

مجله آموزش شیمی

سال دوم - شماره ۹ - پاییز ۱۳۶۵ - بها: ۱۰۰ ریال

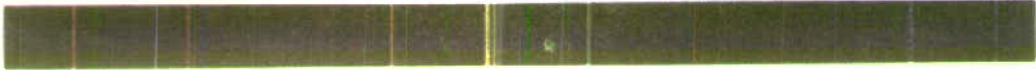


طيف پیوسته



طيف خطی

جیوه



لیتیم



کادمیم



پتاسیم



استرنتسیم



باریم



کلسیم



سدیم



هلیوم



نیدروژن

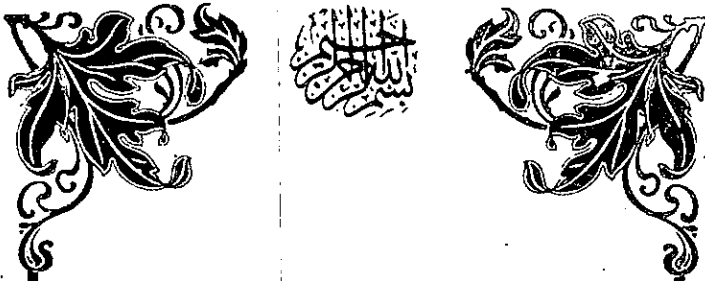


نشریه گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف کتابهای درسی سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی
نشانی: خیابان ایرانشهر شمالی ساختمان شماره ۴ وزارت آموزش و پرورش تلفن: ۸۳۹۲۶۱ (داخلی ۴۲)

سر دبیر: سید رضا آقا پور مقدم

تولید: واحد مجلات رشد تخصصی

صفحه آرا: محمد پر بسای



پیشگفتار

سخنی با خوانندگان گرامی

و ذکر فان الذکری تنفع المؤمنین

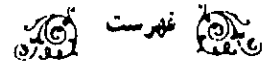
«قرآن کریم، سوره ذاریات آیه ۵۵»

با نام خدا و سلام به پیشگاه حضرت ولی عصر (ع) و نایب برحقش امام خمینی، بنیانگذار جمهوری اسلامی ایران و با یاد سالار شهیدان حسین بن علی (ع) و شهیدان به خون خفته کربلای ایران و با سلام و دعا به خوانندگان ارجمندی که به مجله رشد آموزش شیمی ارج می نهند، نخستین شماره مجله سال سوم را به دستداران این علم به ویژه به معلمان و پژوهشگران شیمی تقدیم می کنیم، از خدای مهربان مسئلت داریم که ما را به راهی یابد که رضای او در آن است و از خوانندگان گرامی یاری می طلبیم و به همین علت پرسشنامه ای به عنوان یک نظر-خواهی در مورد کیفیت مجله رشد آموزش شیمی، کتابهای درسی شیمی و کارآیی محتوای آنها تهیه شده است و در صفحه ۶۳ این مجله آمده است. بی شک شما پاسخ دهنده محترم که با این مجله در ارتباط هستید، می توانید راهنمایی آگاه برای ما در هر زمینه باشید و اگر خاموش بنشینید گناه است، زیرا همه چیز را همگان دانند و راهنماییهای درست از ویژگیهای پسندیده انسانی است.

تکمیل و برگردانیدن این پرسشنامه از سوی شما به ما کمک فراوانی خواهد کرد و ما کوشش خواهیم کرد تا آنجا که بتوانیم پیشنهادهای شما را به کار بندیم، باشد که پیشنهادهای سازنده خوانندگان گرامی، دشواریهای ما را مرتفع سازد و در برابر کردن هر چه بیشتر مطالب به ما کمک کند. در ضمن کسانی که مایل هستند برای مجله رشد آموزش شیمی مقاله بنویسند، شایسته است که مضمون مقاله مرتبط با مطالب شیمی دبیرستانی و یا دوره راهنمایی باشد و به زبان ساده نیز، نوشته شود، تا این که همه خوانندگان گرامی در سطوح دبیرستان و راهنمایی بتوانند از آن بهره گیرند. در پایان از همکاران و دستداران شیمی که ما را یاری کرده اند و پیشنهادهایی ارائه فرموده اند، تشکر می کنیم.

سر دبیر

مجله رشد آموزش شیمی هر سه ماه یک بار به منظور اعتلای دانش دبیران و دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و آشنایی آنان با شیوه های صحیح تدریس شیمی منتشر می شود.

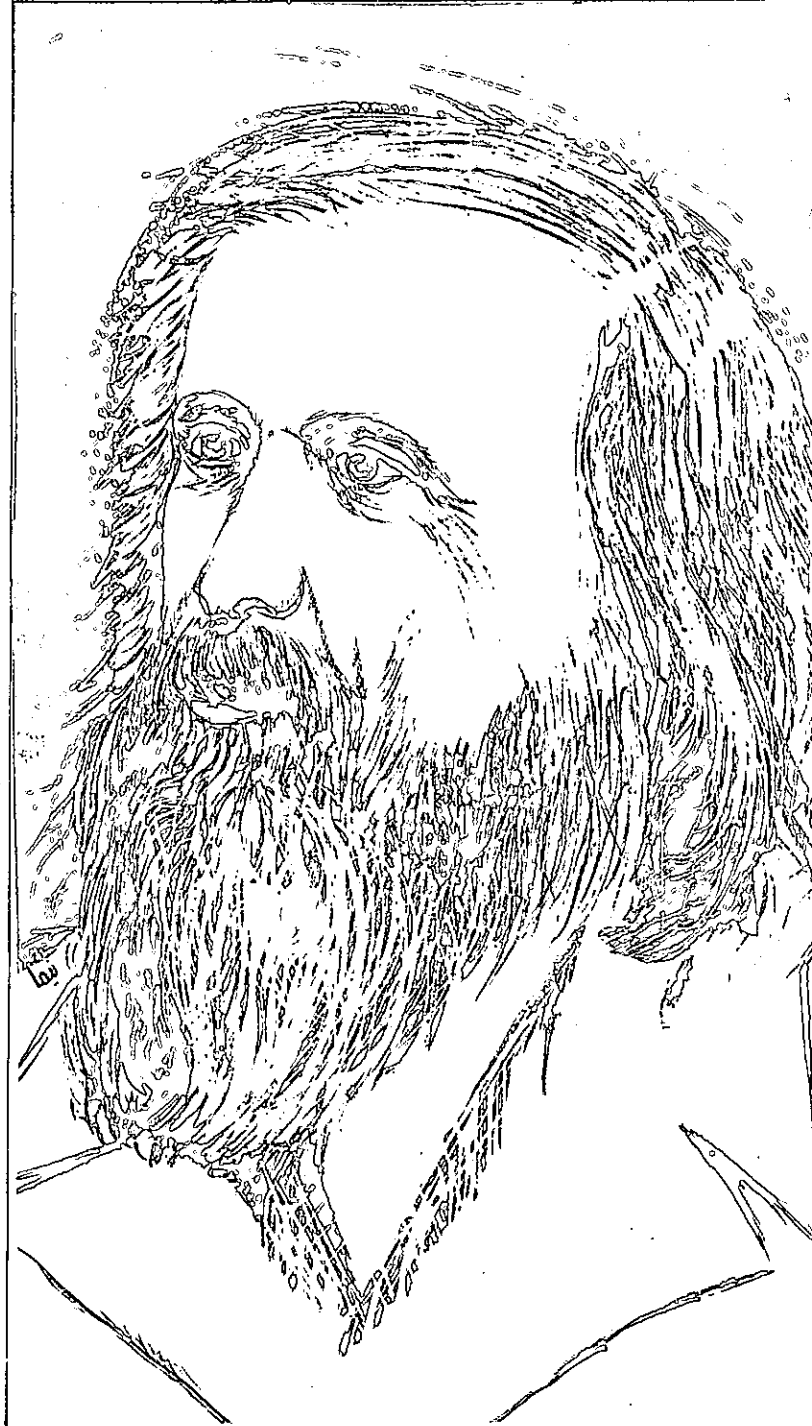
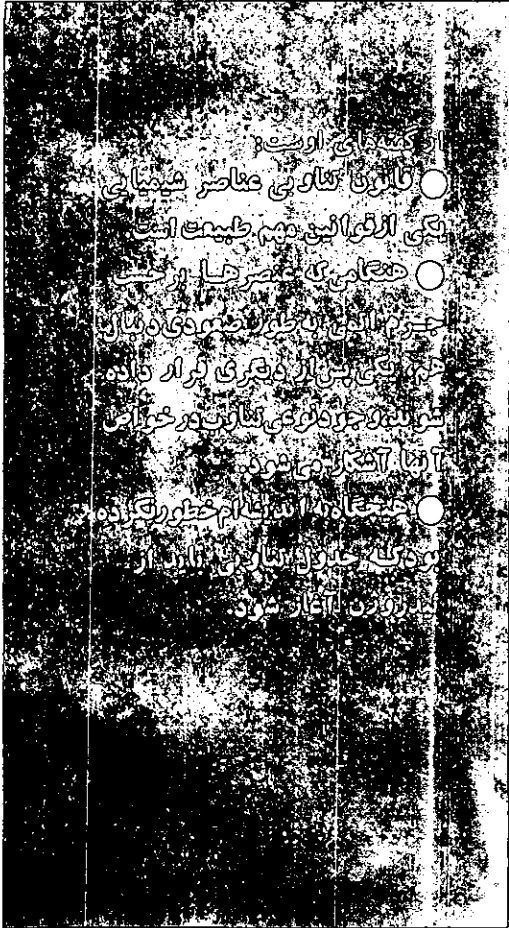


۴	سر دبیر	پیشگفتار
۴	سید رضا آقا پور مقدم	مندیف
۶		گفتگو
	دکتر مهندس اسفندیار علیزاده با برادر افرا سیاب بر اهیم پور	
۸		جدول تناوبی عناصر
	دکتر محمد رضا ملاردی	
۲۲		سینتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی
	دکتر حسین آقائی	
۲۸		استخراج فلزات
	دکتر منصور عابدینی	
۳۴		گرماتوگرافی
	دکتر قاضی مقدم	
۳۷		بفرمایید این هم یک درمان قدیمی
	محمد باقر جلالی	
۳۸		مبانی طیف سنجی مولکولی
	دکتر قاسم خدادادی	
۴۴		بر خورد نور باروند عکاسی
	دکتر علی سیدی	
		هدفهای آموزشی و اصول ارزشیابی در
۵۰		آموزش شیمی
	مرتضی خلخالی	
۵۳		اخبار
		پالایش شیمیایی آب
۵۴		مهندسی هوشنگ گودرزی
		پریش و پاسخ
۵۶		حسام امینی
		پرسشنامه
۶۳		

مندلیف، دمتری ایوانویچ

Mendeleef, Dmitri Ivanovitch

سید رضا آقا پور مقدم



شیمیدان روسی، در دوم فوریه ۱۸۳۴ میلادی در توبولسک (Tobolsk) واقع در سبیری زاده شد وی چهاردهمین فرزند خانواده‌ای پرجمعیت بود. پدرش شغل آموزشی داشت و به علت نابینا شدن نتوانست به کار خود ادامه دهد و سرپرستی خانواده را مادرش که مدیر یک کارخانه شیشه سازی بود، به عهده گرفت.

مندلیف به هنگام کودکی در آزمایشگاه عینک سازی کار می کرد و اندک اندک شیفته علوم شد. تحصیلات متوسطه را در دبیرستان ژیمناز توبولسک مانند یک دانش آموز معمولی در ۱۸۴۹ به پایان رسانید.

در ۱۸۵۰ وارد شاخه علوم طبیعی آموزشگاه تربیت معلم سن پترزبورگ (Saint-Petersburg) (لنینگراد) شد، در آنجا نزد آ. وسکره‌سنکی (A. Voskresenska) شیمیدان بزرگ روسی به فراگیری علم شیمی پرداخت. در ۱۸۵۵ با گرفتن یک مدال طلا، فارغ التحصیل شد. پس از پایان تحصیل در ۱۸۵۵ به عنوان دبیر در دبیرستان مشغول به کار شد. در ۱۸۵۵ رساله‌ای تحت عنوان حجم ویژه تهیه کرد و به درجه فوق لیسانس نایل آمد. پس از آن، از پایان نامه خود که درباره ساختن سیلیس نوشته بود، دفاع کرد و در نتیجه به سمت دانشیاری دانشگاه لنینگراد منصوب شد و به تدریس شیمی آلی پرداخت. در ضمن تدریس، کتاب شیمی آلی را منتشر کرد که در آن زمان نخستین کتاب درسی این رشته در روسیه بود. در ۱۸۶۵ از پایان نامه خود تحت عنوان بخشی درباره مخلوط الکل با آب برای اخذ دکترای شیمی دفاع کرد. در آخر همان سال به استادی کرسی شیمی فنی دانشگاه لنینگراد برگزیده شد. در ۱۸۶۷ کرسی شیمی معدنی را به دست آورد.

در ۱۸۶۹ نظر خود را درباره طبقه بندی عناصر چنین اعلام کرد: «هنگامی که عناصر بر حسب صعودی جرمهای اتمی دنبال هم یکی پس از دیگری قرار داده شود وجود نوعی تناوب در خواص آنها آشکار می شود.» وی توانست جدولی از

عناصر شناخته شده آن زمان را تهیه کند. در ۱۸۸۰ گروهی از شیمیدانان، مندلیف را نامزد عضویت دائمی فرهنگستان علوم لنینگراد کردند، این پیشنهاد پذیرفته نشد و سبب اعتراض شدید مجامع علمی کشور گردید. مندلیف برجسته ترین معلم و سخنران در تاریخ فرهنگ روسیه بود، همواره از حقوق معلمان و دانشجویان دفاع می کرد. به علت اختلاف نظری که وی با وزیر آموزش و پرورش وقت پیدا کرده بود، از شغل خود کناره گیری کرده و دانشگاه لنینگراد را ترک کرد. کشف قانون تناوبی عنصرهای شیمیایی از بزرگترین کارها و عالی ترین پژوهشهای علمی به شمار می رود. مندلیف روی جدول تنظیمی خود چندین سال کار کرد و توانست آن را در ۱۸۶۸ عرضه کند. در ۱۸۶۹ پیش از آنکه لوئیس میویر (Meyer) جدول مشابهی در سالنامه لیبیگ (Libbig) که به نام شیمیدان آلمانی بود، منتشر کند. وی گزارش کوتاه خود را درباره قانون تناوبی عناصر برای نخستین بار به انجمن شیمی فیزیکی لنینگراد ارائه داد. اعضای انجمن برای مندلیف دست زدند و او را مسخره کردند، اما تنها میر بود که به اندیشه او احترام گذاشت. مندلیف برای ادامه مطالعات خود به پاریس رفت و در آزمایشگاه وورتس (Wurtz) شیمیدان فرانسوی کار کرد. مدتی با بوئزن (Bunsen) شیمیدان فیزیکی آلمانی همکاری داشت. برای

زیر نویسها

- ۱- در کتابهای انگلیسی چاپ روسی کلمه مندلیف به صورت Mendelejev، در فرانسه به صورت Mendeleiev، در انگلیسی به صورتهای Mendelejeff و Mendeleev و در آلمانی به صورت Mendelejffs نوشته شده است.
- ۲- کلمه Dmitri هم به صورت Dimitri آمده است.
- ۳- حجم ویژه (specific volume) ، حجم یک گرم از جسم در دما و فشار معین است.
- ۴- مندلیوف (mendeleevium) عنصری با نشانه MV، عدد اتمی ۱۰۱ و جرم اتمی آن ۲۵۶ است.

منابع و مأخذ

- ۱- آشنایی مختصر با تاریخ علوم، از دفتر تحقیقات و برنامه ریزی درسی
- 2- Grand Larousse encyclopédique (7)
- 3- Wörterbuch der chemie Englisch Deutsch. DR-Ing Richard Ernst wiesbaden
- 4- Journal of chemical education (Decembre 1985)

گفتگو



با برادر دکتر مهندس اسفندیار علیزاده سرپرست گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان و افراسیاب ابراهیم پور دبیر شیمی استان گیلان

س: استاد لطفاً شرح حال خودتان را به طور خلاصه برای خوانندگان محترم مجله رشد شیمی بیان فرمایید.

ج: اینجانب اسفندیار علیزاده در سال ۱۳۲۲ ه. ش در شهرستان تسالین متولد شدم و در سال ۱۳۴۵ در همان شهر به اخذ دیپلم موفق گشتم، پس از اتمام خدمت سربازی در سال ۱۳۴۸ برای ادامه تحصیل به خساراج از کشور رفتم و پس از اخذ پذیرش در سال ۱۹۷۲ میلادی وارد دانشکده فنی شهر وین شدم و در این دانشکده در رشته شیمی صنعتی به تحصیل پرداختم در سال ۱۹۷۹ به اخذ فوق لیسانس مهندسی موفق شدم و در اکتبر سال ۱۹۷۹ از طرف رئیس دانشکده تکنولوژی شیمی معدنی، برای دوره دکترای دعوت شدم، دکترای مهندسی خود را در قسمت (فلزات سخت) شیمی معدنی در سال ۱۹۸۲ دریافت کردم و نتیجه کار اینجانب در مورد فلزات سخت در دهمین کنفرانس بین المللی شیمییدانها منتشر شد و مورد تایید قرار گرفت. ادامه تحقیقات اینجانب در کنفرانس شیمییدانها در کشور چکسلواکی به چهار زبان ترجمه و منتشر شد. مدت سه سال آسیتان دانشگاه مذکور بودم و بالاخره در سال ۱۳۶۲ ه. ش

جهت خدمت به ملت شریف مسلمان ایران به وطن بازگشتم و مدتی در کارخانه (چوکا) مدیر فنی بودم و مدت دو سال است که در دانشگاه گیلان مشغول تدریس می باشم.

س: در گروه شیمی چند نفر و با چه مدارک و سمتی فعالیت دارند.

ج: در گروه شیمی ۸ نفر دکتر در سمت استادیاری تدریس می کنند که ۲ نفر در شیمی آلی، یک نفر در شیمی تجزیه، دو نفر در شیمی صنعتی، یک نفر در شیمی فیزیک، یک نفر در شیمی معدنی، یک نفر در بیوشیمی و در این گروه ۵ نفر فوق لیسانس به عنوان مربی، ۳ نفر کارشناس رسمی و سه نفر حق التدریسی مشغول کار می باشند.

س: آیا از دانشگاههای دیگر کشور اساتیدی برای تدریس دعوت شده اند؟

ج: فقط یکسال از جناب آقای دکتر محمد رئوف درویش استاد دانشگاه تهران به کار دعوت شد و دانشکده علوم پایه از وجود ایشان کمال استفاده را نمود. در حال حاضر از نظر استاد کمبودی احساس نمی شود.

س: آیا امکانات دانشکده از نظر تجهیزات آزمایشگاهی کافی بوده است؟

و اگر کمبودهایی احساس می شود، برای رفع این کمبودها چه راه حل هایی را پیشنهاد می فرمایید.

ج: دانشکده علوم پایه از نظر وسایل مواد آزمایشگاهی تا اندازه ای کامل است و فقط به چند ابزار آزمایشگاهی نیاز دارد که سفارش خرید آنها را داده ایم.

س: آیا مجله رشد شیمی را مطالعه می کنید؟ و آنرا تا چه اندازه برای دبیران و دانش آموزان مفید تشخیص می دهید.

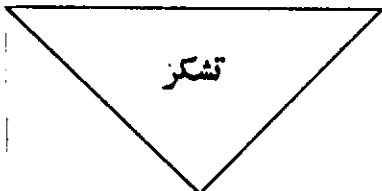
ج: اکثر شماره های این مجله را مطالعه کرده ام و مطالب و محتوای آن بسیار جالب است و حقیقتاً روی این مجله خوب کار شده و از نظر علمی پرمحتوا است و بسدی وسیله از همه دست اندرکاران این مجله کمال تشکر و قدردانی را داریم که برای بالا بردن سطح معلومات در رشته شیمی این همه تلاش و ایثار می فرمایند به ویژه جا دارد از زحمات سردبیر محترم این مجله که زمانی معلم اینجانب بودند کمال تشکر و قدردانی را بنمایم و مطالعه این مجله را به قشر زحمت کش دبیران توصیه می نمایم و از دانش آموزان و دانشجویان می خواهم که مجلات رشد شیمی را مطالعه کنند که برای بالا بردن سطح معلومات آنها بسیار مفید و مؤثر خواهد بود.

س: چه نظرات اصلاحی برای بهبود و غنی بودن مطالب مجله از نظر علمی پیشنهاد می فرمایید.

ج: چنانکه در سوال بالا جواب دادم این مجله پر بار است اما برای بهتر شدن، می توان از مقالات اساتید محترم دانشگاه های داخلی و ترجمه از مقالات خارجی را در مورد تغییرات و تحولات مطالب جدید شیمی چاپ کرد و این مجله باید با تمام دانشگاه ها و مراکز آموزشی و صنعتی ارتباط دائم داشته باشد و از تجربیات دبیران نیز استفاده کند.

س: آیا هم آهنگی بین شیمی دبیرستانی و دانشگاهی وجود دارد؟

ج: البته مطالب و عناوین کتب دبیرستانی تقریباً رضایت بخش است و تا اندازه ای هم آهنگی احساس می شود



... از همکاران و دوستان
علم شیمی که ما را یاری کرده‌اند
و پیشنهادهایی ارائه فرموده‌اند و
به پرسشهای آنها پاسخ داده شده است:

شهرستان	نام خانوادگی	نام
رشت	ابراهیم پور	افراسیاب
اصفهان	امینیان	سعید
»	بحرینی	علیرضا
»	براهیمی	صدیقه
بروجرد	بهزاد	رحمن
آمل	بهزادی	نصرالله
سلماس	تنهائی	حسین
چابکسر	خانجانی	کیهان
اردکان	سنائی	-
خوی	سیفلو	ناصر
لنگرود	صبوری	-
قم	صدر بهبهانی	-
تهران	صدیق پور	دکتر محمد همایون
سراب	عراقی	محمد
تهران	کنت	راما
»	محمودزاده	مهندس محمد
»	مرادخانی	کیهان
»	موسوی	پدرام
تبریز	موسوی	میرکلام
تهران	میرزایی	احسان
خرامه (شیراز)	نصیری	احمد
گنبد	وطن دوست	-

اما به علت عدم هماهنگی در توزیع وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی و دبیران متخصص در سطح کشور تفاوت معلومات بین دانش آموزانی که وارد دانشگاه می‌شوند وجود دارد و به تجربه ثابت شده است که دانش آموزانی که در مدارس مجهز تحصیل می‌کنند از معلومات خوبی برخوردارند. باید امکانات را طوری فراهم نمود که همه دانش آموزان از وجود دبیران مجرب بهره‌مند شوند.

س: به نظر استاد چه عواملی سبب شده است که اکثر دانش آموزان در مقطع متوسطه در درس شیمی از تک ماده استفاده کنند.

ج: اولاً اینجانب با استفاده دانش آموزان از تک ماده را در درس بنیادی مانند ریاضی، فیزیک، شیمی در دبیرستان کلاً مخالف هستم ثانیاً کمبود وسایل آزمایشگاهی و حتی نبودن دبیران متخصص سبب شده است که دانش آموزان، درس شیمی را همانند بعضی از دروس فقط به صورت تئوری یاد گرفته و در بعضی مناطق نیز به دانش آموزان القاء می‌شود که شیمی درس مشکلی است و همچنین سبب شده است که در دانش آموزان وحشتی کذایی به وجود آید که از نظر روانی دانش آموزان را نسبت به علم شیمی بدبین می‌نماید و چون کشور ما یک کشور نفت خیز میباشد، باید درس شیمی از تک ماده استفاده نشود.

ابراهیم پور: در خاتمه ضمن تشکر از جناب عالی که به این مجله فرصت دادید که از نظرات عملی و اصلاحی شما در کم و کیف مجله رشد استفاده شود، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

علیزاده: اینجانب نیز متقابلاً کمال تشکر را دارم و بدین وسیله اعلام آمادگی می‌نمایم که گروه شیمی دانشکده علوم پایه در هر زمان آماده است که مطالب علمی را در رابطه با کتب دبیرستانی و مقالاتی را برای چاپ به مجله ارسال نماید.

این دانشکده به ویژه گروه شیمی مایل است که ارتباط نزدیک و همکاری بیشتر با مجله رشد داشته باشد. انشاء الله.

(Periodic Table of elements)

جدول تناوبی عناصر

این مقاله در ارتباط با کتابهای شیمی سالهای دوم و چهارم تهیه شده است

دکتر محمد رضا ملاردی استاد دانشگاه تربیت معلم

تشکیل یون مثبت داشته، در فرایند الکترولیز به قطب منفی می‌رود و غیر فلز عنصری است که تمایل به تشکیل یون منفی داشته، در فرایند الکترولیز، به قطب مثبت می‌رود. به عبارت دیگر، تشکیل کاتیون را از ویژگیهای فلزات و تشکیل آنیون را از ویژگیهای غیر فلزات می‌دانست. بدیهی است که این نوع تقسیم بندیها، صرف نظر از موارد استثنایی زیاد، به علت کلی بودن اهمیتی پیدا نکرده و مورد توجه قرار نگرفته بود.

از سال ۱۸۱۷ به بعد، شیمیدانان برخلاف لاووازیه و برسلویس که بر خواص شیمیایی عناصر تأکید داشتند، در مسیر طبقه بندی عناصر بر اساس ارتباط بین جرم اتمی و خواص آنها، کوششهایی به عمل آوردند و تلاش آنها در این راه کم یا بیش با موفقیتهایی همراه بود، از جمله:

دوبراینر (۱۸۲۵-۱۷۸۵، J. W. Dobreiner) دانشمند آلمانی، در ۱۸۱۷ دریافته بود که در بسیاری از موارد می‌توان نمونه‌هایی سه تایی از عناصر در نظر گرفت که اگر به ترتیب جرم اتمی کنار یکدیگر قرار داده شوند، جرم اتمی عنصر میانی، برابر میانگین تقریبی جرم اتمی دو عنصر طرفین خواهد بود، همچنین، معلوم داشت که در مورد برخی از خواص دیگر نیز همین ارتباط برقرار است؛ مثلاً در مورد سه عنصر لیتیم، سدیم و پتاسیم، این واقعیت با توجه به جدول ۱، مشهود است:

جدول ۱

عنصر	جرم اتمی	دمای ذوب (°C)	دمای جوش (°C)
لیتیم	۶/۹۴	۱۷۹	۱۳۱۷
سدیم	۲۲/۹۹	۹۷/۸	۸۹۲
پتاسیم	۳۹/۱۰	۶۳/۶۵	۷۷۴

او توانسته بود در سالهای ۱۸۱۷-۱۸۲۹ دسته‌های سه تایی دیگری از عناصر را تنظیم کند ولی به علت اینکه تا

طبقه بندی و تدوین جدول تناوبی عناصر، بدون شک، یکی از قدمهای مؤثر و مهم در راه پیشرفت دانش شیمی در مراحل آغازی رشد آن بوده و اهمیت یک چنین بررسی سیستماتیک، بر کسی پوشیده نیست. اما، ممکن است، در سایه اطلاعات وسیعی که امروزه به آنها دسترسی پیدا کرده‌ایم، به مشکلاتی که بر سر این راه وجود داشته، وقوف کافی نداشته باشیم و شاید بر ما پوشیده باشد که اطلاعات نظری و تجربی که لازمه دستیابی به چنین امر مهمی است، چه از نظر کیفی و چه از نظر کمی در آن زمان، دامنه بسیار محدودی داشته و نارسا بود.

تاریخچه

با توجه به اینکه طبقه بندی در هر زمینه‌ای، کار مطالعه را آسان می‌کند، آنان که صاحب اندیشه‌ای در شیمی بودند، برای به نظم در آوردن و آسان کردن کار بررسی خواص عناصر، همواره، فکر طبقه بندی آنها و احتمالاً کشف روابط و یا قوانینی در این زمینه را، در سر می‌پرورانیدند.

بدون شک، لاووازیه (۱۷۴۳-۹۴، L. Lavoisier) دانشمند مشهور فرانسوی، اولین کسی بود که در این راه قدم برداشت. او عناصر را بر اساس خواص شیمیایی آنها به دو دسته کلی فلزات و غیر فلزات تقسیم کرد. او فلز را عنصری می‌دانست که در ترکیب با اکسیژن، تولید باز و غیر فلز را عنصری می‌دانست که در ترکیب با اکسیژن، تولید اسید می‌کند.

توجه

آنچه را که امروزه ما اکسید اسیدی و اکسید بازی می‌نامیم، در آن زمان، اسید و باز می‌پنداشتند. مثلاً SO_3 را اسید سولفوریک و K_2O را پتاس می‌نامیدند.

برزلیوس (یا برسلویس) (۱۸۴۸-۱۷۷۹، Berzelius) دانشمند سوئدی نیز مانند لاووازیه، عناصر را به دو دسته کلی فلزات و غیر فلزات تقسیم کرده بود. وی بر اساس خواص الکترو شیمیایی عناصر، معتقد بود، فلز عنصری است که تمایل

بود که اگر بنا کنار گذاشتن نیدروژن، عناصر دیگر به ترتیب صعودی جرم اتمی، مطابق جدول ۲ کنار یکدیگر قرار گیرند، ملاحظه خواهد شد که عناصر واقع در هر سطر، خواص مشابهی خواهند داشت.

جدول ۲

			Mo 96	W 184
			Pd 106.5	Au 196.5
				Pt 197
L 7	Na 23	—	Ag 108	—
G 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27.5	—	—	Tl 203
C 12	Si 28	—	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79.5	Te 129	—
F 19	Cl 35.5	Br 80	I 127	—
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	Th 231
	Ti 48	Zr 89.5	—	
	Cr 52.5	—	V 138	
	Mn 55	—	—	

موسیقی و عناصر تشابه وجود دارد. از اینسرو، این کشف خود را قانون اکتاوها نامید. ولی به دلایل زیر، موفقیت چشمگیری در این راه نصیب او نشد و جدول او مورد توجه قرار نگرفت:

۱- در مورد مشابهت تنهای موسیقی و عناصر، دلایل قانع کننده‌ای نتوانست ارائه دهد.

۲- مشابهت عناصر فقط در دو ستون اول کاملاً رعایت می‌شد.

۳- جای خالی در جدول منظور نکرده بوده به عبارت دیگر، برای عناصری که ممکن بود بعدها کشف شوند، جایی در جدول، در نظر نگرفته بود.

۴- در برخی از خانه‌ها، بیش از یک عنصر را جای داده بود.

توضیح

در جدول نیولاندز، علامت G گلو سینیوم (نام قدیمی بریلیم)، علامت Bo (امروزه با B نشان داده می‌شود) و علامت Di دیسپروزیوم (امروزه با Dy نشان داده می‌شود) و علامت Ro ردیم (امروزه با Rh نشان داده می‌شود) است.

کشف قانون تناوبی (Periodic Law)

مندلیف (D. I. Mendeleev) دانشمند مشهور روسی و لوتارمیر (J. Lothar Meyer) دانشمند آلمانی، به طور همزمان و بدون اطلاع از کار یکدیگر، بررسیهای دقیق و بسیار اساسی در مورد ارتباط جرم اتمی عناصر و خواص آنها به عمل آوردند که سرانجام به کشف پدیده‌ای که امروزه به قانون تناوبی موسوم است، منتهی شد و در سال ۱۸۷۱ انتشار یافت. مندلیف در ۱۸۶۹ جدولی از عناصر شناخته شده زمان خود انتشار داد (جدول ۲) که با جدول نیولاندز، مشابهت داشت.

لوتارمیر نیز در همان سال و کمی بعد از انتشار جدول مندلیف، جدول مشابهی تنظیم و در سال ۱۸۷۰ منتشر کرد (جدول ۳) که تا اندازه‌ای با جدول مندلیف مشابهت داشت.

جدول ۴

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 98	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Ir = 198
			Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
			Zn = 65.2	Cd = 112	
			? = 68	Ur = 116	Au = 197.7
			? = 70	Sn = 118	
			As = 75	Sb = 122	Bi = 210
			Se = 79.4	Te = 128?	
			Br = 80	I = 127	
			Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
			Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
			Ce = 92		
			La = 94		
			Di = 95		
			? = 45		
			?Er = 56		
			?Yt = 60		
			?In = 75.6		
H = 1	Be = 9.4	Mg = 24			
	B = 11	Al = 27.4			
	C = 12	Si = 28			
	N = 14	P = 31			
	O = 16	S = 32			
	F = 19	Cl = 35.5			
	Li = 7	K = 39			
		Ca = 40			
		? = 45			
		?Er = 56			
		?Yt = 60			
		?In = 75.6			

جدول ۳

O 7	S 14	Fe 21	Se	28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51
N 6	P 13	Mn 20	As	27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
C 5	Si 12	Tl 18	In	26	Zr	Sn 89	W 47	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y	24	Co & La 33	U 40	Ta 46	Tb 56
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn	25	Sr	Cd 38	Ba & V 45	Pb 54
La 2	Na 9	K 16	Cu	23	Rb	Ag 37	Ca 44	Tl 53
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br	29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 60
			No.	No.	No.	No.	No.	No.

او با توجه به آشنایی و علاقه‌ای که به موسیقی داشت، معتقد شد که در مقایسه با ۸ نت (اکتاو) موسیقی، بین تنهای

«خواص عناصر، تابعی تناوبی از جرم اتمی آنهاست»

بر اساس این قانون، جدول طبقه بندی عناصر که توسط مندلیف تنظیم شده بود، «جدول تناوبی عناصر» نیز نامیده شد.

