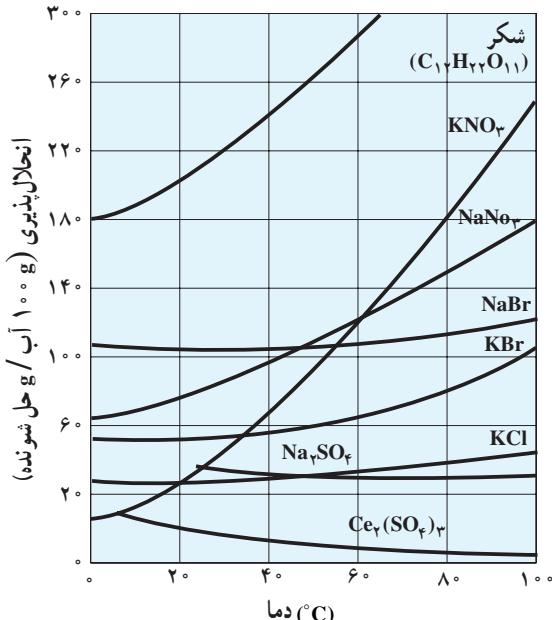
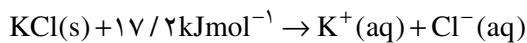
در مثال‌های بالا از آب به عنوان حلال یاد کردیم زیرا همان‌طور که اشاره شد در شیمی اغلب با محلول‌های آبی سروکار داریم. اما به این نکته توجه داشته باشید که تقریباً هر گاز، مایع یا جامدی می‌تواند نقش حلال را برای دیگر گازها، مایع‌ها یا جامدتها داشته باشد. بسیاری از آلیاژها محلول جامدی از یک فلز در فلز دیگر است. فلز طلا که برای ساخت اشیای زینتی به کار می‌رود در واقع آلیاژی از طلا و مس است یا سکه‌ی نیکلی محلولی از نیکل در فلز مس است. هوا یک محلول گازی

(مخلوط همگنی) از نیتروژن، اکسیژن و گازهای دیگر است یا نوشابه‌ی گازدار محلولی از کربن دیوکسید در آب است.

گرچه اغلب تمیز جسم حل شده و حلال از یکدیگر آسان است و آن جسمی را که به میزان بیشتری وجود دارد حلال می‌نامیم ولی تمیز آن‌ها از یکدیگر مشکل است. مثلاً چنانچه مقدار مساوی از آب و الكل داشته باشیم معلوم نیست کدام یک را باید به عنوان حلال اختیار کرد.

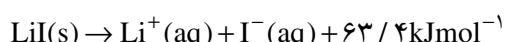
۲-۶_ اثر دما روی انحلال پذیری جامدها

بسنگی انحلال پذیری به دما برای تعدادی از اجسام معدنی در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. به طور کلی انحلال پذیری یک جسم با افزایش دما زیاد می‌شود، اگرچه موارد استثنای نیز وجود دارد. چنانچه انحلال جسم حل شده گرماده باشد، گرم کردن محلول موجب می‌شود که مقداری از جسم حل شده از محلول جدا شود و در واقع انحلال پذیری جسم حل شده کاهش می‌یابد. بر عکس چنانچه انحلال جسم حل شده در آب گرم‌گیر باشد، گرم کردن محلول موجب می‌شود که مقدار بیشتری از آن جسم در آب حل شود و به این ترتیب انحلال پذیری افزایش می‌یابد. مثلاً انحلال پذیری پتاسیم کلرید گرم‌گیر است و با افزایش دما افزایش می‌یابد.



شکل ۱-۶_ رابطه‌ی بین انحلال پذیری و دما برای چند ترکیب یونی

بر عکس، انحلال پذیری لیتیم یید گرماده است و انتظار می‌رود که انحلال پذیری آن با افزایش دما کاهش یابد.

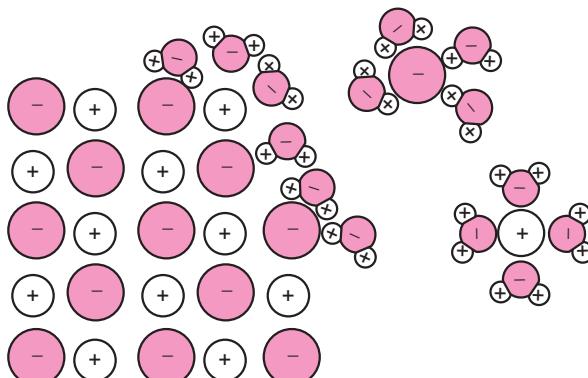


در مواردی مانند سدیم بر مید و سدیم کلرید که گرمای انحلال آن‌ها در آب ناچیز است (برای NaBr برابر ۱/۱۳ - کیلوژول بر مول و برای سدیم کلرید برابر ۳/۸۶ کیلوژول بر مول است)، افزایش دما تأثیر چندانی بر انحلال پذیری آن‌ها ندارد.

۳-۶- اتحال ترکیبات یونی

یک جامد یونی مانند سدیم کلرید مجموعه‌ی منظمی از یون‌های مثبت (در این مورد Na^+) و منفی (در این مورد Cl^-) است که شبکه‌ی بلور سدیم کلرید را تشکیل می‌دهند. بالا بودن دمای ذوب سدیم کلرید نشان می‌دهد که نیروی جاذبه بین یون‌های سدیم و کلرید در بلور این جسم زیاد است و بنابراین برای از هم پاشیدن شبکه‌ی بلور سدیم کلرید به انرژی زیادی نیاز است. از آن جا که در فرآیند اتحال این نمک (شکل ۲-۶) لازم است که یون‌های سازنده‌ی نمک از هم جدا و در آب پراکنده شوند به این نتیجه می‌رسیم که انرژی حاصل از آپووشی یون‌های سدیم و یون‌های کلرید باید بیشتر از انرژی شبکه‌ی بلور سدیم کلرید باشد.

هنگامی که یک جامد یونی در آب قرار می‌گیرد مولکول‌های قطبی آب از سر قطب منفی خود (اکسیژن) به یون‌های مثبت و از سر قطب مثبت خود (هیدروژن) به یون‌های منفی این جامد یونی تزدیک می‌شوند. در صورتی که نیروی جاذبه‌ی جدید یون - دوقطبی بیشتر از نیروی جاذبه‌ی یونی در بلور باشد این یون‌ها به تدریج از سطح بلور کنده شده و در آب پخش می‌شوند. نفره کلرید برخلاف سدیم کلرید در آب حل نمی‌شود زیرا در این مورد انرژی آپووشی یون‌ها برای غلبه بر انرژی شبکه‌ی بلور نفره کلرید کافی نیست.



شکل ۲-۶- حل شدن یک جامد یونی در آب

۴-۶- غلظت محلول‌ها

غلظت یک جسم حل شده را در یک حلال می‌توان به صورت جرم آن جسم در جرم معینی از حلال (مثلاً ۱ گرم NaCl در ۱۰۰ گرم آب) بیان کرد. یا این‌که می‌توان غلظت آن را به صورت درصد جرمی بیان کرد. مثلاً محلول ۱٪ جرمی NaCl شامل ۱ گرم NaCl در ۱۰۰ گرم محلول (۹۹ گرم آب) است.

$$\frac{\text{جرم جسم حل شده}}{\text{جرم محلول}} \times 100 = \% \text{ جسم حل شده}$$

وقتی در محاسبات از مفهوم درصد جرمی استفاده می‌کنیم گرم‌های جسم حل شده در ۱۰۰ گرم محلول را در نظر می‌گیریم. بنابراین برای محاسبه‌ی جرم جسم حل شده در حجم معینی از محلول

لازم است که چگالی آن محلول (یعنی جرم یک میلی لیتر از آن محلول) را بدانیم. مثلاً در آزمایشگاه از هیدروکلریک اسید غلیظ استفاده می‌کنیم. مشخصات محلول این اسید روی شیشه قید شده است. چگالی، $1/19\text{ g/mL}$ ؛ $37/2\%$ جرمی. چنانچه بخواهیم جرم این اسید را در یک لیتر از محلول غلیظ محاسبه کنیم، به صورت زیر عمل می‌کنیم.

$$\frac{\text{گرم محلول}}{1/19} = \frac{119}{1000\text{ mL}}$$

با توجه به درصد جرمی این اسید ($37/2\%$ اسید در 100 g محلول) خواهیم داشت:

$$\frac{\text{گرم HCl}}{\text{گرم محلول}} = \frac{37/2\text{ HCl}}{119} = 443/\text{HCl}$$

یک راه دیگر برای بیان غلطت استفاده از مفهوم مولاریته است. مولاریته یک محلول به صورت تعداد مول‌های یک جسم حل شده در یک لیتر محلول تعریف می‌شود.

$$\text{مولاریته} = \frac{\text{تعداد مول‌های جسم حل شده}}{\text{تعداد لیترهای محلول}}$$

مثلاً اگر 40 g (یک مول) از سدیم هیدروکسید در دو لیتر محلول داشته باشیم مولاریته این محلول باز به شرح زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{مولاریته} = \frac{40\text{ g}/40\text{ g mol}^{-1}}{2\text{ L}} = 0.5\text{ mol/L}$$

با توجه به مشخصات داده شده روی شیشه‌ی سولفوریک اسید غلیظ: چگالی $1/84\text{ g/mL}$ ؛ درصد جرمی اسید $98/3\%$ می‌خواهیم مولاریته این اسید را حساب کنیم.

$$\text{مولاریته} = \frac{1/84\text{ g}}{1/84 \times 10^3\text{ g/mL}} = 1/84 \times 10^3\text{ mol/L}$$

$$\text{مولاریته} = \frac{98/3\text{ g H}_2\text{SO}_4}{1/84 \times 10^3\text{ g}} = \frac{98/3\text{ g H}_2\text{SO}_4}{1/84 \times 10^3\text{ g}} = 1/81 \times 10^3\text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$1/81 \times 10^3\text{ g H}_2\text{SO}_4 \div 98\text{ g mol}^{-1} = 18/5\text{ mol/L}$$

- ۱-۶- تفاوت محلول با یک ترکیب شیمیایی چیست؟
- ۲-۶- تفاوت محلول با یک مخلوط ناهمگن چیست؟
- ۳-۶- نشان دهید که چگونه مشخصات یک محلول برای محلول کربن دیوکسید در هوا، محلول اتانول (C_2H_5OH) در آب و محلول پتاسیم کلرید در آب صادق است.
- ۴-۶- مفاهیم جسم حل شده، حلال، رقيق و غلظیظ را تعريف کنید.
- ۵-۶- اثر دما بر انحلال پذیری ترکیبات یونی چگونه است؟
- ۶-۶- حدود ۱ گرم کلسیم به صورت Ca^{2+} در یک لیتر شیر وجود دارد. مولاریته یون کلسیم در شیر چیست؟
- ۷-۶- تعداد مول های جسم حل شده را در هریک از موارد زیر حساب کنید :
- الف) ۲ لیتر محلول $18/5\text{ M}$ سولفوریک اسید
- ب) 500 میلی لیتر محلول $M/3$ گلوکز ($C_6H_{12}O_6$)
- ۸-۶- مولاریته ی هریک از محلول های زیر را حساب کنید :
- الف) $4/25$ گرم (NH_3) در $L/5\text{ M}$ محلول
- ب) $10/29$ گرم ید (I_2) در $L/1\text{ M}$ محلول
- ۹-۶- پنج میلی لیتر از هیدروکلریک اسید 6 مولار را تا چه حجمی رقيق کنیم تا غلظت محلول حاصل $M/1\text{ M}$ باشد؟
- ۱۰-۶- ۲۶۴ گرم آمونیوم سولفات، $(NH_4)_2SO_4$ ، با جرم مولی 132 g را در یک لیتر آب حل می کنیم مولاریته تقریبی این محلول چیست؟ چگالی آمونیوم سولفات متبلور برابر $1/76\text{ g mL}^{-1}$ است (فرض کنید حجم ها جمع پذیر باشند).
- ۱۱-۶- چنانچه 175 mL از یک محلول 2 مولار را تا حجم یک لیتر رقيق کنیم، مولاریته محلول به دست آمده چیست؟

سرعت واکنش‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر آن

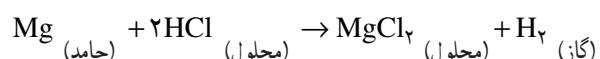
هدف‌های رفتاری: فرآگیر پس از پایان این فصل باید بتواند :

- ۱- یک واکنش سریع و یک واکنش کند را از هم تشخیص دهد.
- ۲- سرعت متوسط واکنش را تعریف و آن را حساب کند.
- ۳- چگونگی انجام یک واکنش شیمیایی را بیان کند.
- ۴- برخورد با انرژی کافی و برخورد با جهت مناسب را شرح دهد.
- ۵- انرژی فعال‌سازی واکنش را توضیح دهد و کمپلکس فعال شده را بشناسد.
- ۶- اثر غلظت روی سرعت واکنش را شرح دهد.
- ۷- اثر دما روی سرعت واکنش را شرح دهد.
- ۸- نقش کاتالیزگر در سرعت واکنش را مورد بحث قرار دهد.

در این فصل از کتاب با سرعت واکنش‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر آن آشنا می‌شوید. بحث سرعت واکنش‌ها و عوامل مؤثر بر آن از دید کاربردی اهمیت زیادی دارد. امروزه دست‌اندرکاران صنایع شیمیایی سخت می‌کوشند تا با ایجاد شرایط مناسب، فرآورده‌های شیمیایی را با مرغوبیت بیش‌تر و صرف زمان کم‌تر تهیه کنند.

۱-۷- تعریف سرعت واکنش

یک قطعه نوار منیزیم به طول تقریبی ۵ سانتی‌متر را در بشری که دارای ۲۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار هیدروکلریک اسید است بیندازید و تغییرات آن را به دقت زیر نظر بگیرید. با اندکی توجه خواهید دید که منیزیم با محلول اسید واکنش می‌دهد و مقدار آن به سرعت کاهش می‌باید تا این که سرانجام به کلی ناپدید می‌شود. در این میان، حباب‌های گاز هیدروژن حاصل از واکنش میان منیزیم و اسید از محلول متضاد می‌شود :



از این آزمایش ساده درمی‌باید وقتی نوار منیزیم را در محلول اسید قرار می‌دهید، به طور آنی در محلول اسید حل نمی‌شود، بلکه برای از بین رفتن کامل آن در اسید، زمانی طول می‌کشد. این

زمان را می‌توانید با یک ساعت دقیق اندازه بگیرید.

هرگاه آزمایش بالا را با نواری از فلز روی که ابعاد آن با نوار منیزیم به کار رفته در آزمایش قبل یکسان باشد تکرار کنید، خواهید دید که شدت حباب‌های هیدروژن متضاد شده از محلول کمتر از آزمایش قبل است و برای ازین رفتن کامل نوار روی، زمان بسیار بیشتری طول می‌کشد. فکر می‌کنید علت آن چیست؟ پیدا است که علت آن، کندتر بودن واکنش فلز روی با محلول هیدروکلریک است. نسبت به واکنش فلز منیزیم با محلول اسید یاد شده است.

از این دو آزمایش می‌توان نتیجه گرفت که واکنش‌های شیمیابی با سرعت‌های یکسانی انجام نمی‌شوند، برخی از آن‌ها سریع‌تر از برخی دیگر انجام می‌شوند. گذشته از آن در هر واکنشی، به تدریج از مقدار هریک از مواد واکنش‌دهنده در محیط واکنش کاسته شده و بر مقدار مواد حاصل افزوده می‌شود. بدین‌سان، برای تعریف سرعت واکنش می‌توان کم‌شدن مقدار هریک از مواد واکنش‌دهنده یا افزایش مقدار هریک از مواد حاصل در محیط واکنش با گذشت زمان را ملاک قرار داد.

فکر می‌کنید چگونه؟

فرض کنید در واکنش میان منیزیم و محلول هیدروکلریک است. ۱٪ مول گاز هیدروژن در مدت ۱۰ ثانیه در یک شرایط معین تولید شود. با توجه به آن، سرعت متوسط تولید هیدروژن در مدت زمان گفته شده چه مقدار است؟ این سرعت که آن را با نماد \bar{R}_H نشان می‌دهیم، به صورت زیر حساب می‌شود:

$$\bar{R}_H = \frac{\text{mol}}{\text{s}} = \frac{1\text{ mol}}{10\text{ s}}$$

این پاسخ می‌رساند که در دوره‌ی زمانی گفته شده، در هر ثانیه ۱٪ مول گاز هیدروژن به طور متوسط تولید شده است. به طور کلی برای سرعت متوسط تولید یک محصول در یک دوره‌ی زمانی معین می‌توان نوشت:

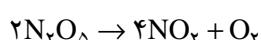
$$\frac{\text{تعداد مول‌های تولید شده‌ی آن محصول}}{\text{زمان صرف شده برای تولید آن}} = \frac{\text{سرعت متوسط تولید یک محصول}}{\text{در یک دوره‌ی زمانی معین}}$$

به همین ترتیب، برای سرعت متوسط ازین رفتن یک واکنش‌دهنده می‌توان نوشت:

$$\frac{\text{تعداد مول‌های ازین رفته‌ی آن واکنش‌دهنده}}{\text{زمان صرف شده برای ازین رفتن آن}} = \frac{\text{سرعت متوسط ازین رفتن یک واکنش‌دهنده در یک دوره‌ی زمانی معین}}{\text{واکنش‌دهنده در یک دوره‌ی زمانی معین}}$$

مثال ۱-۷: در یک آزمایش ۱۲٪ مول گاز N_2O_5 ، در یک ظرف ۱ لیتری در دمای $67^\circ C$

قرار داده شده تا مطابق واکنش زیر تجزیه شود:



پس از گذشتن ۲ دقیقه از شروع آزمایش دیده شد که تعداد مول‌های N_2O_5 باقیمانده در ظرف برابر با ۶٪ مول است. سرعت متوسط تجزیه شدن N_2O_5 در دوره‌ی زمانی بیان شده و سرعت متوسط تولید هریک از محصولات در همان دوره‌ی زمانی کدام است؟

پاسخ: از معلومات داده شده بی می بریم که تعداد مول های N_2O_5 تجزیه شده در ۲ دقیقه برابر با 6% مول است. با توجه به آن داریم:

$$\bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{6\% \text{ mol}}{2 \text{ min}} = 0.3 \text{ mol min}^{-1}$$

minute مخفف minute به معنای دقیقه است).

برای حساب کردن سرعت متوسط تولید NO_2 ، به معادله‌ی موازن شده واکنش تجزیه N_2O_5 به دقت توجه می‌کنیم. همان‌طور که از آن معادله پیداست، دربرابر تجزیه شدن ۲ مول N_2O_5 ، ۴ مول NO_2 و ۱ مول O_2 به دست می‌آید. از این‌رو، تعداد مول های NO_2 تولید شده، ۲ برابر تعداد مول های N_2O_5 تجزیه شده است و تعداد مول های اکسیژن تولید شده، $\frac{1}{2}$ تعداد مول های آن است. چون در آزمایش گفته شده 6% مول N_2O_5 در ۲ دقیقه تجزیه شده است، پس تعداد مول های NO_2 و O_2 حاصل از آن به ترتیب 12% مول و 3% مول است. با توجه به آن نتایج زیر به دست خواهد آمد:

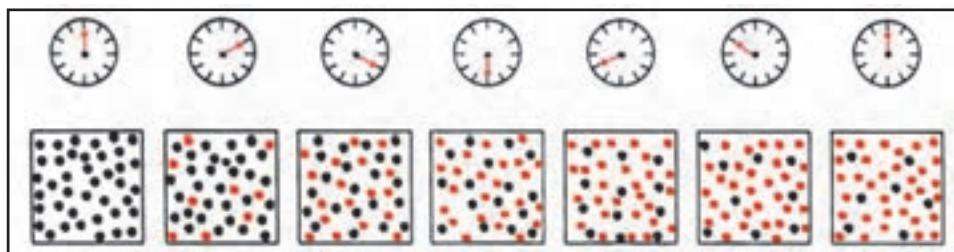
$$\bar{R}_{\text{NO}_2} = \frac{12\% \text{ mol}}{2 \text{ min}} = 0.6 \text{ mol min}^{-1}$$

$$\bar{R}_{\text{O}_2} = \frac{3\% \text{ mol}}{2 \text{ min}} = 0.15 \text{ mol min}^{-1}$$

در مثال بالا به نکته آموزنده‌ای برمی‌خوریم و آن این است که مقدار عددی سرعت تجزیه شدن N_2O_5 متفاوت از مقدار عددی سرعت تشکیل هریک از محصولات است.

۷-۲- بیان کلی تری از سرعت واکنش

واکنش ساده‌ای مانند تبدیل $\text{A} \rightarrow \text{B}$ را درنظر بگیرید. A واکنش‌دهنده و B محصول واکنش است. هرگاه مقداری A را مطابق شکل ۷-۱ در ظرفی قرار دهیم (ظرف واقع در سمت چپ شکل) با گذشت زمان به تدریج به B تبدیل خواهد شد. همان‌طور که از شکل پیداست، در آغاز تنها مولکول‌های A در ظرف واکنش موجود است (دایره‌های سیاه). اما با گذشت زمان، مولکول‌های A به تدریج به مولکول‌های B تبدیل می‌شوند. از این‌رو، از شروع واکنش هرچه زمان بیشتری بگذرد، از تعداد مولکول‌های A در ظرف کاسته می‌شود و بر تعداد مولکول‌های B افزوده می‌شود (دایره‌های قرمز مولکول‌های B را می‌رسانند). پیداست که تعداد مولکول‌های A باقیمانده در ظرف پس از گذشتن یک زمان مناسب بسیار ناچیز خواهد شد (ظرف واقع در سمت راست شکل ۷-۱).



شکل ۷-۱- پیشرفت واکنش $\text{A} \rightarrow \text{B}$ با زمان. در آغاز، تنها مولکول‌های A (دایره‌های سیاه) در ظرف موجودند. با گذشت زمان، مولکول‌های B (دایره‌های قرمز) از مولکول‌های A به وجود می‌آیند و به تدریج بر تعداد آن‌ها افزوده می‌شود.

اکنون اگر تعداد مول‌های A موجود در ظرف واکنش در زمان t_1 برابر با n_1 بوده و در زمان $t_2 > t_1$ برابر با n_2 شود، تغییر تعداد مول‌های A در نتیجه پیشرفت واکنش عبارت خواهد شد از:

$$\Delta n = n_2 - n_1$$

چون $n_2 < n_1$ است، پس $\Delta n < 0$ است. تغییر زمان، Δt عبارت است از:

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

چون $t_2 > t_1$ است، پس $\Delta t > 0$ است. اکنون سرعت متوسط ازین رفتان A در دوره‌ی زمانی Δt را به صورت زیر بیان می‌کنیم:

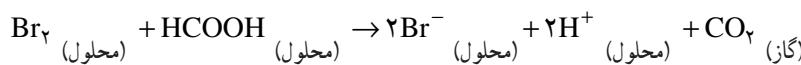
$$\bar{R}_A = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$$

چون Δn_A یک مقدار منفی است، یک علامت منفی دیگر را هم جلوی آن قرار داده‌ایم تا برای سرعت متوسط ازین رفتان A یعنی \bar{R}_A ، جواب مثبتی به دست آید. بدون آن برای \bar{R}_A جوابی منفی به دست می‌آید. از سوی دیگر، برای سرعت متوسط تولید B می‌توان نوشت:

$$\bar{R}_B = +\frac{\Delta n_B}{\Delta t}$$

چون با گذشت زمان و پیشرفت واکنش، تعداد مول‌های B در محیط واکنش افزایش می‌یابد، پس تعداد مول‌های آن در زمان t_2 بیش از زمان t_1 است. به بیان دیگر، $n_{t_2} > n_{t_1}$ و از آنجا خود به خود از صفر بزرگ‌تر است و برای \bar{R}_B مقدار مثبتی به دست می‌آید، برای هر محصول دیگر نیز می‌توان از معادله‌ای مانند معادله‌ی بالا استفاده کرد.

مثال ۲-۷: واکنش میان برم، Br_2 و فرمیک اسید HCOOH، در محلول آبی، برای پی‌بردن به پیشرفت واکنش با زمان بسیار جالب توجه است:



محلول برم در آب قرمز رنگ است، درحالی که بقیه مواد موجود در معادله‌ی شیمیایی بالا بی‌رنگ هستند. وقتی محلول Br_2 و محلول HCOOH را در ظرف واکنش روی هم می‌ریزیم، محلول حاصل به علت قابل توجه بودن مقدار Br_2 در آن به رنگ قرمز است. پس از آن، با گذشت زمان، مولکول‌های Br_2 به تدریج با HCOOH واکنش می‌دهند و ازین می‌روند و از آنجا غلظت Br_2 در ظرف واکنش به تدریج کم و کمتر می‌شود.

از این‌رو، شدت رنگ محلول داخل ظرف واکنش نیز به تدریج کاهش می‌یابد، تا این‌که سرانجام تقریباً بی‌رنگ می‌شود. بدین‌سان، کمرنگ شدن تدریجی محلول داخل ظرف واکنش با زمان، حکایت از پیشرفت واکنش دارد (به شکل ۲-۷ توجه کنید).



شکل ۲-۷-غلظت Br_2 در ظرف واکنش با گذشت زمان، کاهش می‌یابد (از چپ به راست) در نتیجه از شدت رنگ محلول به تدریج کاسته می‌شود.

اکنون ۱ لیتر محلول دارای Br_2 و HCOOH را در ظرفی در دمای 25°C قرار می‌دهیم. هرگاه تعداد مول‌های Br_2 در شروع آزمایش $t = 0$ در محلول داده شده برابر با 120 mol باشد و پس از گذشتן 5 min به 100 mol کاهش یابد، سرعت متوسط ازین رفتن Br_2 در طول زمان گفته شده چه مقدار خواهد بود؟

برای پیدا کردن پاسخ می‌نویسیم:

$$\Delta n_{\text{Br}_2} = n_2 - n_1 = 100 - 120 = -20 \text{ mol}$$

از سویی، تغییر زمان Δt برابر است با

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 5 \text{ s} - 0 \text{ s} = 5 \text{ s}$$

از آنجا

$$\bar{R}_{\text{Br}_2} = -\frac{\Delta n_{\text{Br}_2}}{\Delta t} = -\frac{-20 \text{ mol}}{5 \text{ s}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$$

مطالعه‌ی آزاد

۳-۷- بیان سرعت و اکنش بر حسب تغییر غلظت نسبت به زمان

هرگاه مواد واکنش‌دهنده و محصولات یک واکنش به حالت محلول یا در شکل یک مخلوط گازی در یک ظرف با حجم ثابت جای داشته باشند، می‌توان سرعت ازین رفتن یا تولید هریک از آنها را بر حسب تغییر غلظت آن‌ها نسبت به زمان بیان داشت. برای مثال، در واکنش Br_2 با HCOOH ، هرگاه مولاریته Br_2 در زمان t_1 برابر با $[Br_2]_1$ باشد (نماد $[Br_2]$ مولاریته Br_2 در محلول را می‌رساند) و در زمان t_2 برابر با $[Br_2]_2$ شود، در آن صورت سرعت متوسط ازین رفتن Br_2 در فاصله زمانی $t_2 - t_1$ بر حسب تغییر غلظت آن نسبت به زمان به صورت زیر معرفی خواهد شد:

$$\bar{R}_{\text{Br}_2} = -\frac{[Br_2]_2 - [Br_2]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta [Br_2]}{\Delta t}$$

برای هر واکنش دیگر نیز می‌توان معادله‌ای مانند معادله بالا نوشت. به همین ترتیب سرعت متوسط تشکیل هریک از محصولات، مثلاً سرعت تشکیل یون بر مید، Br^- ، به صورت زیر بیان خواهد شد:

$$\bar{R}_{\text{Br}^-} = +\frac{\Delta [\text{Br}^-]}{\Delta t}$$

مثال ۳-۷: هرگاه در واکنش Br_2 با HCOOH در زمان $t = 0$ داشته باشیم $[Br_2] = 120 \text{ mol L}^{-1}$ و در زمان $t = 5 \text{ s}$ داشته باشیم $[Br_2] = 100 \text{ mol L}^{-1}$ ، سرعت متوسط ازین رفتن Br_2 را بر حسب $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ در فاصله زمانی داده شده حساب کنید.

پاسخ:

$$\Delta [Br_2] = [Br_2]_2 - [Br_2]_1 = 100 - 120 = -20 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 5 \text{ s} - 0 \text{ s} = 5 \text{ s}$$

$$\bar{R}_{Br^-} = -\frac{\Delta [Br]}{\Delta t} = \frac{-0.0019 \text{ mol L}^{-1}}{5 \text{ s}} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

تمرین ۱-۷: سرعت متوسط تولید یون برمید را برحسب $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ در فاصله‌ی زمانی داده شده در مثال بالا حساب کنید.

در جدول ۱-۷ تغییر غلظت Br^- و یون Br^- نسبت به زمان و همچنین سرعت متوسط از بین رفتن Br^- و سرعت متوسط تولید Br^- در فاصله زمان‌های متوالی داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، این سرعت‌ها با پیشرفت واکنش (گذشت زمان) به تدریج کم‌تر می‌شوند.

جدول ۱-۷- تغییر غلظت Br^- و Br^- در واکنش میان برم و فرمیک اسید در محلول C_2H_5OH با زمان

\bar{R}_{Br^-} $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	$[Br^-]$ mol L^{-1}	\bar{R}_{Br^-} $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	$[Br^-]$ mol L^{-1}	زمان ثانیه (s)
7.6×10^{-5}	0.0000	3.8×10^{-5}	0.120	0
6.56×10^{-5}	0.0038	3.28×10^{-5}	0.101	50
5.44×10^{-5}	0.00708	2.72×10^{-5}	0.0846	100
4.56×10^{-5}	0.0098	2.28×10^{-5}	0.0710	150
3.84×10^{-5}	0.01208	1.92×10^{-5}	0.0596	200
3.20×10^{-5}	0.0140	1.60×10^{-5}	0.0500	250
2.68×10^{-5}	0.0156	1.34×10^{-5}	0.0420	300
2.28×10^{-5}	0.01694	1.14×10^{-5}	0.0353	350
	0.01808		0.0296	400

فعالیت ۱-۷: با استفاده از معلومات داده شده در جدول ۱-۷ نمودار تغییرات $[Br^-]$ و

$[Br^-]$ را نسبت به زمان روی یک کاغذ میلی‌متری رسم کنید. منحنی حاصل را به طور موزون تا زمان ۵۰۰ ثانیه امتداد دهید و از روی آن غلظت Br^- و Br^- را در زمان ۵۰۰ ثانیه تخمین بزنید.

تمرین ۱-۷-۲: (الف) با استفاده از معلومات داده شده در جدول ۱-۷ سرعت متوسط از بین رفتن Br^- و سرعت متوسط تولید Br^- را در هریک از دوره‌های زمانی ۱۰۰ الی ۲۰۰ الی ۳۰۰ ثانیه و ۳۰۰ الی ۴۰۰ ثانیه حساب کنید. از مقایسه آنها با هم چه نتیجه جالبی به دست می‌آید؟

(ب) سرعت متوسط از بین رفتن Br^- را در فاصله زمانی ۰ الی ۴۰۰ ثانیه حساب کنید و آن را با هریک از سرعت‌های داده شده در جدول ۱-۷ در دوره‌های زمانی مختلف مقایسه کنید. از آن چه

نتیجه‌ای به دست می‌آید؟

تمرین ۷-۳: هرگاه در واکنش $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ در مدت ۵ دقیقه $1/23$ لیتر گاز هیدروژن

دارای فشار ۱ atm و دمای $27^\circ C$ با همین مقدار گاز کلر در یک ظرف به حجم ۲ لیتر واکنش بدهد،

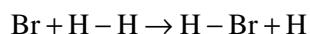
(الف) سرعت متوسط ازین رفتار هریک از واکنش دهنده‌ها و سرعت متوسط تشکیل محصول در مدت زمان گفته شده را بر حسب لیتر بر دقیقه و مول بر دقیقه حساب کنید.

(ب) هریک از سرعت‌های یادشده را بر حسب $(M \text{ min}^{-1})^{1/2}$ حساب کنید.

۷-۴- یک واکنش شیمیایی چگونه انجام می‌شود؟

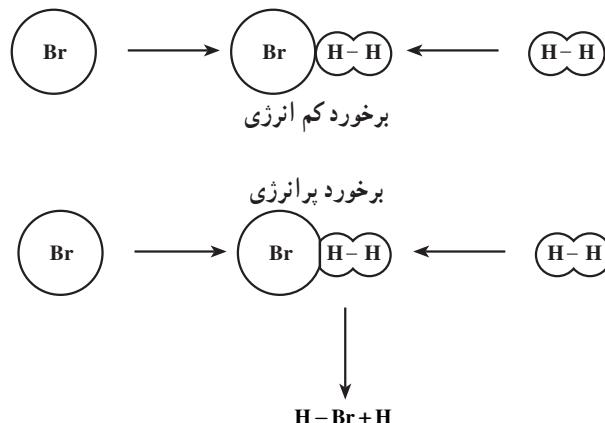
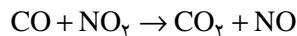
هرگاه در ظرفی، گاز هیدروژن و برم اتمی به حالت گاز را وارد کنیم، واکنش زیر میان آن‌ها

انجام می‌شود :



در این واکنش، یک اتم برم یک اتم هیدروژن را از مولکول $H - H$ می‌رباید و مولکول $H - Br$ را می‌سازد. برای رخدادن چنین عملی، قبل از هرچیز باید میان اتم‌های برم و مولکول‌های هیدروژن برخورد حاصل شود. گذشته از آن، این برخورد باید به حدی شدید باشد که ابرهای الکترونی اتم Br و مولکول $H - H$ تا حدی در یکدیگر نفوذ کنند، تا از آنجا تشکیل $H - Br$ و H ممکن شود. علاوه بر آن، برای انجام واکنش لازم است که مولکول‌های برخورد کننده در جهت مناسب با هم برخورد کنند (به شکل ۷-۳ توجه کنید).

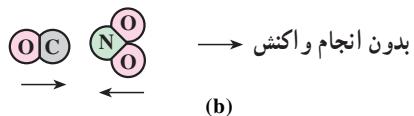
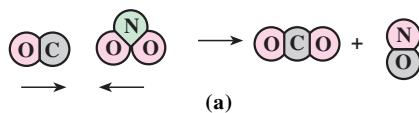
این نکته که برخورد مولکول‌های واکنش دهنده باهم باید در راستای مناسبی باشد، دارای اهمیت زیادی است. برای بهتر فهمیدن این گفته به واکنش $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$ خوب توجه کنید.



شکل ۷-۳- طرح ساده‌ای برای نشان دادن چگونگی انجام واکنش اتم Br با مولکول $H - H$

برخوردهایی که در آن‌ها CO از سر O خود به یکی از O ‌ها در NO_2 برخورد می‌کند،

برخوردهایی مناسب است، چرا؟ برخوردهایی با جهت‌های دیگر نامناسب هستند، چرا؟



شکل ۴-۷- برای آن که برخوردی به انجام واکنش بینجامد، باید آن برخورد علاوه برداشت شدت لازم در راستای مناسبی هم صورت گیرد.

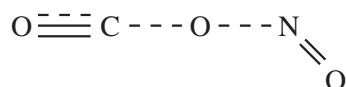
با توجه به گفته‌های بالا، سرعت یک واکنش از دیدگاه مولکولی به طور همزمان تابع سه عامل به شرح زیر است :

الف) تعداد برخوردهای مولکول‌های واکنش دهنده باهم در واحد حجم و در واحد زمان.
ب) آن درصد از برخوردهای مولکول‌های واکنش دهنده باهم که در راستای مناسب قرار دارند.

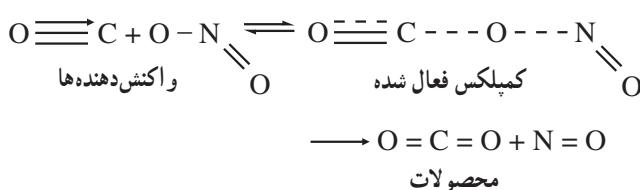
ج) آن درصد از برخوردها که ارزی لازم را برای انجام واکنش دارند. بدین ترتیب، موقعی که غلظت مولکول‌های واکنش دهنده را در ظرف واکنش افزایش می‌دهیم، سرعت برخوردها افزایش می‌یابد و بر سرعت واکنش نیز افزوده می‌شود.

۷-۵- انرژی فعالسازی واکنش چیست؟

در بخش پیش گفتیم که شرط انجام یک واکنش آن است که مولکول‌های واکنش دهنده با انرژی لازم و در راستای مناسب باهم برخورد کنند. برای مثال، در واکنش $\text{CO} + \text{NO}_2$ ، همان‌طور که دیدید، برای آن که واکنش انجام شود، باید مولکول‌های CO و NO_2 در راستای مناسب و با شدت لازم باهم برخورد کنند. طی این برخورد نخست یک گونه‌ی

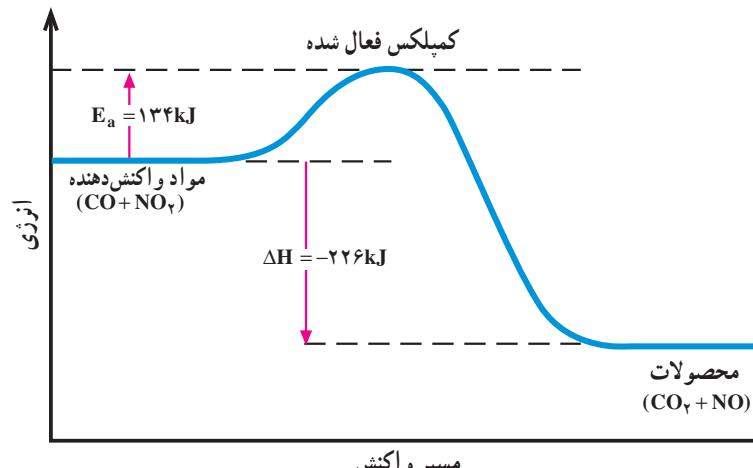


مولکول مانند با ساختاری که بسیار ناپایدار بوده و محتوای انرژی بسیار بالایی دارد، تشکیل می‌شود. به چنین گونه‌ای با ساختار داده شده، کمپلکس فعال شده می‌گویند. محصول واکنش از تجزیه این کمپلکس حاصل می‌شود.

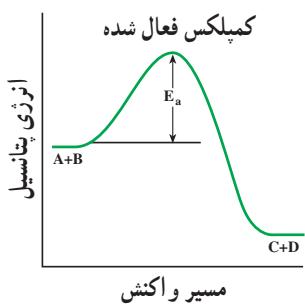


خطهای بریده به کار رفته در ساختار کمپلکس فعال شده، نمایانگر پیوندهایی از کمپلکس فعال شده است که بسیار ضعیف هستند.

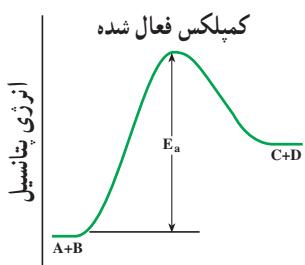
محتوای انرژی کمپلکس فعال شده بیش از محتوای انرژی مواد اولیه و مواد حاصل است. در واکنش مورد بحث، محتوای انرژی کمپلکس فعال شده به اندازه‌ی 134 kJ کیلوژول بیش از مواد واکنش‌دهنده است. از سوی دیگر، چون واکنش موردمطالعه به مقدار 226 kJ کیلوژول گرماده است، پس محتوای انرژی کمپلکس فعال شده به اندازه‌ی $134\text{ kJ} + 226\text{ kJ} = 360\text{ kJ}$ بیش از محتوای انرژی محصولات واکنش است. این گفته‌ها در شکل ۵-۷ خلاصه شده است.



شکل ۵-۷- مقایسه‌ی محتوای انرژی کمپلکس فعال شده با مواد واکنش‌دهنده و محصولات در واکنش میان کربن مونوکسید و نیتروژن دی‌اکسید



(الف) برای یک واکنش انرژی ده

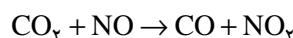


(ب) برای یک واکنش انرژی گیر

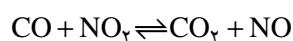
شکل ۶-۷- نمودار تغییر انرژی

از گفته‌های بالا به این نتیجه می‌رسیم که در راه انجام یک واکنش، نخست باید مواد واکنش‌دهنده به کمپلکس فعال شده تبدیل شوند و آن‌گاه محصولات از کمپلکس فعال شده بدست آیند. تشکیل کمپلکس فعال شده از مواد اولیه (یا از مواد حاصل) فرایندی انرژی‌گیر است. به تفاوت میان محتوای انرژی کمپلکس فعال شده و مواد اولیه، انرژی فعالسازی^۱ واکنش مستقیم گفته می‌شود و با نماد E_a نشان داده می‌شود. در شکل ۶-۷ نمودار تغییر انرژی برای یک واکنش نوعی $A + B \rightarrow C + D$ ، یکی در حالتی که واکنش انرژی ده است و دیگری در حالتی که واکنش انرژی‌گیر است، رسم شده است. در هر مورد تفاوت میان محتوای انرژی کمپلکس فعال شده و مواد واکنش‌دهنده، انرژی فعالسازی واکنش را می‌رساند.

تمرین ۶-۴: (الف) از روی نمودار داده در شکل ۶-۷ انرژی فعالسازی واکنش:



را حساب کنید. (ب) ارتباط میان ΔH واکنش:



و انرژی‌های فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت را کشف کنید.

۶-۷- اثر دما بر سرعت واکنش

آزمایش نشان می‌دهد که افزایش دما سرعت واکنش‌های شیمیایی را افزایش می‌دهد.

^۱ activation energy

یک واکنش شیمیایی در دماهای بالاتر سریع‌تر انجام می‌شود تا در دماهای پایین‌تر. فکر می‌کنید چرا افزایش دما سرعت واکنش‌های شیمیایی را بالا می‌برد؟ وقتی دما را بالا می‌بریم مولکول‌های واکنش‌دهنده برای تشکیل کمپلکس فعال شده توانایی بیش‌تری می‌یابند و درصد بیش‌تری از برخوردهای مولکول‌های واکنش‌دهنده باهم، به تشکیل کمپلکس فعال شده می‌انجامد. از این‌رو، غلظت مولکول‌های کمپلکس فعال شده در محیط واکنش با بالا رفتن دما افزایش چشم‌گیری پیدا می‌کند و از آن‌جا نیز سرعت تشکیل محصول واکنش افزایش می‌یابد.

همان‌طور که گفتیم، مولکول‌های واکنش‌دهنده برای آن که از راه برخورد باهم، به مولکول‌های کمپلکس فعال شده تبدیل شوند، باید از یک مقدار انرژی که آن را انرژی فعالسازی نامیدیم، برخوردار باشند. حال وقتی دمای واکنشی را بالا می‌بریم، مولکول‌های واکنش‌دهنده آن، آسان‌تر می‌توانند انرژی فعالسازی را فراهم کنند و به مولکول‌های کمپلکس فعال شده تبدیل شوند. از این‌رو سرعت واکنش با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد.

میزان افزایش سرعت یک واکنش با دما تابع مقدار انرژی فعالسازی آن واکنش است. هر اندازه انرژی فعالسازی واکنشی بیش‌تر باشد، میزان افزایش سرعت آن با دما چشم‌گیرتر است. در جدول ۲-۷ سه واکنش آشنا و انرژی فعالسازی آنها داده شده است. علاوه بر آن، چند برابر شدن سرعت هریک از آن‌ها در نتیجه 10°C افزایش دما نیز در همان جدول داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، اثر افزایش دما در افزایش سرعت آن واکنشی که انرژی فعالسازی بیش‌تر است، آشکارتر است.