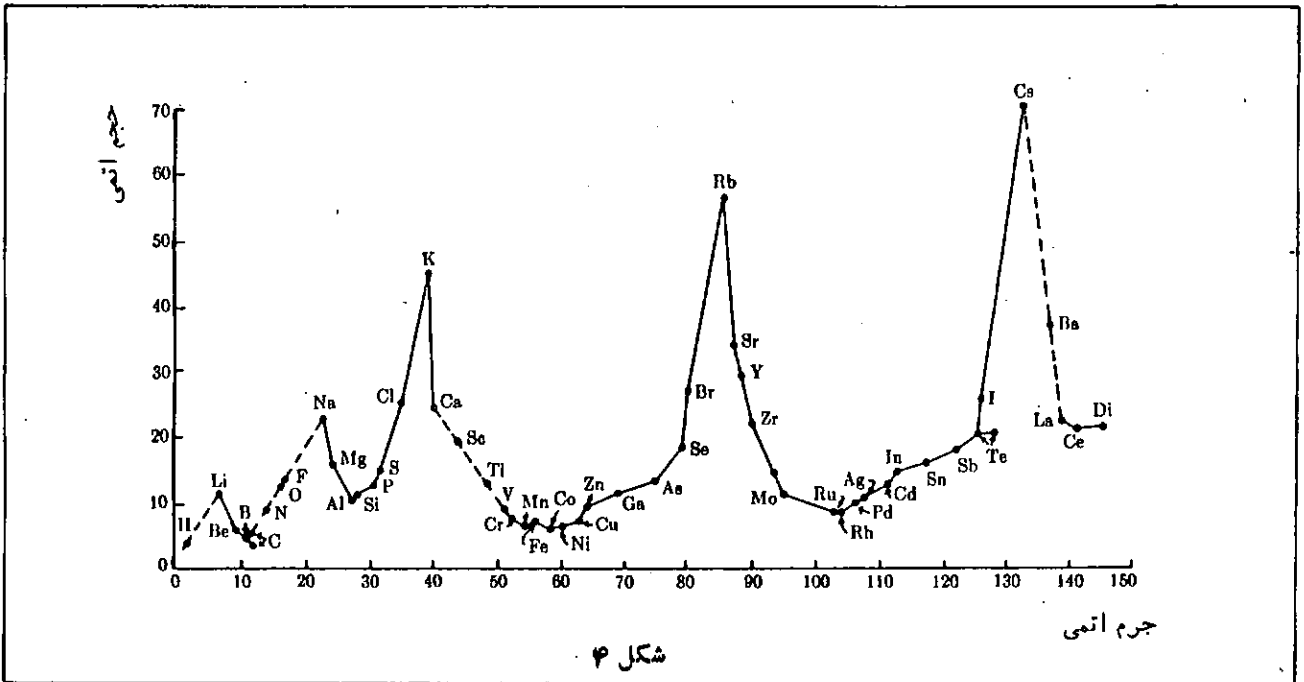
ابتکارات عالمانه مندلیف و چگونگی توفیق او در تنظیم، تصحیح و تکمیل جدول تناوبی

مندلیف، با توجه به اشکالات و نارسایی های جدول نیولاندز و لوتارمیر و حتی جدولی که خود وی در سال ۱۸۶۹ انتشار داده بود، به ابتکارات و نوآوریهای جالبی به شرح زیر دست زده، جدولی تقریباً بدون اشکال ارائه داد که فراگیر و ماندنی شد:

- ۱- شك در درستی جرم اتمی برخی از عناصر و ارزیابی مجدد آنها.
- ۲- توجه به اصل تشابه و مقدم شمردن آن بر جرم اتمی، به حکم ضرورت. بر همین اساس، مثلاً با وجود اینکه جرم

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B 11	Al 27.3	—	—	—	?	In 113.4	Tl 202.7
	C 12	Si 28	Ti 48	—	Zr 89.7	Sn 117.8	—	Pb 206.4
	N 14	P 30.9	V 51.2	As 74.9	Nb 93.7	Sb 122.1	—	Bi 207.5
	O 16	S 32	Cr 52.4	Se 78	Mo 95.6	Te 128?	Ta 182.2	—
	F 19.1	Cl 35.4	Mn 54.8	Br 79.75	Ru 103.5	I 126.5	W 183.5	—
			Fe 55.9		Rh 104.1		Os 198.6?	—
			Ni 58.6		Rb 85.2		Ir 196.7	—
Li 7.0	Na 22.9	K 39	Cu 63.3	Sr 87	Ag 107.7	Cs 132.7	Rt 196.7	—
	Mg 23.9	Ca 39.9	Zn 64.9		Ba 136.8	Au 192.2		—
					Cd 111.6	Hg 199.3		—

در فاصله بین سالهای ۱۸۶۹ تا ۱۸۷۱، لوتارمیر بررسیهای وسیعی انجام داد و نمودار تغییرات بسیاری از خواص فیزیکی عناصر را نسبت به جرم اتمی آنها رسم و مشاهده کرده که این تغییرات روندی تناوبی دارند. برای نمونه نشان داد که حجم اتمی عناصر، نسبت به جرم اتمی آنها، مطابق شکل ۴، به طور تناوبی تغییر می کند.



شکل ۴

اتمیکال از نیکل بیشتر بود، آنرا قبل از نیکل قرارداد. ۳- خالی گذاشتن برخی از خانه های جدول، به منظور رعایت هرچه بیشتر اصل تشابه و پیش بینی وجود عناصر ناشناخته.

۴- پیشگویی خواص عناصر ناشناخته با توجه به خواص عناصر مجاور و طبقه بندی سه تایی های دو براینر.

۵- تقسیم عناصر هر گروه به دو گروه اصلی و فرعی (a و b) به منظور رعایت هرچه بیشتر اصل تشابه. مثلاً در

در همین فاصله، مندلیف نیز با بررسی خواص عناصر و ترکیبات آنها از جمله ترکیبات دوتایی پیدروژن دار و اکسیژن دار آنها، دریافت که تغییرات خواص شیمیایی عناصر مانند خواص فیزیکی آنها، نسبت به جرم اتمی، روندی تناوبی دارد. از اینرو، جدولی را که در سال ۱۸۶۹ منتشر کرده بود، به صورت تازه ای در گروه ۱۲ و سطر (جدول ۶) تنظیم کرد.

بدین ترتیب، مندلیف و لوتارمیر به کشف قانون تناوبی دست یافتند که در ۱۸۷۱ انتشار یافت و مفهوم آن چنین است:

جدول ۶

Series	Group I R ₂ O	Group II RO	Group III R ₂ O ₃	Group IV RH ₂ , RO ₂	Group V RH ₃ , R ₂ O ₅	Group VI RH ₂ , RO ₃	Group VII RH R ₂ O ₇	Group VIII — RO ₄
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56 Co = 59 Ni = 59 Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 76	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104 Rh = 104 Pd = 106 Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Co = 140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195 Ir = 197 Pt = 198 Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	

دوره	س	گروه																
		I.		II.		III.		IV.		V.		VI.		VII.		VIII.		
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
1	1	H 1																
2	2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9										
3	3	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17										
4	4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28							
	5	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35										
5	6	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46							
	7	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53										
6	8	Cs 55	Ba 56	Rare Earths 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78							
	9	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85										
7	10	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92											

شکل ۵

گازهای بی اثر) کشف نشده بود. از اینرو، در متن جدول اصلی مندلیف، جایی برای این عناصر پیش بینی نشد. ولی با توجه به نبوغ مندلیف در تنظیم جدول تناوبی، این امر اشکالی به وجود نیاورده بود. به طوری که وقتی رامسی (Ramsay) و رایل (Rayleigh) در ۱۸۹۴ گاز آرگن را کشف کردند و تا ۱۹۰۸ گازهای نجیب دیگر نیز کشف شد، با توجه به اینکه این عناصر فعالیت شیمیایی نداشته و به عبارت دیگر ظرفیت شیمیایی آنها برابر صفر در نظر گرفته شده بود، آنها را قبل از فلزات قلیایی در ستون جداگانه‌ای بنام گروه صفر قرار داد. البته بعدها، پس از کشف ساختار اتم و با توجه به آرایش الکترونی اتمها، آنها را به آخر جدول منتقل کردند.

۱۸۶۹، مس، نقره و طلا را مانند فلزات قلیایی در ستون اول قرار داده بود، ولی کمی بعد، عناصر این ستون را به دو گروه اصلی a (فلزات قلیایی) و فرعی b (مس، نقره و طلا) تقسیم کرد.

۶- تنظیم ۱۲ سطر جدول به صورت ۷ دوره، به ترتیبی که دوره‌های اول، دوم و سوم شامل یک سطر و هر یک از دوره‌های چهارم به بعد، شامل دو سطر باشد.

۷- توجه به مشابهت ۱۴ عنصر (یعنی عناصر ۵۸ تا ۷۱) با لانتان و توجه به اینکه این ۱۴ عنصر با عناصر گروههای دیگر مشابهتی ندارند. از اینرو، آنها به صورت سری جداگانه‌ای به نام سری لانثانیدها (یا عناصر خانواده لانتان) در نظر گرفته و به منظور رعایت اصل تشابه، آنها را از متن جدول خارج کرد. ۸- توجه به مشابهت عناصر ۹۰ تا ۹۲ با آکتینیم (که با عناصر گروههای دیگر مشابهتی ندارند) و در نظر گرفتن آنها به صورت سری جداگانه‌ای به نام سری آکتینیدها (یا عناصر خانواده آکتینیم) و خارج کردن آنها از متن جدول.

۹- توجه به اینکه ۹ عنصر: آهن، کبالت، نیکل، روتنیم، ردیم، پالادیم، اسمیم، ایریدیم و پلاتین، خواص نسبتاً مشابهی با یکدیگر داشته و با عناصر اصلی و یا فرعی گروههای دیگر شباهتی ندارند و برای رعایت هر چه بیشتر اصل تشابه، این عناصر را در سه سری سه تایی در ستون جداگانه‌ای قرار داد، به عبارت دیگر، به گروههای هفت گانه جدول قبلی خود، گروه دیگری (گروه VIII) اضافه کرد.

بدین ترتیب، جدول تناوبی خود را با طرحی کاملتر مطابق شکل ۵ ارائه داد.

توضیح

در زمان تنظیم جدول تناوبی، هنوز گازهای نجیب

توجه

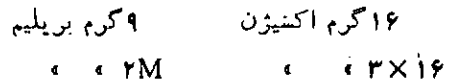
برخی، گازهای نجیب را عناصر اصلی گروه ۸ (یعنی گروه VIII A) و ۹ عنصر فلزی گروه هشت را عناصر فرعی این گروه (یعنی گروه VIII B)، نیز در نظر می گیرند.

اهمیت نقش جدول تناوبی در پیشبرد و توسعه علم شیمی

ارائه جدول تناوبی در مراحل آغازی رشد شیمی، تحولی شگرف ایجاد کرده، و پیشرفت و توسعه دامنه آن در بسیاری از زمینه‌ها را موجب شده که به موارد مهم آن اشاره می‌شود.

۱- تصحیح جرم اتمی برخی از عناصر

تا زمان ارائه جدول تناوبی، برلیوم را عنصری مشابه آلومینیم می‌دانستند و برای اکسید آن فرمول Be_2O_3 در نظر می‌گرفتند. آزمایش نشان می‌داد که به ازاء هر ۱۶ گرم اکسیژن در این اکسید ۹ گرم برلیوم شرکت دارد. چون ترکیبی فرار از برلیوم شناخته نشده و این اکسید نیز غیر فرار بود، محاسبه جرم مولکولی آن و یا جرم اتمی برلیوم از طریق تجربی در آن زمان مقدور نبود. از اینرو، براساس فرمولی که برای اکسید برلیوم پیشنهاد شده بود، برای برلیوم، جرم اتمی $13/5$ را در نظر گرفته بودند:



$$M = 13/5$$

ولی وقتی جدول تناوبی مندلیف انتشار یافت معلوم شد که برلیوم جزو فلزات قلیایی خاکی و عنصری دو ظرفیتی است و برای اکسید آن فرمول BeO را باید در نظر گرفت که براساس آن، برای جرم اتمی برلیوم عددی برابر ۹ به دست می‌آمد. چندی بعد، کلرید برلیوم که ماده‌ای نسبتاً فرار است کشف شد. چون اندازه گیری چگالی بخار و تعیین جرم مولکولی مواد گازی و فرار، در آن زمان امکان پذیر بود. از اینرو توانستند جرم اتمی دقیق برلیوم را حساب کنند که برابر $9/01$ به دست آمده بود که تا حدی ارزش جدول مندلیف را روشن ساخت. همچنین قبل از ارائه جدول تناوبی برای سزیم، جرم اتمی $123/4$ در نظر می‌گرفتند که پس از تنظیم جدول و قرار گرفتن این عنصر در گروه فلزات قلیایی، معلوم شد که باید برای آن جرم اتمی تقریبی 130 را در نظر گرفت (اندازه گیریهای دقیقی که بعدها به عمل آمد، معلوم داشت که جرم اتمی دقیق آن برابر $132/09$ است).

انگیزه‌ای برای تحقیق

خالی ماندن برخی از خانه‌های جدول تناوبی و پیش‌بینی

وجود عناصر ناشناخته برای هر يك از این خانه و پیشگویی خواص آنها توسط مندلیف، دانشمندان را بر آن داشت تا هر چه زودتر و بیشتر به بررسیها و تحقیقات تازه‌ای جهت کشف این عناصر پردازند که این خود موجب سرعت بخشیدن به حرکت چرخ تحقیقات علمی به ویژه در زمینه شیمی شد.

همان طوری که اشاره شد، مندلیف، به منظور رعایت هر چه بیشتر اصل تشابه برخی از خانه‌های جدول، مثلاً خانه‌های $21, 31, 41, 51, 61, 71, 81, 91$ را خالی گذاشته بود و براساس اصل تشابه، پیش‌بینی کرد که مثلاً عناصر خانه‌های $21, 31, 41$ باید به ترتیب مشابه بور، آلومینیم، سلیسیم و عناصر خانه‌های 43 و 75 مشابه منگنز باشند. از اینرو، برای این عناصر ناشناخته، نامهای اکا بر، اکا آلومینیم، اکاسیلیسیم، اکامنگنز و دوی منگنز را در نظر گرفت و بسیاری از خواص آنها و برخی از ترکیبات آنها را پیشگویی کرد.

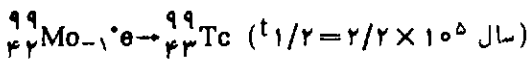
توضیح

اکا (Eka) و دوی (Dvi) واژه‌هایی از زبان سانسکریت، به معنی اول (یا اولین) و دوم (یا دومین) است (ممکن است اکا، مجازاً به معنی «شبهه» نیز به کار رود).

براساس این پیش‌بینی‌های مندلیف، محققین در آزمایشگاههای تحقیقاتی به تلاش پرداختند تا اینکه چهار سال بعد از انتشار جدول تناوبی مندلیف، یعنی در 1875 ، بوآبودران (Boibaudran) دانشمند فرانسوی اکا آلومینیم را کشف کرد که آنرا گالیم نامیدند. چهار سال دیگر، یعنی در 1879 ، نیلسون (Nilson) دانشمند سوئدی، اکا بور را کشف کرد که اسکاندیم نام گرفت. هفت سال دیگر، یعنی در 1886 وینکلر (Winkler) دانشمندی آلمانی اکاسیلیسیم را کشف کرد که نام ژرمانیم را بر آن نهادند.

توضیح

بر خلاف این سه عنصر که در حیات مندلیف کشف شدند، عناصر مربوط به خانه‌های خالی دیگر، خیلی دیرتر کشف و یا سنتز شدند مثلاً دوی منگنز (عنصر خانه ۷۵) در سال 1925 کشف ورنیم (Rb) نامیده شد و اکامنگنز (عنصر خانه ۴۳) که اولین عنصر سنتزی است در 1937 از طریق واکنشهای هسته‌ای سنتز شد و بر همین اساس نام تکسیسیم (با علامت Tc) را برای آن انتخاب کردند.



با کشف این عناصر و بررسی دقیق خواص آنها و یا ترکیبات آنها، معلوم شد که این خواص، با آنچه که مندلیف پیش‌بینی کرده بود، مطابقت کامل و یا هماهنگی رضایت بخشی دارد. از اینرو، بار دیگر بر اعتبار جدول تناوبی و شهرت مندلیف

افزوده شد. برای نمونه، خواص پیش‌بینی شده برای عنصر اکاسیلیسم (ES) و خواص این عنصر پس از کشف آن (یعنی Ge)، جهت مقایسه، در جدول ۷ گردآوری شده است.

این، در چند مورد، نکات مهمی در آن به چشم می‌خورد از جمله:
۱- محل نیدروژن در جدول، به طوری دقیق مشخص نبود

جدول ۷

خواص	پیش‌بینی شده برای ES توسط مندلیف در ۱۸۷۱	تعیین شده برای Ge توسط وینکلر در ۱۸۸۶	پذیرفته شده
رنگ	خاکستری تیره	سفید مایل به آبی	سفید مایل به آبی
جرم اتمی	۷۲	۷۲/۳۲	۷۲/۵۹
جرم حجمی (g/cm ^۳)	۵/۵	۵/۴۷	۵/۳۵
حجم مولی (cm ^۳ /mol)	۱۳	۱۳/۲۲	۱۳/۵
گرمای ویژه (cal/g.deg)	۰/۰۷۳	۰/۰۷۶	۰/۰۷۴
ظرفیت شیمیایی	۴	۴	۴
واکنش با اسیدها و بازها	به سختی در HCl حل می‌شود ولی NaOH بر آن اثری ندارد	در HCl یا NaOH رقیق حل نمی‌شود ولی NaOH غلیظ بر آن اثر می‌کند	در HCl و NaOH رقیق حل نمی‌شود ولی NaOH غلیظ بر آن اثر دارد
جرم ویژه دی اکسید (g/cm ^۳)	۴/۷	۴/۷۰۳	۴/۲۲۸
جرم ویژه تتراکلرید (g/cm ^۳)	۱/۹	۱/۸۸۷	۱/۸۴۴۳
دمای جوشی تتراکلرید (°C)	۱۰۰	۸۶	۸۴

نارسایی جدول تناوبی مندلیف

هرچند که کشف قانون تناوبی و انتشار جدول تناوبی مندلیف، تحولی در پیشرفت علم شیمی و آموزش آن ایجاد کرده و پرده از روی بسیاری از ابهامات برداشته است و کار بررسی خواص عناصر و ترکیبات آنها را آسان کرد. با وجود

(گاهی بالای ستون فلزات قلیایی، گاهی بالای ستون هالوژن‌ها و گاهی در وسط، سطر اول جدول).
۲- نیکل (Ni = ۵۸/۷۱) و کبالت (Co = ۵۸/۹۳) که جرم اتمی تقریباً برابر دارند، دارای خواص شیمیایی متفاوتی اند که این با اساس قانون تناوبی مغایرت دارد.

۳- ترتیب قرار گرفتن چند عنصر یعنی کبالت و نیکل- آرگون و پتاسیم - تلوراید، با ترتیب صعودی جرم اتمی که مبنای طبقه بندی قرارداد شده بود، مطابقت نداشت.

۴- گازهای نجیب که بعد از تنظیم جدول از ۱۸۹۴ به بعد کشف شده بودند، به نام گروه صفر، در ابتدای جدول، جای داده شد.

چگونه ایرادهایی که بر جدول مندلیف وارد بود، برطرف گردید؟

قابل توجه است که مندلیف در مورد ایرادهایی که به جدول وی وارد بود، اعتقاد داشت که این ایرادها نمی توانند اساسی باشند و ترتیب قرار گرفتن عناصر دقیقاً همان است که در جدول آمده است، حتی پیشگویی کرده بود که ممکن است، جرم اتمی مبنای کاملاً درستی برای طبقه بندی عناصر نباشد و خاصیت بنیادی تر دیگر در اتم کشف شود که اگر مبنای طبقه بندی قرار گیرد، ایرادهای موجود را برطرف کند.

با پیشرفت تحقیقات و تلاش روزافزون دانشمندان، سرانجام با کشف اشعه X عناصر و بررسی دقیق طیف آنها، عدد اتمی کشف و معلوم شد که خاصیتی بنیادی برای اتم می باشد و چنانچه به جای جرم اتمی مبنای طبقه بندی عناصر قرار گیرد، ایرادهای وارد شده بر جدول مندلیف را کاملاً برطرف می کند. از اینرو، در اینجا، اشاره به طیف اشعه X عناصر، چگونگی بررسی آن، کشف عدد اتمی عناصر و چگونگی انتخاب آن به عنوان مبنای جدید طبقه بندی عناصر، ضروری به نظر می رسد.

یادآوری

اشعه مجهول یا اشعه X توسط روننگن (Rontgen) دانشمند آلمانی حدود ۲۴ سال پس از انتشار جدول تناوبی مندلیف، یعنی در ۱۸۹۵ ضمن بررسی تخلیه الکتریکی درون گازها کشف شد. این اشعه بخشی از تابشهای الکترومغناطیسی با طول موجهای بسیار کوتاه حدود ۱/۱۰ تا ۱۰۰ آنگستروم (بین اشعه فرابنفش و اشعه گاما) را تشکیل می دهد.

این اشعه را با تابانیدن ذرات پرانرژی به ویژه الکترون (به صورت اشعه کاتدی بر عناصر یا ترکیبات جامد آنها در نقش آنتی کاتد، در دستگاههای ویژه ای که متداولترین آنها دستگاه کولیج (Coolidge) است، تهیه می کنند.

اصولاً، منشع اشعه X، جذب انرژی تابشهایی با طول موجهای کوتاه توسط اتم عناصر سنگین، کنده شدن الکترون از تراز داخلی این اتمها، سقوط الکترون از ترازهای انرژی بالاتر به جای آن و در نتیجه، انتشار تابشهایی با طول موجهای بسیار کوتاه، توسط اتم می باشد.

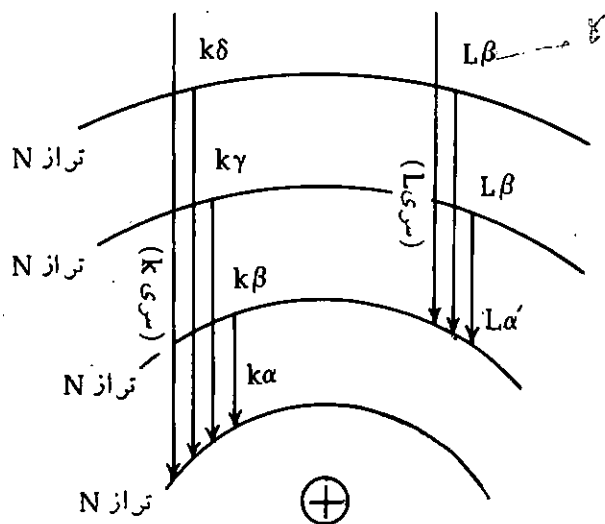
بررسیهای اولیه نشان داده است که اشعه X در دستگاههای طیفی دو نوع طیف تشکیل می دهد:

۱- طیف پیوسته (اتصال) - که زمینه اصلی طیف اشعه X را تشکیل می دهد. وضعیت این نوع طیف به انرژی ذرات اشعه تابنده مربوط بوده و به ماهیت عنصر مورد مطالعه در آنتی کاتد بستگی ندارد. از اینرو، نقش و ارزشی در بررسی خواص عناصر نمی تواند داشته باشد.

۲- طیف خطی (انفصالی) که به صورت خطوطی بر روی زمینه طیف پیوسته ظاهر می شود و فقط به ماهیت عنصر مورد مطالعه که در آنتی کاتد دستگاه قرار داده می شود بستگی دارد. از اینرو، جزو ویژگیهای هر عنصر محسوب شده و طیف اختصاصی اشعه X عناصر نیز نامیده می شود که در بررسی خواص آنها اهمیت زیادی دارد.

بررسیهای دقیقی که توسط بارکلا (Barkla) و سدلر (Sadler) بر روی طیف اختصاصی اشعه X عناصر صورت گرفت، نشان داده است که این نوع طیف، شامل دوسری خطوط طیفی است. یک سری از این خطوط طیفی به تابشهایی با طول موجهای کوتاه تر مربوطند که انرژی، قدرت نفوذ بیشتری دارند و اصطلاحاً اشعه X سخت نامیده می شوند و به کنده شدن و خارج شدن الکترون از تراز K و سقوط الکترونها از ترازهای بالاتر به جای آن در اتم عنصر مورد مطالعه مربوط است. از اینرو، خطوط طیفی سری K نامیده می شود.

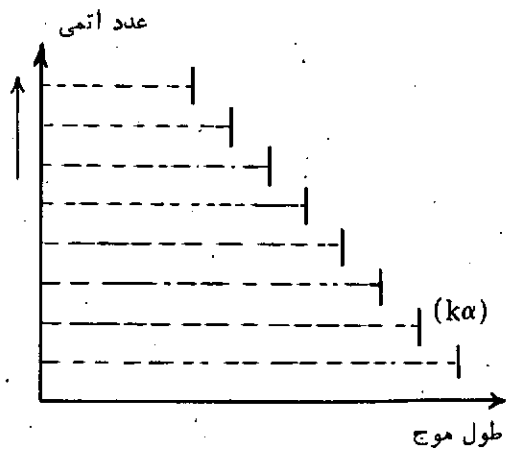
سری دیگر، به تابشهایی با طول موجهای بلندتر مربوطند که انرژی، قدرت نفوذ کمتری دارند و اصطلاحاً اشعه X نرم نامیده می شوند و به کنده شدن و خارج شدن الکترون از تراز L و سقوط الکترونها از ترازهای بالاتر به جای آن در اتم عنصر مورد مطالعه مربوط است. از اینرو، به خطوط طیفی سری L موسومند. خطوط هر یک از دوسری، مطابق شکل ۶، با اندیسهای $\gamma, \beta, \alpha, \dots$ مشخص می شود.



شکل ۶

در ۱۹۱۳ یعنی در همان سالی که بوهر (Bohr) دانشمند دانمارکی نظریه اتمی خود را انتشار داده بود، مزلی (Mosely) دانشمند انگلیسی، با استفاده از دستگاه طیف سنجی که توسط براگ (Bragg) اختراع شده بود، طیف اختصاصی اشعه X تعداد زیادی از عناصر (از آلومینیم تا نقره) را با دقت مورد بررسی قرارداد و دریافت که از انواع دیگر طیفها (مثلاً طیف اتمی و طیف مولکولی) ساده تر است و همان طور که با رادکلا و سدلفر، نظر داده بودند، شامل دوسری متمایز از خطوط (سری K و سری L) می باشند.

با عکسبرداری از طیف اشعه X عناصر، ظاهر کردن عکسها و بررسی خطوط هر سری و تعیین طول موج و موقعیت آنها، مشاهده کرد که وضعیت کلی این خطوط برای همه عناصر یکسان است، فقط در هر سری، از عنصری به عنصر دیگر، هر خط طیفی معین، به اندازه مشخصی جابجا می شود. یعنی وقتی عناصر را به ترتیب شماره خانه آنها در جدول تناوبی که در آن زمان، اصطلاحاً عدد هر عنصر در جدول و یا عدد اتمی عنصر نامیده شده بود، در نظر بگیریم و خط طیفی معینی مثلاً خط $K\alpha$ را (که بیشترین شدت را دارد) مورد توجه قرار دهیم، مشاهده خواهیم کرد که از عنصری به عنصر خانه بعد، محل این خط طیفی، بر روی اشل طول موج دستگاه طیف نما، به اندازه معینی (مطابق شکل ۷) به سمت طول موجهای کوتاهتر، جابجا می شود.



شکل ۷

توجه

این پدیده به نام قانون جا به جایی مزلی معروف شده است.

مزلی با تکرار آزمایشات و انجام محاسبات، به این نتیجه رسید که بین عدد اتمی عناصر و طول موج (یا فرکانس) تابشی که هر خط طیفی اشعه X آن عنصر را به وجود می آورد، رابطه مشخصی وجود دارد. با بررسیهای دقیقتر، دریافت که جذر فرکانس هر خط طیفی از هر عنصر، تابعی خطی از عدد اتمی آن

است، یعنی

$$\sqrt{\nu} = a(z - \delta) \quad (1)$$

در این رابطه ν فرکانس تابش مربوط به هر خط طیفی X، z عدد اتمی عنصر، α و δ اعداد ثابتی اند که مقدار آنها فقط به ماهیت خط طیفی بستگی دارد. یعنی برای هر خط طیفی معین از تمام عناصر، مقدار آنها ثابت است.

مثلاً برای خط طیفی $K\alpha$ از تمام عناصر مقدار δ برابر

$$\text{واحد و مقدار } \alpha \text{ برابر } \frac{1}{4} \times 10^8 \text{ sec}^{-1} \text{ است.}$$

حال ممکن است این سؤال مطرح شود که مزلی، چگونه پی برد که شماره خانه عنصر در جدول تناوبی (عدد اتمی هر عنصر) همان تعداد پروتونهای (تعداد بارهای مثبت هسته) اتم آن عنصر است؟

بدیهی است مزلی با درک این مطلب که از عنصری به عنصر دیگر، طول موج هر خط طیفی اشعه X عناصر، کوتاهتر می شود، یعنی به وجود آمدن آن خط طیفی به انرژی بیشتری نیاز دارد، به عبارت دیگر کنده شدن الکترون مثلاً از تراز K مشکلتتر می شود، دریافت بود که از عنصری به عنصر دیگر، به یقین، بار مثبت هسته اتم و در نتیجه آن، جاذبه هسته نسبت به الکترون افزایش می یابد. بر این اساس و با استفاده از نظریه اتمی بوهر که در آن زمان انتشار یافته بود، مطابق توضیحاتی که در زیر داده می شود، مزلی ثابت کرد که شماره خانه هر عنصر در جدول تناوبی همان تعداد پروتونهای هسته اتم آن عنصر است و به عبارت دیگر، عدد اتمی را نه به مفهوم شماره خانه عنصر در جدول، بلکه به مفهوم امروزی آن کشف کرد.

توضیح

همان طوری که می دانید، بر اساس نظریه اتمی بوهر، فرکانس هر خط طیفی اتم هیدروژن از رابطه زیر، قابل محاسبه است. که در آن m جرم کاهش یافته سیستم الکترون هسته (یعنی

$$\text{در مورد اتم هیدروژن } m = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} \text{ است.)}$$

$$\gamma = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2)$$

n_1 و n_2 شماره ترتیب ترازهای اصلی انرژی (و یا عدد کوانتومی اصلی)، h ثابت پلانک و e بار الکترون (۴/۸ × ۱۰^{-۱۹} e.s.u) است. در مورد اتمهای چند الکترونی باید بار مؤثر هسته، یعنی $Z^* = z - \delta$ را در این رابطه تأثیر داد:

$$\gamma = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) (z - \delta)^2 \quad (3)$$

مقابل عدد $0.675A^\circ$ قرار می گیرد. عدد اتمی این عنصر را حساب کنید.

حل:

$$\lambda = 0.675A^\circ = 0.675 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm}}{0.675 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 4.44 \times 10^{18}$$

$$\sqrt{\nu} = d(z - \delta)$$

$$\sqrt{4.44 \times 10^{18}} = 5 \times 10^7 (z - 1) \rightarrow \boxed{z = 43} \quad (\text{Tc})$$

چگونه مزلی دریافت که عدد اتمی، خاصیتی بنیادی و مبنای درست تری برای طبقه بندی عناصر است؟

با در دست داشتن عدد اتمی و جرم اتمی عناصر و تعیین جذر فرکانس خطوط طیفی اشعه X عناصر (از طریق طیف سنجی)، مزلی توانست نمودارهای تغییرات $\sqrt{\nu}$ را نسبت به جرم اتمی و عدد اتمی عناصر، مطابق شکل ۸ رسم کند.

همان طوری که این نمودارها نشان می دهد، مزلی دریافت که تغییرات جذر فرکانس خطوط طیفی عناصر که خاصیتی ویژه و بنیادی برای هر عنصر است، نسبت به جرم اتمی روند منظمی ندارد، به عبارت دیگر، کاملاً خطی نیست در صورتی که نسبت به عدد اتمی روندی کاملاً منظم و خطی دارد، بر اساس این نتیجه بسیار مهم، مزلی پی برد که عدد اتمی خاصیتی بنیادی تر از جرم اتمی است و روند تغییرات خواص عناصر را بهتر و گویاتر از جرم اتمی نشان می دهد. از اینرو، به جای جرم اتمی عناصر، باید مبنای طبقه بندی آنها قرار داده شود.

z تعداد پروتونهای هسته و δ ضریب پوششی (یا ضریب هایلی) الکترونها است که بر اساس قواعد تجربی اسلیتر (Sleiter) و یا به روش «کلمانتی - رموندی» (Clementi - Raimondi) قابل محاسبه است. مزلی، با توجه به اینکه در رابطه (۳)، کسر

$$\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

مقدار ثابتی است، آنرا برابر a^2 در نظر گرفت و رابطه (۳) را به صورت زیر:

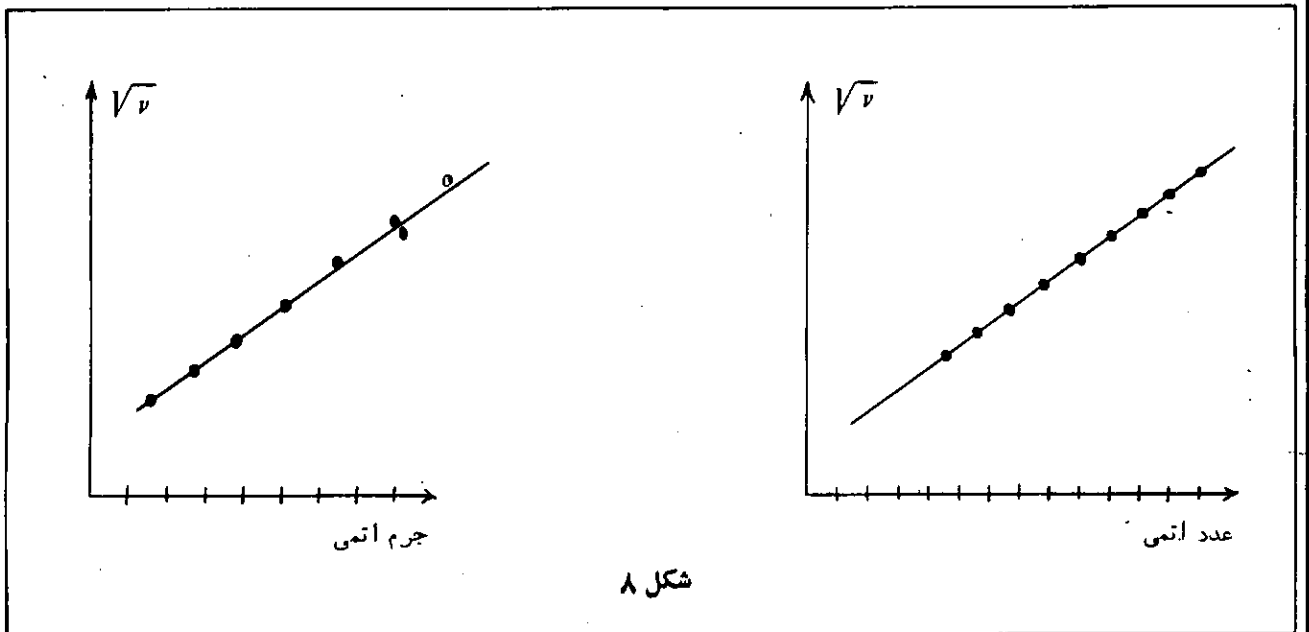
$$\nu = a^2 (z - \delta)^2 \rightarrow \boxed{\sqrt{\nu} = a(z - \delta)} \quad (4)$$

نشان داد. یعنی به همان رابطه ای که قبلاً از طریق تجربی به دست آورده بود، دست یافت. بدین ترتیب ثابت کرد که آنچه بوهر به عنوان بار مثبت هسته در نظر گرفته بود و آنچه که او به عنوان عدد اتمی تلقی کرده بود، مفهوم واحدی دارند. از آن پس، تعداد بارهای مثبت هسته یعنی تعداد پروتونهای اتم هر عنصر، عدد اتمی آن عنصر نامیده شده است.