جدول ۲-۷- افزایش 10°C افزایش دما، افزایش‌های مختلفی را در سرعت واکنش‌های مختلف به وجود می‌آورد.

واکنش	انرژی فعالسازی بر حسب کیلوژول بر مول	چند برابر شدن سرعت در نتیجه 10°C افزایش دما
$\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$	۱۳۴	۵ الی ۶
$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	۷۳/۵	۲/۶
$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	۱۰/۵	۱/۱۵

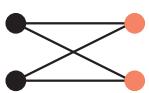
تمرین ۷-۵: با درنظر گرفتن انرژی فعالسازی در واکنش زیر:



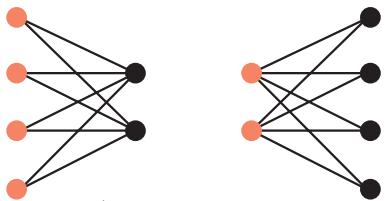
اثر افزایش دما بر افزایش سرعت آن دو را با هم مقایسه کنید.

۷-۷- سرعت واکنش و غلظت واکنش‌دهنده‌ها

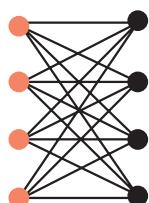
هرگاه غلظت واکنش‌دهنده‌های یک واکنش را افزایش دهیم، سرعت آن واکنش افزایش می‌یابد. دلیل افزایش سرعت واکنش با افزایش غلظت واکنش‌دهنده‌ها آن است که تعداد برخوردهای مولکول‌های واکنش‌دهنده باهم، با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. در واقع، وقتی غلظت مولکول‌های



الف) امکان چهار برخورد در کار است.

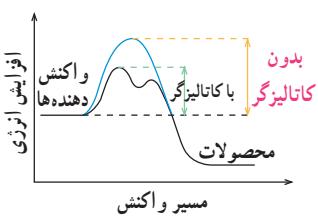


ب) با دو برابر شدن تعداد یک نوع از مولکول ها امکان هشت برخورد فراهم می شود.



ج) با دو برابر شدن تعداد هر دو نوع مولکول، امکان شانزده برخورد فراهم می شود.

شکل ۷-۷-بستگی تعداد برخوردهای با غلظت، دایره های سیاه، یک نوع مولکول و دایره های رنگی یک نوع مولکول دیگر را نشان می دهد.

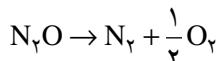


شکل ۷-۸-کاتالیزگر، واکنش را از راهی که انرژی فعالسازی آن کمتر است، پیش می برد.

واکنش دهنده را چند برابر می کنیم، تعداد برخوردهای آن مولکول ها باهم نیز چند برابر می شود و از آنجا تعداد مولکول های کمپلکس فعال شده پیش تری تشکیل می شود که این باعث افزایش سرعت تشکیل محصول می شود. شکل ۷-۷ را به دقت از نظر بگذرانید.

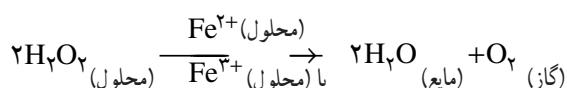
۷-۸-سرعت واکنش و کاتالیزگر

آزمایش نشان می دهد که کاتالیزگرها سرعت واکنش های شیمیایی را افزایش می دهند. اکنون می خواهیم بدانیم که کاتالیزگر چگونه سرعت یک واکنش شیمیایی را تغییر می دهد. کاتالیزگر راه انجام واکنش را تغییر می دهد و واکنش را از راهی پیش می برد که به انرژی فعالسازی کم تری نیاز دارد. برای مثال، انرژی فعالسازی واکنش تجزیه N_2O :



برابر با $25^\circ \text{kJ mol}^{-1}$ است. این مقدار، انرژی فعالسازی بالایی است. از این رو، سرعت این تجزیه بدون دخالت کاتالیزگر بسیار پایین است. در مقابل وقتی N_2O را در تماس با سطح طلا قرار می دهیم با سرعت بسیار پیش تری تجزیه می شود. در اینجا طلا به عنوان یک کاتالیزگر جامد عمل می کند. تجربه نشان می دهد که انرژی فعالسازی واکنش یادشده در مجاورت طلا، در حدود $12^\circ \text{kJ mol}^{-1}$ است. کم شدن انرژی فعالسازی واکنش در مجاورت طلا، از $25^\circ \text{kJ mol}^{-1}$ کیلوژول بر مول به $12^\circ \text{kJ mol}^{-1}$ کیلوژول بر مول باعث صدها هزار برابر شدن سرعت تجزیه N_2O می شود. در شکل ۷-۸ چگونگی کم شدن انرژی فعالسازی در مجاورت کاتالیزگر نشان داده شده است.

واکنش های کاتالیزی به دو دسته تقسیم می شوند. همگن و ناهمگن. واکنش های کاتالیزی همگن آن هایی هستند که مخلوط واکنش دهنده و کاتالیزگر در آن ها در یک فاز قرار دارند. برای مثال، تجزیه هیدروژن پروکسید (آب اکسیزن) با دخالت یون های آهن (II)، یا آهن (III) یک واکنش کاتالیزی همگن است، زیرا در آن، کاتالیزگر و هیدروژن پروکسید هردو به حالت محلول هستند.



واکنش های کاتالیزی ناهمگن آن هایی هستند که در آن ها واکنش دهنده ها و کاتالیزگر در دو فاز هستند. تجزیه N_2O روی طلا یک واکنش کاتالیزی ناهمگن است.

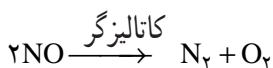
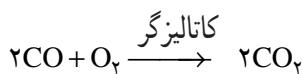


شکل ۷-۹ یک حشره بمباران کننده و مکانیسم دفاعی آن را نشان می دهد. در عضو دفاعی این حشره هیدروژن پروکسید به وسیله کاتالیزگر ویژه ای تجزیه می شود. گرمای حاصل از واکنش تجزیه هیدروژن پروکسید آب را به شکل بخار درمی آورد. مخلوط اکسیزن و بخار آب همراه با مواد دیگر با فشار از عضو دفاعی حشره فوران می کند و دشمن را می ترساند.

تجزیه هیدروژن پروکسید را می توان به وسیله کاتالیزگر منگنز دیوکسید (MnO_2) تسريع کرد

(شکل ۷-۱۰). مقدار کمی گرد منگنز دیوکسید را که سیاه رنگ است، روی یک قطعه کاشی بریزید. با یک قطره چکان قطره قطره از یک محلول هیدروژن پروکسید روی آن بریزید. مشاهده خواهد کرد که هیدروژن پروکسید در مجاورت MnO_2 تجزیه می‌شود.

در کشورهای پیشرفته، در اگزوژن اتمبیل‌ها یک دستگاه مبدل کاتالیزی را که دارای محلول چند کاتالیزگر مانند پلاتین / پالادیم / رودیم است (شکل ۷-۱۱)، کار می‌گذارند. این دستگاه گازهای سمی ناشی از سوختن بنزین در موتور اتمبیل را به گازهای کم زیان‌تر تبدیل می‌کند. مانند مثال‌های زیر:



روی هم رفته، کاتالیزگرها در سرعت بخشیدن به فرایندهای صنایع شیمیایی نقش اساسی دارند. با به کار گرفتن کاتالیزگرهای مناسب می‌توان زمان تهیه بسیاری از محصولات شیمیایی را چندین بار کوتاه‌تر کرد و از آنجا به موفقیت‌های اقتصادی چشم‌گیری دست یافت.

در صنایع مهمی چون تهیه اسیدها به ویژه سولفوریک اسید تهیه‌ی آمونیاک، هیدروژن دادن به روغن‌های سیرنشده، تهیه‌ی بسیاری از فرآورده‌های پتروشیمی و ... از کاتالیزگرهای گوناگون استفاده می‌شود که شما در آینده با آن‌ها آشنا خواهید شد.



شکل ۷-۹—یک حشره‌ی
بیماران کننده و مکانیسم دفاعی
آن



شکل ۷-۱۰—محلول هیدروژن
پروکسید در مجاورت منگنز
دیوکسید به طور شدید تجزیه
می‌شود.



شکل ۷-۱۱—یک مبدل
کاتالیزی اتمبیل، در این مبدل
مخلوطی از کاتالیزگرهای پلاتین/
پالادیم/رودیم به کار رفته است.

۷-۱ در يك واکنش شیمیایی با گذشت زمان چه تغییری در تعداد مول های مواد واکنش دهنده و محصولات پیش می آید؟

۷-۲ هرگاه در واکنش $B \rightarrow A$ ، در مدت ۵ دقیقه، 20% مول از B تبدیل شود، سرعت متوسط ازین رفتن A و سرعت متوسط تولید B در مدت زمان داده شده را حساب کنید.

۷-۳ دو واکنش آشنا که در شرایط معمولی سریع انجام می شوند و دو واکنش آشنا که در شرایط معمولی کند هستند، نام ببرید و معادله شیمیایی هریک را هم بنویسید.

۷-۴ در يك آزمایش، از واکنش میان فلز روی و محلول هیدروکلریک اسید 246 سانتی متر مکعب گاز هیدروژن با فشار 1 اتنسفر و دمای $27^\circ C$ در مدت 10 دقیقه حاصل شده است.

الف) سرعت متوسط گاز هیدروژن را بر حسب لیتر بر دقیقه حساب کنید.

ب) سرعت متوسط تولید گاز هیدروژن و سرعت متوسط ازین رفتن HCl را بر حسب مول بر دقیقه حساب کنید.

۷-۵ با پیشرفت يك واکنش، سرعت آن به تدریج کم می شود، آن را از دید مولکولی توضیح دهید.

۷-۶ عواملی را که در سرعت يك واکنش مؤثرند، نام ببرید. نقش هریک را از دید مولکولی توضیح دهید.

۷-۷ کمپلکس فعال شده چگونه تشکیل می شود؟ برخی ویژگی های آن را شرح دهید.

۷-۸ نمودار تغییر انرژی را با درنظر گرفتن کمپلکس فعال شده برای يك واکنش انرژی ده و يك واکشن انرژی گیر رسم کنید.

۷-۹ انرژی فعالسازی واکنش های رفت و برگشت يك واکنش معین به ترتیب 75kJmol^{-1} و 125kJmol^{-1} است. ΔH این واکنش را حساب کنید. نمودار تغییر انرژی آن را رسم کنید.

۷-۱۰ در يك آزمایش، تغییر غلظت N_2O_5 با زمان در دمای $67^\circ C$ اندازه گیری شده و نتیجه های زیر به دست آمده است:

زمان (دقیقه)	۴	۳	۲	۱	۰
--------------	---	---	---	---	---

غلظت (مول بر لیتر)	$0/040$	$0/056$	$0/080$	$0/112$	$0/160$
--------------------	---------	---------	---------	---------	---------

الف) معادله واکنش تجزیه N_2O_5 را بنویسید. ب) سرعت متوسط تجزیه N_2O_5 را در هریک از دوره های زمانی 0 تا 1 دقیقه، 1 تا 2 دقیقه، 2 تا 3 دقیقه، 3 تا 4 دقیقه و 4 تا 5 دقیقه حساب کنید. ج) از مقایسه این سرعت ها با يك دیگر به چه نتیجه آموزنده ای می توان دست یافت؟

۷-۱۱ چگونگی انجام يك واکنش را از دید مولکولی شرح دهید. چه شرایطی برای آن که برخوردهای بین مولکول های واکنش دهنده به انجام واکنش منتهی شود، لازم است؟

۷-۱۲- در واکشن $B \rightarrow A$ انرژی‌های فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت به ترتیب $30/0$ و $50/0$ کیلوژول بر مول است. الف) واکشن رفت سریع‌تر است یا واکنش برگشت، چرا؟
ب) ΔH واکشن را حساب کنید. ج) نمودار تغییر انرژی برای این واکشن را رسم کنید (می‌توان کمپلکس فعال شده برای این واکشن را با^{*} A^* نشان داد).

۷-۱۳- چرا سرعت واکنشی که انرژی فعالسازی آن بزرگ‌تر است، کم‌تر است؟

۷-۱۴- چه رابطه‌ای میان انرژی تشکیل کمپلکس فعال شده از مواد واکنش دهنده و انرژی فعالسازی واکنش برقرار است؟

۷-۱۵- تفاوت میان محتوای انرژی کمپلکس فعال شده با مواد واکنش دهنده و محصولات را با انرژی‌های فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت مقایسه کنید. این مقایسه را در یک نمودار مناسب خلاصه کنید.

۷-۱۶- چرا سرعت واکنش‌های شیمیایی با دما افزایش می‌یابد؟

۷-۱۷- در واکنش $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ اگر دمای را از $27^\circ C$ به $37^\circ C$ افزایش دهیم، سرعت آن تقریباً ۱۱ برابر می‌شود. دلیل آن را شرح دهید.

۷-۱۸- اثر افزایش غلظت روی سرعت واکنش را از دید برخورد مولکول‌های واکنش دهنده با یکدیگر شرح دهید. هرگاه در واکنشی مانند ... $\rightarrow A + B$ غلظت A و B دو برابر شود، سرعت آن چند برابر خواهد شد؟

۷-۱۹- نقش کاتالیزگر را در افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی با رسم نمودار لازم شرح دهید.

۷-۲۰- پنج مورد از کاربرد کاتالیزگرهای صنایع شیمیایی را نام ببرید.

تعادل‌های شیمیایی از دیدگاه کیفی و کمی

هدف‌های رفتاری: فرآگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

- ۱- مفاهیم واکنش برگشت‌پذیر، تعادل فیزیکی و تعادل شیمیایی را با ذکر مثال، توضیح دهد.
- ۲- ویژگی‌های تعادل و حالت دینامیکی آن را با ذکر مثال‌های گوناگون، تشریح کند.
- ۳- فرآیندهای تعادلی را از دیدگاه مولکولی، تفسیر کند.
- ۴- نقش عوامل مؤثر در جابه‌جایی تعادل‌های شیمیایی را با ذکر مثال، تحلیل کند.
- ۵- اصل لوشاتلیه را نتیجه بگیرد و آن را در تفسیر و پیش‌بینی تغییر وضعیت تعادل از دیدگاه کیفی به کاربرد.
- ۶- نقش کاتالیزگر را در واکنش‌های تعادلی توضیح دهد.
- ۷- کاربردهایی برای برخی مفاهیم تعادل در زندگی روزمره و صنایع شیمیایی ارائه دهد.
- ۸- با استفاده از جدول داده‌های کمی حاصل از آزمایش‌های مربوط به واکنش‌های تعادلی، رابطه ثابت تعادل را نتیجه بگیرد.
- ۹- رابطه قانون تعادل را برای معادله واکنش‌های گوناگون تنظیم کند.
- ۱۰- مفهوم ثابت تعادل و دلالت‌های عددی آن را در موارد گوناگون تفسیر کند.

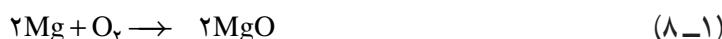
۱-۸- مفهوم تعادل‌های شیمیایی

پیش از این آموختیم که معادله‌ی شیمیایی وسیله‌ی مطمئن و معتبری برای نمایش واکنش شیمیایی است. معادله‌ی شیمیایی موازنه شده به ما امکان می‌دهد که مقدار هریک از محصول‌های مورد انتظار را از واکنش مقدارهای مشخصی از مواد اولیه با یکدیگر، حساب کنیم. برداشت ظاهری ما از محاسبه‌های استوکیومتری این است که یک واکنش شیمیایی به‌طور کامل پیش می‌رود. گرچه این محاسبه‌ها سودمند و بالاهمیت هستند، ولی باید خاطرنشان ساخت که بسیاری از واکنش‌های شیمیایی عملًا تا مرز کامل شدن پیش نمی‌روند. در حقیقت پیشرفت آن‌ها تا جایی است که به یک موقعیت تعادل معروف به تعادل شیمیایی می‌رسند که در آن، مقداری از مواد اولیه مصرف نشده همراه با محصول واکنش به صورت مخلوط وجود دارند. با رسیدن به این موقعیت، دیگر هیچ گونه پیشرفتی در واکنش دیده نمی‌شود.

با درک این واقعیت، سؤالات مهمی در ذهن خطور می‌کند. ماهیت این حالت تعادلی چیست؟ چه عاملی یا عواملی بر میزان پیشرفت واکنش مؤثر است؟ آیا می‌توان تغییری در حالت تعادل به وجود آورد و مثلاً به محصول بیشتری رسید؟ چگونه یک واکنش را که به حالت تعادل رسیده از واکنشی که به کنده پیش می‌رود، تمیز می‌دهیم؟ در این فصل ابتدا در صدد خواهیم بود که از دیدگاه کیفی و بدون انجام هیچ‌گونه محاسبه‌ای به این گونه پرسش‌ها پاسخ دهیم. سپس به هنگام بررسی تعادل از دیدگاه کمی، به تعداد دیگری از پرسش‌های مربوط پاسخ خواهیم داد. شاید احتمالاً در ادامه‌ی تحصیلات خود به مرحله‌ای برسید که پاسخ‌های دقیق و کامل را هنگام آموختن نوعی دانش معروف به ترمودینامیک، به دست آورید.

۲-۸- فرآیندهای برگشت‌پذیر

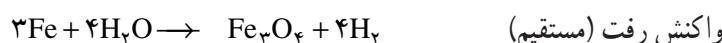
اغلب تغییرهای شیمیایی که تاکنون با آن‌ها آشنا شده‌ایم، وابسته به واکنش‌هایی هستند که ظاهراً تا مرز کامل شدن پیش می‌روند. برای مثال، هنگامی که یک تکه نوار منیزیم در اکسیژن کافی می‌سوزد، همه‌ی فلز به اکسید تبدیل می‌شود. یا اینکه یک تکه‌ی کوچک فلز سدیم را در یک لیوان آب می‌اندازیم، همه‌ی فلز در واکنش شرکت می‌کند و ناپدید می‌شود.



در هیچ‌یک از این موارد، در شرایط آزمایش، نشانه‌ای از امکان انجام یافتن واکنش معکوس وجود ندارد. برای مثال، در مورد واکنش (۸-۲)، هرگاه گاز H_2 را در محلول NaOH وارد کیم، عکس واکنش انجام نمی‌گیرد و از این راه به فلز سدیم اولیه نمی‌رسیم. نظری این گونه تغییرهای برگشت‌ناپذیر که فقط در یک جهت پیش می‌روند و با مصرف شدن کامل یکی از مواد اولیه متوقف می‌شوند، در طبیعت نیز دیده می‌شوند. برای مثال، آهن در هوای مريطوب به کنده زنگ می‌زند و این واکنش تا مصرف شدن تمام آهن پیش می‌رود.

از سوی دیگر، با واکنش‌هایی رویه‌رو می‌شویم که برگشت‌پذیرند و می‌توانند در هر دو جهت پیش بروند. به مثال آزمایشگاهی زیر توجه کنید:

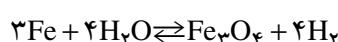
هرگاه براده آهن مطابق شکل ۱-۸-الف در مجاورت جریانی از بخار آب به شدت حرارت داده شود، به آهن اکسید Fe_3O_4 و گاز H_2 تبدیل می‌شود.

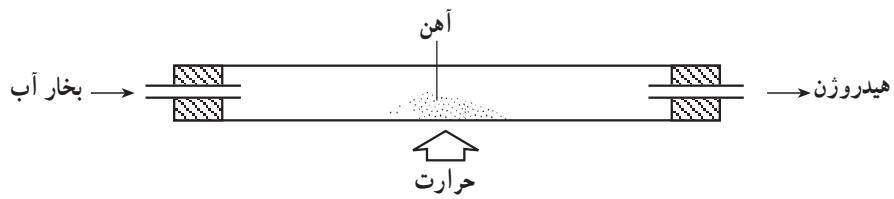


حال اگر در یک آزمایش دیگر، مطابق شکل ۱-۸-ب، گاز هیدروژن را بر آهن اکسید Fe_3O_4 عبور داده و به شدت حرارت دهیم، عکس واکنش قبلی انجام می‌گیرد، به طوری که آهن و بخار آب پدید می‌آید.

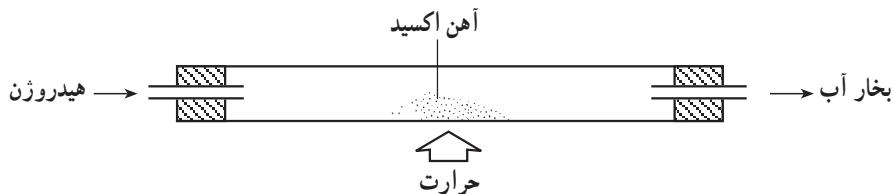


دو واکنش رفت و برگشت فوق جماعتیک واکنش برگشت‌پذیر را تشکیل می‌دهند که می‌توان آن را در یک معادله با استفاده از دو پیکان « \rightleftharpoons » نشان داد.





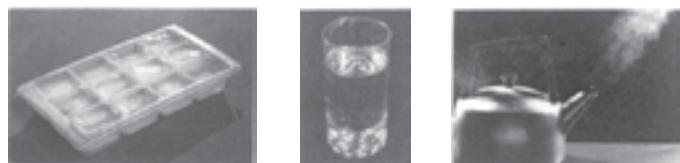
الف - واکنش بخار آب با آهن (واکنش رفت)



ب - واکنش هیدروژن با آهن اکسید (واکنش برگشت)

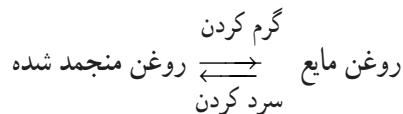
شکل ۸-۱

در زندگی روزمره نیز با موارد زیادی از تغییرهای برگشت پذیر برخورد می‌کنیم. شکل ۸-۲ نشان می‌دهد که یخ با گرفتن گرمای آب و سپس به بخار تبدیل می‌شود. عکس این فرآیندها نیز انجام پذیر است. بخار آب با سرد شدن به آب و سپس به یخ تبدیل می‌شود.



شکل ۸-۲ - فرآیندهای برگشت پذیر آشنا

هرگاه مقداری روغن نباتی مایع را در یخچال نگه داریم، جامد شده و چون آن را گرم کنیم، مایع می‌شود. این دو فرآیند نیز مجموعاً یک تغییر برگشت پذیر را تشکیل می‌دهند.



۸-۳ - تعادل‌های فیزیکی

در تغییرهای فیزیکی و شیمیایی برگشت پذیر در شرایط مناسب ممکن است که سرعت فرآیند رفت و فرآیند برگشت در آنها با هم مساوی شود. در این شرایط می‌گوییم که آن تغییرها به حالت تعادل رسیده‌اند. این گونه رویدادها چه در طبیعت و چه در آزمایشگاه و صنعت فراوان دیده می‌شوند، و بررسی آنها قلمرو بسیار مهمی از شیمی نظری و کاربردی را تشکیل می‌دهد، که تحت عنوان تعادل‌های فیزیکی و شیمیایی بررسی می‌شوند. در اینجا ابتدا مفهوم تعادل فیزیکی و ویژگی‌های آن را در مورد چند تغییر برگشت پذیر مرور می‌کنیم.

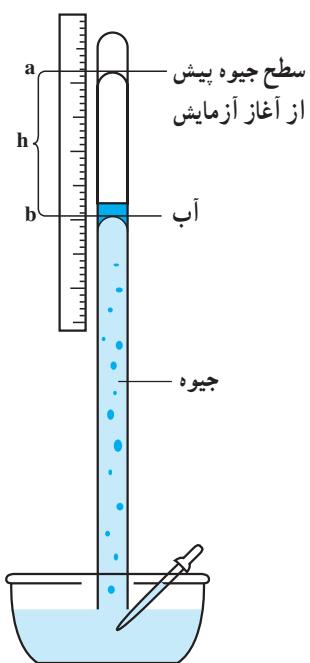
۱-۸-۳ - مثالی برای تعادل مایع - بخار: هرگاه چند قطره آب را در یک بشقاب بریزیم، پس از چند دقیقه تبخیر می‌شود و از آن چیزی برجای نمی‌ماند. حال اگر اندکی آب در فضای بسته

قرار بگیرد، ممکن است، شرایط دیگری فراهم شود. بارومتر دستگاهی برای سنجش فشار هوا است. در یک آزمایش مطابق شکل ۳-۸-الف، از یک لوله بارومتری و فضای خالی روی سطح جیوه آن استفاده می‌کنیم. ارتفاع ستون جیوه در آغاز آزمایش و قبل از وارد کردن چند قطره‌ی آب به وسیله‌ی قطره‌چکان در نقطه a بوده است^۱. از آنجا که چگالی آب نسبت به جیوه کم است، قطره‌های اولیه آب تزریق شده به بالای ستون جیوه رفته و در آنجا تبخیر می‌شوند. فشار بخار آب حاصل سطح جیوه را پایین می‌آورد. با وارد کردن قطره‌های بعدی آب به مرحله‌ای می‌رسیم که ارتفاع ستون جیوه به اندازه‌ی h میلی‌متر پایین آمده و در نقطه‌ی b ثابت می‌ماند. در این شرایط جدید چند قطره‌ی آب نیز بدون هیچ گونه تغییر روی جیوه قرار می‌گیرد.

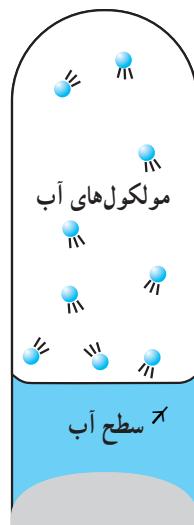
می‌توان از نظریه‌ی جنبش مولکولی برای توجیه مشاهده‌های این آزمایش استفاده کرد. مولکول‌های آب در حالت مایع در حرکت دائم هستند. در هر دمایی، برخی مولکول‌ها انرژی بیشتر و برخی انرژی کمتری دارند. در هر لحظه، برخی مولکول‌های پرانرژی در سطح مایع، توان فرار از نیروهای جاذبه مولکول‌های مجاور را داشته، به طوری که وارد فضای بالایی آن می‌شوند. می‌دانیم که انتقال مولکول‌ها از فاز^۲ مایع به فاز گازی را تبخیر می‌نماید. به تدریج و با افزایش تعداد مولکول‌های آب در فاز گازی، این احتمال افزایش می‌یابد که برخی از آن‌ها به سطح مایع برخورد کنند و جذب آب شوند (به تصویر بزرگ شده بخش بالایی لوله بارومتری در شکل ۳-۸-ب توجه کنید).

همان‌طور که می‌دانیم این فرآیند انتقال از فاز گازی به فاز مایع را، مایع شدن می‌نامند. سرانجام زمانی می‌رسد که دو فرآیند مخالف، یعنی تبخیر و مایع شدن، سرعت یکسان پیدا می‌کنند. در این لحظه است که فشار بخار در دمای آزمایش به میزان ثابت می‌رسد (برای مثال، فشار بخار آب در دمای 24°C برابر $22/4$ میلی‌متر جیوه است).

شرایطی که هم‌اکنون توصیف کردیم، مثال مناسبی برای تعادل دینامیک^۳ به شمار می‌رود. در تعادل دینامیک دو فرآیند مخالف با سرعت یکسان انجام می‌گیرند. به همین دلیل از نظر مشاهده‌کننده، تغییری در ظاهر (تغییر ماکروسکوپی) دیده نمی‌شود. فشار بخار آب در دمای آزمایش ثابت است، ولی این حالت ثابت در مقیاس مشهود ما دلیلی بر حالت سکون نیست. در دنیای مولکول‌ها جریان‌های فراوانی در حال انجام است. در مقیاس مولکولی، مولکول‌ها مرتبًا از فاز مایع به فاز گازی و بالعکس در رفت و برگشت هستند. در مثال‌های بعدی خواهیم دید که در همه‌ی فرآیندهای تعادلی، این رفتار پویا و دینامیک رفت و برگشت با سرعت یکسان برقرار است.



الف—کاهش ارتفاع ستون جیوه به اندازه‌ی h میلی‌متر به علت پیدایش فشار بخار آب



ب—رفت و برگشت مولکول‌های آب میان فاز مایع و فاز گازی

شکل ۳-۸

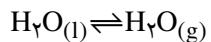
۱—فشار ناشی از ستون جیوه به ارتفاع a میلی‌متر برابر فشار هوا در شرایط آزمایش است. در اینجا این واقعیت را یادآور می‌شویم که در فضای بالای ستون جیوه، خلاً مطلق وجود ندارد، زیرا جیوه نیز به اندازه بسیار کم تبخیر می‌شود. ولی از آنجا که فشار بخار جیوه در دماهای معمولی بسیار کم است، می‌توان فرض کرد که بخار جیوه‌ای در این فضا وجود ندارد و آزمایش تبخیر آب در خلاً انجام می‌گیرد.

۲—تغییر ماده از یک حالت به حالت دیگری را تغییر فاز می‌گویند.



شکل ۴-۸-۱- نمایشی برای مفهوم تعادل دینامیک

(شکل ۴-۸ به نحوی این مفهوم را می‌رساند!). در توصیف این حالت‌ها می‌گویند که در فرآیند تعادلی، در مقیاس ظاهری و مشهود، خواص ماکروسکوپی ثابت هستند، و تغییری در آنها دیده نمی‌شود. ولی در مقیاس مولکولی و به اصطلاح میکروسکوپی، حالت پویا و دینامیک برقرار است، به طوری که هر دو فرآیند رفت و برگشت با سرعت یکسان درحال انجام هستند. قبل از آموختید که برای نمایش دادن یک واکنش یا تغییر برگشت‌پذیر از نماد «=>» استفاده می‌کنیم حال اضافه می‌کنیم که برای نمایش واکنش یا تغییر تعادلی که طی آن در شرایط معین و دمای ثابت، سرعت رفت برابر سرعت برگشت است، نماد «=<» را به کار می‌بریم. برای مثال، تغییر تعادلی مورد بحث در آزمایش فوق را به صورت زیر نمایش می‌دهیم^۱ :



۲-۳-۸- مثالی برای تعادل جامد - محلول: در فصل ۶ با فرآیند حل شدن و توجیه آن از دیدگاه مولکولی آشنا شدید. در آنجا پی بر دید که وقتی یک حبه قند در آب رها می‌شود، میان مولکول‌های قند که در سطح بلور قرار دارند، و مولکول‌های آب مجاور تأثیر متقابل و به عبارتی برهم‌کنش برقرار می‌شود. این برهم‌کنش روی هم رفته به پیدایش جاذبه‌ی قابل توجه میان مولکول‌های قند و آب می‌انجامد، که بر دیگر نیروهای جاذبه موجود میان مولکول‌های قند در شبکه‌ی جامد آن، همچنین میان مولکول‌های H_2O در آب، چیره شده موجب می‌شود که مولکول‌های قند یکی پس از دیگری از بلور قند کنده شده و در بین مولکول‌های آب پراکنده شوند.

در مورد حل شدن برخی جامد‌های یونی مانند سدیم کلرید در آب نیز به اثر جاذبه مولکول‌های قطبی آب بریون‌های مثبت و منفی تشکیل دهنده‌ی شبکه بلور اشاره شده است. در این مبحث حل شدن مواد در حلال‌ها را از دید فرآیندهای برگشت‌پذیر و پیدایش حالت تعادلی بررسی می‌کنیم.

فرض کنید در دمای اتاق، مقدار زیادی نمک را (مثلاً ۵۰ گرم) به یک بشر محتوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب می‌افزاییم (شکل ۴-۸-۵-الف). سدیم کلرید آغاز به حل شدن می‌کند، و به تدریج از مقدار نمک موجود در ته ظرف کاسته می‌شود. با هم‌زدن‌های متوالی متوجه می‌شویم که در ابتدا سرعت حل شدن نمک زیاد است ولی به تدریج از میزان آن کاسته می‌شود تا اینکه پس از ۵ دقیقه هم‌زدن، فقط ۱۴ گرم نمک جامد در ته ظرف باقی می‌ماند (شکل ۴-۸-۵-ب). هم‌زدن را ۵ دقیقه دیگر ادامه می‌دهیم. می‌بینیم که مقدار نمک جامد همچنان ثابت و برابر ۱۴ گرم است (شکل ۴-۸-۵-ج). بنابراین در اینجا به محلول سیر شده‌ای از نمک‌طعم می‌رسیم که در مجاورت مقداری نمک جامد قرار دارد. می‌توان این پدیده برقراری تعادل میان محلول سیر شده و نمک جامد آن را از دید دو فرآیند رقیب توضیح داد که یکی حل شدن و دیگری متابولر شدن است.

۱- منظور از علامت (g) که برای H_2O نوشته شده، اشاره به حالت گازی آن (g) از Gaseous به معنی گازی) و منظور از علامت (l) که برای H_2O نوشته شده، اشاره به حالت مایع آب است (l) از Liquid به معنی مایع). بنابراین می‌توان معادله‌ی مذبور را به صورت (گازی) $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ (مایع) H_2O نوشت. ذکر علامتها لاتین برای آماده‌سازی اولیه جهت استفاده از مأخذ خارجی است.

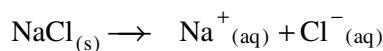
همزن



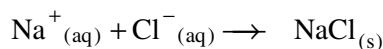
الف) آغاز آزمایش
۵° همزن نمک جامد + آب
ب) پس از ۵ دقیقه
۱۴ گرم نمک جامد + محلول
ج) پس از ۱۰ دقیقه
۱۴ گرم نمک جامد + محلول

شکل ۵-۸- حل شدن نمک در آب و تشکیل محلول سیرشده

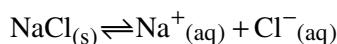
در آغاز آزمایش فرآیند حل شدن و حرکت یون‌ها اغلب در یک جهت و از سوی شبکه بلور نمک به سوی محلول است.^۱



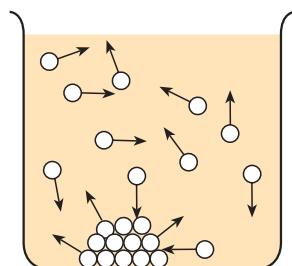
با افزایش تعداد یون‌های $\text{Na}^+_{(aq)}$ و $\text{Cl}^-_{(aq)}$ در محلول، فرآیند متبلور شدن (فرآیند معکوس) نیز رخ می‌دهد. یون‌های مزبور که در حال جنبش و جابه‌جایی هستند، بر اثر برخورد با سطح شبکه بلور موجود در ظرف، جذب آن شده و مسیر معادله‌ی زیر را طی می‌کنند.



سرانجام، حالتی از تعادل دینامیک برقار می‌شود که در آن سرعت هر دو فرآیند یکسان می‌شود. معادله زیر نمایشی برای شرایط تعادلی جدید است :



فرآیند حل شدن سدیم کلرید در آب، مثالی برای حل شدن سایر جامدات یونی در آب است، و کم و بیش برای حل شدن انواع جامدات در حلال هاست. شکل ۶-۸ نمایشی برای شرایط تعادلی حل شدن یک جامد مولکولی در حلال است (مانند قند در آب). هر زمان سرعت حل شدن یک ماده جامد با سرعت متبلور شدن آن ماده یکسان شود، محلول سیر شده‌ای به دست می‌آید که در دمای آزمایش، مقدار بیشتری از ماده جامد مزبور در آن حل نخواهد شد. با این شرح می‌توان گفت فرآیند تعادل میان ماده جامد و ذره‌های حل شده آن را از دید مولکولی، می‌توان مانند تعادل برقار شده میان مایع و بخار آن در یک ظرف بسته پنداشت.



شکل ۶-۸- حرکت ذره‌های ماده‌ی حل شده در محلولی که دارای ماده‌ی حل شده مازاد است.

۴-۸- تعادل‌های شیمیایی

مثال‌های قبلی ما درباره تعادل، اغلب ماهیّت فیزیکی داشت و شامل تغییر شیمیایی محسوسی

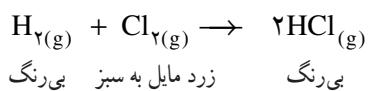
۱- منظور از $\text{Cl}^-_{(aq)}$ یون آبی^۲ و به عبارتی یون کلرید آب پوشیده است (تعادل مولکول‌های آب آن را احاطه کرده‌اند). از aq به معنی آبی است. Aqua در زبان لاتین به معنی آب است. منظور از علامت \rightleftharpoons نیز، اشاره به حالت جامد نمک است (s از Solid به معنی جامد).

نیز رسیدن به یک حالت تعادلی است که طی آن در دمای ثابت، غلظت همهٔ مواد واکنش‌دهنده و محصول‌های عمل، با مرور زمان تغییر نمی‌کند.

در هر شرایط تعادلی معین، هیچ‌یک از مواد شرکت‌کننده در واکنش، از محیط عمل خارج نشده یا چیزی به آن‌ها اضافه نمی‌شود. به مثال‌های زیر توجه کنید:

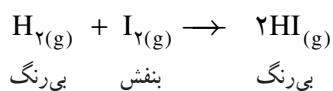
۱-۴-۸- واکنش تعادلی I_2 ، H_2 و HI (مثالی برای تعادل شیمیایی گاز- گاز):

در برخی حالت‌ها مانند واکنش میان مولکول‌های H_2 و مولکول‌های Cl_2 که به پیدایش مولکول‌های HCl می‌انجامد، غلظت مواد اولیه H_2 و Cl_2 پس از رسیدن واکنش به حالت تعادل فوق العاده کم و ممکن است قابل سنجش نباشد (این غلظت تقریباً در حد صفر است). در این موارد می‌گوییم که واکنش تا مرز کامل شدن پیش می‌رود. برای نشان دادن یک طرفه بودن این‌گونه واکنش‌ها، از یک پیکان در معادله:



استفاده می‌کنیم.

بر عکس، در واکنش میان H_2 و I_2 در حالت گازی، غلظت‌های مواد اولیه و محصولات عمل، هنگام برقراری تعادل، قابل توجه و قابل اندازه‌گیری است.



هنگامی که بخارهای بنفس رنگ I_2 با گاز بی‌رنگ H_2 مخلوط شوند، HI پدید می‌آید. با پیشرفت واکنش، برخلاف مثال قبلی، به محصول بی‌رنگ نمی‌رسیم. چیزی که دیده می‌شود، گازی به رنگ بنفس کمرنگ است که شدت رنگ آن پس از مدتی، در دمای آزمایش ثابت مانده و به مرور زمان تغییر نمی‌کند. برای توجیه این پدیده باید گفت که در اینجا حالت تعادل دینامیک برقرار شده، به‌طوری که سرعت واکنش مستقیم میان H_2 و I_2 برابر سرعت واکنش معکوس میان مولکول‌های HI است که به پیدایش مجدد H_2 و I_2 بنفس رنگ منجر می‌شود. بنابراین غلظت هر سه ماده H_2 ، I_2 و HI ثابت می‌ماند و چون غلظت I_2 در مخلوط تعادلی کم است، از این‌رو این مخلوط به رنگ بنفس کمرنگ در می‌آید.

۱-۸-۴-۲- تعادل N_2O_4 - NO_2 (مثال دیگری برای تعادل شیمیایی گاز- گاز):

یک مثال آزمایشگاهی معروف برای برسی تعادل شیمیایی، اجرای آزمایش ساده‌ی برقراری تعادل میان گازهای نیتروژن دیوکسید (خرمایی رنگ) و دی‌نیتروژن تتروکسید (بی‌رنگ) است. می‌دانیم که از ریختن چند قطره نیتریک اسید غلیظ بر تکه‌ای از فلز مس، گاز خرمایی رنگ با بوی تند پدید می‌آید که قسمت عمده‌ی آن NO_2 است.



آزمایش اول: مقدار یکسان از گاز خرمایی رنگ نامبرده را در دو حباب وارد می‌کنیم و



الف) در آب بیخ

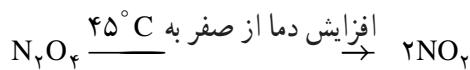


ب) در آب جوش

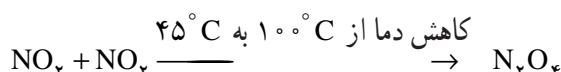
شكل ۷-۸- وضعیت تعادل میان N_2O_4 و NO_2 بستگی به دما دارد.

دهانه‌ی آن‌ها را جوش می‌دهیم یا با دریوش لاستیکی می‌بندیم. یکی از دو حباب را در آب بخ (شکل ۷-۸-الف) و حباب دیگر را با رعایت نکات اینمی در آب جوش (شکل ۷-۸-ب) فرو می‌بریم. پس از چند لحظه می‌بینیم که گاز حباب شکل ۷-۸-الف که در آب بخ است خیلی کم‌رنگ می‌شود، درحالی که گاز حباب شکل ۷-۸-ب پررنگ‌تر شده و به رنگ قرمز قهوه‌ای درمی‌آید. آزمایش نشان می‌دهد که حباب سرد و کم‌رنگ بیش‌تر محتوی مولکول‌های NO_2 ، و حباب گرم و پررنگ بیش‌تر شامل مولکول‌های NO_2 است.

آزمایش دوم: دو حباب کم‌رنگ و پررنگ را ناگهان در آب ولرم (متلاً 45°C) وارد می‌کنیم. دیده می‌شود که هر دو حباب تغییر رنگ داده، به‌طوری که به رنگ میانه و ثابتی می‌رسند. در اینجا حباب شکل ۷-۸-الف که کم‌رنگ بود، اندکی رنگین‌تر می‌شود، و این نشانه‌ای از انجام واکنش شیمیایی است. در این واکنش تعدادی از مولکول‌های بی‌رنگ NO_4 با افزایش دما، تجزیه شده و مولکول‌های خرمایی رنگ NO_2 را پدید می‌آورند (شکل ۸-۸).

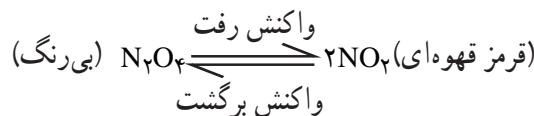


حباب شکل ۷-۸-ب که پررنگ بود، اندکی کم‌رنگ می‌شود، و این نشانه آن است که در این حباب نیز واکنش شیمیایی روی داده است، به‌طوری که تعدادی از مولکول‌های خرمایی رنگ NO_2 با یکدیگر پیوند یافته و مولکول‌های بی‌رنگ NO_4 پدید آورده‌اند.

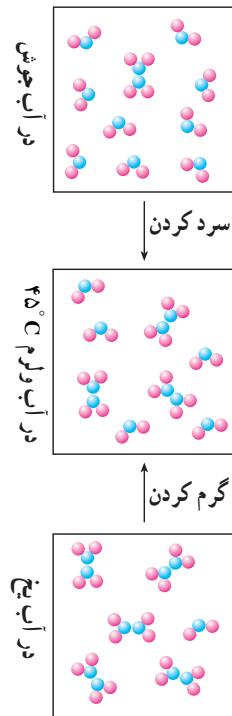


چون هر دو حباب شکل‌های ۷-۸-الف و ب در شرایط جدید آب نیم گرم به رنگ خرمایی روشن و میانه‌ای هستند، حدس می‌زنیم که هیچ‌یک از واکنش‌های فوق به‌طور کامل پیش نرفته و در هر دو مورد، مخلوطی از مولکول‌های NO_2 و NO_4 وجود دارد. آزمایش نشان می‌دهد که پررنگ شدن حباب شکل ۷-۸-الف و کم‌رنگ شدن حباب شکل ۷-۸-ب آنقدر ادامه می‌یابد تا سرانجام رنگ هر دو حباب یکسان می‌شود که خود نشانه‌ای از یکسان شدن غلظت NO_2 در هر دو حباب است.