پس از درک این واقعیت، با بررسی طیف اشعه X عناصری که عدد اتمی آنها مشخص نبود، با تعیین محل خط طیفی معین (مثلاً $K\alpha$) آنها در دستگاه طیف نما، مزلی توانست فرکانس آن خط طیفی و در نتیجه عدد اتمی عناصر مورد مطالعه را با دقت تعیین کند. برای روشن شدن مطلب به نمونه ای از این محاسبه اشاره می کنیم:

مثال

اگر ضمن بررسی طیف اشعه X عنصری، مشاهده شود که خط طیفی $K\alpha$ آن در اشل طول موج دستگاه طیف نما،



شکل ۸

بدین ترتیب، مزلی بسا تغییر منای طبقه بندی عناصر، توانست ایرادهایی را که بر جدول مندلیف وارد بود، برطرف کند. از جمله چون معلوم شد که عدد اتمی کبالت برابر ۲۷ و عدد اتمی نیکل برابر ۲۸ است، پس دیگر جای سؤالی باقی نمی ماند که چرا کبالت قبل از نیکل در جدول قرار داده شده است و یا چرا با اینکه جرم اتمی آنها تقریباً برابر است، خواص متفاوتی دارند.

توجه

هر چند که در کشورهای بلوک شرق به لحاظ تعصبی که نسبت به مندلیف وجود دارد، هنوز هم جدول تناوبی عناصر را تقریباً به همان شکلی که مندلیف تنظیم کرده بود (شکل ۹)، به کار می برند، ولی در کشورهای بلوک غرب با تغییراتی آنرا به صورت جدیدی تنظیم کرده، مورد استفاده قرار می دهند که فرم طویل جدول (The long form) نامیده می شود، یعنی به همان صورتی که در کتابهای درسی ما و سایر منابع غربی متداول است.

توضیحاتی درباره عناصر ترانس اورانیم

جدول تناوبی عناصر که همه با آن آشنایی داریم، شامل ۷ دوره است که آخرین دوره آن نامتام است.

سنگینترین (آخرین) عنصری که در طبیعت یافت می شود (به صورت ترکیب)، عنصر ۹۲ یعنی اورانیم است که جزو عناصر سری لانتانیدها (عناصر خاکهای کمیاب) و سومین عنصر این سری است. عناصر بعد از اورانیم یعنی از عنصر ۹۳ به بعد که اصطلاحاً عناصر ترانس اورانیم (Transuranium) نامیده می شوند، همگی رادیواکتیو و ناپایدارند و حتی زمان نیم عمر پایدارترین ایزوتوپ آنها، به حدی کوتاه است که نمی توانند در طبیعت وجود داشته و قابل تشخیص باشد. از اینرو، آنها را از طریق واکنشهای هسته‌ای در آزمایشگاههای تحقیقات هسته‌ای سنتز می کنند. در میان عناصر ترانس اورانیم، عناصر ۹۳ تا ۱۰۵ رسماً نامگذاری شده و خواص آنها کم یا بیش مورد بررسی قرار گرفته و معلوم شده است که تا عنصر ۱۰۳ (یعنی لورنسیم Lr) جزو عناصر آکتینیدند و عنصر ۱۰۴ (یعنی هانیم Ha) مشابه عناصر واسطه گروه IVB و عنصر ۱۰۵ (یعنی رادرفوردیم Rd) مشابه عناصر واسطه گروه VB است. از اینرو به ترتیب در زیر هافنیم و تانتال در گروههای IVB و VB در جدول تناوبی، جای داده شده اند.

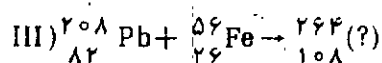
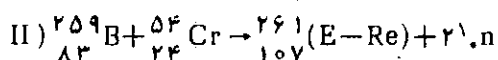
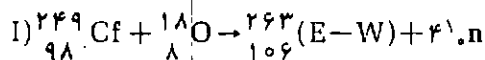
توجه

عنصر ۱۰۴ را در منابع بلوک شرق کورچاتویم (Kurchatovium = Ku) و در منابع غربی رادرفوردیم (Rutherfordium = Rd) و عنصر ۱۰۵ را در منابع بلوک غرب هانیم ولی در بلوک شرق نیلز بوهریم (Nilsbohrium = Ns)

می نامند (به شکل ۹ رجوع شود).

عناصر ۱۰۶، ۱۰۷ و ۱۰۸ که در سالهای اخیر سنتز شده اند و مانند هانیم و کورچاتویم جزو عناصر واسطه ۶d می باشند و هنوز رسماً نامگذاری نشده اند. با توجه به اصل تشابه و به تقلید از مندلیف، برخی عناصر ۱۰۶ و ۱۰۷ را به ترتیب اکانتگمتن (E-W) و اکا رنیم (E-Re) نامیده اند (به جدول ۹ رجوع شود) قابل توجه است که برعکس عناصر دیگر ترانس اورانیم که در آزمایشگاههای تحقیقات هسته‌ای آمریکا یا شوروی و از طریق واکنشهای هسته‌ای از نوع فسیون (شکافت Fission =) هسته‌ای سنتز شده اند، عناصر ۱۰۶، ۱۰۷ و ۱۰۸ بین سالهای ۱۳۶۱ تا ۱۳۶۴ از طریق واکنشهای همجوشی (Fusion) هسته‌ای سنتز شده اند.

معادلات واکنش سنتز هسته‌ای پایدارترین ایزوتوپهای این عناصر عبارتند از:



توجه

عنصر ۱۰۸ (و نیز عنصر ۱۰۹) در مؤسسه تحقیقات هسته‌ای یونهای سنگین دارمشتات آلمان، سنتز شده اند.

بسط جدول تناوبی

در یک بررسی سطحی ممکن است چنین تصور شود که به تدریج با سنگینتر شدن هسته و ناپایدارتر شدن آن، تعداد عناصر ترانس اورانیم و یا به طور کلی، تعداد عناصر باید به حدی که امروزه شناخته و یا سنتز شده اند، محدود بوده، سنتز عناصر جدید غیر عملی باشد.

بررسیها و محاسبات دقیقی که توسط دانشمندان فیزیک هسته‌ای صورت گرفته است، و بر اساس مدل لایه‌ای هسته (Shell model)، پیش بینی شده است که وقتی تعداد پروتونهای هسته اتم به $Z = 114$ و تعداد نوترونهای آن به ۱۸۴ برسد

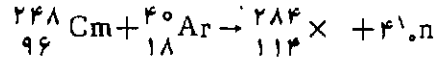
(یعنی در عنصر $\left(\begin{matrix} 298 \\ 114 \end{matrix}\right)$)، لایه جدیدی با آرایش پایداری از

نوترونها و پروتونها در هسته به وجود خواهد آمد و در نتیجه عنصر ۱۱۴ کاملاً پایدار بوده و عناصر طرفین آن نیز اصولاً پایداری قابل توجهی خواهند داشت.

البته در حال حاضر، سنتز چنین هسته‌هایی مقدور نبوده و فرضی بیش نیست زیرا، اگرچه تصور می رود که در یک واکنش همجوشی هسته‌ای مطابق معادله زیر، می توان، عنصر ۱۱۴ را تهیه کرد، ولی عملاً چنین عنصری وجود خارجی نخواهد

عناصر اصلی دسته ۷p، دوره هفتم جدول را کامل می کنند. از عنصر ۱۱۹ به بعد دوره هشتم شروع می شود. عناصر ۱۱۹ و ۱۲۰ عناصر اصلی دسته ۸s، عنصر ۱۲۱ (عنصر سوپر اکتینیم) تا عنصر ۱۵۳، عناصر سری ۶f یا سری سوپر اکتینیدها، از عنصر ۱۵۴ تا ۱۶۲، عناصر واسطه دسته ۷d و از عنصر ۱۶۳ تا ۱۶۸ عناصر اصلی دسته ۸p را در این دوره تشکیل می دهند.

داشت، زیرا شرط پایداری آن داشتن ۱۸۴ نوترون است، حال آنکه ۱۷۰ نوترون بیشتر نخواهد داشت (یعنی ۱۴ نوترون کمتر از حد پایداری پیش بینی شده):



بر اساس پیش بینی فوق که عنصر فوق سنگین ${}_{114}^{288}\text{X}$

و همچنین عناصر ۱۱۳ و ۱۱۵ کاملاً پایدار بوده، فیسون حاصل نمی کنند و رادیواکتیو نیستند، سیمورگ (G. Seaborg)، دوره جدیدی از عناصر، یعنی دوره هشتم را پیش بینی و به جدول تناوبی اضافه کرد. بدین ترتیب، سنز عناصر ترانس اورانیم را تا عدد اتمی ۱۶۸، پیش بینی کرد. مطابق شکل ۱۰، عناصر ۱۱۲ تا ۱۱۴ و عناصر واسطه دسته ۶d و عناصر ۱۱۳ تا ۱۱۸

۱- تکسیم به مقدار بسیار ناچیز به صورت ایزوتوپ ${}^{99}\text{Tc}$ در پوسته جامد زمین و نیز در خورشید و برخی از ستارگان یافت می شود. تشکیل آنرا در طبیعت، به تابش اشعه کیهانی برمولیدن و... و انجام واکنش هسته ای ${}^{99}\text{Tc}(\gamma){}^{99}\text{Mo}$ و... نسبت می دهند.

شکل ۱۰

s		d										p																							
1 H												1 2 H He																							
3 Li		4 Be												5 6 7 8 9 10 B C N O F Ne																					
11 Na		12 Mg												13 14 15 16 17 18 Al Si P S Cl Ar																					
19 K		20 Ca		21 Sc		22 Ti		23 V		24 Cr		25 Mn		26 Fe		27 Co		28 Ni		29 Cu		30 Zn		31 Ga		32 Ge		33 As		34 Se		35 Br		36 Kr	
37 Rb		38 Sr		39 Y		40 Zr		41 Nb		42 Mo		43 Tc		44 Ru		45 Rh		46 Pd		47 Ag		48 Cd		49 In		50 Sn		51 Sb		52 Te		53 I		54 Xe	
55 Cs		56 Ba		[57-71] *		72 Hf		73 Ta		74 W		75 Re		76 Os		77 Ir		78 Pt		79 Au		80 Hg		81 Tl		82 Pb		83 Bi		84 Po		85 At		86 Rn	
87 Fr		88 Ra		[89-103] †		104		105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117		118	
119		120		[121-153] □		154		155		156		157		158		159		160		161		162		163		164		165		166		167		168	
سری لانتانیدها		f										f																							
57 La		58 Ce		59 Pr		60 Nd		61 Pm		62 Sm		63 Eu		64 Gd		65 Tb		66 Dy		67 Ho		68 Er		69 Tm		70 Yb		71 Lu							
سری اکتینیدها		f										f																							
89 Ac		90 Th		91 Pa		92 U		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr							
سری سوپر اکتینیدها		g										f																							
121		122		123										139		140														153					

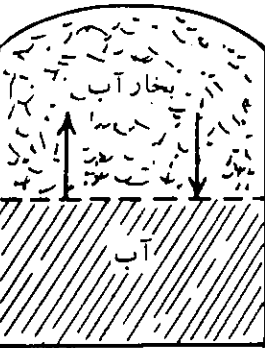
سینتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی

این مقاله در ارتباط با کتابهای شیمی سالهای دوم و چهارم تهیه شده است.

قسمت چهارم «واکنشهای شیمیایی تعادلی»

دکتر حسین آقایی
استاد دانشگاه تربیت معلم

در قسمتهای قبلی این بحث، خلاصه‌ای از مطالب لازم درباره سرعت واکنشهای شیمیایی و عوامل مؤثر در آن، تغییر انرژی در واکنشهای شیمیایی و نکاتی مربوط به واکنشهای شیمیایی خود به خود، با شما خوانندگان گرامی مجله رشد آموزش شیمی در میان گذاشتیم؛ (شماره ۵ صفحات ۱۵ تا ۱۹، شماره ۶ صفحات ۶ تا ۱۳، شماره ۷ صفحات ۸ تا ۱۳ و شماره ۸ صفحات ۲۲ تا ۳۰) اکنون در این شماره مطالب کوتاهی درباره تعادل‌های شیمیایی با شما در میان می‌گذاریم.



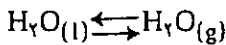
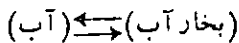
در ابتدای کار سرعت تبخیر مولکولها از سطح مایع از سرعت مایع شدن مولکولهای H_2O موجود در بخار بیشتر است. پس از زمان مناسب، سرعت تبخیر شدن و سرعت مایع شدن مولکولها

جزئیات بحث ما در این قسمت عبارتند از:

بررسی واکنشهای دوطرفه یا برگشت پذیر، تغییر انرژی گیس در فرایندهای برگشت پذیر، بحث سرعت در واکنشهای برگشت پذیر، عوامل مؤثر درجا به جایی تعادل و عوامل مؤثر در ثابت تعادل، تعیین مقدار ثابت تعادل به کمک ΔG° واکنش، تخمین میزان پیشرفت واکنش و محاسبه تغییر ثابت تعادل واکنش با دما.

۱- فرایندهای برگشت پذیر یا دوطرفه

بسیاری از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی در شرایط مناسب دوطرفه یا برگشت پذیرند. برای مثال همانطور که آب در یک دمای مناسب قابل تبخیر است، بخار آب نیز در شرایط مناسب قابل مایع شدن است. می‌توان تبخیر آب و مایع شدن بخار آب را به صورت زیر نشان داد:



وقتی مقداری آب در ظرفی در بسته جا می‌گیرد، پس از مدتی مشاهده می‌شود که مقداری بخار آب در فضای بالای آب در ظرف جمع شده است. بخار آب شامل مولکولهای آب به حالت گاز است. این مولکولها از راه تبخیر در فضای بالای آب در ظرف جمع می‌شوند. مولکولهای بخار در فضای بالای آب ساکن نیستند. آنها دائماً به این طرف و آن طرف در حرکتند. برخی از آنها که به طرف سطح آب در ظرف حرکت می‌کنند، با سطح آب برخورد می‌کنند و به جمع مولکولهای آب در مایع می‌پیوندند. در مقابل برخی از مولکولهای سطحی آب که انرژی جنبشی گرمایی کافی دارند، خود را از جاذبه مولکولهای دیگر در آب می‌رهانند و به جمع مولکولهای آب در بخار می‌پیوندند.

مساوی هم می شود و از آنجا میان آب و بخار آن تعادل برقرار می شود. همانطور که می دانید، این تعادل وقتی حاصل می شود که آب و بخار آن در ظرف در بسته ای باشد و دمای آن دو نیز ثابت و یکسان باشد.

گفتمیم که در موقع تعادل میان آب و بخار آن در یک دمای ثابت داریم،
سرعت مایع شدن = سرعت تبخیر

این تساوی اساسی ترین شرطی است که برای برقراری تعادل در فرایندهایی که دو طرفه یا برگشت پذیرند لازم است. به طور

کلی در هر فرایند برگشت پذیر یا در هر واکنشی برگشت پذیر موقعی تعادل برقرار می شود که در آنها سرعت اعمال مستقیم و معکوس با هم مساوی باشد.

از لحاظ ترمودینامیکی، بین آب و بخار آن، وقتی تعادل برقرار می شود که انرژی آزاد گیبس هر مول H_2O در مایع و در بخار با هم مساوی باشد. یعنی داشته باشیم.

$$G_{H_2O(l)} = G_{H_2O(g)}$$

در تساوی بالا، G انرژی آزاد گیبس یک مول H_2O را می رساند.

انرژی آزاد گیبس هر مول آب مایع، تقریباً تابع دمای تنهاست. پس در دمای ثابت انرژی آزاد گیبس مولی آب مایع تقریباً مقدار ثابتی است. در مقابل انرژی آزاد گیبس مولی بخار آب، هم تابع دمای آن و هم تابع فشار آن است. وقتی دما ثابت نگهداریم، انرژی آزاد گیبس مولی بخار فقط تابع فشار آن بخار خواهد شد. این بستگی تقریباً به صورت زیر است:

$$G = G^\circ + RT \ln P$$

G° و G به ترتیب انرژی آزاد گیبس یک مول بخار یا گاز را در فشار دلخواه و در فشار استاندارد می رساند. فشار یک اتمسفر به عنوان فشار استاندارد می باشد. P فشار بخار یا گاز مورد نظر را نشان می دهد. \ln علامت لگاریتم طبیعی یا لگاریتم نبری است. ** وقتی فشار ناشی از بخار یا گاز یک اتمسفر باشد، G با G° مساوی می شود. زیرا داریم، $\ln 1 = 0$ در نتیجه،

$$\begin{aligned} G &= G^\circ + RT \ln 1 \\ &= G^\circ + RT \times 0 \\ &= G^\circ + 0 = G^\circ \end{aligned}$$

هرگاه انرژی گیبس مولی H_2O در مایع و در بخار با هم مساوی نباشد، آن مایع و بخار نمی توانند با هم در حال تعادل باشند. در چنین موقعیتی، مولکولهای آب از جایی که انرژی

گیبس مولی بزرگتری دارند به جایی که انرژی گیبس مولی کوچکتری دارند خود به خود جا به جا می شوند.

حال مقداری آب و بخار آب را که در یک ظرف در بسته و در دمای ثابت جای دارند در نظر می گیریم. اگر فشار بخار آب در ظرف مساوی همان فشاری باشد که بخار آب در حال تعادل با آب در دمای داده شده دارا خواهد بود، در آن صورت میان آب و بخار آب گفته شده تعادل برقرار خواهد بود. لیکن اگر فشار بخار آب، از فشار تعادلی آن کوچکتر باشد، انرژی گیبس مولی بخار در آن شرایط ($G = G^\circ + RT \ln P$) بخار بخار

از انرژی گیبس مولی آب مایع کوچکتر خواهد بود. از همین رو در این شرایط، مقداری آب خود به خود به بخار تبدیل خواهد شد تا فشار بخار آب با آن زیادتر شود و به فشار بخار تعادلی آب در دمای داده شده برسد. و آنگاه میان آب و بخار آب تعادل برقرار شود. پیدا است که در هنگام تعادل، انرژی گیبس مولی بخار آب با انرژی گیبس مولی آب مایع با هم مساوی است.

به طور کلی، مواد و ترکیبات شیمیایی میل شرکت در آن دسته از رویدادها و فرایندهای مادی دارند که طی آنها محتوای انرژی گیبس مواد و ترکیبات شرکت کننده با کاهش همراه شود. هرگاه دوفاز مادی مثلاً مایع و بخار با هم در حال تعادل باشند، انرژی گیبس مولی هر ماده ای که در این دوفاز حضور دارد، در آن دوفاز با هم مساوی است. در مواقعی که در هر فاز بیش از یک ماده شیمیایی شرکت داشته باشد، به جای اصطلاح انرژی گیبس مولی، اصطلاح پتانسیل شیمیایی به کار می رود. پتانسیل شیمیایی هر ماده با انرژی گیبس مولی آن در محلول یا در مخلوط یکی است.

تمرین ۱

هرگاه آب و بخار آن در دمای $25^\circ C$ در یک ظرف در بسته در حال تعادل باشند، فشار بخار آب در آن در حدود 0.0315 اتمسفر است. با توجه به آن، اگر در دمای یاد شده آنقدر از بخار آب در یک ظرف وارد کنیم که فشار بخار آب در آن به حدود 0.1 اتمسفر برسد، چه دگرگونی در ظرف پیش خواهد آمد؟

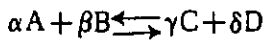
پاسخ

طبق معلومات داده شده، بخار آبی که فشار آن در دمای $25^\circ C$ مساوی 0.0315 اتمسفر باشد، می تواند با آب $25^\circ C$ در تعادل باشد. در این موقع انرژی گیبس مولی آب و بخار آب با هم مساوی است. چون انرژی گیبس بخار از رابطه $G = G^\circ + RT \ln P$ به دست می آید، پس با افزایش فشار (P)

ثابت خود به خود انجام می‌شود، داریم:

$$\Delta G_{T,p} < 0$$

ΔG وابسته به واکنشی مانند:



برابر است با:

$$\Delta G_{T,p} = (\gamma \mu_C + \delta \mu_D) - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B)$$

μ پتانسیل شیمیایی را می‌رساند. مثلاً μ_A پتانسیل شیمیایی واکنش دهنده A است.

پتانسیل شیمیایی تابع دما و غلظت است. در دمای ثابت، پتانسیل شیمیایی تابع غلظت خواهد بود. برای مثال، پتانسیل شیمیایی واکنش دهنده A برابر است با:

$$\mu_A = \mu^{\circ}_A + RT \ln[A]$$

اگر A به صورت گاز در واکنش شرکت کند، برای آن می‌توان نوشت:

$$\mu_A = \mu^{\circ}_A + RT \ln P_A$$

P_A فشار جزئی گاز A را در مخلوط می‌رساند.

(در رابطه‌های بالا درست‌تر آن است که به جای غلظت A فعالیت A، a_A) به کار رود).

چون μ ها تابع غلظتند، پس ΔG واکنش در دما و فشار کل ثابت، نیز تابع غلظت‌های مواد واکنش دهنده و مواد حاصل است. ناموقمی که این غلظتها در آن حد باشند که ΔG واکنش درازای آنها از صفر کوچکتر شود، واکنش خود به خود پیش خواهد رفت. وقتی غلظتها مقادیری دارا شوند که ΔG واکنش درازای آنها مساوی صفر شود، حالت تعادل در واکنش برقرار خواهد شد. اگر فرضاً غلظتها طوری انتخاب شوند که ΔG واکنش درازای آنها از صفر بزرگتر شود، واکنش در جهت عکس خود به خود پیش خواهد رفت. یعنی مواد حاصل خود به خود به مواد اولیه تبدیل خواهند شد.

اکنون فرض می‌کنیم، ΔG در واکنش بالا، در آغاز که مواد حاصل در محیط واکنش ناچیزند، از صفر کوچکتر باشد. در این صورت A و B به تدریج خود به خود با هم واکنش می‌دهند و محصولات C و D را می‌دهند. با ادامه آن، از غلظت مواد اولیه تدریجاً کاسته می‌شود و غلظت مواد حاصل تدریجاً افزایش می‌یابد. این کاهش و افزایش تدریجی هم‌زمان، هر دو باعث می‌شوند که ΔG واکنش به تدریج به مقدار صفر نزدیک‌تر و نزدیک‌تر شود. و تا اینکه مقدار آن در غلظت‌های معینی از مواد واکنش دهنده و مواد حاصل مساوی صفر گردد. در آن موقع حالت تعادل در واکنش برقرار می‌شود و در آن سرعت واکنش مستقیم

انرژی گیبس مولی بخار (G) نیز افزایش می‌یابد. به این ترتیب G بخار آب با فشار ۰/۰۳۱۵ اتمسفر، در دمای یکسان، بزرگتر است. با توجه به آن می‌توان اظهار داشت که انرژی گیبس مولی چنین بخاری است؛ چرا؟ چون مواد همواره میل دارند موقعیتی را کسب کنند که با محتوای انرژی گیبس کمتری همراه باشد، پس بخار آب ۰/۰۳۱۵ و دارای فشار ۰/۱ اتمسفر خود به خود شروع به مایع شدن می‌کند. با این عمل، فشار بخار شروع به کم شدن می‌کند عمل مایع شدن آنقدر ادامه می‌یابد تا در نتیجه آن فشار بخار به ۰/۰۳۱۵ اتمسفر برسد، در آن موقع میان مایع و بخار تعادل برقرار می‌شود و فشار بخار ثابت می‌ماند، (دما ۰/۰۳۱۵ و ثابت نگهداشته می‌شود).

۲- تغییر انرژی گیبس در فرایندهای برگشت پذیر

در دمای ۰/۰۳۱۵، آب و بخار آب دارای فشار ۰/۰۳۱۵ اتمسفر می‌توانند با هم در حالت تعادل باشند. از این رو انرژی گیبس هر مول آب ۰/۰۳۱۵ با انرژی گیبس هر مول بخار آب ۰/۰۳۱۵ و تحت فشار ۰/۰۳۱۵ اتمسفر با هم مساوی است. بنابراین، در دمای ۰/۰۳۱۵، تبدیل آب به بخار آب دارای فشار ۰/۰۳۱۵ اتمسفر و به عکس با تغییر انرژی گیبس همراه نیست و برای آن داریم، $\Delta G = 0$. این تساوی شرط تعادل میان آب و بخار آب در دمای ثابت را بیان می‌کند. این شرط در هر تعادل فیزیکی یا شیمیایی دیگر نیز بایستی رعایت شود.

هر گاه در دمای ۰/۰۳۱۵، آب و بخار آبی با فشار کمتر از ۰/۰۳۱۵ اتمسفر در کنار هم داشته باشیم، آب در آن شرایط خود به خود تبخیر خواهد شد. عمل تبخیر آنقدر ادامه خواهد یافت تا بر اثر آن فشار بخار به حدود ۰/۰۳۱۵ اتمسفر برسد و میان آب و بخار حالت تعادل برقرار شود.

چون انرژی گیبس مولی آب ۰/۰۳۱۵ از انرژی گیبس مولی بخار آب ۰/۰۳۱۵ و تحت فشار کمتر از ۰/۰۳۱۵ اتمسفر بزرگتر است، پس تغییر انرژی گیبس مربوط به تبدیل آب به بخار آب با فشار کمتر از ۰/۰۳۱۵ اتمسفر، از صفر کوچکتر است.

$$\text{بخار آب } 25^{\circ}\text{C} \text{ با فشار کوچکتر از } \rightleftharpoons \text{آب } 25^{\circ}\text{C} \text{ اتمسفر } 0/0315$$

$$(\Delta G = G_{\text{آب}} - G_{\text{بخار}}) < 0$$

این شرط برای واکنش‌های شیمیایی که در جهت معینی خود به خود پیشرفت می‌کنند، نیز برقرار است. در اینجا علاوه بر ثابت گرفتن دما، فشار کل را هم ثابت می‌گیرند. پس برای هر واکنش شیمیایی که در فشار و دمای

با سرعت واکنش معکوس مساوی می شود، (دما و فشار کل ثابت است).

تمرین ۲:

واکنش تجزیه N_2O_4 به NO_2 را مورد بررسی قرار می دهیم.

پاسخ:

در دمای $25^\circ C$ وقتی بخواهیم یک مول N_2O_4 با فشار یک اتمسفر را به دو مول NO_2 که فشار آن نیز یک اتمسفر باشد، تبدیل کنیم، تغییر انرژی گیبس برای آن $[+5413]$ می شود.



$$\Delta G = 2G_{NO_2} - G_{N_2O_4}$$

$$\Delta G = +5413 \quad \text{در } 25^\circ C$$

چون ΔG واکنش در شرایط بالا مثبت است، انجام آن در شرایط گفته شده خود به خود صورت نمی گیرد.

حال فرض می کنیم تجزیه N_2O_4 با فشار یک اتمسفر به NO_2 با فشار ۰/۱ اتمسفر در $25^\circ C$ مورد نظر باشد. در این حالت انرژی گیبس مولی NO_2 از حالت قبل کوچکتر است. تغییر انرژی گیبس مولی با فشار عبارت است از:

$$G_{NO_2} = G^\circ_{NO_2} + RT \ln P_{NO_2}$$

طبق رابطه بالا، کاهش انرژی گیبس مولی NO_2 نسبت به حالت اول برابر با مقدار $RT \ln P_{NO_2}$ است. حال این مقدار را حساب می کنیم.

$$1/987 \times 298 \times \ln(0.1) = -1363/4cal = -5699J$$

با دخالت دادن این کاهش در ΔG قبلی، برای ΔG واکنش در شرایط جدید به دست می آوریم:

$$\Delta G = 5413 + (2 \times -5699) = -5985J$$

چون ΔG در شرایط جدید از صفر کوچکتر است، انجام واکنش خود به خود خواهد بود.

وقتی در ظرفی با دمای $25^\circ C$ N_2O_4 خالص با فشار یک اتمسفر داشته باشیم، N_2O_4 طبق محاسبات بالا می تواند خود به خود به NO_2 دارای فشارهای کم تجزیه شود. با ادامه تجزیه N_2O_4 ، از فشار آن کاسته می شود و در مقابل بر فشار NO_2 افزوده می شود. این عمل تا آن حد پیش می رود که تغییر انرژی گیبس واکنش به صفر برسد و درواکنش تعادل برقرار شود.



$$\Delta G = 2G_{NO_2} - G_{N_2O_4} = 0 \quad \text{در موقع تعادل}$$

G_{NO_2} و $G_{N_2O_4}$ به ترتیب برابرند با

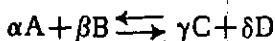
$$G_{NO_2} = G^\circ_{NO_2} + RT \ln P_{NO_2}$$

$$G_{N_2O_4} = G^\circ_{N_2O_4} + RT \ln P_{N_2O_4}$$

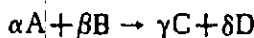
در موقع $\Delta G = 0$ ، میان NO_2 و N_2O_4 موجود در ظرف تعادل برقرار است.

۳- واکنشهای شیمیایی برگشت پذیر و بحث سرعت در آنها

برای بررسی سرعت واکنش در واکنشهای دوطرفه یا برگشت پذیر، واکنش زیر را مورد مطالعه قرار می دهیم:



این واکنش دوطرفه خود شامل دو واکنش است. یکی واکنش مستقیم،



دیگری واکنش معکوس،



اگر هر یک از دو واکنش بالا، یک مرحله ای باشد، سرعت هر کدام از آنها در هر لحظه به ترتیب زیر خواهد بود:

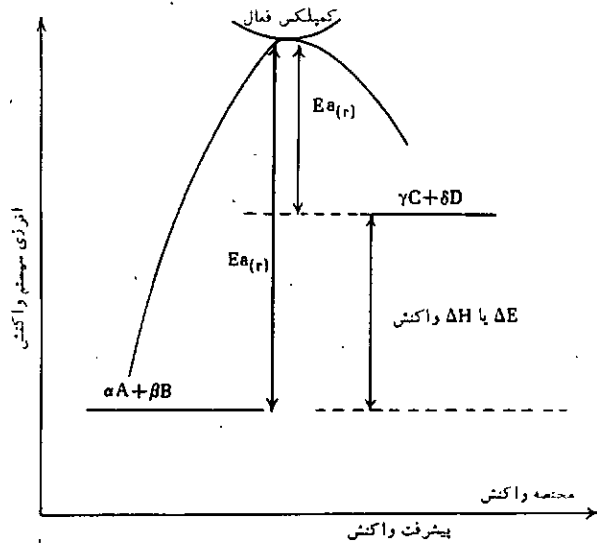
$$R_f = k_f [A]^\alpha [B]^\beta$$

(در دمای ثابت)

$$R_r = k_r [C]^\gamma [D]^\delta$$

R_f و R_r به ترتیب سرعت واکنش مستقیم و معکوس را می رسانند. k_f و k_r به ترتیب ثابت سرعت واکنش مستقیم و معکوس را نشان می دهند*. (برای آگاهی بیشتر از سرعت و ثابت سرعت واکنش، مقاله «مروری بر سینتیک شیمیایی» در مجله رشد آموزش شیمی، شماره ۵ را مطالعه نمایید). در آغاز واکنش، سرعت واکنش مستقیم از سرعت واکنش معکوس معمولاً بزرگتر است. دلیل اصلی این مطلب آن است که در ابتدای کار، غلظت مواد اولیه یعنی A و B از غلظت مواد حاصل یعنی C و D خیلی بزرگتر است. بدون شك مقادیر k_f و k_r نیز در تعیین مقدار هر یک از سرعتها نقش دارند. مقادیر k_f و k_r در یک دمای معین، به طور عمده تابع مقدار انرژی فعالسازی واکنش مورد نظر است. k_f به انرژی فعالسازی واکنش مستقیم و k_r به انرژی فعالسازی واکنش معکوس بستگی دارد. هر انرژی فعالسازی که کوچکتر باشد، ثابت سرعت وابسته به آن بزرگتر است. در واکنشهای گرمایزا (یعنی واکنش مستقیم

معکوس بزرگتر است. در این مدت در مجموع از مقدار مواد اولیه کاسته می شود و بر مقدار مواد حاصل افزوده می گردد. از این رو، واکنش در مدت مذکور، در مجموع خود به خود در جهت تشکیل محصولات پیش می رود و در آن ΔG واکنش از صفر کوچکتر است، (دما و فشار کل ثابت است).



شکل ۲. نمودار تغییر انرژی سیستم واکنش با پیشرفت آن در واکنشهای گرماگیر

پس از گذشت زمان لازم، دوسرعت مستقیم و معکوس با هم مساوی می شوند. در آن موقع واکنش به تعادل می رسد. از برابری سرعتهای مستقیم و معکوس در زمان تعادل، می توان نتیجه گرفت:

$$k_f[A]^\alpha[B]^\beta = k_r[C]^\gamma[D]^\delta$$

و یا

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^\gamma[D]^\delta}{[A]^\alpha[B]^\beta} = K_c$$

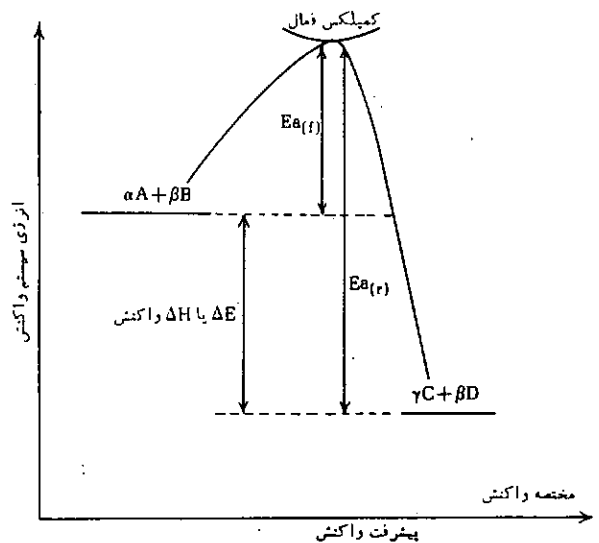
K_c ثابت تعادل است. مقدار آن برای هر واکنش و در دمای ثابت مقدار ثابتی است. K_c هر واکنش فقط با دما تغییر می کند و معمولاً با فشار جزئی یا غلظت اجزاء شرکت کننده در واکنش تغییر نمی کند. متذکر می شویم که مقدار کسر بالا (کسر در پر) دارند غلظتها) فقط در موقع تعادل ثابت است و با ثابت K_c یکی است.

مطابق رابطه آرنیوس، هر ثابت سرعت خود در ارتباط با انرژی فعالسازی (E_a) و فاکتور فرکانس واکنش (A) است.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

با توجه به آن، برای نسبت $\frac{k_f}{k_r} = K_c$ به دست می آوریم،

گرمازا است)، انرژی فعالسازی واکنش مستقیم ($E_{a(f)}$) از انرژی فعالسازی واکنش معکوس ($E_{a(r)}$) کوچکتر است. از همین رو مقدار k_f در آنها از k_r بزرگتر می باشد. در نمودار زیر، چگونگی تغییر انرژی سیستم واکنش (مواد واکنش دهنده و مواد حاصل) بر حسب پیشرفت واکنش، نشان داده شده است. این نمودار مربوط به یک واکنش گرمازا است؛ یعنی واکنش مستقیم در آن گرمازا و واکنش معکوس گرماگیر می باشد.



شکل ۱. نمودار تغییر انرژی سیستم واکنش با پیشرفت آن در واکنشهای گرمازا

انرژی نمودار پیدا است که ΔH یا ΔE واکنش مساوی اختلاف انرژی فعالسازی واکنشهای مستقیم و معکوس از هم است.

$$\Delta E = E_{a(f)} - E_{a(r)}$$

ΔE تغییر انرژی داخلی وابسته به انجام یک واکنش است. کیومتری به شرح بالا است.

نمودار تغییر انرژی در واکنشهای گرماگیر (واکنش مستقیم در آنها گرماگیر است) در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که از شکل پیدا است، در اینجا انرژی فعالسازی واکنش مستقیم از انرژی فعالسازی واکنش معکوس بزرگتر است و در نتیجه، امکان آن هست که ثابت سرعت واکنش مستقیم (k_f) از ثابت سرعت واکنش معکوس (k_r) کوچکتر باشد. در هر واکنش دوطرفه یا برگشت پذیر، به طور هم زمان هم مواد واکنش دهنده در شرایط آزمایش به محصولات تبدیل می شوند و هم محصولات به نوبه خود با هم واکنش می دهند و مواد اولیه را می سازند. همانطور که گفتیم، از شروع واکنش تا مدتی معین از آن، سرعت واکنش مستقیم از سرعت واکنش

موقع تعادل داریم،

$$\frac{[Cl][H_2]}{[H][HCl]} = 7/3$$

با توجه به آن درصد مواد اولیه تبدیل شده به محصولات تا زمان برقراری تعادل نسبتاً بالاست.

ب - سرعت واکنش مستقیم در غلظتهای داده شده عبارت است از،

$$= k_f [H][Cl] = 6/2 \times 10^7 \times 0/001 \times 0/001 = 62 \text{ mol/l.s}$$

سرعت واکنش معکوس در آنحال، برابر است با،

$$= k_r [Cl][H_2] = 8/5 \times 0/001 \times 0/001 = 8/5 \text{ mol/l.s}$$

پس در غلظتهای بالا، سرعت واکنش مستقیم از معکوس بزرگتر است. در نتیجه سرعت کلی واکنش نیز از صفر بزرگتر است.

سرعت واکنش معکوس - سرعت واکنش مستقیم = سرعت کلی واکنش

$$= 62 - 8/5 = 53/5 \text{ mol/l.s}$$

در شرایط بالا، در هر ثانیه و در هر لیتر، در مجموع 53/5 مول H و 53/5 مول HCl قادرند با هم واکنش دهند و به محصولای تبدیل شوند:

$$K_c = \frac{[H_2][Cl]}{[H][HCl]} = 7/3 \quad \text{ج -}$$

فرض کنیم که غلظت Cl و H₂ در موقع تعادل، هر کدام مساوی x باشد. با توجه به آن غلظت H و HCl در موقع تعادل هر کدام مساوی 0/1 - x خواهد بود از آنجا:

$$7/3 = \frac{x \times x}{(0/1 - x)(0/1 - x)} \Rightarrow x = 0/073 \text{ mol/l}$$

$$[H_2] = [Cl] = 0/073 \text{ mol/l}$$

$$[H] = [HCl] = 0/1 - x = 0/1 - 0/073 = 0/027 \text{ mol/l}$$

بقیه در شماره آینده

* برای اطلاع بیشتر از انرژى آزاد گیبس، صفحات تا شماره 8 مجله رشد آموزش شیمی را مطالعه نمایید.

ln علامت لگاریتم طبیعی یا نپری است. اگر هر عدد مثبت مانند a را به صورت $a = e^m$ بنویسیم در آن صورت خواهیم داشت $\ln a = m$ ، حرف e عدد نپرا می رساند. این عدد برابر با $e = 2/718$ است. می توان عدد a را به صورت $a = 10^n$ نیز نوشت. در این حالت، n لگاریتم اعشاری عدد a است. یعنی $\log a = n$ اربتباط میان m و n عبارت است از $m = 2/3n$ ضریب 2/3 خود لگاریتم نپری عدد 10 است. به طور خلاصه،

$$\ln a = 2/3 \log a = m = 2/3n \Rightarrow a = e^m + 10^n$$

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{A_f e^{-Ea(f)/RT}}{A_r e^{-Ea(r)/RT}}$$

اگر A_f و A_r را به طور تقریب مساوی هم بگیریم، (این تقریب در واکنشهایی که با تغییر بی نظمی زیادی همراه نیستند تا حدودی درست است)، به دست خواهد آمد،

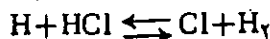
$$K_c \approx \frac{e^{-Ea(f)/RT}}{e^{-Ea(r)/RT}} \approx \frac{-\Delta E}{RT}$$

در حالی که $\Delta E = Ea(f) - Ea(r)$

$$K_c \approx 10^{\frac{-\Delta E}{2/3RT}}$$

تمرین 3:

ثابت سرعت واکنشهای مستقیم و معکوس در واکنش دو طرفه



در دمای 25°C عبارتند از:

$$k_f = 6/2 \times 10^7 \text{ و } k_r = 8/5 \times 10^6$$

الف - ثابت تعادل (K_c) این واکنش را حساب کنید. با توجه به آن، میزان پیشرفت واکنش چگونه است؟
ب - به فرض آنکه غلظت هر یک از مواد واکنش دهنده و مواد حاصل در دمای داده شده یک هزارم مول برایتی باشد، موقعیت واکنش کلی در آن غلظتها چگونه است؟
ج - هر گاه غلظت اولیه هر یک از واکنش دهنده ها، 0/1 مول بر لیتر انتخاب شده باشد، غلظت هر یک از آنها در موقع تعادل چه مقدار خواهد بود؟

پاسخ:

$$\text{الف - } K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{6/2 \times 10^7}{8/5 \times 10^6} = 7/3$$

ثابت K_c نسبت حاصل ضرب غلظتهای مواد حاصل به مواد اولیه در موقع تعادل را می رساند. پس در مورد واکنش بالا در

استخراج فلزات

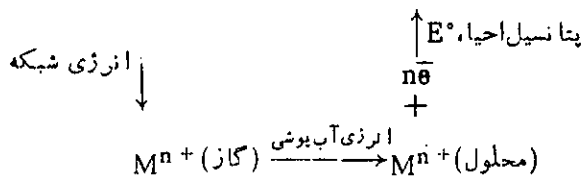
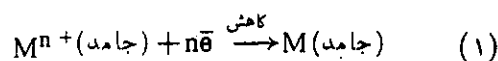
«این مقاله در ارتباط با کتاب شیمی سال سوم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک تهیه شده است.»

نخستین فلزاتی که به توسط بشر مورد استفاده قرار گرفتند، فلزاتی بودند که به صورت آزاد در طبیعت یافت می شدند و یا اینکه ذخایر غنی از آنها وجود داشت و تهیه آنها از این ذخایر از طریق حرارت دادن در دمای نسبتاً پایین امکان پذیر بود. از زمان گذشته تا به حال تکنولوژی استخراج فلزات پیشرفت وسیعی داشته و راههای مختلفی، بسته به نوع کانیهای موجود در طبیعت، مورد استفاده قرار گرفته است. در زیر استخراج باره ای از فلزات را از کانیهای آنها مورد بحث قرار می دهیم.

دکتر منصور عابدینی

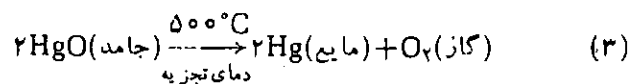
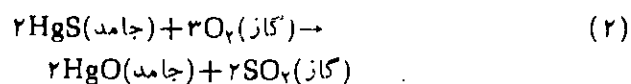
فرایند استخراج فلزات

واکنش اصلی برای استخراج فلزات، یک واکنش کاهش است، زیرا کلیه فلزات در کانیهای خود حالت اکسیداسیون مثبت دارند. این واکنش کاهش را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

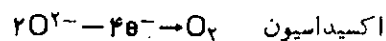
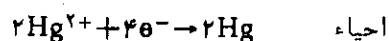


چون در اکثر موارد انرژی شبکه و انرژی آب پوشی در یک حدود هستند و در این چرخه علامت آنها مخالف یکدیگر است، می توانیم برای ارزیابی مشکل یا آسان بودن انجام واکنش کاهش، از مقدار پتانسیل احیا، E° ، به عنوان راهنما استفاده کنیم. هر اندازه پتانسیل احیا، پایین تر باشد، کاهش یون فلزی مشکلتر است. پتانسیل احیا برای تعدادی از یونهای فلزی در جدول ۱ داده شده است. برای یونهایی که E° آنها برابر و یا پایین تر از ۱/۶۶V - است، کاهش الکتروشیمیایی ضرورت دارد، ولی، در مورد یونهایی که پتانسیل احیا آنها رقم بالاتری است، می توان از عوامل احیا کننده ای نظیر آلومینیم، کربن، یا بیروژن استفاده کرد. آن دسته از یونهای فلزی که دارای پتانسیل احیای مثبت هستند ممکن است به صورت آزاد در

طبیعت یافت شوند (مثل Cu) یا اینکه آنها را از طریق حرارت دادن کانی مربوط بدون اضافه کردن عامل کاهنده به دست آورد:



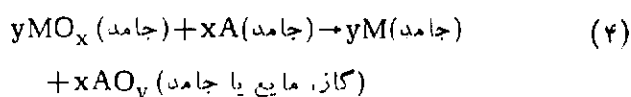
به عبارت دیگر:



این اطلاعات را همچنین می توان به صورت نمودار بر اساس جدول تناوبی عناصر (شکل ۱) نشان داد. مقایسه این شکل با جدول ۲ مربوط به وجود عناصر در طبیعت، ارتباط بین انواع اصلی کانیهای عناصر و روشهای استخراج فلزات را نشان می دهد.

عوامل کاهنده

اکثر فلزات را به طور مستقیم به وسیله کاهش اکسیدها یا اکسی آنیونهای آنها تهیه می کنند. کاهش اکسید فلز را می توان به صورت زیر نشان داد:



جدول ۱ - پتانسیل احیای تعدادی از یونهای فلزی

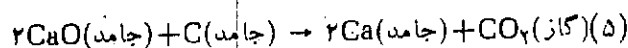
روش استخراج	منبع عمده	$E^{\circ}(n)^*$	عنصر	
الکترولیز نمکهای مذاب	KCl.KCl.MgCl ₂	-۲/۹۲(+۱)	K	
	NaCl	-۲/۷۱(+۱)	Na	
	CaSO ₄ .CaCO ₃	-۲/۸۷(+۱)	Ca	
	Ca ₃ (PO ₄) ₂			
الکترولیز Al ₂ O ₃ در کربولیت	CaCl ₂ (روش سلوی)			
	نمکهای منیزیم	-۲/۳۶(+۲)	Mg	
کاهش به وسیله Al (روش ترمیت)	Al ₂ O ₃	-۱/۶۶(+۳)	Al	
	MnO ₂	-۱/۱۸(+۲)	Mn	
	FeO.Cr ₂ O ₃	-۰/۷۴(+۳)	Cr	
کاهش شیمیایی به وسیله کربن (یا نیدروژن). نخست سولفید را به وسیله برشته کردن به اکسید تبدیل می کنند.	ZnS	-۰/۷۶(+۲)	Zn	
	Fe ₂ O ₃ .Fe ₃ O ₄	-۰/۴۴(+۲)	Fe	
	CoAsS.Co ₂ S ₃	-۰/۲۸(+۲)	Co	
	سولفید	-۰/۲۵(+۲)	Ni	
	SnO ₂	-۰/۱۴(+۲)	Sn	
	PbS	-۰/۱۳(+۲)	Pb	
	سولفید، فلز	+۰/۳۴(+۲)	Cu	
	HgS	+۰/۸۵(+۲)	Hg	
	استخراج به وسیله سیانید	فلز، AgCl.Ag ₂ S	+۰/۸۰(+۱)	Ag
		فلز، تلورید	+۱/۷(+۱)	Au

E° برای واکنش (جامد) $M + n\bar{e} \rightarrow (T)M^{n+}$ در داخل پراکنش داده شده است.

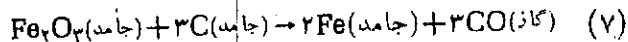
عناصر M و A، صفر است، پس، تغییر انرژی آزاد برای این واکنش، به انرژی آزاد تشکیل* دو اکسید MO_x و AO_y بستگی دارد. یعنی،

$$\Delta G^{\circ} \text{واکنش} = x\Delta G^{\circ}_f(AO_y) - y\Delta G^{\circ}_f(MO_x)$$

تغییر انرژی آزاد برای واکنشهای زیر:



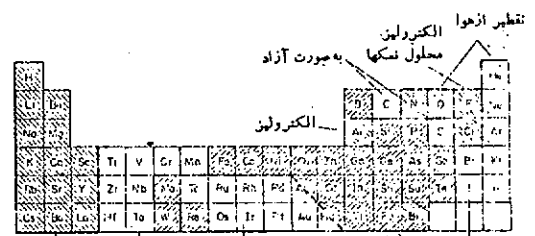
$$\Delta G^{\circ} = (-394/5) - 2(-604/2)k = 113/9k \quad (6)$$



$$\Delta G^{\circ} = 3(-137) - (-741)k = 330k \quad (8)$$

* free energy of formation, ΔG°_f

** انرژی بر حسب کیلوژول داده شده است. هر ژول برابر ۴/۱۸ کالری است.



سولفید که به اکسید تبدیل می شود و مدبولا با کربن احیا می شوند که به صورت فلز تجزیه می شوند.

به صورت آزاد یا در ترکیباتی یا الکترولیز مذاب (خصوصاً کلرید)

کاهش شیمیایی الکترولیز نمکهای

نافلز، اکسیداسیون شیمیایی (Br) یا کاهش (I)

شکل (۱) - نمایش روشهای استخراج عناصر بر اساس جدول تناوبی

این واکنش، در صورتی که تغییر کلی انرژی آزاد، منفی باشد، پیشرفت می کند. و چون انرژی آزاد حالت استاندارد

جدول ۲- وجود عناصر در طبیعت

Li	Be	B											C	N	O	F	He	
Na	Mg	Al	Si											Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	(At)	(Rn)	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np**												
1	2	3			4						5					6		

۵) سولفیدها
 ۶) اتمسفر
 ○ به طور طبیعی در قشر زمین یافت نمی‌شود.
 * لانتانیدها La تا Lu
 ** اکتینیدها Ac تا Lr

۱) نمکهای ساده و قابل حل در آب (کلریدها و سولفاتهای Na, K و Rb)؛ سازنده‌های کاتیونی در آلومینوسیلیکاتها (Li, Be, Cs).
 ۲) کربناتها و سولفاتهای نامحلول.
 ۳) اکسیدها
 ۴) به صورت آزاد یافت می‌شوند.

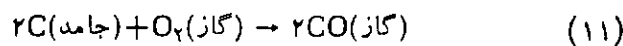
تغییر مطلوبی نیست، ولی، چنانچه این واکنشها را در دمای بالا انجام دهیم، به خاطر اثر جمله $T\Delta S^\circ$ در رابطه $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ، شرایط برای انجام این واکنشها مساعدتر می‌شود.
 برای واکنش زیر:



تغییر انتروپی استاندارد به قرار زیر است:

$$\Delta S^\circ = (213/6 - 5/7 - 205) = 2/9 \quad (10)$$

و چنانچه دو کمیت ΔH° (بر حسب درجه کلوین، K) و $T\Delta S^\circ$ را در مقابل T (بر حسب درجه کلوین، K) به صورت نمودار رسم کنیم معلوم می‌شود که در این مورد ΔG° با افزایش دما تغییر چندانی ندارد (شکل ۲ الف)، ولی برای واکنش زیر:

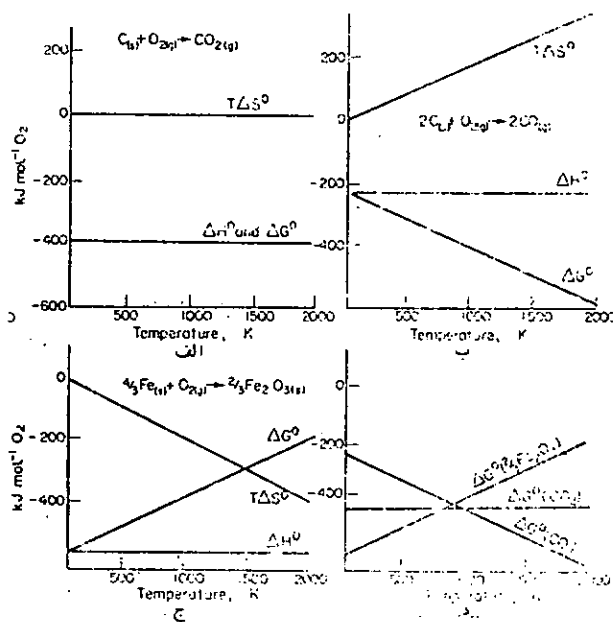
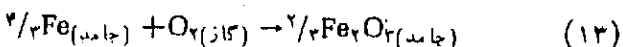


تغییر انتروپی استاندارد به قرار زیر است:

$$\Delta S^\circ = (2 \times 198/5 - 2 \times 5/7 - 205) = 180/6 \quad (12)$$

نمودار تغییرات ΔH° ، ΔG° و $T\Delta S^\circ$ در مقابل T (بر حسب درجه کلوین) برای این واکنش در شکل ۲ ب داده شده است. در این مورد خط $\Delta G^\circ/T$ دارای شیب تند و منفی است.

برای تشکیل $2/3 Fe_3O_4$ (معادله شیمیایی به صورتی نوشته شده که یک مول O_2 مصرف شود) تغییر انتروپی استاندارد به قرار زیر است:



شکل ۲- نمودارهای $\Delta G^\circ/T$ برای تشکیل (الف) CO_2 ؛ (ب) $2CO$ ؛ (ج) $2/3 Fe_3O_4$ و (د) نمودار $\Delta G^\circ/T$ برای سه ترکیب فوق.

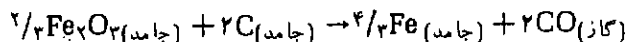
(۱۴)

$$\Delta S^\circ = (2/3 \times 90 - 2 \times 27/2 - 205) = -181/3$$

نمودار تغییرات ΔH° ، ΔG° و $T\Delta S^\circ$ در مقابل T (بر حسب درجه کلوین) (به ازای یک مول O_2 مصرف شده) در شکل ۲ ج داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود خط $\Delta G^\circ/T$ در این مورد دارای شیب مثبت است. مقایسه سه خط

$\Delta G^\circ/T$ (شکل ۲ د) نشان می‌دهد که به علت تقاطع خط‌های $\Delta G^\circ/T$ مربوط به $2CO$ و $2/3Fe_2O_3$ ، در حدود $900K$ انرژی آزاد تشکیل $2CO$ منفی‌تر از $2/3Fe_2O_3$ است و از این رو، در بالاتر از 900 درجه کلوین، تغییر انرژی آزاد برای واکنش زیر مقدار مطلوبی است.

(۱۵)



انرژی آزاد تشکیل کلیه اکسیدهای فلزی، با افزایش دما، مثبت‌تر می‌شود، زیرا به علت مصرف شدن یک مول اکسیژن (چنانچه واکنش را بر این اساس بیان کنیم) برای تشکیل اکسید فلز، تغییر انتروپی واکنش، زیاد و نامطلوب است ($-\Delta S$). خط $\Delta G^\circ/T$ برای تعدادی از اکسیدهای فلزی در شکل ۳ داده شده است. در این شکل مقادیر ΔG° بر اساس یک مول O_2 مصرفی بیان شده است. بعضی از این خط‌ها بیش از یک شیب دارند، زیرا در دماهای مربوط به نقطه ذوب و نقطه جوش فلزات و یا اکسیدها، ناپیوستگی به وجود می‌آید.

خط‌های مربوط به بیشتر اکسیدهای فلزی (شیب مثبت) را قطع می‌کند، از این رو، کربن عامل کاهنده مفیدی است زیرا در دمای بالاتر از محل تقاطع خط کربن و خط اکسید فلز، کربن می‌تواند بسیاری از اکسیدهای فلزی را بکاهد. درباره‌ی ازموارد این دما به اندازه‌ای بالاست (مثلاً بیش از $2000K$ برای Al_2O_3) که انجام چنین کاهشی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. خط‌های $\Delta G^\circ/T$ مربوط به آن اکسیدهای فلزی که در حدود $\Delta G^\circ = 0$ واقع شده‌اند، نشان می‌دهد که بدون اضافه کردن عامل کاهنده، با صرف مقدار کافی گرما، این اکسیدها ناپایدار می‌شوند (معادله شیمیایی ۳)، هر فلزی که خط $\Delta G^\circ/T$ مربوط به اکسید آن پایینتر از خط $\Delta G^\circ/T$ اکسید فلز دیگر قرار گرفته باشد، می‌تواند اکسید فلز اخیر را بکاهد. مثلاً Al می‌تواند Cr_2O_3 را بکاهد ولی برای غلبه بر سد انرژی سینتیکی (انرژی فعالساز) دمای بالا مورد نیاز است. تغییر انرژی آزاد، ΔG ، برای واکنش زیر در 1000 درجه کلوین

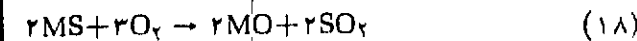


است. این روش استخراج فلز را، روش ترمیت می‌نامند.

دو خط $\Delta G^\circ/T$ مربوط به اکسیداسیون کربن، یکدیگر را در حدود 925 درجه کلوین قطع می‌کنند. پایینتر از این دما، نسبت CO به C و CO_2 ناپایدار است:



در حالیکه بالاتر از این دما، واکنش معکوس صورت می‌گیرد. از این رو، پایینتر از $925K$ عامل کاهنده اصلی مونوکسید کربن، CO ، است ولی بالاتر از $925K$ این عامل کاهنده، کربن است. بسیاری از فلزات در طبیعت به صورت سولفید یافت می‌شوند، ولی چون CS که مشابه CO باشد، به حالت آزاد وجود ندارد*. خط $\Delta G^\circ/T$ مربوط به آن هم با شیب منفی در کار نیست. بنابراین کربن برای سولفیدها یک عامل کاهنده مناسب نیست. پس، نخستین مرحله قبل از انجام عمل کاهش، این است که سولفید را به وسیله برشته کردن به اکسید تبدیل کنیم.



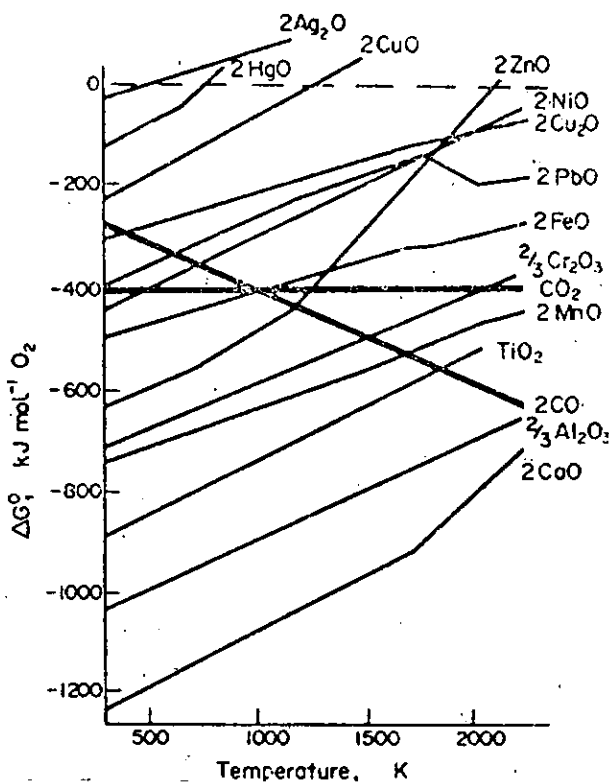
در مورد تیدروژن هم چون خط $\Delta G^\circ/T$ برای واکنش

زیر:



** برای آشنایی بیشتر با مفاهیم انرژی آزاد، انتالی و انتروپی به فصول ۳ و ۴ کتاب اصول و تئوریهای شیمی، تألیف منصور عابدینی و مهدی شفاقی، انتشارات نور ۱۳۶۳ رجوع شود.

* تیوکربونیل (CS) به صورت لیگاند، همانند کربونیل (CO) مشاهده شده است. مثلاً در کمپلکس $(CO)_5(CS)W$.



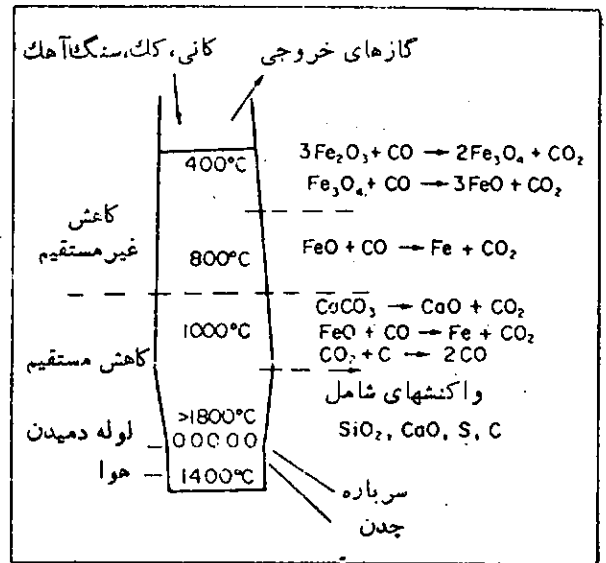
شکل (۳) - نمودار الینگهام (Ellingham). $\Delta G^\circ/T$ برای تشکیل اکسید تعدادی از عناصر (ناپیوستگی مربوط به تغییر فاز فلز یا اکسید آن است).

از روی نمودار الینگهام اطلاعات مفیدی به دست می‌آید. به طوری که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود خط کربن (شیب منفی)

دارای شیب مثبت است و به موازات خط $\Delta G^\circ/T$ مربوط به بسیاری از فلزات قرار دارد، تیدروژن عامل کاهنده مناسبی نیست و فقط اکسیدهایی که خط انرژی آزاد تشکیل آنها بالاتر از خط H_2 قرار داشته باشد به وسیله مولکول تیدروژن کاهیده می‌شوند. مشکل دیگر در مورد H_2 به عنوان عامل کاهنده، این است که تیدروژن در بسیاری از فلزات به صورت محلول باقی می‌ماند و بر روی خواص آنها تأثیر منفی می‌گذارد.

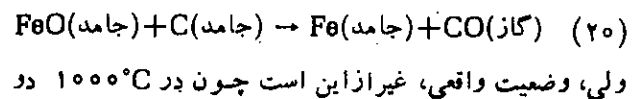
استخراج آهن

روش عمده برای تهیه آهن استفاده از کوره بلند است. درون این کوره که حدود ۲۰ تا ۳۰ متر ارتفاع و حدود ۶ تا ۷ متر قطر دارد به وسیله آجر نسوز پوشانده شده است و آن را از بالا به وسیله کانی آهن (Fe_2O_3 ، Fe_3O_4)، کک و سنگ آهک پر می‌کنند. هوای داغ ($> 800^\circ C$) از پایین دمیده می‌شود. آهن مذاب و همچنین سرباره مذاب که جرم حجمی کمتری از آهن دارد از پایین کوره به طور جداگانه و گازها از بالای آن خارج می‌شوند و چنانچه در این گازها CO موجود باشد، آن را برای گرم کردن هوایی که به درون کوره دمیده می‌شود، می‌سوزانند. واکنشهایی را که در دماهای مختلف در قسمتهای مختلف کوره بلند انجام می‌گیرند در شکل ۴ نشان داده شده است.

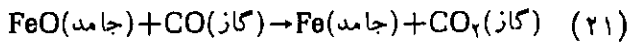


شکل ۴- نمودار شمایی کوره بلند

پایینتر از $800^\circ C - 700^\circ C$ عامل کاهنده اصلی CO است و واکنشهای انجام شده را «کاهش غیر مستقیم» می‌نامند. واکنشهایی را که در حدود $1000^\circ C - 1100^\circ C$ انجام می‌گیرند، «کاهش مستقیم» می‌نامند زیرا استوکیومتری کلی واکنش به قرار زیر است:



واکنش زیر است که واکنش (۲۰) را تشکیل می‌دهند:

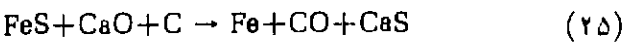


یعنی CO به صورت حد واسط عمل می‌کند.

برای جدا کردن ناخالصیهای اسیدی، مثل SiO_2 ، سنگ آهک اضافه می‌کنند.



در کوره بلند واکنشهای دیگری نیز صورت می‌گیرند. برای مثال، بالاتر از $1000^\circ C$ ، Fe_3C تشکیل می‌شود که در آهن مذاب حل می‌شود، بالاتر از $1500^\circ C$ به Si احیا می‌شود که آن نیز در آهن حل می‌شود، کاهش فسفات نیز نهایتاً به تولید Fe_3P می‌انجامد و اکسیدهای منگنز نیز به منگنز احیا می‌شوند که این فلز با آهن به صورت آلیاژ ذمی آید. گوگردی که عمدتاً همراه کک است، با آهن ترکیب می‌شود و FeS می‌دهد، ولی این سولفید بر اثر واکنش زیر به سولفید کلسیم تبدیل می‌شود که وارد سرباره می‌گردد.



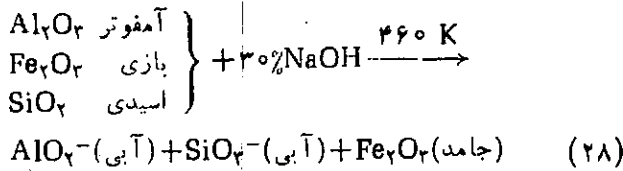
محصول نهایی، که چدن است، ممکن است تا ۴٪ C، ۲/۵٪ Mn، ۲/۵٪ Si، ۲٪ P و ۱٪ S داشته باشد.

فولاد

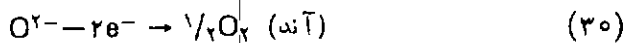
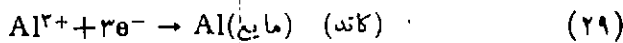
چدن را به وسیله تغییر دادن درصد کربن آن به شکلهای دیگر آهن تبدیل می‌کنند. بالاتر از $1000^\circ C$ ، کربید Fe_3C تشکیل می‌شود که به مقدار کم در آهن حل می‌شود. در این کربید هر اتم کربن به وسیله یک منشور سه ضلعی از اتمهای آهن احاطه شده است. نقطه ذوب آهن خالص $1539^\circ C$ است که با ۳/۴٪ کربن (شکل ۵) به $1015^\circ C$ تقلیل می‌یابد (دمای اوتکتیک). آهن به سه شکل متبلور می‌شود: آهن آلفا، bcc (مکعبی مرکز پر) (پر) $< 910^\circ C$ ؛ آهن گاما، fcc (مکعبی مرکز وجوه پر) $910 - 1400^\circ C$ ؛ آهن دلتا، bcc (مکعبی مرکز پر) $1400 - 1539^\circ C$. محلول جامد $\gamma - Fe$ و Fe_3C ($< 2\% C$) «استنیت» (austenite) نامیده می‌شود که شکل سخت آهن (فولاد) است، در حالیکه $\alpha - Fe + Fe_3C$ ($< 2\% C$) پرلیت (Pearlite) نامیده می‌شود و قابلیت چکش خوری بیشتری دارد زیرا ساختمان آن از لایه‌های یک در میان $\alpha - Fe$ و Fe_3C تشکیل شده است. به وسیله سرد کردن بطئی، استنیت به پرلیت تبدیل می‌شود، ولی، به وسیله سرد کردن سریع، فولاد به شکل استنیت باقی می‌ماند. چنانچه محتوای کربن بیش از ۲٪ باشد، قسمتی از کربید تجزیه شده تولید گرافیت می‌کند و Fe_3C

يك روش الكتروشیمیایی كه در آن از كربولیت Na_3AlF_6 به عنوان يك حلال غیر آبی برای Al_2O_3 استفاده می شود، به کار می برند، محلول تا ۲ تا ۸٪ Al_2O_3 در Na_3AlF_6 دارای نقطه ذوب ۹۶۰ تا ۹۸۰°C است.