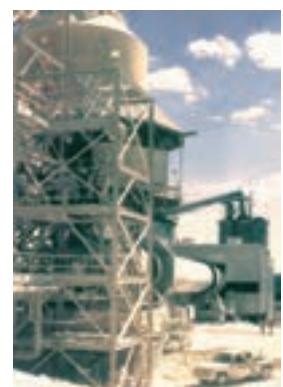
چنین آزمایشی می‌رساند که امکان پیشرفت واکنش تجزیه برای مولکول‌های NO_4 و ترکیب برای مولکول‌های NO_2 در هر دو حباب وجود دارد، و عملاً هر یک از این دو حباب ظرف بسته‌ای است که در آن تعادل شیمیایی زیر برقرار است :



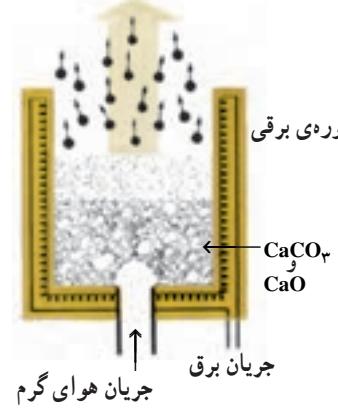
می‌دانیم که افزایش دما باعث زیاد شدن سرعت واکنش‌ها می‌شود. برای مثال، بالا رفتن دما از صفر تا 45°C موجب افزایش سرعت هر دو واکنش رفت و برگشت می‌شود. علت پررنگ شدن گاز را نیز در این می‌دانیم که ابتدا سرعت تفکیک N_2O_4 و تشکیل مولکول‌های NO_2 بیش از



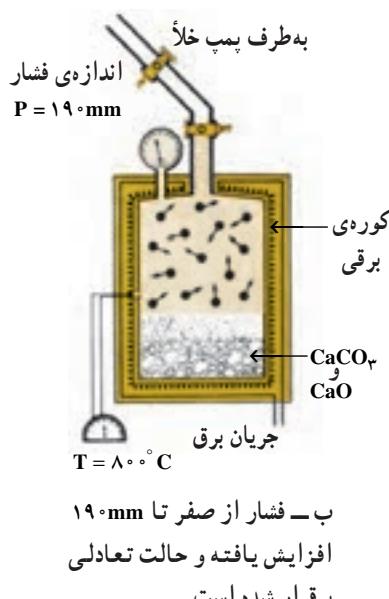
شکل ۸-۸-۸- می‌توان از طریق گرم کردن و تجزیه مولکول‌های بیش‌تری از NO_4 و یا سرد کردن و ترکیب مولکول‌های بیش‌تری از NO_2 با یکدیگر به یک حالت تعادلی معینی دسترسی پیدا کرد.



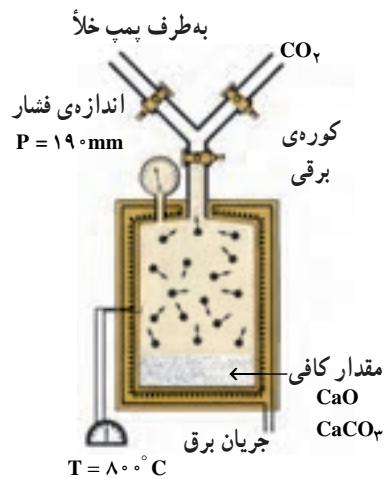
شکل ۸-۹- یک کارخانه مدرن آهک پزی: کوره مدرن تبدیل سنگ آهک به آهک در صنایع شیمیایی از اهمیت فراوانی برخوردار است. این ماده ارزان‌ترین باز به شمار می‌رود. در تهیه‌ی بسیاری از مواد شیمیایی، هم‌چنین تهیه‌ی مصالح ساختمانی، از جمله سیمان و شیشه به کار می‌رود. واکنش تهیه‌ی آن در دمای بالا و در کوره‌ی چرخان بزرگی انجام می‌گیرد که ابعاد آن ممکن است به 15° متر و قطر ۵ متر برسد.



الف - شمایی از یک کوره تحقیقاتی آهک پزی



ب - فشار از صفر تا ۱۹۰ mm افزایش یافته و حالت تعادلی برقرار شده است.

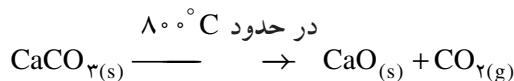


ج - فشار از ۴۰۰ mm تا ۱۹۰ mm کاهش یافته و حالت تعادلی برقرار شده است.

شکل ۸-۱۰

سرعت عمل برگشت است. این امر غلظت نسبی NO_2 را به تدریج افزایش می‌دهد و برخورد مؤثر بین مولکول‌های NO_2 را بیشتر می‌کند. درنتیجه به تدریج بر سرعت عمل برگشت نیز افروزه می‌شود. سرانجام لحظه‌ای فرا می‌رسد که هر دو سرعت در دمای بالاتر مجددًا یکسان می‌شوند. در این شرایط، تعادل جدیدی برقرار شده و تغییر رنگ متوقف می‌شود.

۸-۳-۴-۳ - تعادل جامد - گاز (مثالی برای یک تعادل شیمیایی ناهمگن^۱): همگی با آهک آشنا هستیم. آهک را از حرارت دادن سنگ آهک (کلسیم کربنات) در کوره‌های سرباز تهیه می‌کنند.



هرگاه طرح کوره طوری باشد که امکان خروج سریع گاز از لابه‌لای توده‌های سنگ آهک فراهم شود، واکنش به طور تقریباً کامل و یک طرفه پیش می‌رود و بخش اعظم کلسیم کربنات به کلسیم اکسید تبدیل می‌شود. شکل ۸-۹ نمایی از یک کارخانه‌ی مدرن تبدیل سنگ آهک به آهک را نشان می‌دهد.

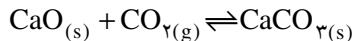
برای رسیدن به مفهوم تعادل دینامیک در این مورد، موضوع را طی چند مرحله به شرح زیر بررسی می‌کنیم.

الف: شکل ۸-۱۰-الف شمایی از یک کوره تحقیقاتی آهک پزی را نشان می‌دهد. این کوره سرباز است. بنابراین حالت تعادل در آن برقرار نمی‌شود. هوای گرم فشرده را از پایین کوره می‌دمند، تا گاز CO_2 سریع‌تر از محیط واکنش خارج شود و فرصت ترکیب مجدد را با CaO نداشته باشد. دمای کوره در حدود 800°C است.

ب: حال کلسیم کربنات را در ظرف سربسته مجهز به فشارسنج قرار می‌دهیم. ابتدا هوای درون ظرف را تخلیه می‌کنیم. سپس این ظرف را تا حدود 800°C حرارت می‌دهیم و دما را در این شرایط ثابت نگه می‌داریم. واکنش تجزیه مطابق معادله‌ی $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ آغاز گشته و فشار گاز که ابتدا صفر بود، به تدریج بالا می‌رود تا سرانجام در 190°C میلی‌متر جیوه ثابت می‌ماند (شکل ۸-۱۰-ب). در این ظرف سربسته و شرایط نامبرده، چون تغییری در خواص ماکروسکوپی مشاهده نمی‌شود (فشار که قابل اندازه‌گیری است، ثابت می‌ماند)، می‌گوییم تعادل برقرار شده است. ج: برای اطمینان یافتن از قضاوت خود درباره‌ی برقراری حالت تعادلی، واکنش را در جهت عکس شروع می‌کنیم. ابتدا مطابق شکل ۸-۱۰-ج، مقدار کافی CaO درون ظرف قرار می‌دهیم. هوای درون ظرف را تخلیه می‌کنیم و به جای آن گاز CO_2 با فشار نسبتاً بالا که در حدود 400°C میلی‌متر است، وارد می‌کنیم (توجه شود که این مقدار فشار از 190°C میلی‌متر جیوه که مربوط به حالت

۱- آنگونه تعادل شیمیایی که همه‌ی مواد شرکت‌کننده در آن در یک فاز هستند، تعادل همگن نام دارد. مانند تعادل $\text{H}_2(g) + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ که همه‌ی مواد شرکت‌کننده در آن گازی شکل هستند. در اینجا با یک تعادل ناهمگن سروکار داریم که شامل دو فاز جامد و گازی است. قبل از نیز در تعادل‌های فیزیکی، با مواردی از تعادل‌های ناهمگن آشنا شدیم که شامل تغییر حالت بودند، مانند تعادل «مایع - بخار».

تعادلی قبلی است، خیلی بالاتر است). دما را تا 80°C بالا می‌بریم. در اینجا می‌بینیم که فشار گاز به تدریج کاهش می‌یابد تا سرانجام در 19°C میلی‌متر جیوه متوقف می‌شود. کاهش فشار گاز دلیل بر مصرف مقداری CO_2 و ترکیب شدن آن با CaO است. متوقف شدن بعدی آن نیز نشانه‌ای از رسیدن به حالت تعادل است.



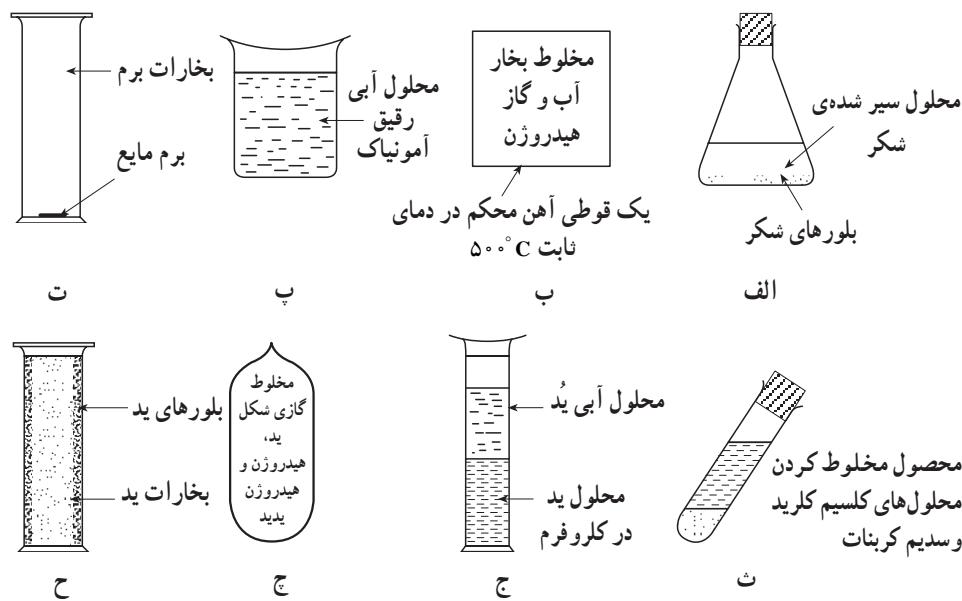
بدین سان می‌بینیم که از هر طرف شروع کیم، به نتیجه یکسان و فشار ثابت گاز می‌رسیم. یعنی به شرایطی که در مقیاس ماکروسکوپی اثری از تغییر در آن مشاهده نمی‌شود. به همین دلیل می‌گوییم که حالت تعادلی برقرار شده است.

نتیجه‌ای که از مجموع مثال‌های گوناگون مربوط به تعادل‌های شیمیایی می‌گیریم آن است که برای واکنش‌های شیمیایی به همان گونه که در مورد تعادل‌های فیزیکی دیدیم، هنگامی که حالت تعادلی برقرار می‌شود، باز هم اعمال میکروسکوپی ادامه می‌یابند، ولی این اعمال چنان توازنی دارند که موجب تغییرهای ماکروسکوپی نمی‌شوند.

فعالیت ۸-۱: شکل‌های ۸-۱۱ را که نمایشگر مثال‌های گوناگون حالت‌های تعادلی است،

بررسی کرده، در هر مورد :

- الف) فرآیندهای رفت و برگشت تشکیل دهندهٔ تعادل دینامیک را مشخص کنید.
- ب) خواص ماکروسکوپی ثابت را مشخص کنید.



شکل ۸-۱۱ - تمرین برای بررسی حالت‌های گوناگون تعادل

۸-۵ - عوامل مؤثر بر وضعیت یک تعادل

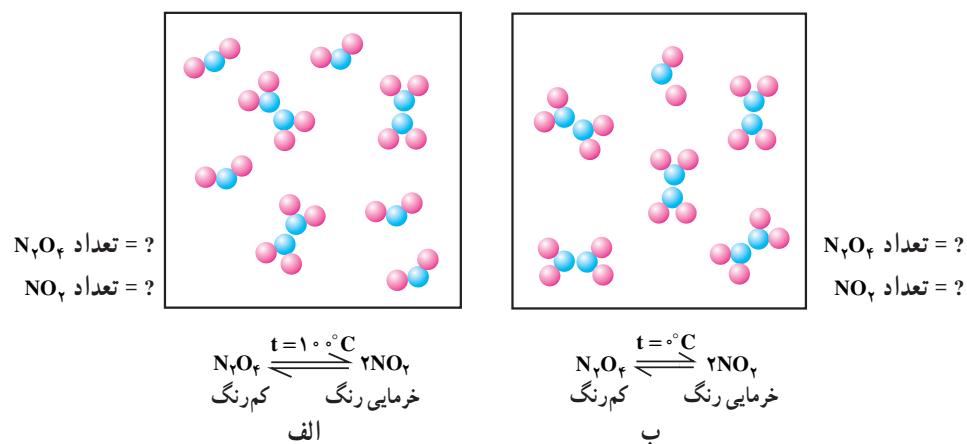
وضعیت تعادل به وسیلهٔ شرایطی همچون دما، غلظت و فشار که بر آن تعادل حاکم هستند، مشخص می‌شود. هنگامی که هر یک از این شرایط تغییر کند، تعادل به هم می‌خورد و یک وضعیت تعادلی جدید برقرار می‌شود که در آن شرایط جدیدی حاکم است. برای مثال، غلظت و فشار هر یک

از مواد شرکت‌کننده در تعادل مقدار جدیدی به خود می‌گیرند.

از آنجا که تعادل شیمیایی، تعادلی پویا و دینامیک است، باید نسبت به شرایط حاکم بر واکنش حساس باشد و به ازای تغییر هر یک از آن شرایط از خود عکس العمل نشان دهد. فکر می‌کنید چه عواملی می‌تواند روی وضعیت تعادل اثر کند؟ دما، غلظت و فشار عوامل اصلی هستند که بر سرعت واکنش تأثیر دارند. می‌دانیم تعادل هنگامی حاصل می‌شود که سرعت واکنش‌های رفت و برگشت با هم برابر شود. پس هر عاملی که سرعت یکی از واکنش‌های رفت یا برگشت را تغییر دهد، می‌تواند بر وضعیت تعادل اثر بگذارد و آن را به سمت راست یا چپ جابه‌جا کند. منظور از جابه‌جایی تعادل به سمت چپ، افزایش غلظت مواد اولیه است.

۱-۸-۵-۱ اثر تغییر دما بر وضعیت تعادل: در آزمایش تعادل $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ مطابق

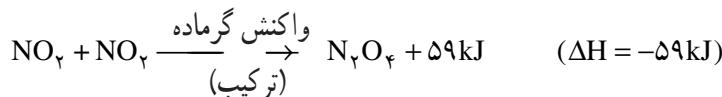
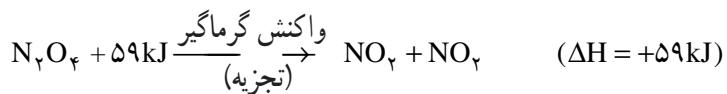
شکل ۱-۸-۷-ب، دیدیم که ظرف محتوی مخلوط تعادلی در صفر درجه خیلی کم رنگ است. این واقعیت می‌رساند که این ظرف در این شرایط محتوی مقدار زیادی مولکول‌های بی‌رنگ N_2O_4 و مقدار کمی مولکول‌های خرمایی رنگ NO_2 است. با افزایش تدریجی دما تا 100°C ، بر سرعت رنگ خرمایی افزوده می‌شود. ثابت شدن دما در این درجه نیز موجب ثابت شدن شدت رنگ خرمایی می‌شود و این به معنی ثابت شدن یک خاصیت مهم ماکروسکوپی است. این تغییر نشان می‌دهد که افزایش دما تعادل را در جهت تشکیل مقدار بیشتری NO_2 جابه‌جا می‌کند. بجاست که دو تعادل مزبور را که در آب 0°C و آب 100°C برقرار شده بود، به دو وضعیت و دو شکل زیر نمایش دهیم (شکل‌های ۱۲-۸-الف و ب).



شکل ۱۲-۸ - نمایش تعادل بین NO_2 و N_2O_4 در دو دمای متفاوت

- بررسی تعادل $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ از دید انرژی واکنش: واکنش $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ با

افزایش دما به سمت راست و با کاهش دما به سمت چپ جابه‌جا می‌شود. با توجه به آموخته‌های قبلی در فصل‌های ۵ و ۷، هرگاه گرمای واکنش رفت یا برگشت را به روش مناسب بسنجدیم و مقدار آن را مانند یک کمیت در معادله‌ی شیمیایی وارد کنیم، خواهیم داشت:



در واکنش رفت یک مول از مولکول‌های N_2O_4 با صرف ۵۹ کیلوژول انرژی می‌توانند به دو مول مولکول‌های NO_2 تجزیه شوند. این انرژی برای شکستن پیوند کووالانسی یگانه در مولکول‌های $ON:NO_2$ و تبدیل آن‌ها به مولکول‌های NO_2 به مصرف می‌رسد. در واکنش برگشت نیز دو مول از مولکول‌های NO_2 می‌توانند با یکدیگر ترکیب شوند و یک مول از مولکول‌های $ON:NO_2$ پدید آورند، که طی این واکنش ۵۹ کیلوژول انرژی از تشکیل پیوند کووالانسی یاد شده میان اتم‌های نیتروژن مورد اشاره آزاد می‌شود. نتیجه‌ی مهمی که از این آزمایش و آزمایش‌های تعادلی مشابه می‌گیریم آن است، که در یک تعادل که قاعدتاً واکنش رفت آن گرمایی و دیگری گرماده است، هرگاه دما را بالا ببریم، تعادل در جهت واکنش گرمایی جابه‌جا می‌شود تا در مقام مصرف کردن گرمای تحمیل شده برآید و هرگاه دما را پایین بیاوریم (مخلوط واکنش را سرد کنیم)، تعادل در جهت واکنش گرماده جابه‌جا می‌شود تا در صدد جبران گرمای از دست رفته باشد. در پایان خاطرنشان می‌سازیم که مطابق قرارداد، هرگاه معادله‌ی تعادل به صورت زیر نوشته شود :



منظور آن است که واکنش رفت گرمایی بوده و ۵۹ کیلوژول انرژی مصرف می‌کند. بدیهی است که واکنش برگشت عکس این شرایط را دارد.

۲-۸-۱- اثر تغییر غلظت بر وضعیت تعادل

مثال ۱- اثر تغییر غلظت بر تعادل به صورت محلول در آب: برای بررسی اثر غلظت بر تعادل، بجاست که از یک واکنش تعادلی ساده قابل انجام در آزمایشگاه استفاده کنیم. یون‌های آهن (III) معروف به یون فریک (Fe^{3+}) با یون‌های تیوسیانات (SCN^-) در محیط آبی واکنش تعادلی زیر را با یکدیگر دارند :



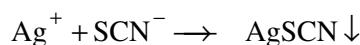
یون آهن (III) را می‌توان از حل کردن آهن (III) کلرید در آب فراهم کرد. یون تیوسیانات نیز از حل کردن پتابسیم تیوسیانات، $KSCN$ ، یا آمونیم تیوسیانات، NH_4SCN ، در آب به دست می‌آید. تنها جزء رنگین شرکت کننده در تعادل که به شدت رنگین است، یون تیوسیانات آهن (III) است. بنابراین، زیاد شدن شدت رنگ محلول را نشانه‌ای از افزایش غلظت این یون می‌دانیم. شکل

۲-۸-۱۳- الف چهار بشر را نشان می‌دهد.

ظرف سمت راست شامل اندکی از یون‌های Fe^{3+} و SCN^- بوده است. این یون‌ها مطابق معادله فوق حالت تعادلی به وجود آورده و رنگ قرمز قهوه‌ای کمرنگی پدید آورده‌اند. در ظرف دوم از سمت راست تصویر، مقدار اضافی از یون‌های بی‌رنگ SCN^- افزوده‌ایم، محلول تعادلی به رنگ

قرمز پرنگ درآمده است. افزایش شدت رنگ در اینجا نشانی از جابه‌جا شدن تعادل به سمت راست و افزایش غلظت FeSCN^{2+} رنگین است. در ظرف سوم از سمت راست تصویر، مقدار اضافی از یون‌های Fe^{3+} افزوده‌ایم. باز هم مخلوط تعادلی به رنگ قرمز پرنگ درآمده است. تا اینجا به این نتیجه می‌رسیم که افزایش غلظت SCN^- و یا افزایش غلظت Fe^{3+} باعث برهم زدن تعادل و افزایش سرعت واکنش چپ به راست برای یک مدت کوتاه، و سپس رسیدن به تعادل جدید و رنگ جدید است که غلظت محصول عمل در آن بیشتر است.

در ظرف چهارم که در سمت چپ تصویر شکل الف است، مقداری نقره نیترات ریخته شده است تا از غلظت یون‌های SCN^- کاسته شود. می‌دانیم که یون‌های تیوسیانات با یون‌های نقره رسوب سفید نقره تیوسیانات پدید می‌آورند.



در این آزمایش می‌بینیم که محلول تقریباً بی‌رنگ می‌شود، که خود نشانی از جابه‌جا شدن تعادل قبلی به سمت چپ است.