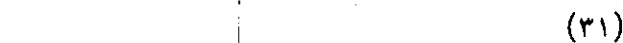
بوکسیت که کانی اصلی آلومینیم است دارای ۳۰ تا ۷۰ درصد اکسید آلومینیم همراه با اکسید آهن و سیلیس می باشد. اکسید آلومینیم موجود در بوکسیت را با استفاده از خواص متفاوت اسیدی و بازی این اکسیدها، خالص می کنند (روش بایر).



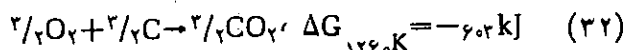
مواد نامحلول به وسیله ته نشین شدن جدا می شوند و با استفاده از CO_2 و دانه های بلور $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ، آلومین خالص $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (یا $Al(OH)_3$) را رسوب می دهند. سیلیس در محلول باقی می ماند. چون برای عمل الكترولیز شرایط غیر آبی لازم است، پس اکسید حاصل را ابتدا تا ۱۵۰۰ K حرارت می دهند تا $\alpha-Al_2O_3$ به دست آید. واکنشهای الكتروشیمیایی به قرار زیرند:



که جمع آنها به صورت زیر است:



اکسیژن با آند زغالی در سلول الكترولیز ترکیب می شود.



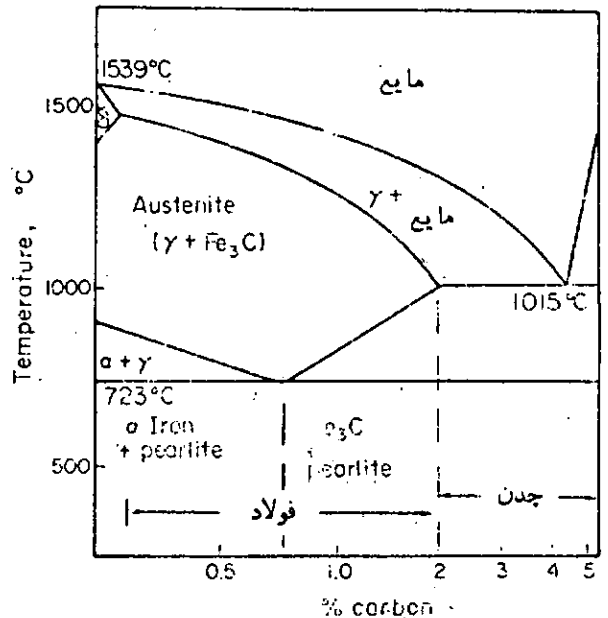
این واکنش، که موجب از بین رفتن تدریجی آند می شود، از نظر گرمایی در تولید آلومینیم به وسیله واکنش زیر کمک می کند:



از این رو، کربن به طور غیر مستقیم، در کاهش اکسید آلومینیم شرکت می کند و در حدود نصف انرژی لازم برای الكترولیز از این راه صرفه جویی می شود. از طرفی، برای تولید آندهای زغالی، انرژی لازم است، ولی این انرژی مصرفی، از آن مقداری که به وسیله واکنش بالا صرفه جویی می شود، کمتر است.



صورت ذرات زیر و درشت، و نتیجه عمل چدن که سخت و شکننده است.



شکل ۵- دیاگرام فاز برای Fe-C

فولاد را از طریق دمیدن اکسیژن از درون یا بالای چدن مذاب تهیه می کنند. در ۱۶۰۰°C واکنش زیر:



دارای انرژی آزاد مطلوبی است ($\Delta G = -552 kJ$). برای انجام این واکنش از روشهای کوره باز، بسمه و کوره قوس الكتريك استفاده می شود.

مواد دیگری که در چدن موجود است نیز به وسیله اکسیداسیون جدا نمی شوند. سیلیسیم و منگنز اکسیده شده اکسیدهای مذاب به صورت سرباره روی آهن قرار می گیرند. گوگرد و فسفر را نیز به وسیله اکسید بازی مثل CaO به صورت سیاه زرمی آورند.

فولادهای ویژه بسته به مقدار مواد دیگری که به آهن افزوده شده اند خواص ویژه ای دارند. برای مثال، ۲/۵٪ سیلیسیم، فولاد الاستیک می دهد که در ساخت فنر به کار می رود، ۰/۴ تا ۱/۶ درصد منگنز استحکام کششی فولاد را بالا می برد. فولادی که ۱۲ تا ۱۵٪ کروم دارد فولاد ضد زنگ نامیده می شود.

استخراج آلومینیم

برای تولید آلومینیم چنانچه بخواهیم از کربن به عنوان عامل کاهش استفاده کنیم دمایی حدود ۲۰۰۰°C لازم است که تا مین آن خیلی گران تمام می شود. از این رو، برای تهیه آلومینیم

کروماتوگرافی

Chromatography

دکتر قاضی مقدم

عضو هیئت علمی دانشگاه تهران

کروماتوگرافی ابتدا جهت تجزیه و جدا کردن مخلوط‌های رنگی به کار می‌رفت و به همین دلیل به آن چنین اسمی داده‌اند. امروزه تجزیه مخلوط‌های جامد، مایع و گاز را چه بی‌رنگ باشند و چه رنگی باین روش هم انجام می‌دهند.

کروماتوگرافی معمولی

در انتهای یک لوله شیشه‌ای از جنس پیرکس، صفحه صافی P' را قرار داده و روی آن یک ماده جاذب مانند آلومین (سیلیس، کربنات کلسیم ویا...) تا سطح S می‌ریزند.

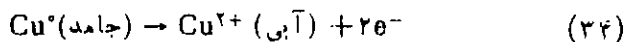
برای جدا کردن مخلوط دو جسم R و J ابتدا آنها را در حلال مناسبی (مثلاً بنزن، اتر، نفت و...) حل کرده پس از آن که مقداری حلال را از لوله شیشه‌ای عبور دادند محلول را بالای لوله بر روی جسم جاذب می‌ریزند. چنان‌که مشاهده می‌شود مخلوط دو جسم R و J در نقطه M جذب آلومین می‌شوند. از آن جهت که دو جسم محلول با سرعت‌های متفاوت ارتفاع ستون جاذب را طی می‌کنند بر اثر

برای تولید ۱۰۰۰ کیلوگرم آلومینیم، مصارف عمده انرژی عبارتند از: (الف) روش بایر $10^9 \times 44$ ژول، (ب) آبگیری از $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ، $10^9 \times 9$ ژول، (ج) الکترولیز (با فرض اینکه ۳۳٪ نیروی برق مفید واقع گردد)، $10^9 \times 168$ ژول، (د) تولید آند زغالی $10^9 \times 14$ ژول، که جمعاً بالغ بر $10^9 \times 235$ ژول است و از این رو تولید آلومینیم از لحاظ نیروی مصرفی گران تمام می‌شود.

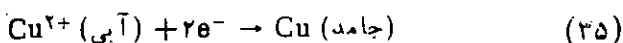
تصفیه فلزات

گاهی اوقات فلزات با درجه خلوص بالا مورد نیاز است و لازم است که آنها را تصفیه کنیم. تهیه فولاد یک نمونه آن است. در زیر به تصفیه الکتریکی مس اشاره می‌کنیم.

برای تصفیه مس ناخالص که راه واکنش‌های شیمیایی تهیه می‌شود، آن را به عنوان آند یک سلول الکتروشیمیایی به کار می‌برند و مس خالص نیز نقش کاتد را دارد. الکترولیت این سلول که در $50^\circ C$ تا $60^\circ C$ کار می‌کند اسید سولفوریک و سولفات مس رقیق است و در طول مدت ۲ تا ۳ هفته وزن کاتد $4/5$ تا $5/5$ کیلوگرمی به ۱۰۰ تا ۱۲۵ کیلوگرم می‌رسد. ناخالصیهای آند، چنانچه پتانسیل احیای آنها از مس کمتر باشد، وارد محلول می‌شوند و چنانچه پتانسیل احیای آنها از مس بیشتر باشد، به کف سلول سقوط می‌کنند. برای مثال، در نظر بگیرید که مس دارای ناخالصی Ag و Ni است. پتانسیل احیای آنها عبارت است از: $Cu(+0/34V)$ ، $Ag(+0/80V)$ و $Ni(-0/25V)$. با توجه به واکنش‌آندی که به صورت زیر است:



نیکل نیز وارد محلول می‌شود ولی نقره تغییر نمی‌کند. با توجه به واکنش کاتدی که به صورت زیر است:



Ni^{2+} احیا نمی‌شود. به تدریج که غلظت ناخالصیها در محلول افزایش پیدا کند لازم است که الکترولیت را تعویض کنند زیرا بعضی از ناخالصیها در غلظت بالا ممکن است همراه مس احیا شوند. لای آندی، منبع مناسبی برای فلزات قیمتی مثل Ag ، Au و گروه فلزات پلاتین است.

مآخذ:

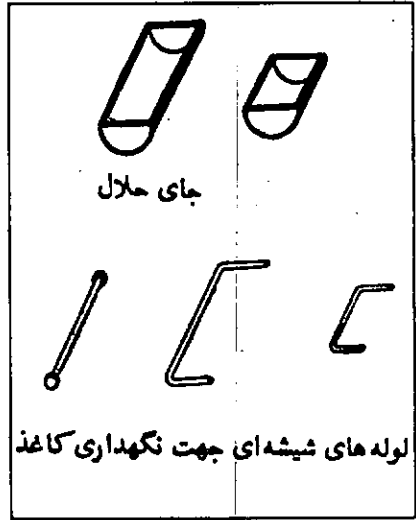
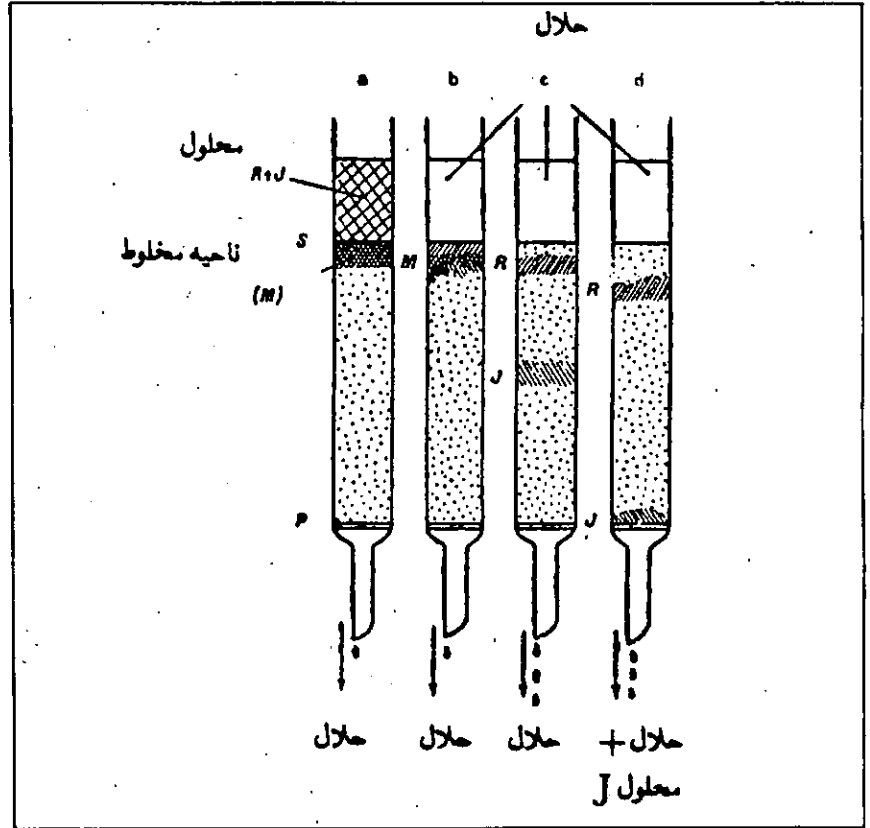
J. E. Fergusson, Inorganic Chemistry and the Earth, Pergamon Press, 1982

می کنند و ترکیبات موجود در لکه را با سرعتی متناسب با ضریب تقسیم آنها بین فاز حلال و جاذب همراه با خود به بالا می کشانند. (کروماتوگرافی صعودی) موقعی که حلال به انتهای دیگر کاغذ صافی رسید آن را از ظرف محتوی حلال خارج می کنند و می گذارند تا خشک شود. مدت زمان لازم برای انجام این آزمایش معمولاً ۱۲ ساعت است. پس از خشک کردن در طول کاغذ لکه های جدیدی ظاهر می شود (با اینکه با معرف مناسبی ظاهر می سازند از جمله محلول کرومات پتاسیم را در مورد تجزیه مخلوط Pb^{2+} و Ag^+ و یا محلول فروسیانید پتاسیم را در مورد تجزیه مخلوط نمک آهن و اورانیم به کار می برند). که با توجه به ابعاد لکه های جدید و جای آنها مقدار و نوع جسم را تعیین می کنند. کروماتوگرافی به وسیله کاغذ را بیشتر در بیوشیمی به کار می برند و حلال هم معمولاً مخلوطی از ۴۰٪ بوتانول و ۱۰٪ اسید استیک و ۵۰٪ آب است.

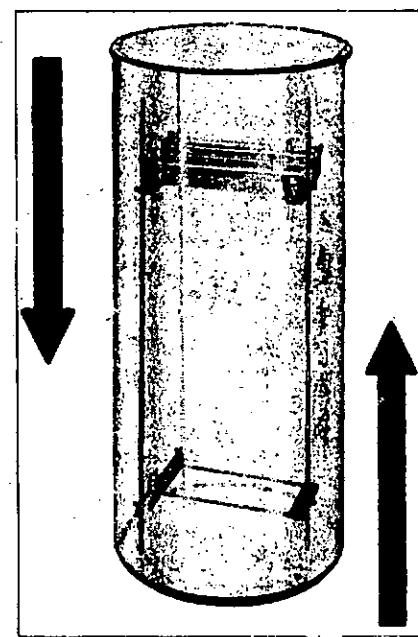
طریقه دیگری از کروماتوگرافی به وسیله کاغذ، روش نزولی است. بدین ترتیب که حلال را در ظرفی مطابق شکل زیر ریخته در بالای دستگاه قرار می دهند. سپس

می کنند تا خشک شود یا با عبور هوای گرم (سشوار) خشک می کنند تا لکه ای به قطر ۶ میلی متر ایجاد گردد. بر اساس خاصیت لوله های شعریه

افزایش مجدد حلال، این دو جسم از هم جدا شده در دو نقطه مختلف جذب می شوند و اگر عبور حلال ادامه یابد نمونه [ابتدا از انتهای لوله خارج می گردد.



لبه تا شده کاغذ کروماتوگرافی را به وسیله لوله شیشه ای توپر درون حلال نگاه داشته و بقیه کاغذ را از لبه ظرف حلال آویزان می کنند.

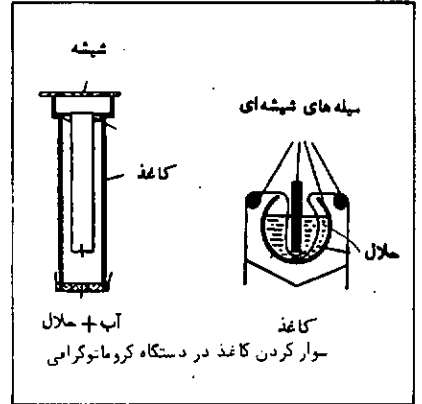


(موتین) حلال از روی لکه مخلوط مورد آزمایش در طول کاغذ صافی به جلو نفوذ

کروماتوگرافی به وسیله کاغذ

برای این کار وسیله بسیار ساده ای را به کار می برند که در ته آن حلال را ریخته و کاغذ صافی بریده شده کروماتوگرافی به شکل باریکه ای به طول ۵۰ سانتی متر و عرض ۳ تا ۴ سانتی متر را به وسیله گیره ای در آن آویزان می نمایند به طوری که به اندازه یک سانتی متر از کاغذ درون حلال قرار گیرد. برای این کار قبلاً به وسیله یک میکروبی بت قطره ای از محلول مورد نظر برای تجزیه را در نقطه ای از کاغذ کروماتوگرافی به فاصله ۴ سانتی متر از سطح حلال قرار می دهند. این قطره به تدریج روی کاغذ صافی پخش می شود و لکه دایره شکلی تشکیل می دهد. کمی صبر

برای آنکه ضمن نفوذ حلال در طول کاغذ صافی، حلال پخش شده روی آن تبخیر نشود، ظرف محتوی حلال را توأم با کاغذ صافی داخل ظرف شیشه‌ای نسبتاً

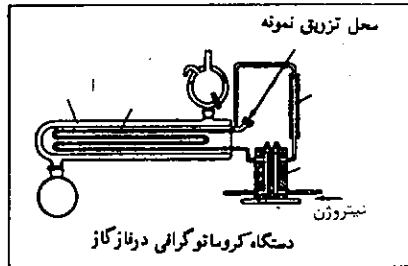


بزرگ می‌گذارند و برای اطمینان از ثابت ماندن فشار بخار حلال در کف ظرف بزرگ کپسول چینی محتوی همان حلال را قرار می‌دهند. ظرف محتوی حلال معمولاً به ابعاد ۱۵ سانتی‌متر طول و ۳ تا ۴ سانتی‌متر عرض و از جنس شیشه، چینی یا مواد پلاستیکی است و با توجه به شرایط آزمایش ممکن است این ابعاد نیز تغییر کند. چنانچه در اشکال بالا نیز ملاحظه می‌شود در کنار دیواره ظرف نامبرده دو بهمن شیشه‌ای قرار می‌دهند که روی آنها کاغذهای صافی کروماتوگرافی برای آویزان شدن قرار می‌گیرد زیرا در غیر این صورت حلال به طور نامنظم در روی کاغذ صافی نفوذ می‌کند و مانع تفکیک عوامل مخلوط در محلول مورد آزمایش می‌شود حتی می‌توان در ظرف محتوی حلال دوباریکه کاغذ صافی قرار داد و در آن واحد دو کروماتوگرام به دست آورد. در روش نزولی حلال سریع‌تر حرکت می‌کند و نتیجه زودتر به دست می‌آید.

کروماتوگرافی در فاز گاز

این طریقه جدید است و برای جدا کردن مایعات و گازها و اندازه‌گیری

مقدار هر يك در مخلوط به کار می‌رود. دستگاه از يك لوله فلزی یا شیشه‌ای طویل تشکیل شده که از ساده جاذب پر شده است. این لوله معمولاً به قطر ۵ میلی‌متر

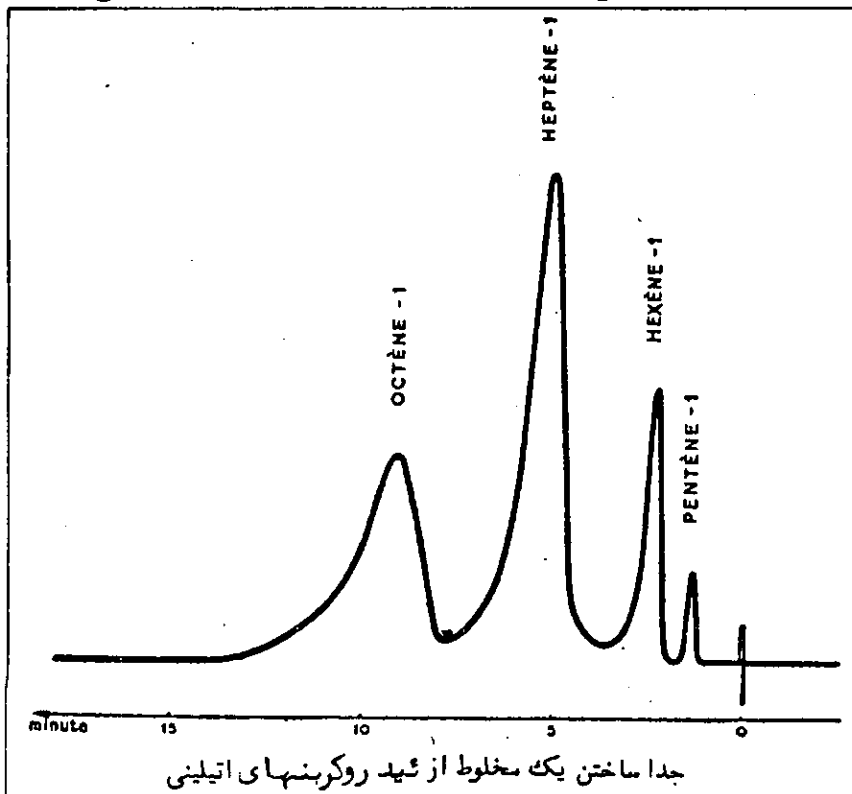


و طول ۱۶۰ سانتی‌متر بوده و در محوطه‌ای که درجه حرارت آن قابل کنترل است قرار دارد. (در بعضی از دستگاههای کروماتوگرافی گازی لوله‌های بسیار نازکی به قطر ۰/۲۵ میلی‌متر و طول زیاد حتی ۱۵۰ متر به کار می‌رود.)

برای انجام تجربه، ابتدا گازی بی‌اثر مثل نیترژن یا هلیوم را از دستگاه عبور می‌دهند. سپس مقدار مشخصی از مخلوط گازی مورد آزمایش را در ابتدای لوله‌های جاذب تزریق می‌کنند. به محض

سرنگ انجام می‌پذیرد، قسمت رسم منحنی دستگاه منحرف می‌شود. اجزاء مخلوط گاز در لوله جاذب جدا شده و هر کدام به تنهایی خارج می‌شوند که در موقع خروج قابلیت هدایت حرارتی آنها اندازه‌گیری می‌شود. بدین منظور در يك کروماتوگراف گازی دستگاهی مشابه پل وستون بسیار حساس و دقیق تعبیه شده است که گاز خارج شده از انتهای لوله جاذب، از لوله دیگری که به جای یکی از مقاومتهای پل وستون است عبور می‌نماید. در این قسمت يك سیم نازک مقاومت وجود دارد که آن را در موقع آزمایش گرم می‌کنند. گازهای مختلف که موقع عبور این سیم نازک را احاطه کرده‌اند از نظر هدایت حرارتی متفاوت هستند و همین اختلاف، مقاومت سیم را تغییر داده و حساسیت بسیار زیاد دستگاه می‌تواند این تغییرات را به خوبی بر روی منحنی منعکس نماید.

طریقه رسم منحنی در کروماتوگراف بدین صورت است که در موقع تزریق نمونه، عقربه تحت تأثیر فشار ناشی از تزریق،



تزریق ماده مورد آزمایش که از طریق يك

بفرمایید

این هم

يك درمان قدیمی

اخیراً در شماره ماه نوامبر ۱۹۸۵ مجله دیسکاور مقاله‌ای دربارهٔ اثرات شکر نوشته شده بود که برادر محمد باقر جلالی آن را ترجمه کرده و برای بررسی اثرات وصحت و سقم آن، مقاله را به مراجع و مراکز علمی ارسال داشته‌اند. مجله رشد آموزش شیمی از فرصت استفاده کرده. عین مقاله و ترجمه ایشان را با تشکر از آن برادر، چاپ و به نظر شما می‌رساند. بدیهی است نه مترجم و نه مجله اثرات آن را پیش از تایید مراکز علمی مملکت تضمین نمی‌کند.

ترجمه - محمد باقر جلالی

از مجله دیسکاور نوامبر ۱۹۸۵

با کتری اعمالی حیاتی آنرا مختل می‌کند. آقای دکتر **Herszage** اظهار می‌دارد که شکر آب سطح زخم را جذب می‌کند و در نتیجه باکتریها از تشنگی می‌میرند او همچنین دریافته است که شکر ممکن است گلبولهای سفید را در اطراف زخم جمع و به این ترتیب در اطراف زخم ایمنی بیشتر به وجود آورد.

نامبرده می‌گوید هر چند که دامنه‌های معالجات با شکر بیشتر می‌شد این حقیقت که شکر معالجه زخم است روشن ترمی گردید و من که می‌خواستم این مطلب را به اطلاع عموم برسانم تا این نوع معالجه عمومیت پیدا کند. پزشکان بامن بیشتر از در مخالفت در آمده و در کار من سنگ‌اندازی می‌کردند.

اما حالا بیش از نصف پزشکان تا شعاع ۵۰ مایلی این روش معالجه را دنبال می‌کنند. پزشکان ایالات کالیفرنیا و نیویورک با کمال احتیاط این درمان را دنبال می‌کنند. تاروزی که «پماد شکر» را دارو فروش همسایه در دسترس‌تان در معرض فروش قرار نداده است آقای دکتر نو تن این روش درمانی عامیانه معالجه می‌شود هر گونه زخم و بریدگی که خون آن خشک شده باشد (نه اینکه خون از آن جاری باشد) توصیه می‌کند. به این ترتیب که مقداری شکر یا عسل را با کره یا کره نباتی مخلوط کنید تا به شکل خمیر مسایه در آید بعد آنرا به روی زخم ببندید این پماد به همان اندازه پمادهایی که در بازار برای همین منظور وجود دارد مؤثر خواهد بود.

نمی‌پوشانیده است. لذا او از ترکیب شکر با بتادین خمیری به شکل «کره بادام زمینی» درست کرد و آنرا روی زخم می‌گذاشت. پس از معالجه ۳۰۰۰ نفر با شکر دکتر نو تن گزارش داد که تنها از میان آنها ۱/۵ درصد زخمها عفونت کرده است. در حالیکه زخمهایی که با پمادهای معمولی متداول معالجه شده‌اند ۶ درصد عفونت داشته‌اند اومی‌گوید این درمان را تقریباً روی همه نوع زخم اعم از بریدگی، کورک سوختگی، قطع استخوان دست و پا، یا شکستن استخوان، و زخم گلوله، امتحان کرده است.

آنچه بیشتر اهمیت دارد اینست که زخمهایی که با شکر معالجه می‌شود یعنی شکر روی آنها پاشیده شده و بسته می‌شوند کمتر به وخامت گراییده و کم‌تر جای زخم باقیمانده است. دکتر **Herszage** بعداً در بیمارستان **Alvear** در **Turcuato** گزارش می‌دهد این را ارائه کرد که از ۱۲۰ زخمی که با شکر در سالهای ۱۹۷۶ تا ۱۹۸۰ درمان شده‌اند يك مورد عفونت دیده شده است. اما مانند تمام معالجاتی که با داروهای خانگی و عامیانه معالجه می‌شود چگونگی درمان با علت بهبودی با دانشی که با آن این نوع معالجات انجام می‌گیرد در استتار ماند.

دکتر نو تن با مواجه دادن باکتریها با عسل استریل در بسافت که هر چه غلظت شیرینی بیشتر باشد کمتر احتمال دارد که باکتریها زنده بمانند یا زخم توسعه پیدا کند به‌هر حال شکر با رسوخ در ساختمان

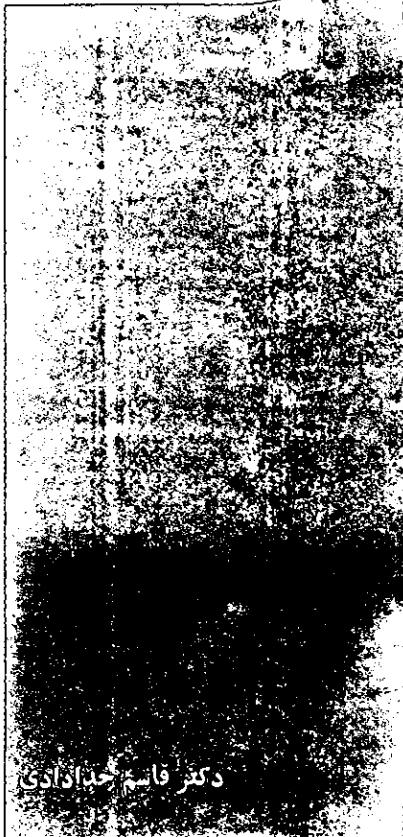
در سال ۱۹۷۶ به توصیه يك زن پرستار مسن، آقای دکتر ریشارد نو تن (**Dr. Richard Knutson**) يك طبیب جراح از اهالی می‌سی‌سی‌پی با پاشیدن شکر بر روی زخمهای پوست آنها را معالجه کرد آنچه که موجب شگفتی فراوان آقای دکتر نو تن بود اینکه زخمهای به سرعت پاک شد و نسج‌های قرمز کم‌رنگ پوست زایل گردید و جای آن را پوست نو پوشانید در همان سال نیز دکتر لئون هرزاگ (**Dr. Leon Herszage**) که يك جراح از اهالی بوئنس ایریس بود با به کار گرفتن همان روش درمان که مردم نواحی جنوب در قدیم از آن استفاده می‌کردند یعنی با پاشیدن شکر بر روی زخمی باز که در قسمت پایین شکم يك بیمار قرار داشت با کمال شگفتی از نتیجه کار اظهار رضایت کرد.

در ابتدا هر دو پزشک در حالی که درباره نتیجه کار خود تردید داشتند این داروی کم‌اهمیت را مورد استفاده قرار داده و به تدریج در کار برد آن جرئت پیدا کردند آقای دکتر نو تن يك قشاق پر شکر را روی زخم می‌ریخت و آنرا با پارچه اسفنج مانندی که آغشته به بتادین (**Betadine**) بود می‌پوشاند. بتادین برای ضد عفونی کردن زخم به کار می‌رفت اما آنچه سبب معالجه و بهبودی شده بود شکر بود. آقای دکتر نو تن می‌گوید که تنها ناراضی‌تی از مرکز پزشکی دلتا در شهر گرین‌ویل گزارش داده شده بود و آنهم به این علت بود که شکر آلودگی داشته و خوب روی زخم را

مبانی طیف سنجی مولکولی

۱- مقدمه

نظری کوتاه به کتابها و مقالات شیمی نشان می‌دهد که امروزه هیچ مبحث اساسی از علم شیمی نیست که مراجعهای اشاره‌ای و نیازی به نتایج طیف سنجی نداشته باشد، و مراد ما از طیف سنجی مجموعه روشهایی است که در آن، طیف جذبی و گاهی نوری مواد مورد مطالعه و بهره‌برداری قرار می‌گیرد، ما این اصطلاح را معادل اسپکتروسکوپی آورده‌ایم که سرچشمه معنای تحت‌اللفظی این واژه لاتین «طیف بینی» است. در واقع امروز کسی طیف اجزاء را در قسمت چشمی دستگاه اندازه‌گیری با چشم بخاره نمی‌کند، بلکه این طیف به وسیله یک دستگاه الکترونیکی و رسام، رسم می‌شود، و از طرف دیگر روشهای طیف سنجی و طیف نگاری چنان تنوع و گوناگونی یافته است که در برخی از آنها مشاهده مستقیم بی‌معنا است. از اینرو است که تقسیم مجموعه آن روشها را، خواه طیف بینی (اسپکتروسکوپی) باشد و خواه طیف نگاری (اسپکتروگرافی) و خواه طیف سنجی (اسپکترومتری)، ما در این نوشته طیف سنجی می‌نامیم. البته اینرا نیز باید گفت که استفاده از طیف سنجی در شیمی امر جدیدی نیست چنانکه بین سالهای ۱۸۷۰ و ۱۸۹۰ بو ابودران (Boisbowdran) شیمیدان و فیزیکدان فرانسوی از راه بررسی طیف، عناصر گالیوم، ساماریوم و گادولینیم را کشف و مهر تأیید پر جدول دوره‌ای مندلیف گذاشت. و این عمومیت یافتن روشهای طیفی به خصوص پس از جنگ جهانی دوم نمایان تر شده و مربوط به پیشرفت در زمینه شناخت نظری و عملی ساختمان ماده بوده است. و اما بحث در روشهای طیف سنجی را به ساده‌ترین وجه با نشان دادن ارتباط بین انرژی حرکتهای گویاگون درون مولکولی و مولکولی از یک طرف، و تابشها یا امواج الکترومغناطیسی که از طرف اتم و مولکولها نشر یا جذب می‌شود از طرف دیگر، می‌توان آغاز نمود.



دکتر قاسم خندانادی

انرژی فوتون وابسته به یک موج الکترومغناطیسی را به‌طور خلاصه یک کوانتوم تابشی گفته‌اند و پرو واضح است که کوانتوم (بیامانه انرژی) تابشی یک مقدار ثابت نیست بلکه برای هر تابش تکفام با طول موج $\lambda = \frac{c}{\nu}$ مقدار مشخص و معینی دارد و هرچه طول موج کوتاه‌تر باشد بیشتر است. مثلاً بنا به رابطه (۱) کوانتوم موج رادیویی با $\lambda = 10\text{m}$ ، تقریباً برابر 2×10^{-26} ژول است،

$$\epsilon = \frac{6.625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10} = 1.97 \times 10^{-27}$$

و به‌حدی کوچک است که هیچگونه تغییرات در درون اتم، مولکول هسته اتم نمی‌تواند ایجاد کند؟ درحالی که کوانتوم تابشی نور بنفش با $\lambda = 4000\text{Å}$ (یا ۴۰۰ نانومتر)

تابشهای الکترومغناطیسی، از نظر انرژی و فرکانس قلمرو گسترده‌ای را در بر می‌گیرد. ذره وابسته به این امواج را فوتون می‌نامیم که با انرژی و اندازه حرکت خود مشخص می‌شود. انرژی هر فوتون طبق رابطه پلانک - اینشتاین $\epsilon = h\nu$ (۱) با فرکانس موج الکترومغناطیسی تکفامی که وابسته بدان است تناسب دارد. در این رابطه ϵ انرژی یک فوتون، ν فرکانس تناسب دارد. h عدد ثابت پلانک و c سرعت نور در خلا است.