به عبارت دیگر، یون‌های قرمز رنگ FeSCN^{2+} که قبلاً در محلول تعادلی وجود داشتند، به نسبت زیادی به یون‌های بی‌رنگ SCN^- و زرد رنگ Fe^{3+} تجزیه شدند تا در مقام جبران کمبود یون‌های SCN^- مصرف شده به وسیله‌ی Ag^+ برآیند.



الف) افزایش غلظت هریک از یون‌های واکنش دهنده موجب افزایش غلظت محصول رنگین و پرنگ شدن محلول تعادلی می‌شود. کاهش غلظت این یون‌ها اثر عکس دارد.



ب) افزایش دما موجب کاهش غلظت محصول رنگین و کمرنگ شدن محلول تعادلی می‌شود.

شکل ۱۳-۸

مجموعه آزمایش‌های شکل ۱۳-۸-الف می‌رسانند که هرگاه غلظت مواد اولیه را افزایش دهیم، تعادل به سمت راست جابه‌جا می‌شود و بر غلظت محصولات افزوده می‌شود و هرگاه آن‌ها را کاهش دهیم، تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود تا به نحوی کمبود حاصل را جبران کند.

پرسش ۱-۸: درباره‌ی اثر تغییر دما بر واکنش تعادلی ($\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$): مقداری نمک پتاسیم تیوسیانات و آهن (III) کلرید را در آب مقطر حل کرده، آن را در دو لوله آزمایش می‌ریزیم. در هر دو لوله یک تعادل شامل محلول رنگینی باشد یکسان خواهیم داشت. آنگاه یکی از آن دو لوله را مطابق شکل ۱۳-۸-ب در آب یخ و دیگری را در آب گرم قرار می‌دهیم. می‌بینیم که مخلوط تعادلی در آب یخ قرمز پرنگ می‌شود. این فرآیند را توجیه کنید.

مثال ۲- اثر تغییر غلظت بر سیستم گازی: می‌توان مثال قبلی تعادل $\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ را از نظر نقش تغییر غلظت مورد مطالعه قرار داد. در اینجا همه مواد شرکت کننده در واکنش در دمای آزمایش (مثلاً 425°C) گازی شکل هستند. هرگاه بر این سیستم گازی که بنفس رنگ است، از خارج مقداری گاز هیدروژن وارد کنیم، ملاحظه خواهیم کرد که از شدت رنگ بنفس کاسته شده و سپس پایدار می‌ماند. تغییر مزبور در خواص ماکروسکوپی حاکی از کاهش غلظت I_2 و افزایش غلظت HI است. این واقعیت می‌رساند که تعادل مزبور برای چند لحظه به هم خورده و بر سرعت واکنش رفت افزوده شده است. با افزایش غلظت مولکول‌های HI ، احتمال تجزیه آن و انجام گرفتن واکنش برگشت نیز بیشتر می‌شود. درنتیجه بر سرعت واکنش برگشت اضافه شده تا اینکه یک تعادل

با وضعیت تازه و غلظت‌های جدید فراهم می‌شود. در این تعادل، غلظت مولکول‌های HI بیشتر است. هرگاه آزمایش را مجدداً تکرار کنیم و به جای گاز هیدروژن (H_2), بر غلظت بخارات ید (I_2) بیفزاییم، باز هم خواهیم دید که وضعیت تعادل به هم خورده و در جهت تشکیل مقدار بیشتری از HI پیش می‌رود تا مقداری از بخارات ید اضافه شده را مصرف کند.

پرسش ۸-۲: هرگاه عکس آزمایش‌های مزبور را انجام دهیم و مقدار بیشتری HI در مخلوط تعادلی وارد کنیم، چه تغییری را در خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی آن پیش‌بینی می‌کنید؟

۳-۸-۵-۱) تغییر فشار بر تعادل: چنانچه فشار گاز درون یک مخزن زیاد باشد از متراکم‌تر بودن مولکول‌های گاز در آن مخزن خبر می‌دهد. وقتی مولکول‌های یک گاز در یک مخزن متراکم‌تر باشند، در واحد زمان، ضربه‌های بیشتری بر جدار آن وارد می‌کنند و درنتیجه فشار بیشتری بر جدار ظرف وارد می‌شود. بدین ترتیب می‌توان گفت که در دمای ثابت، فشار یک گاز موجود در یک مخزن با تراکم مولکول‌های گازی و به اصطلاح غلظت گاز مناسب است. به همین دلیل می‌توان استنباط کرد آنچه را که درباره‌ی اثر تغییر غلظت بر جابه‌جایی سیستم تعادلی صدق می‌کند، درباره‌ی تغییر فشار در سیستم‌هایی که شامل گاز هستند، نیز صادق است.

مثال ۳: برای درک این نکته که چگونه تغییر فشار باعث جابه‌جایی تعادل می‌شود، آزمایش زیر را روی سیستم گازی $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ انجام می‌دهیم.

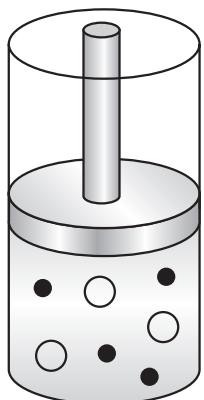
در یک آزمایش مطابق شکل ۸-۱۴-الف، مخلوطی به نسبت ۳ مول N_2O_4 و ۴ مول NO_2 در یک استوانه وجود دارد که شدت رنگ مشخصی دارد. حال با پایین آوردن پیستون و اعمال فشار، حجم گاز را به نصف می‌رسانیم. در ابتدا بر شدت رنگ خرمایی افزوده می‌شود (شکل ۸-۱۴-ب). زیرا همان تعداد مولکول‌های رنگین NO_2 در نصف حجم قبلی متراکم شده‌اند. جالب اینکه پس از گذشت زمان کوتاهی، از شدت رنگ کاسته می‌شود (شکل ۸-۱۴-ج)، و این خود نشانه‌ای از ایجاد تغییر در این سیستم تعادلی است به نحوی که از تعداد مولکول‌های رنگین NO_2 کاسته شده و بر تعداد مولکول‌های بی‌رنگ N_2O_4 افزوده شده است. به عبارت دیگر، افزایش فشار (و یا کاهش حجم همان مقدار گاز) در این مخلوط تعادلی باعث جابه‌جا شدن تعادل $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ به سمت چپ شده است.

پرسش ۸-۳: مخلوط تعادلی گازهای $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ به رنگ معین را در یک سرنگ شیشه‌ای یا پلاستیکی بزرگ وارد می‌کنیم و دهانه‌ی خروجی آن را محکم می‌بندیم. پیستون را به طرف خارج می‌کشیم و حجم مخلوط را تا دو برابر افزایش می‌دهیم (فشار کلی مخلوط گازی را به نصف می‌رسانیم). تغییر رنگ حاصل را پیش‌بینی کرده و آن را از دید مولکولی توجیه کنید.

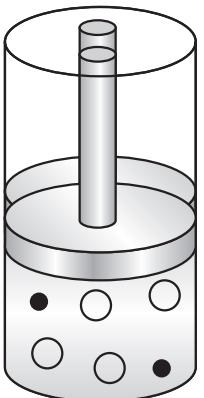
تجزیه که تغییر حاصل از افزایش فشار بر تعادل گازی $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ را با تغییر حاصل از کاهش فشار بر این تعادل، از دید مولکولی مقایسه کنیم. هنگامی که حجم مخلوط تعادلی گازی را از طریق اعمال فشار کاهش دهیم، واکنش تا حدودی در جهت کاهش تعداد کل مولکول‌های گازی پیش می‌رود تا این تعداد با فضای کوچک تحمیل شده مناسب باشد.



الف) تعادل اولیه

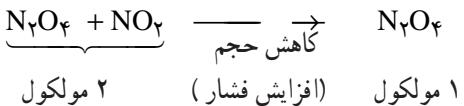


ب) به هم خوردن تعادل

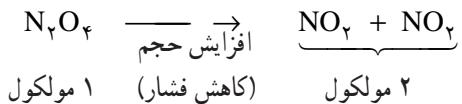


ج) برقرار شدن تعادل جدید

شکل ۸-۱۴



و هرگاه حجم مخلوط تعادلی گازی را از طریق کاهش فشار افزایش دهیم، واکنش تا حدودی در جهت افزایش تعداد کل مولکول‌های گازی پیش می‌رود تا متناسب با فضای بزرگ تحمل شده باشد.



بدیهی است که پس از به هم خوردن سرعت‌ها، جابه‌جایی انجام گرفته و یک تعادل جدید با سرعت‌های رفت و برگشت یکسان برقرار می‌شود.

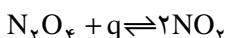
۶-۸- اصل لوشاتلیه

لوشاتلیه داشتمند فرانسوی^۱ با استفاده از یافته‌های حاصل از انواع گوناگون آزمایش‌های مربوط به تغییر وضعیت تعادل دینامیک به نظام جالبی دست یافت. او به کمک این نظام توانست جهت جابه‌جایی وضعیت تعادل را بر اثر تغییر دما، غلظت و فشار پیش‌بینی کند. چون نظام مزبور در موارد شیمیایی و فیزیکی بسیار زیادی صدق کرد، به اصل لوشاتلیه معروف شد. متن اصل لوشاتلیه را می‌توان به صورت زیر نوشت:

اگر بر یک تعادل دینامیک، تغییری تحمل شود، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که اثر تغییر تحمل شده را جبران کرده و آن را به حداقل برساند.

برای درک بهتر این بیان به مثال‌های تجربی زیر توجه کنید:

۱-۶-۸- اثر تغییر دما و اصل لوشاتلیه: مخلوط تعادلی $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ را که با آن آشنا هستیم، مثال می‌زنیم. این مخلوط تعادلی در آب سرد کم رنگ و در آب گرم پررنگ است. همان‌طور که می‌دانیم، واکنش رفت گرمایگیر و واکنش برگشت گرماده است.

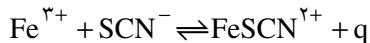


افزایش دما، مطابق اصل لوشاتلیه، تغییری است که بر تعادل تحمل می‌شود. بر اثر آن تعداد بیش‌تری از مولکول‌های N_2O_4 مقداری از انرژی گرمایی داده شده را جهت درهم‌شکستن پیوندهای خود مصرف کرده و به تعداد بیش‌تری از مولکول‌های NO_2 تبدیل می‌شوند. بنابراین، این مخلوط تعادلی مقداری از گرمای تحمیل شده را جذب می‌کند و به سمت راست جابه‌جا می‌شود. پررنگ شدن مخلوط تأییدی بر این جابه‌جایی است.

سرد کردن نیز مفهوم گرفتن گرما را دارد و تعادل باید به‌نحوی تغییر وضعیت دهد تا در مقام جبران گرمای جذب شده و به عبارتی ناپدید شده، برآید.

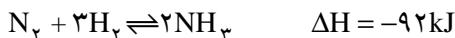
پیوند یافتن تعداد بیش‌تری از مولکول‌های NO_2 و تشکیل مولکول‌های N_2O_4 انرژی گرمایی موردنیاز را فراهم می‌کند. بنابراین، تعادل به‌نسبت بیش‌تری به سمت چپ جابه‌جا می‌شود.

پرسش ۴-۸ : با تعادل زیر آشنا هستید :



می‌دانیم کاهش دمای این تعادل موجب افزایش شدت رنگ قرمز، و افزایش دمای آن باعث کم‌رنگ شدن مخلوط تعادلی می‌شود. این رویدادها را از نظر اصل لوشاتلیه توجیه کنید.

پرسش ۵-۸ : معادله واکنش اصلی تهیه آمونیاک در کارخانه‌ی کود شیمیایی شیراز به قرار زیر است :

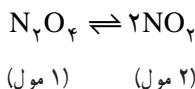


با فرض ثابت بودن سایر شرایط، پیش‌بینی کنید که آیا بالا بردن دما در این تعادل، از نظر اقتصادی به نفع یا به ضرر است؟

۲-۶-۸- اثر تغییر فشار و اصل لوشاتلیه

مثال ۱- تعادل گاز- گاز: کاربرد اصل لوشاتلیه در جابه‌جایی تعادل ناشی از تغییر فشار

تحمیل شده در مورد تعادل :



در بخش ۳-۵-۸ به تفصیل بررسی شد. این تعادل با افزایش فشار به سمت چپ جابه‌جا می‌شود تامقداری از فشار تحمیل شده را بکاهد. چرا؟ بالعکس، این تعادل در صورت کاهش فشار، به سمت راست جابه‌جا می‌شود تا اثر کاهش فشار تحمیل شده را جبران کند. چرا؟

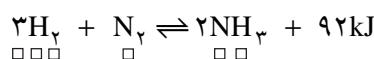
با توجه به آزمایش‌ها و تحلیل‌های گذشته می‌توان به دو قاعده‌ی زیر در مورد تعادل‌های گازی که در آن‌ها تعداد کل مول‌های سمت چپ و راست متفاوت است، دسترسی پیدا کرد.

۱- هنگامی که فشار وارد شده بر یک تعادل گازی کاهش یابد، تعادل در جهتی جابه‌جا

می‌شود که تعداد مول‌های گازی افزایش یابد (در مثال بالا از یک مول به دو مول).

۲- هنگامی که فشار وارد بر یک تعادل گازی افزایش یابد، تعادل طوری جابه‌جا می‌شود که تعداد مول‌های گازی کاهش یابد (در مثال بالا از دو مول به یک مول).

مثال ۲- تعادل مربوط به سنتز گاز آمونیاک برای صنایع کودسازی: این تعادل در مجاورت کاتالیزگر و دمای مناسب، به صورت زیر است :



با توجه به اصل لوشاتلیه :

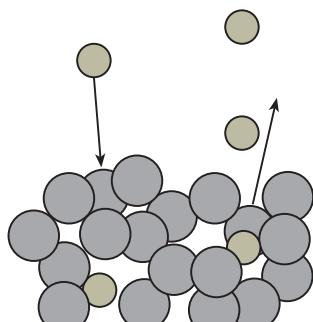
۱- افزایش فشار این تعادل را به کدام سو جابه‌جا می‌کند؟ چرا؟

۲- بدون توجه به سایر عوامل، افزایش دما تعادل را به کدام سو می‌کشاند؟ چرا؟

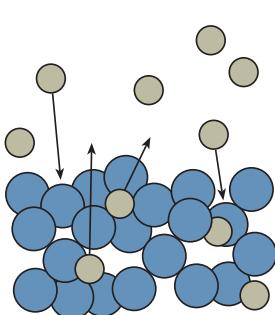
مثال ۳- در تعادل محلول- گاز: در تهیه‌ی نوشابه‌های گازدار، می‌دانیم که هرچه بر فشار

گاز کریں دیوکسید بیفرازیم، به نسبت بیشتری در فاز مایع حل می‌شود. می‌توان افزایش حلالیت یک گاز را به وسیله‌ی فشار، در چارچوب مفاهیم تعادل دینامیک میان مولکول‌های گاز در محلول، و مولکول‌های گاز در فضای بالای آن تفسیر کرد. شکل ۸-۱۵-الف محلول سیرشده به وسیله‌ی یک گاز را در فشار معمولی به نمایش می‌گذارد. سرعت ورود مولکول‌های گاز در محلول برابر

سرعت خروج آن‌ها از محلول است. هرگاه مطابق شکل ۱۵-۸-ب، فشار گاز افزایش یابد، بر سرعت ورود مولکول‌های گاز به محلول افزوده می‌شود، زیرا بخورد این مولکول‌ها با سطح مایع بیش‌تر می‌شود. نتیجه آنکه غلظت گاز در محلول افزایش یافته و تعداد بیش‌تری از مولکول‌های حل شده برای آزاد شدن و خروج از محلول فراهم می‌آیند. بنابراین تعادل جدیدی برقرار می‌شود که در آن هر دو سرعت ورود و خروج یکسان بوده و غلظت گاز در محلول بیش‌تر است.



(الف) در فشار معمولی



(ب) در فشار بیش‌تر

شكل ۱۵-۸-۸- تأثیر افزایش فشار بر تعادل محلول- گاز

مطابق اصل لوشاتلیه، افزایش فشار یک گاز که در تماس با محلول است، نوعی تحمیل بر تعادل موجود به شمار می‌رود. بنابراین وضعیت تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که از تعداد مولکول‌های گاز موجود در فضای بالای محلول کاسته شود (بخشی از گاز در محلول حل می‌شود).

پرسش ۶-۸: با باز کردن در بطری نوشابه گازدار، حباب‌های فراوانی در محلول پدید می‌آیند که به سرعت به سوی فضای بالای آن صعود می‌کنند. این رویداد را مطابق اصل لوشاتلیه توجیه کنید.

۶-۸-۳ آیا تغییر فشار همیشه وضعیت تعادل را تغییر می‌دهد؟ تعادل $2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ را که در دمای بالا (مثلاً 425°C) برقرار می‌شود، درنظر می‌گیریم. تعداد کل مول‌های گاز سمت چپ در معادله، برابر تعداد کل مول‌های گاز سمت راست است. بنابراین هرگاه فشار را افزایش یا کاهش دهیم، تعادل به سمت راست یا چپ جابه‌جا نمی‌شود. زیرا از این طریق نمی‌تواند اثر فشار تحمیل شده را کاهش دهد. این مثال و مثال‌های مشابه می‌رسانند که هرگاه تعداد کل مول‌های گازی در دو طرف واکنش تعادلی یکسان باشد، تغییر فشار موجب تغییر وضعیت تعادل نمی‌شود.

۷-۸-۱ اثر کاتالیزگر بر تعادل شیمیایی

در فصل هفتم دیدیم که نقش کاتالیزگر در واکنش‌ها آن است که با فراهم کردن مسیری که نیاز به انرژی فعالسازی کم‌تری دارد، بر سرعت واکنش می‌افزاید و طی کردن راه میان مواد اولیه و محصولات عمل را آسان می‌کند. چون طی کردن همین راه آسان و کم‌انرژی به وسیله‌ی عمل عکس نیز امکان‌پذیر است، از این‌رو سرعت هر دو واکنش رفت و برگشت به یک نسبت افزایش می‌یابد. آزمایش، صحّت این استدلال را تأیید می‌کند.

هرگاه برخی آزمایش‌های تعادل را یک‌بار بدون کاتالیزگر و بار دوم با کاتالیزگر انجام دهیم، می‌بینیم که حالت تعادل در هر دو مورد یکی است و غلظت هر ماده در هردوی آن‌ها یکسان است. کاتالیزگر فقط سرعت رسیدن به حالت تعادل را افزایش می‌دهد.

۷-۸-۲ اهمیت بررسی کمی تعادل‌های شیمیایی

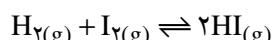
بررسی‌های قبلی درباره تعادل، جنبه کیفی داشت. دانستنی‌هایی که تاکنون به دست آمد، شما را به عنوان افراد آگاه از صنایع شیمیایی تا این حد قادر می‌سازد که به طور کیفی از اصل لوشاتلیه برای پیش‌بینی احتمالات جابه‌جای تعادل و تغییر غلظت مواد در آن استفاده کنید. بدین ترتیب توانایی پاسخ دادن به پرسش‌های مهمی مانند «اثر عواملی همچون تغییر غلظت، فشار و دما چیست؟» و

«چگونه می‌توان واکنش را کنترل کرد و درجهٔ مردنظر پیش برد؟» را پیدا می‌کنید. ولی هنوز نمی‌توانید به پاسخ این سؤال مهم برسید که اگر واکنش آغاز شود، در چه غلظتی از مواد واکنش دهنده و مواد حاصل، واکنش ظاهراً متوقف می‌شود و تعادل برقرار می‌شود.

در این بخش با ابزار مهمی به نام قانون تعادل و ثابت تعادل آشنا خواهید شد که به وسیلهٔ آن می‌توانید به پاسخ سؤال مذبور برسید، و از جدول داده‌های مربوط به ثابت‌های تعادل به دانستنی‌های فراوانی دربارهٔ میزان تأثیر هر یک از عوامل جابه‌جا کننده تعادل دست یابید.

۸-۹ ثابت تعادل

واکنش تعادلی زیر را که پژوهش‌های فراوان کمی دربارهٔ آن انجام گرفته، درنظر می‌گیریم.



جدول ۸-۱ نتیجهٔ یکی از این پژوهش‌ها را نشان می‌دهد. داده‌های این جدول مربوط به غلظت‌های تعادلی هیدروژن، ید و هیدروژن یدید است که از سه حالت تعادلی گوناگون به دست آمده است. آزمایش‌های مربوط به این حالت‌های تعادلی در ظرف سربسته و در دمای $45^{\circ}C$ انجام گرفته است. غلظت‌ها در هر مورد به صورت مول بر لیتر بیان شده که با نماد [] مشخص شده است.

جدول ۸-۱ - غلظت‌های تعادلی مواد و ثابت‌های تعادل مربوط به سه آزمایش در دمای ثابت $45^{\circ}C$

ثابت تعادل	هنگام برقراری تعادل				لحظه‌ی آغاز		میانگین
	$\frac{[H]}{[H_2][I_2]} = K$	HI	I_2	H_2	I_2	H_2	
	لیتر/مول	لیتر/مول	لیتر/مول	لیتر/مول	لیتر/مول	لیتر/مول	
۵۰/۶	۰/۹۴۴	۰/۰۲	۰/۸۸	۰/۵۰	۱/۳۵	۱	آزمایش ۱
۵۰/۷	۱/۵۷	۰/۰۹	۰/۵۴	۰/۸۸	۱/۳۵	۲	آزمایش ۲
۵۱/۲	۲/۲۵	۰/۴۳	۰/۲۳	۱/۶۱	۱/۳۵	۳	آزمایش ۳
۵۰/۸							

ستون‌های اول و دوم غلظت مواد اولیه را در لحظه‌ی آغاز و پیش از شروع بر هم کنش‌ها نشان می‌دهد. ستون‌های سوم، چهارم و پنجم شامل غلظت هر یک از مواد H_2 , I_2 و HI پس از برقراری تعادل است. بررسی دقیق این جدول چند نکتهٔ زیر را می‌رساند:

۱- در این آزمایش‌ها مقدار ثابتی از هیدروژن و مقادیر متغیری از ید گرماداده شده است.