بر حسب اینکه فرکانس تابش و انرژی فوتون وابسته به آن، چه اندازه باشد، ما با اشعه گاما، اشعه ایکس، نور فرابنفش (UV)، نور مرئی از بنفش تا قرمز، تابشهای زیر قرمز (مادون قرمز) و امواج ریز (میکروویو و رادار) و امواج رادیویی کوتاه تا بسیار بلند سروکار خواهیم داشت.

برابر است با $10^{-19} \times 5$ و کوانتوم تابشی يك شعاع ایکس با طول موج $\lambda = 0.1 \text{ \AA}$ با $10^{-14} \times 2$ و قادر است تغییر و تحولات مختلفی در درون اتم ایجاد کند. برای اینکه اهمیت این انرژیها روشن شود بهتر است آنها را با انرژی شیمیایی مقایسه کنیم زیرا که این انرژی است که در رفع نیازهای روزانه معمولی، یعنی سوخت، به کار می آید. چنانکه می دانیم انرژی يك پیوند C-H مثلاً در مولکول متان $14/28$ الکترون ولت، یا $10^{-19} \times 6/8 \times 10$ ژول است. البته این مقادیر را می توان به مقیاس ماکروسکوپی برد ولی نسبتها تغییری نخواهد کرد. همه می دانیم که نور خورشید مجموعه ای از تابشهای تکفام است و از طرف دیگر بر حسب اینکه شدت آن نور چه اندازه باشد، در هر يك از نورهای تکفام آن تعداد بسیار زیادی فوتون های هم انرژی موجود است. به عبارت دیگر شدت هر نور يك کمیت ماکروسکوپی است که کم یا زیاد بودن آن بستگی به شرایط دارد یعنی شرایطی که در آن منبع تابش نورافشانی می کند. برای بشر، بزرگترین و مهمترین منبع تابشها خورشید است که در درون آن دوری از تغییر و تبدیلات هسته ای روی می دهد. این دور (سیکل) واکنش هسته ای، انتشار اشعه گامای پر انرژی را که کوانتوم تابشی آنها در حدود میلیون برابر کوانتوم نور های مرئی است، سبب می شود و در پایان طیف وسیعی از تابشها از جمله نورهای مرئی را به هرسو گسیل می دارد. اما نور خورشید به وضع اولیه اش، گرچه از نظر واکنشهای شیمیایی، به ویژه در طبیعت در درجه اول اهمیت قرار دارد، در طیف سنجی شیمیایی به کار گرفته نمی شود، بلکه در در قلمروی از تابشهای الکترومغناطیسی به چشمه تابش مخصوصی نیاز هست. و از همین جا فهمیده می شود که کشف و پیشرفت روشهای جدید طیف سنجی امری است که همراه با پیشرفت تکنیکهای مربوطه تحقق یافته و این هردو به دنبال تحقیقات علمی اساسی و کشفیاتی در زمینه ساختمان ماده پدید آمده است.

۴- حرکتهای مولکولی

الگوی اساسی مبحث طیف سنجی مولکول است، منظومه ای که از هسته های اتمهای سازنده مولکول و الکترونهای تشکیل شده است. هدف طیف سنجی در شیمی امروز نیز شناخت دقیق مولکول است، و متقابلاً استفاده از این شناخت در جاهای دیگر، از جمله در تجزیه شیمیایی و انجام واکنشها، و نیز در علوم دیگری مانند فیزیک، بیوشیمی، کیهان شناسی و شاخه های از این علوم که در دهه های اخیر توسعه یافته است.

مولکول منظومه ای ذره ای است که درباره حرکت آن بردونکنه باید تأکید گذاشت: یکی اینکه این حرکت را از دیدگاه علم مکانیک به چند حرکت آشنا می توان تجزیه نمود و با تقریب خوبی هر يك از این حرکتهای را از دیگری مستقل دانست. در حله اول حرکت مولکول را می توان مجموع حرکت کل مولکول که حرکت مرکز ثقل آن است، و حرکت

حول این مرکز ثقل فرض کرد. آنگاه حرکت حول مرکز ثقل را متوجه (۱) حرکت دورانی تمامی مولکول، (۲) حرکتهای اتمهای مولکول نسبت به یکدیگر که همان حرکت ارتعاشی است و بالاخره حرکت الکترونهای مولکول دانست. در این تجزیه و تحلیل، هسته همانند نقطه سادی در نظر گرفته شده و حرکت و انرژی دورانی آن کنار گذاشته می شود، گرچه دو مبحث مهم و جدید از مباحث طیف سنجی به خواص هسته، که خود بحث جداگانه ای لازم دارد، مربوط می شود.

مطلب دوم اینست که صرف نظر از حرکت مرکز ثقل که يك حرکت انتقالی کلاسیک تلقی می شود، حرکتهای مولکولی تابع مکانیک کوانتومی است و با معادلات این مکانیک مطالعه می شود که خود بنا به خواسته های علوم فیزیک و شیمی در زمینه بیان تابش و طیف نوری یا جذبی مواد، ابداع و تدوین شده است. مهمترین و کلی ترین نتیجه حاصل از مکانیک کوانتومی و معادله شرودینگر ناپیوسته بودن انرژی است در سیستمهای ذره ای، مسانند اتم و مولکول و هسته اتم، به این معنا که این سیستمها، تنها انرژیهای بیسره ای را می توانند داشته باشند و خارج از این مقادیر ویژه یا مقادیر خاص، انرژی دیگری را نمی پذیرند، بحث ما حل معادلات شرودینگر مربوط به حرکت مولکول نیست، ولی لازم است یادآوری کنیم که برای هر يك از حرکتهای الگویی مکانیکی فرض می شود که واقعیت را با تقریب به نسبت خوبی بیان کند و سپس تا حدود امکان تاجایی که ممکن است، این الگوها را بهتر و بهتر می سازند و بر اساس این الگوها حرکت را به معادله می گذارند.

حال بر اساس مطلب نخستین که در بالا گفته شد، انرژی مولکول مجموع انرژی حرکتهای سه گانه آن خواهد بود به طوری که می توان نوشت:

$$(2) E_{\text{tot}} = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + C_{\text{te}}$$

دورانی ارتعاشی الکترونی کل

انرژی هسته ای در این عبارت به عنوان يك مقدار ثابت در نظر گرفته شده است که در تحولات مورد بحث ما تغییری در آن حاصل نمی شود. در هر يك از عبارتهایی که از مطالعه کوانتومی و بر اساس الگوی مناسب برای انرژیهای فوق نتیجه می شود، طبق مطلب دومی که عنوان کردیم اعداد کوانتومی وارد می شود. برای مولکول دو اتمی، ساده ترین شکل عبارت انرژی، در تقریب اول، در فرمول زیر خلاصه می شود:

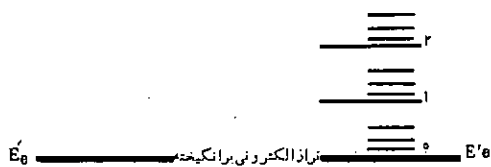
$$(3) E = E_{\text{elet.}} + (v + \frac{1}{2})h\nu + J(J+1)Bch$$

انرژی الکترونی E_0 را نمی توان با يك فرمول ساده نشان داد، زیرا که محاسبه آن برای هر مولکول محاسبه ای طولانی است، ولی آنچه مسلم است این انرژی نیز ردیفی از مقادیر معین را اختیار می کند. هر يك از انرژیهای معین و خاص مولکول را يك تراز انرژی (Energy Level) می نامیم و آنرا با يك خط افقی نمایش می دهیم (همانند يك پله افقی که

در روی آن انرژی پتانسیل نیروی ثقل مقدار ثابتی است. بدیهی است که انرژی الکترونی با تغییر فاصله آنها تغییر می‌کند. بنابراین تراز انرژی یا پله انرژی که رسم می‌کنیم مربوط به حالتی است که فاصله متوسط دو اتم در آن حالت مقدار ثابتی است. وقتی بر اثر ارتعاش فاصله دو اتم تغییر می‌کند، انرژی الکترونی نیز اندکی تغییر می‌کند که ناشی از ارتعاش است.

در فرمول (۳)، v عدد کوانتومی ارتعاشی است و J عدد کوانتومی دورانی (یا چرخشی)، v فرکانس ارتعاشی خاص مولکول و B ثابت چرخشی مولکول که بر حسب cm^{-1} سنجیده می‌شود.

دروضعی که بدمولکول هیچ انرژی، صرف نظر از انرژی انتقالی که همان انرژی جنبشی کل مولکول است، نرسیده باشد مولکول در پله‌ای از انرژی قرار دارد که آن را تراز اصلی الکترونی - ارتعاشی - چرخشی می‌نامیم و در آن E_0 پایین‌ترین تراز انرژی الکترونی و $v=0$ و $J=0$ است. بدیهی است که در این وضع، مولکول نه تابشی جذب و نه تابشی نشر می‌کند. ولی اگر انرژی به مقادیر مناسبی به مولکول برسد، مولکول برانگیخته (excited) خواهد شد و به ترازهای انرژی بالاتر خواهد رفت. حال دو تراز انرژی بی‌درپی الکترونی را در نظر می‌گیریم: تراز اصلی E_0 و تراز بالاتر E'_0 (شکل ۱، الف). در هر یک از این دو حالت الکترونی مولکول می‌تواند دوران و ارتعاش نیز داشته باشد ولی چون هم تئوری و هم داده‌های تجربی نشان می‌دهد که اختلاف بین دو انرژی الکترونی بیشتر از انرژی ارتعاشی و این نیز بسیار بیشتر از انرژی دورانی است، ترازهای انرژی ارتعاشی و چرخشی را بصورت اجزای فرعی تراز انرژی الکترونی می‌توان نمایش داد، یعنی به صورت مقادیری کوانتومی که در هر حالت و هر وضعی، می‌تواند به انرژی الکترونی اضافه شود (شکل ۱، ب). طبق فرمول (۳)، تراز



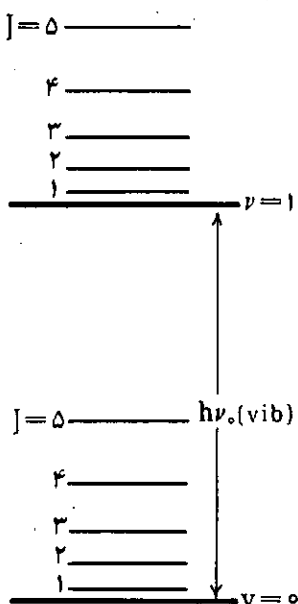
شکل ۱ - نمایش دو تراز الکترونی اصلی E_0 و E'_0 و برانگیخته E'_0

E_0 به اندازه $h\nu$ بالاتر از حداقلی است که از دیدگاه صرفاً کلاسیک پیش بینی می‌شود. این مقدار را انرژی نقطه صفر می‌نامند.

بدنیست که یک مولکول دو اتمی نمونه را مثال بزنیم. مولکول CO که فرکانس ارتعاشی خاص آن و ثابت چرخشی آن $B = 1/92 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. انرژیهای ارتعاشی این مولکول در حدود $0/25$ الکترون ولت با یکدیگر تفاوت دارند که طبق فرمول (۳) برابر است با $h\nu$ و یک کوانتوم ارتعاشی نامیده می‌شود. کمترین انرژی دورانی مولکول نیز

$$2Bch = 0/0005eV$$

است و به ترتیب $2Bch$ ، $6Bch$ ، $12Bch$... زیاد می‌شود. از اینرو بر روی هر یک از ترازهای ارتعاشی با $v=1, 2, 3, \dots$ و در هر یک از دو حالت الکترونی مفروض تعدادی ترازهای دورانی قرار دارد (شکل ۲). با توجه به این نمودار، مکانیسم برانگیخته شدن مولکولهای یک ماده را وقتی به تدریج از راه تاباندن نور، انرژیهای فزاینده‌ای به آن برسانیم، به شرح زیر می‌توانیم خلاصه کنیم:



شکل ۲ - دو تراز از ترازهای ارتعاشی حالات الکترونی اصلی در مقیاسی بزرگتر، همراه با ترازهای چرخشی

۱ - به مولکول به اندازه‌ای انرژی می‌رسانیم که فقط از نظر دورانی برانگیخته شود یعنی بدون اینکه تراز انرژی الکترونی و ارتعاشی آن تغییری کند بتواند به ترازهای چرخشی بالاتر یعنی از تراز $J=0$ به $J=1, 2, 3, \dots$ برسد. در این صورت طیف سنجی امواج ریز را انجام می‌دهیم (یادآوری می‌کنیم که

* cm^{-1} واحد عدد موجی است که عکس طول موج است و غالباً به جای فرکانس عدد موجی امواج نوشته می‌شود.

در این عمل متقابل تابشها با ماده مطرح است، بنابراین تحریک مولکول از راههای دیگر منظور نیست). به عبارت دیگر هرگاه به مولکولهای یک جسم در حالت گازی، امواج ریز بتا بانییم می توانیم مولکولها را برانگیخته نموده و متقابلاً نحوه جذب این امواج را دریابیم یعنی طیف جذبی چرخشی محض (pure) را برداشت کنیم.

۲- به مولکول به اندازه ای انرژی می رسانیم که انرژی ارتعاشی آن بتواند تغییر کند، مثلاً از تراز $v=0$ (ارتعاشی اصلی) به تراز $v=1$ برود. در این صورت بدیهی است که اگر مولکول در حالت گازی بوده و بنا بر این بتواند حالت دورانی خود را تغییر دهد، همزمان با انرژی ارتعاشی، انرژی دورانی آن نیز تغییر خواهد یافت. بدین منظور تابشهایی که به کار می بریم تابشهای مادون قرمز (IR) و طیف جذبی حاصل طیف مادون قرمز (یا زیر قرمز) مولکول خواهد بود. این طیف برای یک نمونه گازی شکل، طیف ارتعاشی-چرخشی نامیده می شود و از نوارهای جذبی ارتعاشی تشکیل یافته است. منظور از نوار جذبی (absorption band) اینست که جسم در پهنه ای از طول موجها جذب می کند، گرچه در میانه های این پهنه بیشترین جذب را دارد. با نمونه های مایع و جامد نیز نوارهای جذبی خواهیم داشت با این تفاوت که اجزاء چرخشی آنها را نمی توانیم از یکدیگر تفکیک کنیم.

۳- به مولکول به حدی انرژی می رسانیم که انرژی الکترونی آن تغییر کند، یعنی از تراز اصلی که گویای حالت الکترونی اصلی و عادی آن است به حالتی با انرژی بلافاصله بالاتر برسد. برای ایجاد این تغییر می باید نورهای مرئی (Visible) یا فرابنفش (UV) بتا بانییم که کوانتوم انرژی مورد لزوم را به مولکول برساند. در اینجا چون ضمن برانگیختگی الکترونی، این امکان هست که همزمان با آن، انرژی ارتعاشی و انرژی دورانی مولکول نیز تغییر کند، بازم یک نوار جذبی منها در ناحیه نورهای فرابنفش یا مرئی خواهیم داشت. اگر نمونه گازی شکل باشد، مانند CO، O₂ یا بخارید، هر یک از نوارهای جذبی خود از تعدادی نوار باریکتر فرعی تشکیل می شود، زیرا که هر نوار شامل دو نوع اجزاء می باشد، یکی مربوط به حالت های ارتعاشی حالت الکترونی بالایی که موجب تقسیم نوار اصلی به چندین نوار فرعی است، و دیگری اجزاء مربوط به دوران مولکول که ساختمان ظریف هر یک از نوارهای فرعی را ایجاد می کند. به عبارت دیگر هر یک از نوارهای فرعی از تعداد زیادی خطوط (جمعی از نورهای جذب شده) بسیار نزدیک به هم تشکیل یافته که اگر جدا کنندگی طیف سنج بسیار خوب باشد از یکدیگر تشخیص داده خواهد شد. در نمونه های مایع یا جامد، اجزاء نوار به صورت تار و درهم درآمده و تنها اصل نوار به طور واضح برداشته خواهد شد. پس معمولاً جذب در پهنه ای از طول موجها در ناحیه فرابنفش یا مرئی روی خواهد داد که مشخص یکی از حالات برانگیخته الکترونی مولکول

است.

در مطالعه طیف جذبی غالب نمونه ها، به خصوص محلولها و مایعات خالص، از روش طیف سنجی به معنای اخص یعنی اندازه گیری شدت یا توان تابشی ضمن تغییر طول موج استفاده می شود و تغییرات کمیتهای مذکور پس از عبور از درون مساده مورد مطالعه رسم می شود. از اینرو نمایش طیف جذبی به شکل پیکها (خطوط) یا منحنی های پهن تر، تپه های (نوار) ظاهر می شود. ولی پیش از بحث درباره اندازه گیری، نکات نظری دیگری هست که باید شرح داده شود.

تئوری طیف مولکولی - حال به این مطلب می رسیم که بجه دلیل نوارهای جذب شده (پانشر شده)، شامل هر طول موج دلخواهی نمی شود و چرا طیف پیوسته نیست، بلکه در هر یک از سه موردی که گفته شد (و در هر مورد دیگر) طیف از نوارهای معین با طول موجهای معین، یعنی خطوط یا نوارهای طیفی معین و مشخصی ساخته شده است؟ پاسخ این سؤال همان تئوری کوانتومی ساختمان اتم و مولکول و طیف است که بحث را در واقع با آن آغاز کردیم، یعنی با این گفتار که هر مولکول ترازهای انرژی معینی دارد. ولی دو نکته را باید اضافه کنیم: نخست اصل کلی که حاکم بر جذب و نشر در عالم ذره ای است در تمام موارد اعم از دورانی محض یا برانگیختگی الکترونی و یا هر نوع برانگیختگی دیگر، و آن اصل بوهر است که می گوید هرگاه یک منظومه ذره ای از یک حالت با انرژی E_1 به حالتی دیگر با انرژی E_2 بزرگتر از E_1 انتقال یابد، یک تابش الکترو مغناطیسی جذب می کند که فرکانس آن مساوی است با

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

ΔE دقیقاً همان کوانتوم تابشی است که جذب، یا اگر تحول معکوس روی دهد، نشر می شود. این رابطه ساده و اساسی است که نیلس بوهر در ۱۹۱۱، آنرا به طور روشن پیش گذاشته و ارتباط بین امواج الکترومغناطیسی از یک طرف، و تغییرات انرژی درون مولکول (واتم) را از طرف دیگر، برقرار می سازد. ولی آیا مولکول از هر تراز انرژی به تراز انرژی دیگر می تواند انتقال یابد؟ بخش دیگر آیا مولکول بین این پله های انرژی هزنوع جهشی را می تواند انجام دهد؟ در اینجا به نکته دوم می رسیم: پاسخ مکانیک کوانتومی به این سؤال منفی است. گذر از یک حالت به حالت دیگر، یا جهش کوانتومی

تابع قواعدی است و نمی تواند تمام امکانات ظاهری را در بر گیرد. این قواعد را قواعد انتخاب (selection rules) نامیده اند که در هر مورد با روابطی بهمین نام بیان می شود و گویای محدودیت هایی است که تغییرات اعداد کوانتومی v, l و اعداد کوانتومی دیگر مربوط به حالت های الکترونی دارند. برای توضیح بیشتر باید گفت که مکانیک کوانتومی هر حالت الکترونی اتم یا مولکول را با یک تابع به نام تابع موجی (اوربیتال اتمی یا مولکولی) توصیف می کند. در عبارت ریاضی این تابع

اعداد کوانتومی دخالت دارند که در عین حال کمیت‌های فیزیکی از جمله انرژی و گشتاور زاویه‌ای الکترونی را در هر حالت تعیین می‌کنند. به کمک این توابع می‌توان در هر مورد محاسبه‌ای انجام داد برای درک اینکه احتمال هر یک از جهش‌های الکترونی، (یا ارتعاشی، یا چرخشی) چه اندازه است. بدنبال این محاسبه به قواعد انتخاب می‌رسیم که به صورت قیدهایی بر تغییرات اعداد کوانتومی بیان می‌شود.

اکنون به منظور روشن ساختن مطالب کلی فوق، دو ناحیه از طیف را بررسی می‌کنیم: ناحیه مادون قرمز (IR) که مربوط به تغییرات انرژی‌های ارتعاشی (و نیز چرخشی) مولکول است و ناحیه مرئی و فرا بنفش نزدیک که به تغییرات انرژی الکترونی مربوط بوده و در صورت امکان، تغییرات انرژی ارتعاشی و چرخشی را نیز در بر می‌گیرد.

طیف ارتعاشی مولکولها - مطالعه این ناحیه از طیف جذبی در عمل طیف سنجی مادون قرمز نامیده می‌شود؛ چون انرژی الکترونی، بنا بر شرحی که دادیم تغییر نمی‌کند، می‌توان نوشت $\Delta E = 0 + (\Delta E)_{\text{vib}} + (\Delta E)_{\text{rot}}$ (باید ۱) مولکول در حالت گازی است و می‌تواند آزادانه حرکت دوزانی داشته باشد. در این صورت مؤلفه اصلی تغییر انرژی $(\Delta E)_{\text{vib}}$ است که همراه با اجزای کوچکتر $(\Delta E)_{\text{rot}}$ چرخشی است. در مورد جمله اول قاعده زیر را داریم:

$$\Delta v = +1 \quad (\text{در جذب}) \quad (5)$$

بنابراین مولکول از حالت $v=0$ با انرژی $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ به

$v=1$ با انرژی $E_1 = \frac{3}{2} h\nu$ یعنی یک پله بالاتر جهش می‌یابد، (البته نباید فراموش کرد که این قاعده بر اساس الگوی ساده‌ای به دست آمده که برای نوسان مولکول انتخاب کرده‌ایم. الگوی بهتری جهش به ترازهای $v=2, 3$ و غیره را نیز مجاز می‌شمارد ولی عملاً احتمال جهش از $v=0$ به $v=2$ بسیار کم و جهش‌های بعدی نیز عملاً غیر قابل تشخیص است و مطرح نمی‌شود). پس فرکانسهای تابشهای جذب شده برابر خواهد بود با

$$\nu = \frac{(E_1 - E_0)_{\text{vib}}}{h} + \frac{(\Delta E)_{\text{rot}}}{h}$$

یا

$$\nu = \nu_0 + \frac{(\Delta F)_{\text{rot}}}{h} \quad (6)$$

پس مؤلفه اصلی همان فرکانس مشخصه ارتعاشی مولکول ν_0 یا ν_{vib} می‌باشد به اضافه اجزای کوچکی که ناشی از تغییرات انرژی چرخشی است. حال باید دانست که این تغییرات نیز دلخواه نیست بلکه طبق قواعد انتخاب مخصوص به خود انجام می‌گیرد

که عبارتست از $\Delta J = \pm 1$. از این رابطه چنین مستفاد می‌شود که فرکانسهای جذبی در دوسری قرار می‌گیرند، یک سری که به $\Delta J = +1$ مربوط می‌شود و در این صورت تغییر انرژی چرخشی را از هر تراز با شماره J در پایین ($v=0$) به تراز شماره $(J+1)$ در بالا ($v+1$) باید در نظر گرفت. بنابراین

$$(\Delta E)_{\text{rot}} = [(J+1)(J+2) - J(J+1)] Bc$$

$$\Delta J = +1 \quad \nu = \nu_{\text{vib}} + 2(J+1) Bc$$

$$(J+1) = 1, 2, 3, \dots$$

سری دیگر به $\Delta J = -1$ مربوط می‌شود که اگر هر تراز را در پایین با شماره J مشخص کنیم، جهشها را به صورت $1 \rightarrow 0$ می‌توانیم نشان دهیم، با توجه به اینکه انتقال از حالت $J=1$ شروع می‌شود. پس

$$(\Delta E)_{\text{rot}} = [(J-1)J - J(J+1)] Bc = -2JBc$$

$$\Delta J = -1 \quad \nu = \nu_{\text{vib}} - 2JBc \quad \text{و}$$

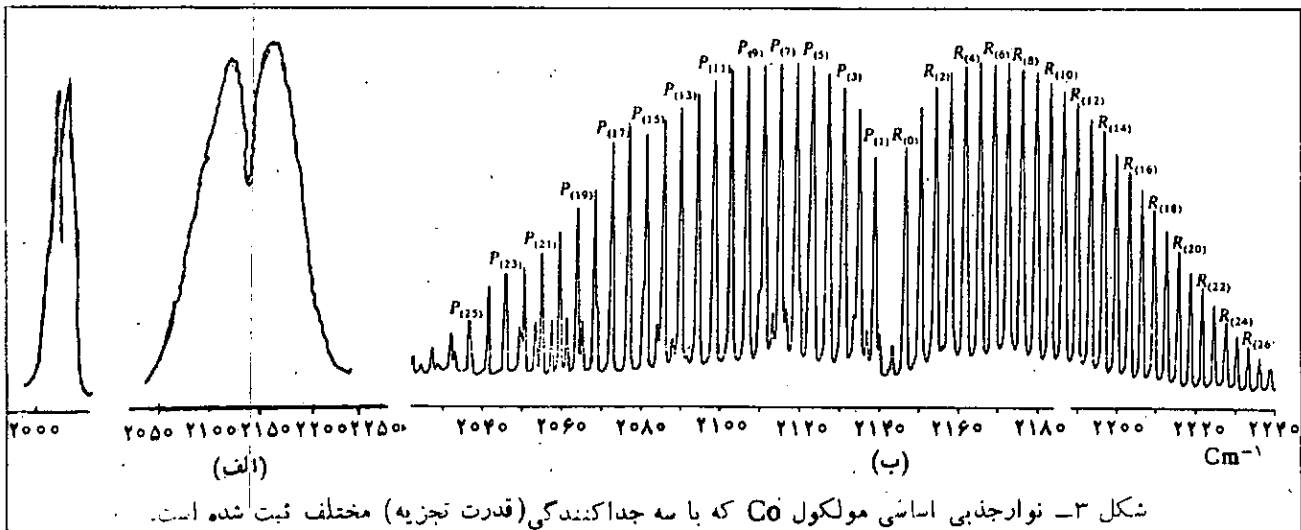
بنابراین اگر m عدد صحیحی باشد که مقادیر $1, 2, 3, \dots$ را بر می‌دارد، به طور کلی داریم

$$\nu = \nu_{\text{vib}} + 2m Bc \quad (7)$$

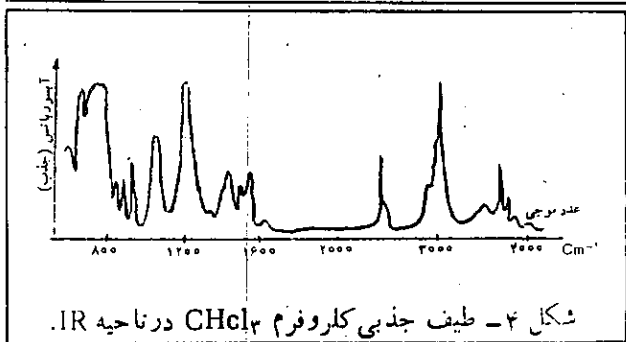
این فرمول ساده نشان می‌دهد که اگر جدا کنندگی (قدرت تجزیه) دستگاه اندازه‌گیری خوب نباشد، یا اگر عواملی از دورانهای آزاد مولکول ممانعت کند، طیف جذبی یک مولکول دو اتمی در ناحیه IR به صورت یک نوار که مرکز آن ν_{vib} است ظاهر می‌شود. (شکل ۳. الف) اما در وضع مناسب اجزای چرخشی نوار به صورت روشنی برداشته خواهد شد (شکل ۳. ب) فرمول (۷) معلوم می‌سازد که فرکانس این اجزای بی‌دری نسبت به یکدیگر اختلاف ثابت $2Bc$ را باید داشته باشند. نتایج تجربی با تقریب نسبتاً خوبی با این پیش‌بینی نظری توافق دارد چنانکه از منحنی جذب معلوم است. (شکل ۳. ب)

پس به طور خلاصه هر مولکول دو اتمی، یا به عبارت دیگر هر گاز دو اتمی، به شرطی که ارتعاش باعث تغییر ممان دو قطبی آن بشود، در ناحیه تابشهای مادون قرمز یک نوار جذبی اساسی مرکب از دو شاخه خواهد داشت به طوری که فرکانس وسط نوار که خود در جذب نمایان نمی‌شود همان فرکانس مشخصه ارتعاش مولکول است و اجزای آن به اندازه تقریباً ثابت $2Bc$ نسبت به ما قبل خود فاصله دارند.

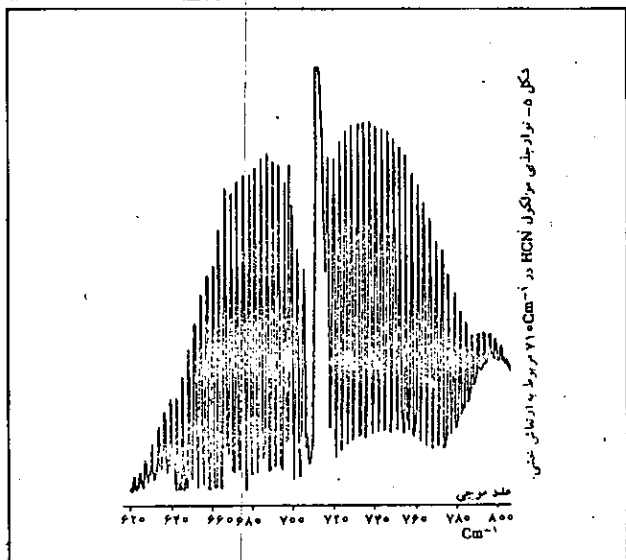
طیف جذبی IR - مولکولهای چند اتمی - حرکت ارتعاشی اتمهای یک مولکول: چند اتمی، یا روشهای مکانیک کلاسیک نتیجه مربوط به مولکول دو اتمی را عمومیت بخشیده و این نتیجه اولیه را روشن ساخته است که اگر مولکول دارای



شکل ۳- نوار جذبی اساسی مولکول CO که با سه جدا کنندگی (قدرت تجزیه) مختلف ثبت شده است.



شکل ۴- طیف جذبی کلروفرم $CHCl_3$ در ناحیه IR.



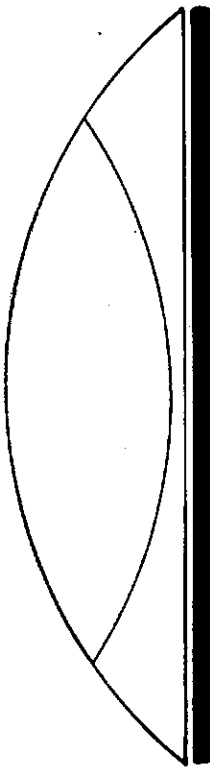
نوارهای جذبی مولکول HCN را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که مرکز نوار در $\nu = 710 \text{ cm}^{-1}$ (عدد موجی) و نوار دارای سه شاخه است که به سه تغییر $\Delta J = 0$ و $\Delta J = \pm 1$ مربوط می‌شود. استفاده از جزئیات چنین طیفهایی، مانند تمام موارد دیگر، به بررسی ساختمان مولکول مربوط می‌شود، ولی ما نخست به استفاده ساده‌تر و متداول‌تری که تجزیه و دریافت ساختمان ابتدایی مولکول‌ها است اشاره می‌کنیم که به تجزیه مادون قرمز (Infrared analysis) مشهور شده است.

دنباله دارد

m اتم باشد، تعداد ارتعاشات مستقل آن، اگر مولکول خطی باشد $(3n-5)$ ، و اگر غیر خطی باشد $(3n-6)$ ، خواهد بود. پس مولکولهایی مانند H_2O ، SO_2 ، H_2S سه ارتعاش مخصوص به خود و مولکولهایی مانند CO_2 ، N_2O و نظایر آن ۴ ارتعاش مخصوص به خود دارند. مولکولی مانند C_2H_6 دارای $3 \times 8 - 6 = 18$ ارتعاش ویژه است. از اینجا حدس ابتدایی ما این است که هر مولکول n اتمی، وقتی نورهایی مادون قرمز به آن بتابانیم $(3n-6)$ نوار جذبی خواهد داشت. ولی عواملی وجود دارد که برخی از آن نوارهای جذبی را کاهش می‌دهد، و برخی دیگر باعث بیشتر شدن نوارهای جذبی مشاهده شده می‌گردد. در ردیف اول قواعد انتخاب مربوط به ساختمان مولکول را باید نام برد، اگر ارتعاشی که مولکول هنگام جذب انجام می‌دهد ممان دو قطبی مولکول را تغییر ندهد فرکانس ارتعاشی مربوطه جزو فرکانسهای جذبی آن ظاهر نخواهد شد. در این حالت گویند که این ارتعاش در ناحیه IR فعال نیست، چنانکه مولکولهایی مانند H_2 و O_2 نوار جذبی ضعیف ارتعاشی خالص نشان نمی‌دهند و در مولکول CO_2 نیز یکی از ارتعاشات فعال نیست. گذشته از این، تقارن مولکول باعث می‌شود برخی از فرکانسهای ارتعاشی دبدو مساوی باشند، از اینرو است که در CO_2 بجای چهار ارتعاش متمایز، سه ارتعاش متمایز داریم. در ردیف دوم عوامل تأثیرات متقابل و ناهارمونیکی قرار دارد که باعث ترکیب ارتعاشات و ظاهر شدن نوارهای اضافی می‌گردد که اورتون یا نوارهای ترکیبی نامیده می‌شوند. به عنوان مثال از سه ارتعاش CO_2 ، یکی در $10^{13} \text{ c/s} \times 0.07$ ، دومی در $10^{12} \text{ c/s} \times 2$ و سومی در $10^{12} \text{ c/s} \times 3/99$ است که ظاهر نمی‌شود ولی در عوض یک نوار جذبی اضافی ترکیبی در طیف ارتعاشی یافت می‌شود.