داده‌های آزمایشی نشان می‌دهند که هر چه بر غلظت یکی از مواد اولیه (I_2) افزوده شود، واکنش به سمت راست جابه‌جا شده، و بر غلظت محصول عمل (HI) اضافه می‌شود (اصل لوشتاتیه).

۲- هرگاه مطابق داده‌های آخرین ستون که زیرعنوان «ثابت تعادل» معرفی شده است، غلظت

مولی محصولات عمل و مواد اولیه را در کسر $\frac{[H]}{[H_2][I]}$ جایگزین کنیم، در دمای ثابت و در همهی

احوال، کم و بیش به عدد ثابت $50/8$ می‌رسیم. بنابراین، می‌توان نوشت:

$$\frac{[H]}{[H_2][I]} = 50/8 = K \quad (\text{ثابت تعادل در دمای } 45^\circ\text{C})$$

ثابت تعادل یک مقدار عددی است که از نوعی رابطه‌ی میان غلظت محصولات و مواد اولیه در دمای معین به دست می‌آید. بدیهی است که عکس نسبت موجود در این کسر نیز عددی است ثابت

$\frac{1}{50/8}$ ، ولی رسم براین است که همیشه محصولات عمل در صورت و مواد اولیه در مخرج کسر قرار بگیرند.

۳- نکته سوم که جلب توجه می‌کند آن است که ضریب ۲ مربوط به تعداد مول‌های HI در

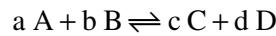
معادله، به صورت توان ۲ در بالای غلظت HI درمی‌آید. هرگاه چنین نکنیم و مثلاً نسبت‌های $\frac{[H]}{[H_2][I]}$

و یا $\frac{2HI}{[H_2][I]}$ را در نظر بگیریم، هرگز به عدد ثابت و نظام مشترکی برای یافته‌های تجربی آزمایش‌های

مزبور نمی‌رسیم.

۱-۸- قانون تعادل‌های شیمیایی

تحقیق فوق در مورد واکنش تعادلی $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ و تحقیق‌های گوناگون دیگر در ارتباط با تعادل‌های مختلف ما را به یک تعمیم کلی می‌رساند که به قانون تعادل‌های شیمیایی معروف است. طبق این قانون، برای واکنش کلی:



که در آن حروف کوچک نماینده‌ی ضریب مواد در معادله واکنش، و حروف بزرگ نماینده‌ی مواد اولیه و محصولات عمل هستند، به هنگام برقراری تعادل، رابطه‌ی زیرین غلظت‌های مواد تولید شده یعنی C و D و غلظت‌های مواد اولیه یعنی A و B برقرار است:

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K \quad (\text{مقدار ثابت تعادل در دمای ثابت برابر است با:})$$

مثال‌های زیر در ارتباط با قانون تعادل و ثابت آن است.

مثال ۴: جدول زیر نسبت ترکیب یک مخلوط تعادلی را در 485°C نشان می‌دهد:

مقدار HI (مول)	مقدار I_2 (مول)	مقدار H_2 (مول)	مقدار اول
۰/۱۷۲۰	۰/۰۲۸۴	۰/۰۲۲۶	مخلوط اول
۰/۱۷۸۰	۰/۰۴۰۶	۰/۰۱۶۷	مخلوط دوم

- الف) معادله‌ی واکنش و رابطه‌ی ثابت تعادل مربوط را بنویسید.
- ب) مقدار K را برای هر یک از دو مخلوط تعادلی بنویسید. فرض کنید که حجم این مخلوط ۱ لیتر است.

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI , \quad K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \text{پاسخ: الف)}$$

ب) مخلوط اول :

$$K_1 = \frac{(0.172)^2}{(0.226) \times (0.284)} = \frac{(0.2958)}{0.226 \times 0.284} = \boxed{46.07}$$

مقدار K را برای مخلوط ب، خودتان حساب کنید.

مثال ۵: مخلوطی از هیدروژن و ید تا 49°C حرارت داده شده است. محاسبه نشان می‌دهد که مقدار K برای واکنش $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ ، برابر ۴۶ است. تعیین غلظت‌های I_2 و HI با واحدهای میلی‌مولار (mM) که برابر یک هزار مولار است) نشان داد که $[H] = ۲ / ۷ \text{ mM}$ و $[I_2] = ۳ / ۱ \text{ mM}$ است. غلظت H_2 را در این مخلوط تعادلی حساب کنید.

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$K[H_2][I_2] = [HI]^2$$

$$[H_2] = \frac{[HI]^2}{[I_2]} \times \frac{1}{K} = \frac{(2/7 \text{ mM})^2}{3/1 \text{ mM}} \times \frac{1}{46}$$

$$[H_2] = 0.051 \text{ mM}$$

۱۱-۸- مفهوم ثابت تعادل و مقدار عددی آن

جدول ۲-۸ مثال‌های گوناگون تعادل‌های مختلف، همچنین رابطه‌ی قانون تعادل و ثابت تعادل را نشان می‌دهد. داده‌های این جدول را به دقت بررسی کرده و مقایسه کنید.

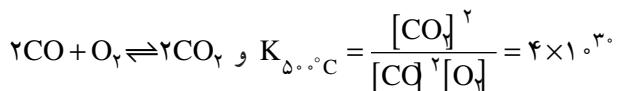
داده‌های جدول ۲-۸ با توجه به آموخته‌های قبلی، چند نکته‌ی مهم را می‌رسانند:

- ۱- می‌توان از طریق آزمایش و اندازه‌گیری غلظت‌های مولی مواد در یک واکنش تعادلی به مقدار عددی K پی‌برد.

۲- مقدار K برای یک تعادل بخصوص، در دمای ثابت، کمیّتی ثابت است. تغییر دما مقدار K را تغییر می‌دهد (ردیف‌های ۳ و ۴ را مقایسه کنید).

۳- عدد K ممکن است بزرگ، متوسط یا کوچک باشد. به مثال‌های زیر توجه شود:

الف - مقدار عددی K بزرگ است. در این مورد نتیجه‌ی می‌گیریم که غلظت محصولات عمل نسبت به مواد اولیه زیاد است. مثال زیر را از ردیف ۱ جدول ۲-۸ انتخاب می‌کنیم.



جدول ۲-۸ - مشخصات چند واکنش تعادلی

شماره ردیف	تعادل	رابطه‌ی قانون تعادل	دما °C	ثابت تعادل (K)
۱	$2CO_{(g)} + O_{(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$	$\frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 [O]}$	۵۰۰	4×10^{-3}
۲	$H_{(g)} + Br_{(g)} \rightleftharpoons HBr_{(g)}$	$\frac{[HBr]}{[H] [Br]}$	۲۵	1.9×10^{17}
۳	$H_{(g)} + I_{(g)} \rightleftharpoons HI_{(g)}$	$\frac{[HI]}{[H] [I]}$	۲۵	۷۹۴
۴	$H_{(g)} + I_{(g)} \rightleftharpoons HI_{(g)}$	$\frac{[HI]}{[H] [I]}$	۴۲۷	۵۴
۵	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	۵۵	0.87
۶	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^{+}_{(aq)} + CH_3COO^{-}_{(aq)}$	$\frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	۲۵	1.8×10^{-5}
۷	$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	$\frac{[NO]^2}{[N] [O]}$	۲۵	1×10^{-3}

چون K بسیار بزرگ است، پیش‌بینی می‌کنیم که غلظت محصول نسبت به مواد اولیه باقیمانده نیز بسیار زیاد است. یعنی واکنش رفت پیشرفت بسیار خوبی دارد. از این نکته برای تبدیل گاز سمی CO به CO_2 در لوله‌ی اگزوژ اتومبیل و در مجاورت مبدل‌های کاتالیزی استفاده می‌کنند.

یادآوری: به این نکته توجه شود که K برای پیش‌بینی میزان پیشرفت واکنش مناسب است و نه سرعت آن. گاهی اتفاق می‌افتد که K برای یک تعادل بسیار بزرگ است ولی رسیدن به حالت تعادلی نیاز به زمان زیاد دارد. برای مثال، واکنش تعادلی فوق در دمای اتفاق بی‌نهایت کند است، گرچه مقدار K در آن دما بسیار بزرگ است ($K = 2 \times 10^{41}$).

نتیجه آنکه گاز سمی CO در دمای معمولی ممکن است برای چندین ساعت و بیشتر در فضای پیرامون ما (مانند گاراژهای دربسته و چهارراه‌های پر رفت و آمد) وجود داشته باشد، بدون اینکه با اکسیژن هوا واکنش بدهد.

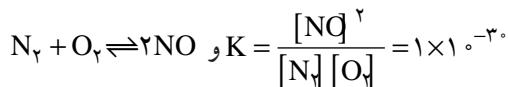
برای اطمینان یافتن از اینکه یک واکنش در زمان معقول به محصول قابل ملاحظه‌ای می‌رسد، دو شرط زیر باید برقرار شود:

الف) ثابت تعادل بزرگ باشد

ب) سرعت واکنش زیاد باشد

البته می‌دانیم که برای افزایش سرعت، در اغلب موارد، می‌توانیم دما را افزایش دهیم.
ب - مقدار عددی K کوچک است. در اینجا، غلظت محصولات نسبت به مواد اولیه بسیار

کم است. مثال زیر را از ردیف ۷ جدول ۲-۸ انتخاب می‌کنیم.

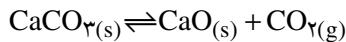


چون K بسیار کوچک است، پیش‌بینی می‌کنیم که میزان محصول NO نسبت به مواد اولیه ناچیز است.

۱۲-۸- ثابت تعادل برای واکنش‌های ناهمگن

بررسی‌های گذشته ما درباره‌ی رابطه‌ی قانون تعادل و محاسبه‌ی مقدار K مربوط به تعادل‌های همگن بود که مخلوط دهنده‌ها و محصولات یک فاز را تشکیل می‌دادند. حال بجاست که تعادل‌هایی را در نظر بگیریم که شامل حداقل دو فاز است.

مثال ۶ - سیستم تعادلی جامد - گاز: قبلًاً با واکنش تعادلی انجام گرفته در کوره‌ی آهک پزی آشنایی شدیم که به صورت زیر بود :



رابطه‌ی تعادلی معمولی برای این تعادل نیز به صورت زیر نوشته می‌شود :

$$K = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

در اینجا این سؤال مطرح می‌شود که منظور از غلظت مولی مواد جامدی همچون CaO و CaCO₃ چیست و نقش آن‌ها در رابطه‌ی تعادل چگونه است؟ در زیر مفهوم معمولی غلظت مولی را برای CaO به کار می‌بریم.

با استفاده از جدول چگالی مواد گوناگون می‌توان پی برد که چگالی CaO برابر $\frac{3}{3} / 3$ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. بنابراین :

حجم	وزن
1 cm^3	$\frac{3}{3} / 3 \text{ g}$
1000 cm^3 (به جای یک لیتر)	$x = 330.0 \text{ g}$

از آنجا که وزن یک مول CaO برابر ۵۶ گرم است، بنابراین : $59 = \frac{330.0 \text{ g}}{56 \text{ g}}$. با بیان دیگر

می‌توان گفت که غلظت CaO برابر ۵۹ مول بر لیتر است. این مقدار برای نمونه‌های کوچک و بزرگ CaO که در کوره پدید می‌آیند، ثابت است، زیرا مبتنی بر چگالی این ماده است که خود یک ویژگی ذاتی و ثابت برای آن به شمار می‌رود و دچار تغییر قابل ملاحظه‌ای در واکنش نمی‌شود.

تمرین ۱-۸: هرگاه بدانید که چگالی کلسیم کربنات به کار رفته در این واکنش در حدود $\frac{2}{9}$ گرم بر سانتی‌متر مکعب است، غلظت مولی آن را حساب کنید.

برای مشخص کردن رابطه تعادلی این واکنش، مجموعه‌ی ثابت‌ها را در یک سوی رابطه قرار می‌دهیم و به ثابت جدیدی می‌رسیم که همانا ثابت تعادل این واکنش است.

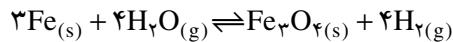
$$K = \frac{[CaQ][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

$$K [CaCO_3] = [CaQ] [CO_2] \Rightarrow \frac{K [CaCO_3]}{[CaQ]} = [CO_2]$$

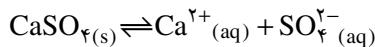
$$K = [CO_2]$$

بنابراین، عامل سرنوشت‌ساز در این تعادل فقط گاز کرین دیوکسید است. قبلاً نیز دانستیم که فشار این گاز در دمای واکنش مقداری ثابت است. بدیهی است که غلظت مولی این گاز نیز مناسب با فشار آن است.

نتیجه آنکه در این گونه تعادلهای ناهمگن از شرکت دادن غلظت‌های مولی اجسام جامد شرکت کننده در واکنش در عبارت تعادل، صرف‌نظر می‌شود. این مواد جامد در تعادل شرکت فعال داشته و وجود آن‌ها لازم است ولی از ذکر آن‌ها در رابطه‌ی تعادل صرف‌نظر می‌شود؛ زیرا با مصرف شدن مواد اولیه یا افزایش مواد حاصل، تغییری در غلظت مولی این جامدها حاصل نمی‌شود.
پرسش ۸—۸: رابطه‌ی قانون تعادل را برای واکنش بخار آب با آهن گداخته که مطابق معادله‌ی زیر صورت می‌گیرد، بنویسید.



مثال ۷—تعادل جامد— محلول: سنگ معدن گچ در آب اندکی حل شده و می‌تواند محلول سیر شده‌ای که در حال تعادل با گچ جامد است، پدید آورد.



رابطه‌ی تعادلی این واکنش به صورت زیر در می‌آید:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]} \Rightarrow K[CaSO_4] = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

و از آنجا که $[CaSO_4]$ ثابت است، خواهیم داشت:

$$K = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

به عبارت دیگر، عوامل متغیر در این تعادل و در دمای ثابت فقط غلظت یون‌های محلول در آب، یعنی یون‌های Ca^{2+} و SO_4^{2-} است.

مثال ۸: تعادلی که آب در آن نقش یک واکنش‌دهنده را دارد: آزمایش نشان می‌دهد که آب به نسبت اندک به یون‌های H^+ و OH^- تفکیک می‌شود. این فرآیند تعادلی را به صورت زیر نمایش می‌دهیم:



$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

— آزمایش نشان می‌دهد که این عدد ثابت (K) برای تفکیک یونی گچ در آب در $25^\circ C$ برابر 2×10^{-5} است.

وزن یک مول آب ۱۸ گرم است. یک لیتر آب نیز در دمای اتاق کم و بیش ۱۰۰۰ گرم وزن دارد، بنابراین غلظت مولی آب برابر است با :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g}} = 55.5 \text{ mol/L}$$

در دمای ثابت، غلظت مولی آب ثابت است و با کاهش یا افزایش وزن آب، تغییری در مقدار $[\text{H}_2\text{O}]$ ایجاد نمی‌شود. بنابراین :

$$K = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

و به عبارتی^۱ :

$$K = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

۱- آزمایش نشان می‌دهد که این عدد ثابت برای تعادل تفکیک آب در دمای 25°C برابر 1×10^{-14} است.

۱-۸ - دو مفهوم «واکنش برگشت‌ناپذیر» و «واکنش برگشت‌پذیر» را با ذکر مثال توصیف کنید.

۲-۸ - منظور از عبارت «یک واکنش به مرحله‌ی کامل شدن می‌رسد»، چیست؟

۳-۸ - یک مثال برای عبارت «هنگام برقراری تعادل، خواص ماکروسکوپی ثابت می‌ماند»، ارائه دهید.

۴-۸ - یک قطره آب را در یک شیشه مرباخوری خالی می‌ریزیم و در آن را محکم می‌بندیم. آیا ممکن است که حالت تعادل برقرار شود؟

۵-۸ - یک بلور بزرگ قند را که گوشه آن شکسته است در محلول سیرشده‌ای از آب قند قرار داده‌ایم. پس از مدتی محل شکستگی بلور ترمیم شده ولی بر وزن بلور اضافه نشده است. این پدیده را توجیه کنید.

۶-۸ - می‌دانید که در تابستان، بدن انسان به علت تعرق خنک می‌شود. با استفاده از اصل تعادل توضیح دهید که چرا در مناطق مرطوب، خنک شدن به سختی صورت می‌گیرد؟

۷-۸ - چرا تعادل شیمیایی را «دینامیک» توصیف می‌کنند؟ پاسخ خود را با ذکر یک مثال همراه کنید.

۸-۸ - ظرف شیشه‌ای محتوی بخارهای خرمایی رنگ را که اغلب از مولکول‌های NO_2 تشکیل شده، طی یک آزمایش در آب گرم وارد می‌کنیم. می‌بینیم که شدت رنگ تا حد معینی افزایش می‌بادد. در آزمایش دوم همین ظرف را در آب سرد وارد می‌کنیم، می‌بینیم که از شدت رنگ تا مقدار معینی کاسته می‌شود. هر دو پدیده را از دیدگاه مولکولی توجیه کنید.

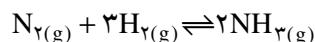
۹-۸ - چند قطره محلول محتوای یون تیوسیانات را بر محلول محتوی اندکی از یون‌های آهن (III) می‌ریزیم. محلولی به رنگ قرمز پدید می‌آید. یک دانه بلور آمونیم تیوسیانات در محلول می‌اندازیم و هم می‌زنیم، بر شدت رنگ افزوده می‌شود. معادله‌ی واکنش را نوشت و علت پرنگ شدن محلول را بیان کنید.

۱۰-۸ - حالت تعادلی زیر را در نظر بگیرید :



هرگاه با مقدار بکسان از NO شروع کنیم، ۳ روش متفاوت برای افزایش محصول NO_2 پیشنهاد کنید.

۱۱-۸ - تأثیر فرآیندهای زیر بر واکنش تعادلی :



چیست؟

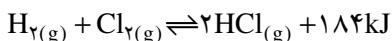
ب) کاهش N_2

الف) افزایش H_2

د) افزایش NH_3

ج) کاهش NH_3

۸-۱۲ - معادله‌ی واکنش زیر را در نظر بگیرید،



الف) چهار واقعیت علمی مهم را که از این معادله به ذهن می‌رسد، بیان کنید.

ب) دو نکته مهم را که این معادله از بیان آن عاجز است، مشخص کنید.

۸-۱۳ - واکنش‌های تعادلی زیر را در نظر بگیرید،



در هر مورد هرگاه هدف رسیدن به محصول بیشتر باشد، آیا باید فشار را افزایش یا کاهش

دهیم؟ چرا؟ آیا تغییر فشار در مورد واکنش سوم مؤثر است؟

۸-۱۴ - در صنعت آمونیاک‌سازی، هرگاه تغییرات زیر اتفاق یافتد، چه تغییری در محصول

آمونیاک و سرعت تشکیل آن پیش می‌آید؟

الف) فشار تا 10°C اتمسفر کاهش یابد.

ب) کاتالیزگر را از محیط واکنش دور می‌کنیم.

۸-۱۵ - جهت جابه‌جایی تعادل‌های زیر را بر اثر افزایش دما (وارد کردن انرژی گرمایی اضافی) بیان کنید.



۸-۱۶ - واکنش رفت (\rightarrow) و واکنش برگشت (\leftarrow) را در هر یک از موردهای قبلی از

نظر گرماده بودن یا گرمگیر بودن مشخص کنید.

۸-۱۷ - هرگاه حجم ظرف در برگیرنده را در هر یک از حالت‌های تعادلی زیر افزایش دهیم،

تعادل به کدام سو جابه‌جا می‌شود؟



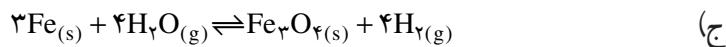
۸-۱۸ - چرا در هر گونه بحثی از تعادل‌های شیمیایی، غلظت‌ها را با واحد مول بر لیتر و نه

گرم بر لیتر بیان می‌کنند؟

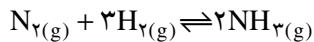
۸-۱۹ - اثر افزایش فشار کلی را بر تعادل‌های زیر بیشینی کنید (توجه داشته باشید که

افزایش فشار بر مواد جامد و مایع تغییر چندانی بر حجم آنها ایجاد نمی‌کند).





۸-۲-۸- در واکنش تعادلی آمونیاک سازی



در یک دمای معین، غلظت‌های تعادلی NH_3 ، H_2 و N_2 به ترتیب $1/2$ ، 10 و 18 مول بر لیتر است. مقدار K را حساب کنید.

۸-۲-۹- هرگاه ثابت تعادل برای واکنش $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4_{(g)}$ در 25°C و فشار یک جو

برابر $1/8 \times 10^4$ ، و غلظت N_2O_4 برابر $-2/5 \times 10^4$ مول در لیتر باشد، غلظت NO_2 چقدر است؟

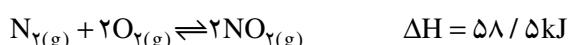
۸-۲-۱۰- رابطه‌ی تعادلی زیر در 25°C برقرار است :

$$\frac{[\text{PCl}_5][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_3]} = 1/5$$

با تغییر هر یک از عوامل زیر، آیا نسبت کسری مزبور تغییر می‌کند؟

الف) حجم ظرف ب) دما ج) غلظت مواد اولیه

۸-۲-۱۱- برای حالت تعادلی زیر :



افزایش دما، آیا بر مقدار K می‌افزاید یا آن را کاهش می‌دهد؟

پیوست ۱

انرژی گسستن پیوندها (kJ/mol)

پیوندهای یگانه (ساده)													
B	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S	Si		
۲۰۰	۲۷۰		۴۴۵	۶۴۵		۲۷۰		۵۲۵					
	۱۹۵	۲۷۰	۲۲۰	۲۴۰	۳۷۰	۱۸۰	۲۵۰		۲۷۰	۲۱۵	۲۲۰		
C		۳۵۰	۳۳۰	۴۹۰	۴۱۰	۲۱۰	۳۰۰	۳۶۰	۴۶۰	۴۷۰	۳۰۵		
			۲۴۰	۲۵۰	۴۳۱	۲۱۰	۱۹۰	۲۰۵	۳۳۰	۴۷۰	۴۰۰		
F				۱۶۰	۵۶۹		۲۸۰	۲۱۵	۵۰۰	۳۲۵	۶۰۰		
H					۴۲۰	۲۰۰	۳۹۰	۴۶۴	۳۲۵	۳۷۰	۳۲۰		
I						۱۵۰		۲۰۰	۱۸۰		۲۲۰		
N							۱۶۰	۱۹۰			۳۳۰		
O								۱۴۰	۳۷۰	۴۲۳	۴۶۴		
P									۲۱۰				
S										۲۶۰			
Si											۴۴۵		

پیوندهای چندگانه

C=C	۶۱۱	C=S	۴۷۷
C≡C	۸۳۷	N=N	۴۱۸
(در ۱۸۰°C) C=O	۷۴۵	N≡N	۹۴۶
C≡O	۱۰۷۵	N=O	۵۹۴
C=N	۶۱۵	O=O	۴۹۸
C≡N	۸۹۱	S=O	۵۲۳

پیوست ۲

ثابت‌های یونش اسیدی

نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K_a
استیک اسید	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$1/75 \times 10^{-5}$
بون آمونیوم	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$5/8 \times 10^{-10}$
بنزویک اسید	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$6/3 \times 10^{-5}$
بوریک اسید	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	$7/3 \times 10^{-10}$
کربونیک اسید	$\begin{cases} \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \\ \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \end{cases}$	$4/5 \times 10^{-7}$
کلریک اسید	$\text{HClO}_3 \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	$4/7 \times 10^{-11}$
کلرواستیک اسید	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{ClCH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$5/0 \times 10^{-2}$
کلرو اسید	$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$1/1 \times 10^{-2}$
دی کلرواستیک اسید	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{CHCO}_2^- + \text{H}^+$	$5/1 \times 10^{-2}$
فرمیک اسید	$\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$	$1/8 \times 10^{-4}$
هیدروبرومیک اسید	$\text{HBr} \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}^+$	1×10^{-9}
هیدروکلریک اسید	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}^+$	1×10^{-6}
هیدروسیانیک اسید	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	6×10^{-10}
هیدروفلوروئوریک اسید	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$7/2 \times 10^{-4}$
هیدروبدیک اسید	$\text{HI} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}^+$	3×10^{-9}
هیدروزرن سلنید	$\text{H}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}^+$	$1/0 \times 10^{-4}$
هیدروزرن سولفید	$\begin{cases} \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+ \\ \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+ \end{cases}$	$1/3 \times 10^{-13}$
هیبوبرمو اسید	$\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{OB}r^- + \text{H}^+$	$2/4 \times 10^{-4}$
هیبو کلرو اسید	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}^+$	$2/9 \times 10^{-8}$
هیبو بدو اسید	$\text{HOI} \rightleftharpoons \text{OI}^- + \text{H}^+$	$2/3 \times 10^{-11}$
یدیک اسید	$\text{HIO}_3 \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}^+$	$0/16$
نیتریک اسید	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	28
نیترو اسید	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$5/1 \times 10^{-4}$
اکسالیک اسید	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \\ \text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \end{cases}$	$5/4 \times 10^{-5}$

نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K_a
برکلریک اسید	$\text{HOClO}_\gamma \rightleftharpoons \text{ClO}_\gamma^- + \text{H}^+$	1×10^{-8}
پریدیک اسید	$\text{H}_5\text{IO}_6 \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_5^- + \text{H}^+$	$2/3 \times 10^{-2}$
فول	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	$1/0 \times 10^{-10}$
فسفریک اسید	$\begin{cases} \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \\ \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \end{cases}$	$7/1 \times 10^{-3}$ $6/3 \times 10^{-8}$ $4/2 \times 10^{-13}$
فسفرو اسید	$\begin{cases} \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \end{cases}$	$1/00 \times 10^{-2}$ $2/6 \times 10^{-7}$
سولفوریک اسید	$\begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \\ \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \end{cases}$	1.0 $1/2 \times 10^{-2}$
سولفورو اسید	$\begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \\ \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \end{cases}$	$1/7 \times 10^{-2}$ $6/4 \times 10^{-8}$
تری کلرواستیک اسید آب	$\begin{cases} \text{Cl}_3\text{CCO}_\gamma\text{H} \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{CCO}_\gamma^- + \text{H}^+ \\ \text{H}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+ \end{cases}$	$0/22$ $1/8 \times 10^{-14}$
ثابت‌های یونش بازی		
نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K_b
آمونیاک	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1/8 \times 10^{-5}$
آنبلین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4/0 \times 10^{-10}$
دی متیل آمین	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$5/9 \times 10^{-9}$
اتیل آمین	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4/4 \times 10^{-9}$
متیل آمین	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4/8 \times 10^{-9}$
تری اتیل آمین	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ + \text{OH}^-$	$6/3 \times 10^{-5}$
اوره	$\text{H}_3\text{NCONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NCONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$1/5 \times 10^{-14}$

پیوست ۳

اُنْزِی‌هَای پُونْش مُتوالی بِیسْت عَصْر اُول جَوْل تَنَابِی بِر حَسْب مَگَازُول بِر مُول (MJ/Mol)

Z	عَصْر	1	H	EII	IV	V	VII	X	XII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX						
1	H	1.3120																				
2	He	2.3223	5.2504																			
3	Li	0.5403	7.2981	11.3149																		
4	Be	0.4995	1.7571	14.8487	21.0065																	
5	B	0.8006	2.4270	3.6598	25.0257	32.8766																
6	C	1.0864	2.3126	4.6205	6.2226	37.4004	47.2169															
7	N	1.4023	2.4561	4.5781	7.4751	9.4469	53.2664	64.3594														
8	O	1.3140	3.1582	5.3004	7.4693	10.9895	11.1264	71.1345	84.0777													
9	F	1.6810	3.1742	6.0504	8.4077	11.0227	15.1640	17.8677	19.4070	106.4140												
10	Ne	2.0807	3.9522	6.122	9.370	12.178	15.238	19.999	21.096	115.3792	131.4114											
11	Na	0.4958	4.5624	6.912	9.544	13.353	16.610	20.999	21.490	28.934	141.3635	159.0725										
12	Mg	0.7377	1.4507	1.7320	10.540	13.620	17.993	21.704	22.656	31.643	35.463	169.9914	189.3671									
13	Al	0.5776	1.8167	2.7448	11.578	14.821	18.370	23.295	27.459	31.861	38.437	42.634	261.2707	222.3143								
14	Si	0.7945	1.5773	3.2316	4.3555	16.091	19.785	23.796	29.252	33.877	38.733	45.934	50.511	235.2046	257.9208							
15	P	1.0118	1.9032	2.912	4.9557	6.2739	21.169	23.397	26.854	35.867	40.959	46.2772	54.072	59.036	271.7990	296.1928						
16	S	0.9996	2.251	3.361	4.5664	7.013	8.4896	27.106	31.670	36.578	43.138	48.705	54.482	62.174	68.210	311.0190	337.1359					
17	Cl	1.2511	2.297	1.822	5.158	6.54	9.362	11.0182	15.605	18.598	43.982	51.053	57.118	63.362	72.340	78.996	352.9911	380.7472				
18	Ar	1.5205	2.6638	1.931	5.771	7.238	8.7810	11.9952	13.8417	40.760	46.187	52.002	59.652	66.199	72.918	82.972	88.6	397.6024	427.0055			
19	K	0.4189	1.0514	4.411	5.877	7.976	9.669	11.343	14.942	16.964	48.576	54.431	60.699	64.894	75.948	83.150	93.4	99.77	444.9982	476.0613		
20	Ca	0.5898	1.1454	4.9120	6.474	8.164	10.496	12.32	14.207	16.192	20.3649	37.048	53.333	70.053	78.792	86.348	94.0	104.9	111.6	494.8973	527.7598	

برای تبدیل ارقام این جدول به کیلوژول، آنها را در ۰.۰۱ ضرب کنید.

مکار [M] = 10^{-6}

فهرست الفبایی عناصر شیمیایی به همراه عدد اتمی و عدد جرمی* آنها

	عنصر	نام	عدد اتمی	عدد جرمی	عنصر	نام	عدد اتمی	عدد جرمی	
Actinium	اکتینیم	Ac	۸۹	(۲۲۷)	Neon	تون	۱۰	۲۰/۱۷۹	
Aluminum	آلومینیم	Al	۱۳	۲۶/۹۸۱۵۴	Neptunium	نپتونیم	۹۳	(۲۲۷)	
Americium	امریسیم	Am	۹۵	(۴۲)	Nickel	نیکل	۲۸	۵۸/۷۰	
Antimony	آنتیموان	Sb	۵۱	۱۲۱/۷۵	Niobium	نوبیم	۴۱	۹۲/۸۰۶۶	
Argon	آرگون	Ar	۱۸	۲۹/۱۴۸	Nitrogen	نیتروژن	۷	۱۴/۰۰۶۷	
Arsenic	آرسنیک	As	۳۳	۷۶/۹۲۱۶	Nobelium	نوبلیم	۱۰۲	(۲۵۹)	
Astatine	استاتین	At	۸۵	(۲۱۰)	Osmium	اوسمیم	۷۶	۱۹/۰۷	
Barium	باریم	Ba	۵۶	۱۳۷/۲۲	Oxygen	اکسیژن	۸	۱۵/۹۹۹۴	
Berkelium	برکلیم	Bk	۹۷	(۲۴۷)	Palladium	پالادیم	۴۶	۱۰/۶۹	
Beryllium	بریلیم	Be	۴	۹/۱۲۱۸	Phosphorus	فسفر	۱۵	۳۰/۹۷۲۷۶	
Bismuth	بیسموت	Bi	۸۳	۲۰۸/۹۸۰۴	Platinum	پلاتین	۷۸	۱۹۰/۰۹	
Boron	بور+	B	۵	۱۰/۸۱۱	Plutonium	پلوتونیم	۹۴	(۲۴۴)	
Bromine	برم	Br	۲۵	۷۹/۰۰۴	Polonium	پولونیم	۸۴	(۲۱۰)	
Cadmium	کادمیم	Cd	۴۸	۱۱۲/۴۱	Potassium	پاتاسیم	۱۹	۳۹/۰۹۸۳	
Calcium	کلسیم	Ca	۲۰	۴۰/۰۸	Praseodymium	پرازئودیمیم	۵۹	۱۴۰/۰۷۷	
Californium	کالیفورنیم	Cf	۹۸	(۴۹)	Promethium	پرومیم	۹۱	(۱۴۷)	
Carbon	کربن	C	۶	۱۲/۱۱۱۵	Protactinium	پروتاتکنیم	Pa	۹۱	۲۲۱/۰۳۰۹
Cerium	سریم	Ce	۵۸	۱۴۰۱۲	Radium	رادیم	Ra	۸۸	۲۲۶/۰۲۰۴
Cesium	سریم	Cs	۵۵	۱۲۲/۰۵۴	Radon	رادون	Rn	۸۶	(۲۲۲)
Chlorine	کلر	Cl	۱۷	۳۵/۴۵۳	Rhenium	رنیم	Re	۷۵	۱۸۶/۰۷
Chromium	کروم	Cr	۲۴	۵۱/۹۹	Rhodium	رودیم	Rh	۴۵	۱۰۲/۰۰۰
Cobalt	کوبالت	Co	۲۷	۵۸/۱۲۳۲	Rubidium	روبیدیم	Rb	۳۷	۸۵/۹۹۷۸
Copper	من	Cu	۲۹	۶۳/۰۵۶	Ruthenium	روتنیم	Ru	۴۴	۱۰۱/۰۷
Curium	کوریم	Cm	۹۶	(۲۴۱)	Samarium	ساماریم	Sm	۶۲	۱۵۰/۰۳۰
Dysprosium	دیسپروسیم	Dy	۶۶	۱۶۲/۰۵	Scandium	اسکاندیم	Sc	۲۱	۴۴/۰۰۵۹
Einsteinium	اشنستینیم	Es	۹۹	(۲۰۵)	Selenium	سلنیم	Se	۳۴	۷۸/۹۹
Erbium	اریم	Er	۶۸	۱۶۷/۰۲۶	Silicon	سیلیسیم	Si	۱۴	۲۸/۰۸۰
Europium	اورپیم	Eu	۶۳	۱۵۱/۰۶	Silver	(نقره) سیم	Ag	۴۷	۱۰۷/۰۸۰۱۵
Fermium	فریم	Fm	۱۰۰	(۲۰۵)	Sodium	سدیم	Na	۱۱	۲۲/۸۸۹۷۷
Fluorine	فلوئور	F	۹	۱۸/۹۹۸۴۰۳	Strontium	استرانسیم	Sr	۳۸	۸۷/۶۲
Francium	فرانسیم	Fr	۸۷	(۲۲۲)	Sulfur	گوگرد	S	۱۶	۲۲/۰۶۹
Gadolinium	گادولینیم	Gd	۶۴	۱۵۷/۰۵	Tantalum	تانال	Ta	۷۳	۱۸۰/۰۹۷۶
Gallium	گالیم	Ga	۳۱	۶۹/۷۲	Technetium	تکنسیم	Tc	۴۳	(۹۹)
Germanium	زرمانیم	Ge	۳۲	۷۷/۰۹	Tellurium	تلوریم	Te	۵۲	۱۲۷/۰۶
Gold	طلای(ز)	Au	۷۹	۱۹۶/۰۶۶۵	Terbium	تریم	Tb	۹۰	۱۵۸/۰۲۵۴
Hafnium	هافنیم	Hf	۷۲	۱۷۸/۰۹	Thallium	تالیم	Tl	۸۱	۲۰۴/۰۷
Helium	هليوم	He	۲	۴/۰۰۴۶۰	Thorium	توریم	Th	۹۰	۲۲۲/۰۳۸۱
Holium	هولیم	Ho	۶۷	۱۶۴/۰۲۰۴	Thulium	تولیم	Tm	۹۹	۱۶۸/۰۲۴۲
Hydrogen	هیدروژن	H	۱	۱/۰۰۷۱۷	Tin	قلع	Sn	۵۰	۱۱۸/۰۹
Indium	ایندیم	In	۴۹	۱۱۲/۰۸	Titanium	تیتانیم	Ti	۲۲	۴۷/۰۰
Iodine	ید	I	۵۳	۱۲۶/۰۴۵	Tungsten	تگستن	W	۷۴	۱۸۳/۰
Iridium	ایریدیم	Ir	۷۷	۱۶۲/۰۲	Uranium	اورانیم	U	۹۲	۲۲۸/۰۲۹
Iron	آهن	Fe	۲۶	۵۵/۰۴۷	Vanadium	وانادیم	V	۲۲	۵۰/۰۴۱۴
Krypton	کرپیون	Kr	۲۶	۸۷/۰۰	Xenon	زنون	Xe	۵۴	۱۲۱/۰۰
Lanthanum	لانthan	La	۵۷	۱۲۸/۰۱۰۵۵	Ytterbium	ایتریم	Yb	۷۰	۱۷۳/۰۹
Lawrencium	لورنسیم	Lr	۱۰۳	(۲۶۰)	Yttrium	ایتریم	Y	۳۹	۸۸/۰۰۵۹
Lead	سرپ	Pb	۸۲	۲۰۷/۰۲	Zinc	روی	Zn	۳۰	۸۰/۰۳۸
Lithium	لیتیم	Li	۳	۶/۸۲۱	Zirconium	+ زیرکونیم	Zr	۴۰	۱۱/۲۲
Lutetium	لوتیم	Lu	۷۱	۱۷۷/۰۱۷					
Magnesium	منزیم	Mg	۱۲	۲۴/۰۳۰					
Manganese	منگنز	Mn	۲۵	۵۴/۰۲۸۰					
Mendelevium	مندلیویم	Md	۱۰۱	(۲۵۸)					
Mercury	جووه	Hg	۸۰	۲۰۰/۰۵۹					
Molybdenum	مولیبدن	Mo	۴۲	۹۵/۰۴					
Neodymium	نودیمیم	Nd	۶۰	۱۴۴/۰۴					

* بر پایه کربن-۱۲. عده‌های درون برانز جرم پایدارترین ابزوتوب شناخته شده است.

+ نام سه عنصر بور، آرسنیک و زیرکونیم از واژه‌های فارسی بوره، زرنيخ و زرگون گرفته شده‌اند.

شیوه‌تست ۵

جدول تناوبی عصرهای																	
He		O		N		F		Ne									
فلاز	نافر	فلاز وسطی (سری (d))	فلاز وسطی داخلی (سری (f))	شماره کرومو	نام گذاری در سال ۱۹۷۰	نام گذاری در سال ۱۹۸۹	آرایش الکترونی										
He	O	N	F	Ne													
B	C	N	O														
Al	Si	P	S	Cl	Ar												
In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Pt	Au	Hg							
Fr	Ra	Ac	Db	Ji	Rf	Bh	Hn	Mt									
* این داده‌ها با تقریب متفاوتی اندازه‌گیری شده‌اند به اختلاف آن‌ها با داده‌های داخل کتاب توجه نکنید.																	
۱- عدد اتمی ۲- نماد شیمیایی ۳- جرم اتمی نسبی ۴- دمای ذوب ۵- دمای جوش ۶- الکترونیون ۷- حالات اکسی‌پاکش ۸- آرایش الکترونی																	
پلی‌ارزن اندرونی فلز نافر فلز وسطی (سری (d)) فلز وسطی داخلی (سری (f)) شماره کرومو نام گذاری در سال ۱۹۷۰ نام گذاری در سال ۱۹۸۹																	
BIPAC دانشگاه زبانی برزیل برزیل دانمارک دانمارک																	
Rb K ₃ Fe(CN) ₆ Rh K ₃ Fe(CN) ₆ Li Be Na Mg																	

فهرست منابع و مأخذ

- 1- CHEMISTRY, J.A. Hunt and Sykes Longman, 1984.
- 2- CHEMISTRY, WITH INORGANIC QUALITATIVE ANALYSIS, T. Moller, et al. Harcourt Brace, 1989.
- 3- GENERAL CHEMISTRY, Atkins, Scientific American Books, 1989.
- 4- CHEMISTRY, SCIENCE OF CHANGE, Otoby et al, Saunders, 1990.
- 5- CHEMISTRY, R. Gillespie et al, Prentice Hall, 1989.
- 6- GENERAL CHEMISTRY. Ebbing, Houghton Mifflin, 1984.
- 7- CHEMISTRY, PRINCIPLES & REACTIONS, Masterton, Saunders, 1989.
- 8- GENERAL CHEMISTRY, Whitten, et al, Saunders, 1988.
- 9- CHEMISTRY BY CONCEPTS, Spiers, Heinemann, 1973.
- 10- CONCEPTS IN CHEMISTRY, Greenston, Harcourt Brace, 1975.
- 11- MATTER, ITS FORMS AND CHANGES, Branwein et al, Harcourt Brace, 1968.
- 12- A SHORT HISTORY OF CHEMISTRY, Partington, Macmillan, 1965.
- 13- OUTLINES OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Dryden, East - West, 1973.
- 14- CHEMICAL PROCESSES INDUSTRIES, R.N. Shrieve, McGraw - Hill, 1975.
- 15- CHEMISTRY THE CENTRAL SCIENCE, Brown, Prentice - Hall, 1981.
- 16-GENERAL CHEMISTRY, PRINCIPLES and MODERN APPLICATIONS, R.Petrucci, Collier Macmillan, 1982.

- 17- "CHEM COM", CHEMISTRY IN THE COMMUNITY, A Project of the American Chemical Sociey, Kendall, 1993.
- 18- MODERN CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol 1 H.G.Hajian, Prentice - Hall, 1988.
- 19-CHEMISTRY, THE SALTERS' APPROACH, Graham Hill et al, Heinemann, 1990.
- 20- CHEMISTR, Masterton, Slowinski, Walford Holt Reinhart, 1980.
- 21- CHEMISTRY, Abrash, Glenco, 1981.
- 22- ILPAC CHEMISTRY PROJECT, EQUILIBRIUM, John Murray, 1983.
- 23- IAC CHEMISTRY PROJECT, Physical Chemistry Module, Harper & Row, 1973.
- 24- CHEMISTRY,A modern course, R.C. Smoot, J.Price and R.G.Smith, Merill, 1987.
- 25- CHEMISTRY IN ACTION, Michael Freemantle, 1989.
- 26- REVISED NUFFIELD CHEMISTRY Option, No 7: Periodicity, Atomic Structure and Bonding, Longman, 1978.
- 27- REVISED NUFFIELD CHEMISTRY Option No: 4: Metals and Alloys/ Longman 1978.
- 28- CHEMISTRY, Chang, McGRAW - Hill, 1988.
- 29- CHEMISTRY and CHEMICAL REACTIVITY, Kotz and Purcel, Saunders, 1991.
- 30- CHEMISTRY, Mortimer, Wadsworth, 1986.
- 31- UNDERSTANDING CHEMISTRY, Piementel, Holden Day, 1971.



فهرست

فصل اول: ساختار اتم و آرایش الکترونی اتم‌ها	۱
فصل دوم: پیوندهای شیمیایی	۳۰
فصل سوم: ویژگی‌های پیوند کووالانسی	۴۶
فصل چهارم: نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی	۵۵
فصل پنجم: انرژی و واکنش‌های شیمیایی	۶۷
فصل ششم: محلول‌ها	۸۵
فصل هفتم: سرعت واکنش‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر آن	۹۱
فصل هشتم: تعادل‌های شیمیایی از دیدگاه کیفی و کمی	۱۰۵
فهرست منابع و مأخذ	۱۳۸