از این شرح مختصر چنین برمی‌آید که طیف مادون قرمز جذبی مولکولهای چند اتمی بسیار پیچیده است (شکل ۴) بخصوص که هر یک از نوارها، اگر بانمونه گازی عمل شود شامل اجزاء ظریف چرخشی خواهد بود. شکل (۵) یکی از

بر خورد نور باماده و روند عکاسی



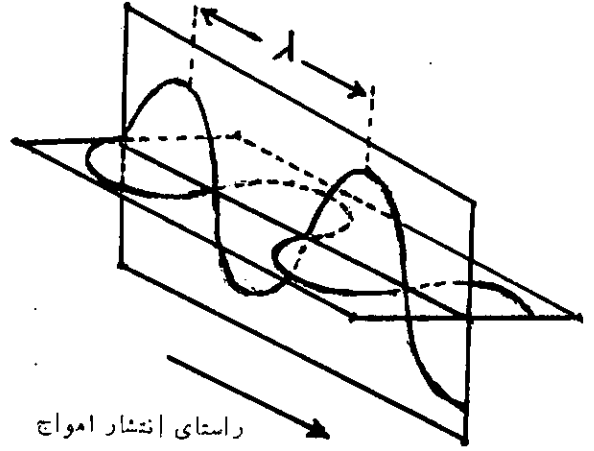
دکتر علی سیدی
استاد دانشگاه تهران

طیف امواج الکترومغناطیسی بسیار گسترده است و از اشعه گاما با طول موجهایی در حدود کسری از آنگستروم Angstrom ($10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$) تا امواج رادیویی با طول موجهایی در حدود متر یا حتی کیلومتر ادامه دارد. (شکل ۲). سرعت این امواج یکسان و برابر 3×10^{10} سانتیمتر در ثانیه است. فقط قسمت کوچکی از امواج الکترومغناطیسی مرئی هستند و همین قسمت است که نور نامیده می شود. رنگهای مختلف نور به علت تفاوتی است که در طول موج یا تواتر آنها وجود دارد. طول موج نور قرمز بزرگتر و طول موج نور بنفش کوچکتر از طول موج رنگهای دیگر نور است. طول موج و تواتر امواج الکترومغناطیسی به وسیله رابطه زیر به یکدیگر وابسته اند:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

در این رابطه: v تواتر بر حسب هرتز (Hertz)، دور در ثانیه λ طول موج بر حسب سانتیمتر و c سرعت برابر 3×10^{10} سانتیمتر بر ثانیه است. بنا بر این، هر قدر طول موج کوتاهتر باشد، تواتر زیادتر است. پرتوهایی که طول موجشان بزرگتر از طول موج نور قرمز است، پرتوهای زیر قرمز (Infra-Red) نامیده می شوند. همین پرتوها هستند که انرژی گرمایی به وسیله آنها بخش می شود. پرتوهایی که طول موجشان بزرگتر از طول موج

امواج الکترومغناطیسی، همان طور که از نامشان پیدا است، از دو شعاع (یا نیروی) الکتریکی و مغناطیسی تشکیل شده اند. این دو شعاع در دو صفحه عمود بر هم نوسان می کنند و راستای انتشار آنها بر راستای نوسان عمود است. (شکل ۱).



شکل ۱- دو شعاع الکتریکی و مغناطیسی امواج الکترومغناطیسی که در دو صفحه عمود بر هم نوسان می کنند.

تفاوت امواج الکترومغناطیسی با یکدیگر در طول موج Wave length یا تواتر (Frequency) آنهاست.

تواتر ν	طول موج λ (سانتیمتر)	انرژی (کیلو کالری)	
10^{21}	3×10^{-11}	$9/4 \times 10^7$	گاما
10^{19}	3×10^{-9}	$9/4 \times 10^5$	ایکس
10^{17}	3×10^{-7}	$9/4 \times 10^3$	بالای بنفش مرئی
10^{15}	3×10^{-5}	$9/4 \times 10^1$	زیر قرمز مرئی
10^{13}	3×10^{-2}	$9/4 \times 10^{-1}$	ریز موج
10^{11}	3×10^{-1}	$9/4 \times 10^{-2}$	رادیو
10^9	3×10^1	$9/4 \times 10^{-5}$	
10^7	3×10^3	$9/4 \times 10^{-7}$	

شکل ۲- طیف امواج الکترومغناطیسی

اوربیتالهای اتمی و پیوندهای شیمیایی

هنگامی که دو اوربیتال اتمی، مثلاً دو اوربیتال 1s از دو اتم نئیدروژن، به منظور تشکیل پیوند، با یکدیگر همپوشانی می کنند، از همپوشانی آنها دو اوربیتال مولکولی به وجود می آید. تراز انرژی یکی از این اوربیتالهای مولکولی پایین تر و تراز انرژی اوربیتال مولکولی دیگر، بالاتر از تراز انرژی اوربیتالهای اتمی ابتدایی است. اگر تراز انرژی هر یک از اوربیتالهای اتمی ابتدایی را E^0 فرض کنیم، خواهیم داشت:

$$E^+ = 2E^0 - E$$

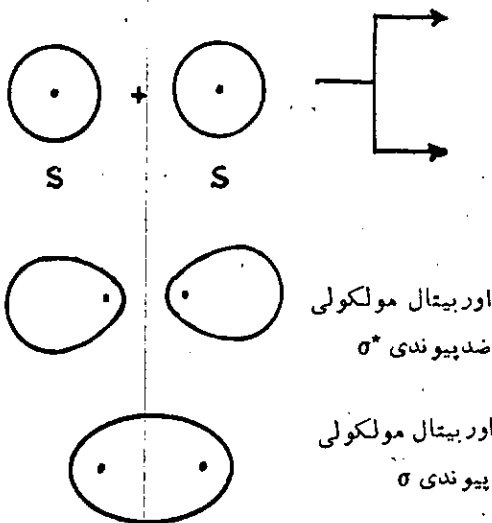
$$E^- = 2E^0 + E$$

E^+ و E^- به ترتیب تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی با انرژی پایین تر و بالاتر و E عبارت به هم خوردگی ناشی از همپوشانی دو اوربیتال اتمی را نشان می دهند.

اوربیتال مولکولی با تراز انرژی پایین تر (با پایداری تر) را

اوربیتال مولکولی پیوندی Bonding molecular Orbital (سیگما σ) و اوربیتال مولکولی با تراز انرژی بالاتر (ناپایداری تر) را اوربیتال مولکولی ضد پیوندی Antibonding molecular Orbital (سیگما σ^*) می نامند. شکل این دو اوربیتال مولکولی با یکدیگر تفاوت دارد.

در اوربیتال مولکولی پیوندی، الکترونها در منطقه ای واقع میان دو هسته متمرکز می شوند و پیوستگی آنها را به یکدیگر تسامین می کنند. برعکس، در اوربیتال مولکولی ضد پیوندی، الکترونها از منطقه محصور میان دو هسته دور می شوند و در نتیجه هیچگونه چسبندگی میان آنها به وجود نمی آید.



شکل ۳ - همپوشانی دو اوربیتال S و تشکیل اوربیتالهای مولکولی σ و σ^*

به همین ترتیب، از همپوشانی یک اوربیتال S و یک اوربیتال P (در این مورد، مرکز اوربیتال S بر روی محور

پرتوهای زیر قرمز است؛ امواج رادیویی نامیده می شوند و در رادیو و تلویزیون مورد استفاده قرار می گیرند. پرتوهای که طول موج آنها کوتاهتر از طول موج نور بنفش و در نتیجه توانشان بیشتر از توان نور بنفش است، پرتوهای بالای بنفش (Ultra-Violet) نامیده می شوند. اثر پرتوهای بالای بنفش بر صفحه عکاسی بسیار شدید است.

همانطور که در بالا نشان داده شده است، پرتوهای ایکس (X) و گاما (γ) نیز از امواج الکترومغناطیسی به شمار می روند. طول موج پرتوهای X از طول موج پرتوهای بالای بنفش کوچکتر است. قدرت نفوذ این پرتوها در بعضی مسود نسبتاً زیاد است. از این رو، برای عکسبرداری از قسمتهایی که نور معمولی نمی تواند از آنها بگذرد، مورد استفاده قرار می گیرند.

طول موج پرتوهای گاما از طول موج پرتوهای ایکس نیز کوچکتر است. از این رو، قدرت نفوذ آنها بیشتر است. پرتوهای گاما از هسته عناصر رادیو اکتیو خارج می شوند.

وقتی امواج الکترومغناطیسی به جسمی می تابند، مانند جریانهای از ذرات مستقل یا بسته های بسیار کوچک انرژی رفتار می کنند. هر یک از این ذرات مستقل انرژی را یک فوتون (Photon) می نامند. برای اینکه خصلت موجی امواج الکترومغناطیسی با خصلت ذره ای آن سازگار باشد، فرض می شود که هر فوتون به یک موج الکترومغناطیسی وابسته است و به وسیله موج مخصوص به خود منتقل می شود. بنابراین، می توان گفت که تفاوت امواج مختلف در انرژی فوتونهای وابسته به آن است.

وقتی یک موج الکترومغناطیسی از درون جسمی عبور می کند، ممکن است به وسیله جسم جذب و یا منتشر شود. جذب یا انتشار موج مورد نظر، به توان آن و ساختار مولکولهای که با آن برخورد می کنند، بستگی دارد.

همان طور که اشاره کردیم، موج الکترومغناطیسی نوعی انرژی است. در نتیجه، وقتی یک مولکول آن را جذب می کند، مقداری انرژی به دست می آورد. این مقدار انرژی به توان موج الکترومغناطیسی جذب شده بستگی دارد. هر قدر توان بزرگتر (یعنی طول موج کوچکتر) باشد، مقدار انرژی جذب شده بیشتر است:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

در این رابطه: ΔE مقدار انرژی جذب شده بر حسب ارگ
h ثابت پلانک Planck's Constant، برابر

$$6.625 \times 10^{-27} \text{ ارگ بر ثانیه و}$$

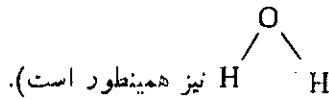
λ توان بر حسب هرتز است.

مشاهده می کنیم که انرژی امواج الکترومغناطیسی با افزایش توان زیاد و با افزایش طول موج، کم می شود.

۳- در هر اوربیتال مولکولی حداکثر دو الکترون با اسپینهای مخالف جای می‌گیرد (اصل پاولی Pauli principle). بنا بر این، در حالت پایه (Ground state)، الکترونها ابتدا اوربیتالهای مولکولی پیوندی (σ و π) را اشغال می‌کنند و سپس در حالت برانگیخته (Excited state) بسا کسب مقداری انرژی، به اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی (σ^* و π^*) منتقل می‌شوند.

انرژیهای وابسته به یک مولکول

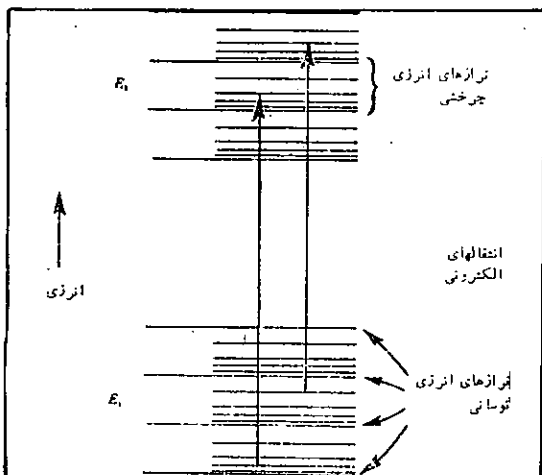
در هر مولکول، علاوه بر انرژی مربوط به نیروهای جاذبه و دافعه الکتریکی، انرژیهای دیگری مانند انرژی جنبشی ناشی از حرکات چرخشی کل مولکول و یا قسمتهایی از آن (برای مثال، یک مولکول گاز می‌تواند در سه جهت از فضا، در امتداد محورهای مختصات، به دور خود بچرخد و از نقطه‌ای به نقطه دیگر منتقل شود) و انرژی جنبشی ناشی از حرکات نوسانی (ارتعاشی) آنها نسبت به یکدیگر در هر یک از پیوندهای شیمیایی نیز وجود دارد (برای مثال، پیوندهای O-H در آب طول ثابتی ندارند، بلکه پیوسته از مقدار معمولی خود، که ما آن را طول پیوند می‌نامیم، بلندتر و کوتاهتر می‌شوند. زاویه پیوندی



انرژی کل یک مولکول E (صرف نظر از انرژی هسته‌ای) می‌تواند به صورت مجموعه‌ای از انرژیهای زیر نشان داده شود:

$$E = E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{نوسانی}} + E_{\text{الکترونی}}$$

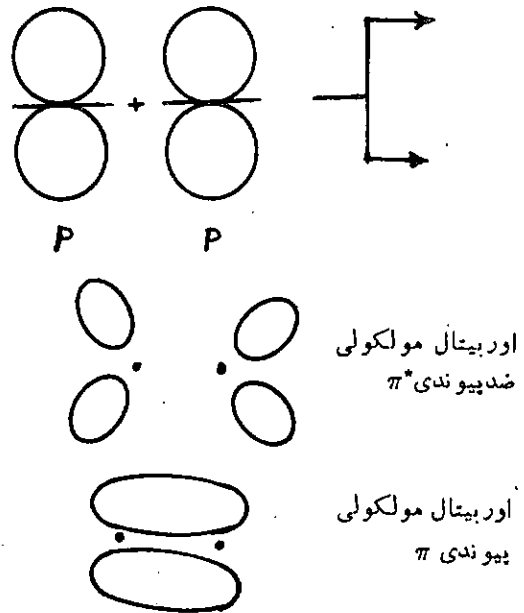
انرژیهای نوسانی (Vibrational energy) و چرخشی (Rotational energy) و الکترونی (Electronic energy) مولکول کوانتایی شده (Quantized) هستند. یعنی فقط مقادیر کاملاً مشخص و معینی از انرژیهای نوسانی، چرخشی و الکترونی قابل دسترس (مجاز) (Permitted) وجود دارد.



شکل ۵- ترازهای انرژی الکترونی نوسانی و چرخشی.

اوربیتال P قرار می‌گیرد) و از همپوشانی دو اوربیتال P (در این مورد، محور دو اوربیتال در یک امتداد قرار می‌گیرند) نیز یک اوربیتال مولکولی پیوندی σ و یک اوربیتال مولکولی ضد پیوندی σ^* تشکیل می‌شود.

همپوشانی جانبی دو اوربیتال P (در این مورد، محور اوربیتالهای P بایکدیگر موازی قرار می‌گیرند) نیز دو اوربیتال مولکولی پیوندی π (پی) و ضد پیوندی π^* (پی ستاره) به وجود می‌آورد. تراز انرژی اوربیتال مولکولی π پایین‌تر و تراز انرژی اوربیتال مولکولی π^* بالاتر از تراز انرژی اوربیتالهای ابتدایی است.



شکل ۴- همپوشانی جانبی دو اوربیتال P و تشکیل اوربیتالهای مولکولی π و π^*

همان‌طور که نشان داده شده است، در اوربیتال پیوندی π ، الکترونها در منطقه میان دو هسته تمرکز می‌یابند و در اوربیتال ضد پیوندی π^* ، از این منطقه دور می‌شوند. از طرف دیگر، بعضی از الکترونها در تشکیل پیوند شرکت نمی‌کنند. این الکترونها را الکترونهای غیر پیوندی (Nonbonding electrons) می‌نامند و با علامت n مشخص می‌کنند. به الکترونهای n، اوربیتال ضد پیوندی تعلق نمی‌گیرد.

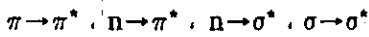
چگونگی توزیع الکترونها در اوربیتالهای مولکولی، از همان قواعدی پیروی می‌کند که در مورد آنها آموخته‌ایم:

- ۱- الکترونها ابتدا کم انرژی‌ترین اوربیتالهای مولکولی را اشغال می‌کنند.

- ۲- هنگامی اوربیتالهای هم‌انرژی به وسیله دو الکترون اشغال می‌شوند که هر یک از آنها قبلاً یک الکترون در خود جای داده باشند (قاعده هوند Hund's rule).

به يك اوربیتال ضد پیوندی برابر باشد، این موج به وسیله مولکول جذب می شود و مولکول به حالت برانگیخته درمی آید.

انتقالاتی که در ناحیه بالای بنفش و مرئی صورت می گیرند از انواع زیرند:



انرژی لازم برای انتقالی از نوع $\sigma \rightarrow \sigma^*$ بسیار زیاد است. بنابراین، ترکیباتی که در آنها تمام الکترونها ظرفیت در تشکیل پیوندهای ساده شرکت کرده اند، مانند تیدروکربنها سیر شده، در ناحیه بالای بنفش معمولی جذب نمی کنند.

ترکیباتی که دارای الکترونها غیر پیوندی بروی اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و هالوژن هستند، چند باند جزئی مربوط به انتقالاتی $n \rightarrow \sigma^*$ ظاهر می سازند. این انتقالات، نسبت به انتقالاتی $\sigma \rightarrow \sigma^*$ به انرژی کمتری نیاز دارند. بنابراین، مولکولهایی که دارای الکترونها غیر پیوندی هستند، امواج بالای بنفش را جذب می کنند.

انتقال الکترون به اوربیتال ضد پیوندی π^* ، فقط به مراکز سیر نشده مولکول بستگی دارد. این نوع انتقال به انرژی بازم کمتری نیازمند است و در طول موجهای بلندتر صورت می گیرد.

انرژی لازم برای انتقالی از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ متوسط است و امواج جذب شده مربوط به آن بین امواج جذب شده در انتقالاتی $n \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \sigma^*$ قرار می گیرند. انرژیهای نسبی لازم برای انتقالاتی گوناگون در شکل زیر نشان داده شده است:

ترازهای انرژی چرخشی خیلی بهم نزدیکند، به طوری که اشعه کم انرژی، مانند اشعه ای که در ناحیه ریز موج (Microwaves) قرار دارند، می توانند انرژی چرخشی مولکول را تغییر دهند.

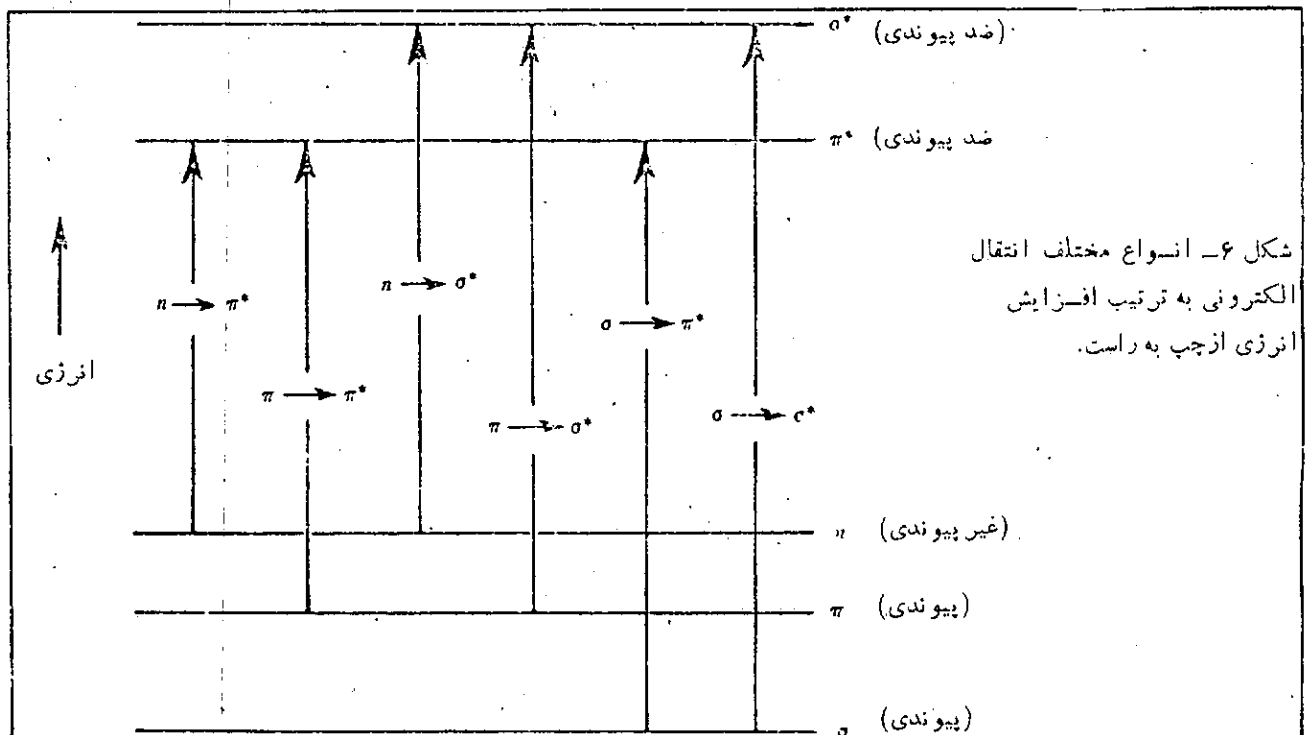
ترازهای انرژی نوسانی، نسبت به یکدیگر در فاصله نسبتاً دورتری قرار دارند. بنابراین، ایجاد تغییر میان آنها به وسیله اشعه ای با انرژی بیشتر، مانند اشعه ای که در ناحیه زیر قرمز قرار دارند، امکان پذیر است.

ایجاد تغییر در ترازهای انرژی الکترونی به اشعه ای پر انرژی تر مانند اشعه ای که در ناحیه بالای بنفش قرار دارند، نیازمند است. در این مقاله، به این قسمت بیشتر توجه می کنیم.

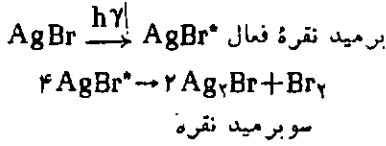
بر خورد اشعه مرئی و اشعه بالای بنفش با الکترونها مولکول

جذب امواج الکترومغناطیسی به وسیله يك مولکول، در ناحیه مرئی و بالای بنفش، موجب می شود که الکترونها موجود در اوربیتالهای σ و π و همچنین الکترونها موجود در اوربیتالهای غیر پیوندی n ، به اوربیتالهای ضد پیوندی σ^* و π^* منتقل شوند و مولکول به حالت برانگیخته در آید. در حالت پایه مولکول، اوربیتالهای ضد پیوندی خالی هستند، ولی در حالتی برانگیخته، تعدادی از الکترونها مولکول، اوربیتالهای ضد پیوندی را اشغال می کنند.

همان طور که قبلاً نیز اشاره کردیم، فوتونها بر امواج الکترومغناطیسی سوارند. وقتی موجی با الکترونها يك مولکول برخورد می کند، اگر محتوی انرژی فوتون سوار بر آن با انرژی لازم برای انتقال يك الکترون از يك اوربیتال پیوندی

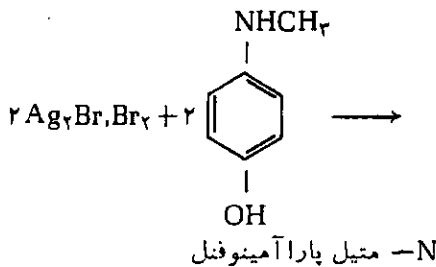
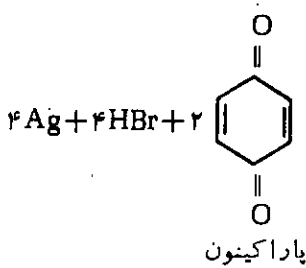
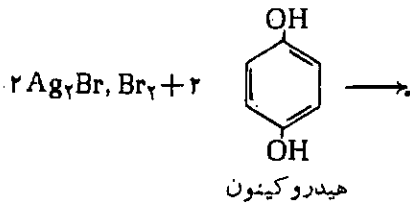


با باز شدن دیافراگم دوربین، فیلم عکاسی برای لحظه‌ای کم و بیش طولانی در برابر نور قرار می‌گیرد. امواج نورانی از آنچه در برابر دوربین قرار گرفته، از طریق عدسی (لنز Lens) بروی فیلم اثر می‌گذارند. یعنی بر مید نقره را فعال می‌کنند و در اثر واکنشی که صورت می‌گیرد، نقره به تراز اکسیداسیون پایین تر کاسته می‌شود.



۲- ظهور فیلم

بعد فیلم را به اتاق تاریک می‌برند و در داروی ظهور (Developing solution) قرار می‌دهند. داروی ظهور یک معرف احیا کننده ملایم مانند هیدروکینون (پارا-دی هیدروکسی بنزن) یا متول (N-متیل پارا-آمینوفنل) است. این احیا کننده می‌تواند بر مید نقره را در قسمتهایی از فیلم که در برابر امواج نورانی قرار گرفته و فعال شده است، به نقره فلزی رنگ احیا کند و خود به پارا کینون تبدیل شود. مقدار تغییر رنگ متناسب باشدت نوری است که بر بر مید نقره تأیید است. سایر قسمتهای فیلم تحت تأثیر داروی ظهور قرار نمی‌گیرند.



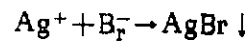
دوره زندگی الکترونها در حالت برانگیخته مولکول، کوتاه است. از این رو، به حالتی برانگیخته با تراز انرژی پایین تر یا به حالت پایه بازمی‌گردند و انرژی جذب شده را به صورت نور پس می‌دهند (نور فلورسانس Fluorescent light). بعضی از حالتیهای برانگیخته ممکن است دوره زندگی قابل توجهی داشته باشند، به طوری که انتشار نور، حتی بعد از قطع عمل برانگیختن، تا مدتی ادامه یابد (فسفرسانس Phosphorence).

گاهی انرژی جذب شده به صورت گرما از میان می‌رود. از این رو است که دمای جسم مورد آزمایش (یا محلول آن) در ناحیه زیر قرمز افزایش می‌یابد. در ناحیه بالای بنفش، قسمت اعظم انرژی جذب شده، دوباره به صورت نور منتشر می‌شود. گاهی نیز انرژی جذب شده می‌تواند واکنشهایی را به راه اندازد (واکنشهای فتوشیمیایی مانند واکنش کلر اسیون متان در برابر نور).

هالیدهای نقره و عکاسی

روند عکاسی شامل مراحل زیر است:

۱- تهیه فیلم عکاسی - ابتدا شمش های نقره را در اسید نیتریک غلیظ حل می‌کنند. بعد نیترات نقره به دست آمده را با هالیدهای محلول (مانند NaCl, NaBr, KI و غیره) مجاور می‌سازند. هالیدهای نقره نامحلول ته نشین می‌شوند، برای مثال:

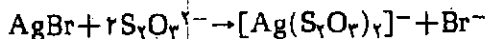


هالیدهای نقره در برابر نور به سرعت سیاه می‌شوند، زیرا نور عاملی است که می‌تواند موجب کاهش هالیدهای نقره شود.

معمولاً، یک حلقه فیلم عکاسی (کاغذ عکاسی یا هر صفحه عکاسی دیگر) را با پهن کردن امولسیون از بر مید نقره در ژلاتین بروی یک ورقه نازک پلاستیکی (فیلم) تهیه می‌کنند. برای این منظور، همان طور که در بالا اشاره کردیم، بر مید نقره را با افزودن یک بر مید محلول مانند بر مید سدیم یا پتاسیم به محلول نیترات نقره در تساریکی رسوب می‌دهند. بر مید نقره به دست آمده را پس از صاف کردن و شستشو خشک می‌کنند. از طرف دیگر، مقدار کافی ژلاتین را در کمی آب حل می‌کنند تا ژلاتین با غلظت مناسب به دست آید. بر مید نقره را در حال همزدن شدید به ژلاتین می‌افزایند. هنگامی که از پراکنده شدن یکنواخت ذرات بر مید نقره در ژلاتین مطمئن شدند، آن را سرد می‌کنند و به صورت لایه‌ای بسیار نازک، به طور یکنواخت، بروی فیلم پلاستیکی می‌مالند و می‌گذارند خشک شود. تمام این کارها در تاریکی و یا در نور قرمز ضعیف انجام می‌شود.

اگر این فیلم را در دستگاه عکاسی («دوربین») بگذارند و از شئی یا شخصی که در برابر دوربین قرار دارد، عکس بگیرند،

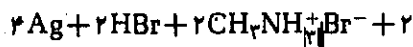
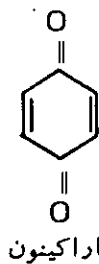
تیوسولفات سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) است، حمام ثبوت را تشکیل می‌دهد. این محلول برمید نقره کاسته نشده را به صورت کمپلکس محلول ازروی فیلم می‌شوید و در خود حل می‌کند و فیلم را برای قرار گرفتن در برابر نور آماده می‌سازد.



بعد از آنکه فیلم را به منظور برطرف کردن اثرات هیپو با آب شستشو دادند، خشک می‌کنند. این فیلم «نگاتیو Negative» نامیده می‌شود، زیرا روشنایی‌ها و تاریکی‌های شئی موزد عکسبرداری، بر روی فیلم عکس هم شده‌اند، قسمتهای سفید شئی درنگاتیو سیاه به نظر می‌رسند، زیرا این قسمتهای شئی بیشترین اثر را بر روی فیلم برجسای می‌گذارند. در نتیجه بیشترین تغییر را در برمید نقره موجود بر روی فیلم ایجاد می‌کنند. اشیاء سیاه که کمترین مقدار نور را به دورین می‌فرستند، تغییر کوچکی در برمید نقره به وجود می‌آورند و در نتیجه، زمینه سیاه رنگ ایجاد شده بر روی فیلم هیچ ویا بسیار کم است.

۴- چاپ عکس

برای ساختن تصویر «واقعی Positive»، نگاتیو را بر روی کاغذ یا فیلم عکاسی دیگری که با همان امولسیون فیلم ابتدایی پوشانده شده است، می‌گذارند و در برابر تابش امواج نورانی قرار می‌دهند. وقتی این کاغذ یا فیلم تازه را «ظاهر» سازند، یعنی کارهایی را که در مورد تهیه نگاتیو شرح دادیم، در این مورد نیز اجرا کنند، تصویری بر روی آن نمایان می‌شود، ولی دوباره محلهای تاریک و روشن جای خود را عوض می‌کنند. در نتیجه، تصویر نهایی شبیه شئی‌ای است که در برابر دوربین قرار گرفته و از آن «عکس» تهیه شده است. پوزیتیو را نیز مانند نگاتیو «نسابت» می‌کنند، می‌شوند و خشک می‌کنند، در فیلمهای سینمایی، پوزیتیو را به جای کاغذ بر روی فیلم دیگری چاپ می‌کنند.



برای نمونه، سه نوع داروی ظهور در جدول زیر داده شده است:

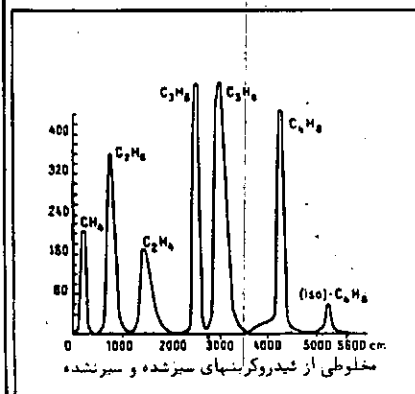
غلظت: گرم در لیتر	داروی ظهور		
	۱	۲	۳
سولفیت سدیم	۲۵	۲۵	۵۰
هیدروکینون	۷	۷	۲۰
متول	۹	۳	۰/۶
کربنات سدیم	۵۰	۵۰	—
برمید سدیم	۲	۲	۸
تیوسیانات سدیم	—	—	۶
هیدروکسید سدیم	—	—	۲۰

۳- ثبوت فیلم

روند عکاسی در مرحله ظهور پایان نمی‌گیرد، زیرا اگر فیلمی را که بدروش بالا «ظاهر» کرده‌ایم، در برابر نور قرار دهیم، ذرات فعال نشده برمید نقره در برابر نور کاسته می‌شوند. از این رو، تصویر روی فیلم باید «ثبیت Fixed» شود. این عمل مستلزم این است که ذرات نقره سیاه رنگ بر روی فیلم باقی بمانند، ولی باقی مانده برمید نقره از روی فیلم حذف شود. برای این منظور از «داروی ثبوت Fixing solution» استفاده می‌کنند.

محلولی که دارای «هیپو Hypo» (هیپوسولفیت یا

دو نمونه در کروماتوگراف گازی به دست آمده است.



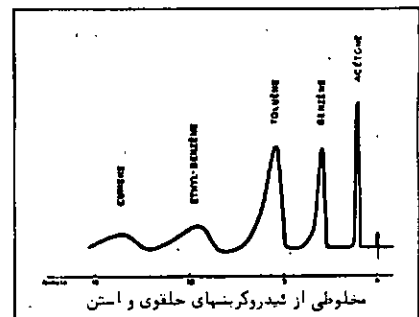
صفر مشخص می‌شود. سپس بر اثر عبور گازها از پل وستون نقاط ماکزیمی به دست می‌آید که فاصله آن‌ها از نقطه شروع، مشخص کننده جسی خاص در مخلوط و ارتفاع نقطه ماکزیم نشانه مقدار آن جسم در مخلوط است.

این روش بیشتر جهت تجزیه هیدرو کربنهای گازی و حتی هیدروکربنهای مایع سبک تا آن به کار رفته است و در آزمایشگاههای تحقیقاتی و حتی صنایع مورد استعمال دارد.

منحنی بالا و منحنی زیر، از تجزیه

بقیه از صفحه ۳۶

خط عمودی کوچکی را رسم می‌کند و نقطه



اهداف آموزشی و اصول ارزشیابی در آموزش شیمی

مرتیضی خلغالی

یادآوری:

در دو مقاله قبلی به اصول ارزشیابی در ارتباط با اهداف آموزشی و روشهای تدریس، همچنین چگونگی انتقال از هدفهای آرمانی آموزش و پرورش به هدفهای کلی آموزش شیمی و بالاخره تحلیل هر یک از هدفهای کلی آموزش شیمی به هدفهای جزئی پرداختیم و اینک دنباله مطلب:

(۲-۵) - تحلیل اهداف جزئی آموزش شیمی به نتایج

یادگیری و هدفهای رفتاری.

می دانیم که اهداف غایی و آرمانی به صورت عبارتهای کلی، جامع و شعارگونه بیان می شوند. در مقاله قبلی، به اهداف کلی و آرمانی کشور اشاره کردیم و یک هدف آرمانی مانند خود اتکایی را به اهداف و راهبردهای جزئی تر و روشن تر تحلیل کردیم. هدف ما از این کار آن بود که راه و روش رسیدن به این اهداف روشن تر شود و تساملاً توان تعقیب و اجرای آنها را داشته باشیم.

حال در نظر داریم که این اهداف زیرمجموعه ای و جزئی را مجدداً به اهداف کوچکتر و صریحتر تحلیل کنیم تا تکلیف ما هنگام تدریس یک موضوع در چند درس متوالی و ارزشیابی از آموخته های دانش آموزان در جهت هر یک از اهداف خاص، مشخص تر شود برای مثال، هدف (۲-۴) را که مربوط به «پرورش ذهن کاوشگر و کسب مهارتهای روش علمی» است، به زیرمجموعه های متوالی، از کل به جزء تحلیل کنیم تا از مجموع هدفهای کلی و جزئی حاصل، طرحی شبیه یک «شجره نامه» به دست آوریم. سپس به عنوان تمرین، رد یک هدف را در این شجره نامه تعقیب کنیم و مرتباً آن را به شاخه های اهداف کوچکتر و صریحتر خرد کنیم تا به جایی برسیم که راه و روش رسیدن به این اهداف خیلی روشن شود. پس از ارائه شجره نامه، چگونگی این تحلیل را شرح می دهیم.

(۲-۵-۱) - تعقیب مسیر یک هدف از کل به جزء

در نمودار یا «شجره نامه» هدفها

تحلیل آرمان مبهم «پرورش ذهن کاوشگر و کسب مهارتهای

روش علمی به برخی مقاصد آموزشی» صریحتر:

مقاصد باهدفهای کلی زیر مجموعه ای این آرمان مبهم را به صورت زیر بیان می کنیم:

۱- پرورش مهارت در تشخیص وجود یک مسئله، معما و یا مشکل، همچنین بیان آن به طور روشن.

۲- پرورش مهارت در انجام مشاهده ها.

۳- پرورش مهارت در مقایسه داده های حاصل از مشاهده ها و کشف نظام در آنها.

۴- پرورش مهارت در چراجویی، جستجوی روابط علت و معلولی و پیشنهاد حدسهای علمی و فرضیه ها

۵- پرورش مهارت در پیشنهاد طرحهای نظری و عملی برای امتحان صحت فرضیه ها.

۶- پرورش مهارت در تعمیم دادن نظامها، مفاهیم اساسی و فرضیه ها به منظور رسیدن به دانستنی های جدید و معتبر (معلومات سازی و دانش پروری).

حال به جاست که مجدداً یکی از این اهداف را که نسبتاً صریحتر شده، بازم به هدفهای زیرمجموعه ای خیلی صریحتر تحلیل کنیم:

(۲-۵-۲) - تحلیل مقصد آموزشی «پرورش

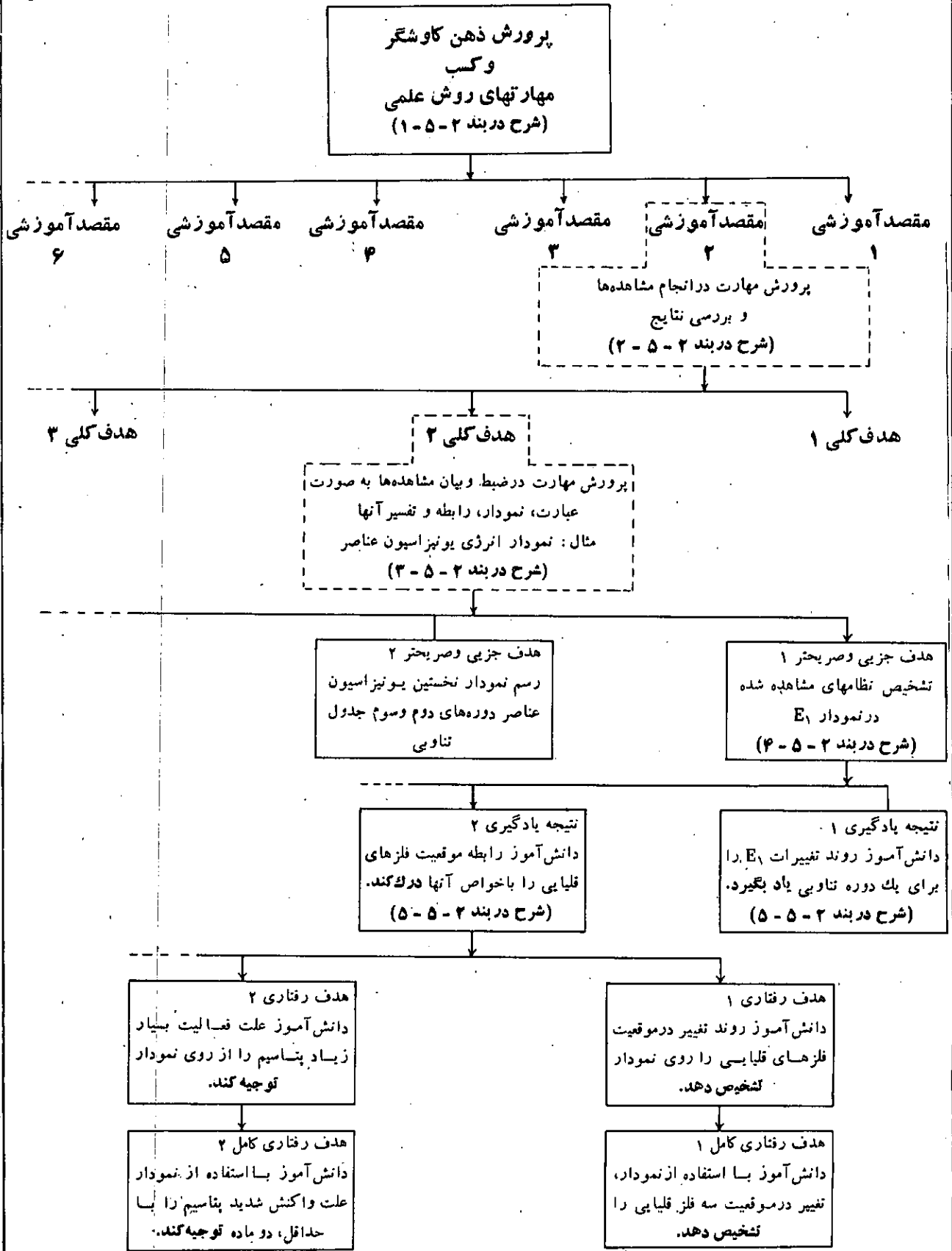
مهارت در انجام مشاهده ها و بررسی نتایج» به هدفهای

کلی و صریحتر

(این مقصد آموزشی مورد تحلیل را می توان تلفیقی از دو هدف شماره ۲ و ۳ بند قبلی دانست).

(۲-۱) - پرورش مهارت در جمع آوری داده های متعدد هنگام مشاهده یک شئی یا پدیده.

مثالی برای تحلیل يك هدف «آرمانی و مبهم» به اهداف «جزیی و صریح»:
 تعقیب یکی از خط سیرها هنگام تحلیل هدف آرمانی (۲-۴) از مجموعه اهداف آموزش شیمی:



(۲-۲) - پرورش مهارت در ضبط و بیان مشاهده‌ها به صورت عبارت رسا، نمودار، شکل، رابطه و تفسیر آنها.
 (۳-۲) - پرورش مهارت در ارائه مشاهده‌های خالص درباره يك شئی یا پدیده و احتراز از آمیختن آنها با استنباطهای شخصی.

(۲-۵-۳) - تحلیل هدف کلی «پرورش مهارت رابطه و تفسیر آنها» به هدفهای جزئی (تحلیل هدف ۲-۲ قبلی با ذکر مثالی درشیمی)
 تحلیل آموزشی مربوط به هدف «بررسی نمودار یونیزاسیون عناصر»:

(۱-۳) - پرورش مهارت در تشخیص نظامها از طریق مشاهده و بررسی نمودارها (تحلیل این هدف جزئی در نمودار قبلی دیده می‌شود).

(۲-۳) - رسم نمودارها با استفاده از داده‌های طبقه‌بندی شده.
 (۳-۳) - پرورش مهارت در کشف بی‌نظمی‌های موجود در نمودارها.

(۴-۳) - پرورش مهارت در مقایسه داده‌ها، طبقه‌بندی آنها و نتیجه‌گیری يك مفهوم کلی از آنها.
 (۵-۳) - ...

(۲-۵-۴) - تحلیل هدف جزئی «پرورش مهارت در تشخیص نظامهای مشاهده شده در نمودار E_۱» به چند نتیجه یادگیری (تحلیل هدف ۱-۳ قبلی)

در اینجا تقریباً به آخر خط خود در تحلیل اهداف آموزشی نزدیک می‌شویم تا بتوانیم آنها را تا سرحد امکان صریحتر بنویسیم. اثربخشی هدفها وقتی افزایش می‌یابد که آنها را در قلمرو هدفهای جزئی مربوط به يك یا چند ساعت محدود درسی طوری بنویسیم که تغییرات قابل مشاهده و سنجش در عملکرد دانش‌آموزان همچنین کیفیت استدلال و اظهار نظرها، و حتی گرایشها، مهارتها و... آسان را نشان دهند. به عبارت دیگر منظور خود را به صورت هدفهای عملیاتی یا رفتاری در آوریم.

فرض کنید که معلم برای رسیدن به هدف جزئی «تشخیص نظامهای مشاهده شده در نمودار E_۱» در طرح درس خود، تعدادی فرصت و تجربه یادگیری مناسب فراهم می‌کند که مثال آنها ارائه نمودار رنگی، بیان مقادیر عددی E_۱ برای چند عنصر دوره اول و دوم جدول تناوبی، انجام مقایسه از طریق پرسش و پاسخ و آزمایش و غیره است. واقعیت آن است که این فرصتها و فعالیت‌های یادگیری را، مستقیماً هدف آموزشی به حساب نمی‌آوریم. این فرایندهای آموزشی، تجارب یادگیری هستند که معلم در طرح درس خود در نظر گرفته است. آنچه که

واقعاً او انتظار دارد که هر يك از دانش‌آموزان بعد از انجام این فعالیت‌های یادگیری به آنها برسند، باید نتایج کلی یادگیری نام بگیرند.

معمولاً عبارتهای مربوط به نتایج کلی یادگیری به صورت چند فعل رفتاری کلی مانند یاد بگیرد، درک کند، بفهمد، جستجو کند، تشخیص دهد و... بیان می‌شوند تا تغییر رفتار مورد انتظار که در پایان درس در دانش‌آموز پدید می‌آید، مشخص گردد.

در مورد مثال فوق برای تحلیل هدف جزئی «کشف نظامهای مشاهده شده در نمودار E_۱»، می‌توان چند نتیجه کلی یادگیری زیر را پیشنهاد کرد:

(۱-۴-۵-۲) - دانش‌آموز روند تغییرات E_۱ را برای يك دوره تناوبی یاد بگیرد.

(۲-۴-۵-۲) - دانش‌آموز رابطه موقعیت فلزهای قلیایی را با خواص آنها درک کند.

(۳-۴-۵-۲) - دانش‌آموز روند تغییرات E_۱ را برای گروههای اولیه جدول تناوبی بفهمد.

(۴-۴-۵-۲) - دانش‌آموز موقعیت عناصر فعال و غیر فعال را در نمودار جستجو کند.

(۵-۴-۵-۲) - ...

(۲-۵-۵) - تحلیل يك نتیجه کلی یادگیری به تعدادی هدف رفتاری مشخص

در اینجا دیگر واقعاً به پایان خط تحلیل اهداف آموزشی می‌رسیم. برای اطمینان یافتن از اینکه دانش‌آموز بعد از طی کردن تجارب یادگیری مربوط به فعالیت محدود، مثلاً يك ساعت در کلاس، به يك یا چند نتیجه یادگیری رسیده است، باید گواه و شاهدهی برای آن به دست آوریم. فرض کنیم که دانش‌آموزی بعد از طی تجارب یادگیری ممکن است که «روند تغییرات E_۱ را برای يك دوره تناوبی» یاد گرفته است. ولی چگونه برای چند نفر مشاهده‌گر یا معلم و ارزشیابی، ثابت شود که او یاد گرفته است؟ اینجاست که ناگزیر هستیم چند رفتار مشهود (چند هدف رفتاری مشخص) را به عنوان گواه یادگیری روشن و قابل قبول او در نظر بگیریم که اختلاف نظر زیاد در تفسیر و ارزشیابی آن پیش نیاید. در این مورد از افعال رفتاری کاملاً مشخص و نه کلی استفاده می‌کنیم. برای مثال، به جای افعال کلی «یاد بگیرد، بفهمد و درک کند»، از افعال رفتاری مشهودتری چون «تشخیص دهد، توجیه کند، پیشگویی کند، بیان کند، رسم کند، تمیز دهد و غیره» بهره می‌گیریم (توجه شود که «تشخیص دهد» يك مرتبه به عنوان هدف کلی رفتاری و در مرتبه دوم به عنوان «هدف مشخص رفتاری» به کار رفته است. تشخیص تساوت میان حالت کلی و حالت خاص بستگی به موقعیت‌های مختلف دارد).

مثال: می‌توان هدفهای رفتاری زیر را به عنوان چند

تغییر رفتار مشهود دانش آموز برای نتیجه یادگیری کلی
«دانش آه-وز روند تغییرات E₁ را برای يك دوره تناوبی
یاد بگیرد»، در نظر گرفت:

(۲-۵-۵-۱) - دانش آموز روند تغییر در موقعیت
فلزهای قلیایی را روی نمودار تشخیص دهد.

(۲-۵-۵-۲) - دانش آموز علت فعالیت بسیار زیاد
پتاسیم را از روی نمودار توجیه کند.

(۲-۵-۵-۳) - دانش آموز موقعیت فلز فرانسیم را روی
نمودار پیشگویی کند.

(۲-۵-۵-۴) - دانش آموز علت پایین تر بودن موقعیت
پتاسیم نسبت به سدیم را در نمودار بیان کند.

هدفهای رفتاری کامل یا عبارتهای رفتاری کامل:

گاهی در تنظیم طرح درسها و بستههای آموزشی، از
عبارتهایی استفاده می کنیم که آنها را هدفهای رفتاری کامل
می دانیم. برای مثال، چهار هدف رفتاری معمولی فوق را مجدداً
به صورت هدفهای رفتاری کامل به شرح زیر بیان می کنیم:

(۲-۵-۵-۱) - دانش آموز با استفاده از نمودار،
حداقل، تفاوت در موقعیت سه فلز قلیایی را تشخیص دهد.

(۲-۵-۵-۲) - دانش آموز با استفاده از نمودار، علت
واکنش شدید پتاسیم را با حداقل، دو ماده مناسب توجیه کند.

(۲-۵-۵-۳) - دانش آموز موقعیت فلز فرانسیم را
بدون استفاده از نمودار پیشگویی کند.

(۲-۵-۵-۴) - دانش آموز بدون استفاده از کتاب و
جدول، روند تغییر در موقعیت همه فلزهای قلیایی را بیان کند.
هرگاه در این مثالها دقت کنیم، به چهار ویژگی مشترک
برای هدف رفتاری کامل می رسیم، که حروف اولیه آنها کلمه
«هرشد» را تشکیل می دهند.

۱- «م» از مخاطب، که در اینجا ممکن است دانش آموز
سال سوم متوسطه باشد.

۲- «ر» از رفتار مورد نظر که در مثالهای فوق شامل
تشخیص دادن، توجیه کردن، پیشگویی کردن و بیان کردن است.

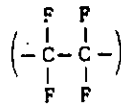
۳- «ش» از شرایط است که در مثالهای فوق «با استفاده
از نمودار»، «بدون استفاده از نمودار» و «بدون استفاده از کتاب
و جدول» است.

۴- «د» از درجه موفقیت یا معیار قبولی است که معلم
در نظر گرفته است.

در مثالهای بالا، «سه فلز قلیایی»، «حداقل دو ماده»،
«پیشگویی کردن موقعیت فلز فرانسیم» و «همه فلزهای قلیایی»
معیارهای موفقیت است.

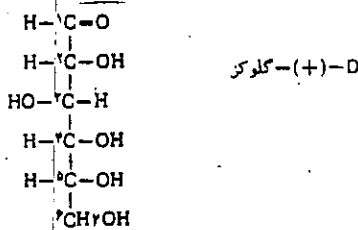
(۱) برای آگاهی بیشتر از چگونگی تحلیل اهداف آموزشی
و آشنایی با هدفهای رفتاری، همچنین اطلاع یافتن از امتیازات
و محدودیتهای آنها، اضافه بر منابع معرفی شده در پایان این
سلسله مقالات، می توان به چهار مقاله متوالی تحت عنوان «شیوه»
بیان و تحلیل آرمانها، مقاصد و هدفهای آموزشی، رجوع کرد که
در مجله رشد تکنولوژی آموزشی شماره های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ از سال دوم
منتشر شده و می شود.

۴- در صفحه ۲۶۳: تفلون نیز که از مشتقات فلئور است
دارای واحد ساختمانی

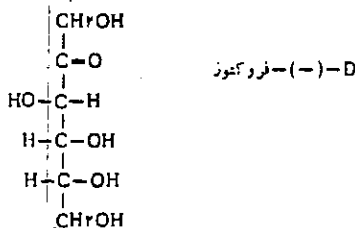


است.

۵- در صفحه ۱۹۵: در مقابل فرمول گسترده گلوکز نوشته شود:



۶- در صفحه ۱۹۲: در فروکتوز:



اخبار

کتاب شیمی سال چهارم علوم تجربی - ریاضی و
فیزیک

در چاپ ۱۳۶۵ این کتاب اصلاحات و تغییرات جزئی
اعمال شده است که عبارتند از:

۱- در صفحه ۲۷، در پارو قی آمده است: ۱- کلرات (I) سدیم
(یا هیپو کلریت سدیم) ۲- کلرات (V) سدیم (یا کلریت سدیم)
۲- در صفحه ۱۲۸، دنباله پرسش و تمرین صفحه ۱۲۵:

۳۳- برای دی کلرو بنزن سه ایزومر وجود دارد که
فرمول تجربی آنها C₂H₂Cl است، فرمول مولکولی دی
کلرو بنزن را معین کنید.

۳۴- از واکنش ۴/۴۸ لیتر متان با کلر، ۱۷ گرم جسم
آلی کلردار تشکیل می شود، فرمول مولکولی آن را معین کنید.
۳۵- برای سوختن کامل ۱٪ مول از یک الکن، ۴/۴۸
لیتر هوا لازم است، فرمول مولکولی را معین کنید.

۳- در صفحه ۱۹۷: ۲۶- از حرارت دادن ۱/۵۴ گرم اسنات
آمونیم، ۵/۵۹ گرم استامید به دست آمده است. بازده واکنش
چند درصد است؟

این مقاله در ارتباط

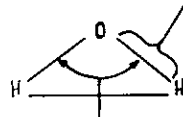
با کتاب شیمی سال

اول دبیرستان تهیه شده است.

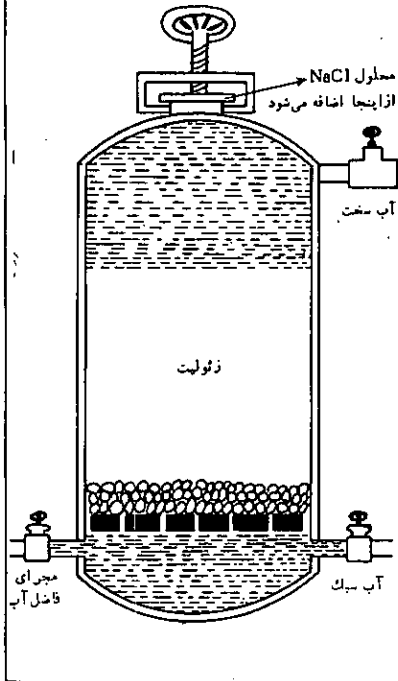
پالایش شیمیایی آب

مهندس هوشنگ گودرزی

طول پیوند



104.5° زاویه پیوندی



سبک کردن آب با روش مبادله یسئون، هنگامیکه بازسازی زئولیت لازم شود مجرای خروج آب سبک را بسته محلول غلیظ نمک طعام را از لایه زئولیت عبور داده از مجرای فاضل آب خارج می نمایند. این عمل تا تکمیل بازسازی زئولیت ادامه می یابد.

حذف کلیه ناخالصی آن نیست بلکه انجام مجموعه عملیاتی است که منجر به زدودن و پاکهش این ناخالصی ها تا حد قابل قبول گردد و غرض از حد قابل قبول هم تحدید کمی و کیفی آلودگی نامیزان لازم و بی ضرر است.

اینک نظر به گستردگی زمینه پالایش آبها و محدودیت این مقاله جهت پرداختن به جوانب مختلف به توضیح آنچه معمولاً تحت عنوان سبک کردن آب در امر پالایش شیمیایی مورد اشاره قرار می گیرد خواهیم پرداخت.

عملیات سبک کردن آب بر روی آبهای انجام می گیرد که اصطلاحاً سخت گفته می شوند آبهای سخت آبهای را گویند که میزان مواد کلسیم، منیزیم و آهن آنها از حد معین (معمولاً صد قسمت در میلیون) تجاوز نماید. وجود یونهای منگنز، مس، باریم، روی و سرب نیز می تواند موجب جزیی افزایش در سختی آب گردد. یونهای منفی موجود در آبهای سخت معمولاً کلریدها، سولفاتها و بیکربناتها هستند.

سختی آب به دو دلیل اصلی مورد اعتراض است یکی اینکه وجود یونهای کلسیم، منیزیم و آهن در اثر واکنش با صابونهای محلول تشکیل صابونهای نامحلول که فاقد قدرت پاک کنندگی هستند داده و به دلیل چسبندگی بودن این صابونها لوازم خانه مانند دستشویی، وان حمام، سنگ توالت چرکین به نظر می رسند دیگر اینکه بر روی سطح داخلی لوله ها و دیگهای بخار ایجاد لایه رسوبی می نمایند علت اصلی تشکیل این لایه این است که در دماهای بالا مقدار زیادی از مواد معدنی محلول در آبهای سخت به مواد غیر محلول مانند کربنات کلسیم منیزیم، آهن و سولفات کلسیم تبدیل شده رسوب می کنند، یکی از اشکالات مهم این لایه ضعف آن در انتقال گرما و بالا رفتن

تا اواخر قرن هجدهم آب یک عنصر ساده تصور می شد هنری کوندیش (Cavendish) در سال ۱۷۸۱ متوجه شد که با سوختن نیتروژن در هوا آب تولید می شود و چند سال بعد لاوازیه صورت ترکیبی آن را روشن ساخت و هم اکنون همه ما آب را ماده ای با فرمول شیمیایی H_2O می شناسیم.

با اینحال هیچ آبی در طبیعت به صورت خالص وجود نداشته و آب باران نیز با وجود خلوص نسبی مقداری گازهای محلول و گردوغبار به همراه دارد. در آب دریاها در حدود ۳/۶ درصد مواد محلول موجود است که بخش اصلی آن را نمک طعام تشکیل می دهد.

نوع و مقدار ناخالصی آبهای سطح زمین مربوط به جنس خاک و صخره هایی است که آب از آنها عبور می کند. ناخالصی های موجود در آبهای سطح زمین را می توان به شرح زیر طبقه بندی کرد:

۱- مواد جامد معلق شامل ماسه، رس، مواد آلی، میکرو-ارگانیسم ها و ...

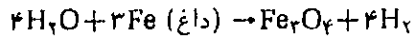
۲- گازهای محلول شامل اکسیژن، نیتروژن، دی اکسید کربن، اکسیدهای نیتروژن، آمونیاک و سولفید نیتروژن.

۳- نمکهای محلول از جمله کلریدها، سولفاتها، کربنات های نیتروژن سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم و ...

۴- مواد آلی محلول از جمله مواد حاصل از فساد اندامهای حیوانی و نباتی علاوه بر آلوده کننده های بالا که معمولاً به طور طبیعی در آنها یافت می شوند انسان نیز به راههای گوناگون از جمله از طریق فضولات مختلف صنعتی و کشاورزی موجبات آلودگی آبها را فراهم می سازد.

منظور از پالایش آب جز در موارد، استثنایی و آزمایشگاهی

اتلاف سوخت است. انفجار دیگهای بخار نیز غالباً به دلیل وجود همین لایه انجام می گیرد و علت امر این است که به دلیل ضعف هدایت حرارتی لایه برای رسیدن آب درون دیگ به دمای مطلوب دیواره فلزی دیگ تا حد سرخ شدن گرم شده و اگر شکاف کوچکی در لایه باشد آب از راه آن با دیواره سرخ شده فلز تماس حاصل کرده برابر فرمول زیر گاز نیدروژن تولید می شود.



وجود گاز نیدروژن موجب شکستگی بیشتر لایه و تولید هیدروژن بیشتر و بالاخره انفجار می شود.

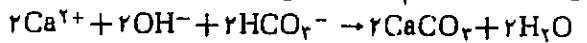
با توضیح مختصر فوق اهمیت زدودن عوامل سختی آبی که برای دیگهای بخار و... مورد استفاده قرار می گیرند، روشن می شود.

حذف عوامل سخت کننده آب یعنی یونهای موجود در آن را اصطلاحاً سبک کردن گویند.

سختی آب را از لحاظ نوع سختی کربناته و غیر کربناته تقسیم می کند. سختی کربناته یا موقت - جوشاندن آبهای دارای کربنات نیدروژن (بیکربنات)، بیکربنات سبب خروج دی اکسید کربن و تشکیل کربناتهای مربوطه می شود.



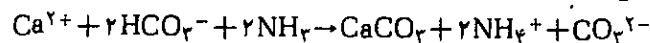
رسوب دیگهای بخار و کتریهای چایخوری که عموماً همان کربناتهای کلسیم و منیزیم است به همین ترتیب تشکیل می شود، اینگونه آبها را آبهای دارای سختی کربنات و یاداری سختی موقت گویند زیرا بیشتر این نوع سختی با حرارت دادن زدوده می شود. افزودن موادی از قبیل نیدروکسید کلسیم نیز می تواند موجب کم شدن سختی این آبها گردد.



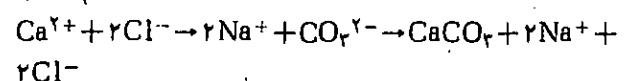
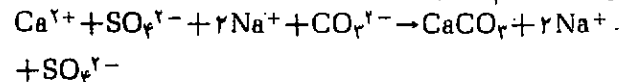
چنین معادلانی را می توان برای آبهای سختی که دارای یونهای فلزی Fe^{2+} و Mg^{2+} هستند نیز نوشت.

کربناتهایی که به این ترتیب تشکیل می شوند بسا عبور دادن آب اذیافی های شنی جدا و حذف می شوند.

برای زدودن سختی موقت آب در محدوده مصرف خانواده می توان از آمونیاک نیز استفاده کرد.



آبهایی را که علاوه بر یونهای کلسیم، منیزیم و آهن یونهای کلرید و سولفات نیز دارند آبهای دارای سختی غیر کربناته گویند. یونهای کلرید و سولفات برعکس بیکربناتها با جوشاندن از بین نمی روند این نوع سختی را می توان با افزودن کربنات سدیم با آب از بین برد.

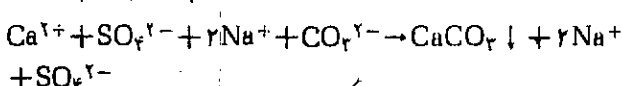
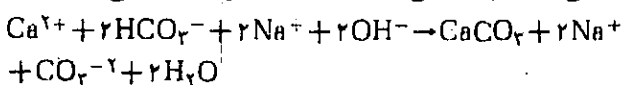


سولفات و کلرید سدیم که بدین نحو در جریان واکنش

تشکیل می شوند، اثر نامطلوبی بر خاصیت تمیز کنندگی صابون نداشته و باعث تشکیل لایه های بر روی جندار داخلی دیگ نیز نمی شوند.

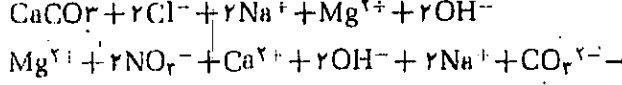
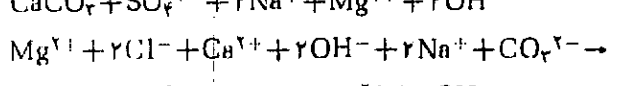
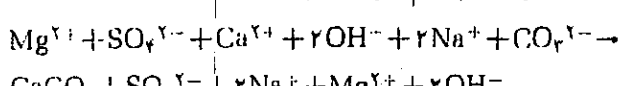
در تاسیسات بزرگ برای زدودن سختی های کربناته و غیر کربناته از سود سوزآور استفاده می شود.

کربنات سدیم حاصل از واکنش فسوک باعث زدودن سختی غیر کربناته می شود که فرمول عمل آن به شرح زیر است:



سولفات سدیم و بوراکس نیز به عنوان سبک کننده عمل کرده تشکیل سولفاتها و نیتراتهای غیر محلول کلسیم و منیزیم می دهند.

به طور کلی اگر کلسیم و منیزیم آب به صورت بیکربنات باشد برای سبک کردن آن آهک کفایت می کند ولی اگر نمکهای کلسیم و منیزیم به صورت سولفات، نیترات و یا کلرید باشند، آهک و کربنات سدیم هر دو لازمند.



هنگامی که کربنات بیشتر از سولفات و نیترات و یا کلرید باشد آهک لازم از کربنات سدیم بیشتر است و بالعکس نکته ای که باید متذکر شد این است که در اثر سبک کردن تمام کلسیم و منیزیم آب از بین نمی رود زیرا کربنات کلسیم و نیدروکسید منیزیم به مقدار خیلی کم در آب به صورت محلول باقی می مانند به منظور تسریع در امر واکنش و کامل تر کردن آن علاوه بر آهک و کربنات مقداری سولفات آلومینیم و یا آلومینات سدیم هم با آب اضافه می شود.

سبک کردن آب در تاسیسات بزرگ و عموماً بدون نیاز به گرما انجام می شود ولی در کارخانه ها می توان به منظور تسریع امر از گرما استفاده کرد.

رسوباتی که در جریان سبک کردن آب تولید می شوند موجب گرفتگی لایه های صافی شنی شده بسازده آن را کم می کند برای رفع این اشکال اقدام به شستوی صافی ها و لایه های شن و ماسه می شود.

سبک کردن آب از طریق تبادل یون ها:

سبک کرن به روش تبادل یون نخستین بار در ۱۹۵۵ به وسیله روبرت گالن شیمی دان آلمانی انجام شد او با ذوب خاک رس، شن و کربنات سدیم جسمی که خاصیت تبادل یون داشت

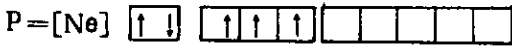
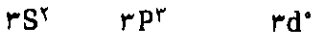
پرسش و پاسخ

حسام امینی

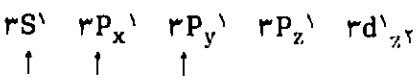
را نسبت به یکدیگر به حداقل می‌رساند. به عبارت دیگر ساختمان پایدار هندسی هر مولکول طوری است که جفت الکترونها موجود در آن بیشترین فاصله ممکن را از یکدیگر داشته باشند. باید دانست که در این نوع هیبریداسیون، پنج اربیتال هیبریدی مساوی تولید نمی‌شود. بلکه سه اربیتال با یکدیگر مساوی بوده و زاویه 120° درجه داشته و در یک سطح قرار دارند دو اربیتال دیگر نیز که با هم مساوی اند بر سطحی که سه اربیتال مزبور دارند، عمودند.

مثال ۱ - مولکول PCl_5 در حالت گاز.

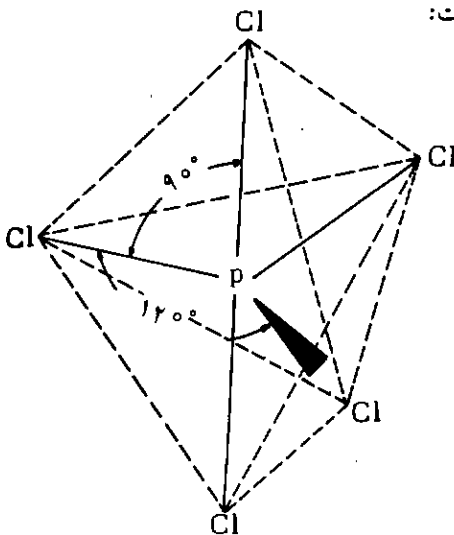
آرایش الکترونی P در حالت عادی به صورت زیر است:



لایه ظرفیت آن در حالت برانگیخته به صورت



درمی آید. این پنج اربیتال تک الکترونی، ضمن تشکیل مولکول PCl_5 به صورت sp^3d هیبرید می‌شوند. شکل مولکول حاصل چنین است:



نکته قابل توجه اینکه آنچه گفته شد در مورد مولکول PCl_5 گازی می‌باشد پنتا کلرید فسفر، در حالت جامد، ساختمان یونی دارد و متشکل از کاتیونهای PCl_4^+ و آنیونهای PCl_6^-

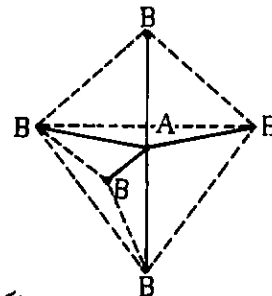
پرسش - شکل مولکولهایی که هیبریداسیون اربیتالهای اتم مرکزی آنها با شرکت اربیتالهای d صورت می‌گیرد چگونه است؟

پاسخ - اولین دوره از عناصر جدول تناوبی که اتمهای آنها می‌توانند دارای اربیتال یا اربیتالهای هیبریدی d باشند، عناصر دوره سوم اند. زیرا عناصر ردیفهای اول و دوم در حالت عادی یا برانگیخته دارای اربیتال d اشغال شده نیستند. و به طوری که نخواهیم دید، از عناصر دوره سوم، به ترتیب عدد اتمی، اولین عنصری می‌تواند که در حالت برانگیخته اربیتال d را در هیبریداسیون شرکت دهد، فسفر (P) است و این خاصیت در عناصر بعد از فسفر نیز وجود دارد.

نکته قابل ذکر اینکه اتم سیلیسیم (Si) می‌تواند اربیتال d را در پیوند داتیو به عنوان گیرنده جفت الکترون شرکت دهد (مانند یون $SiCl_5^-$) انواع هیبریداسیونهایی که با شرکت اربیتالهای d انجام می‌گیرند عبارتند از:

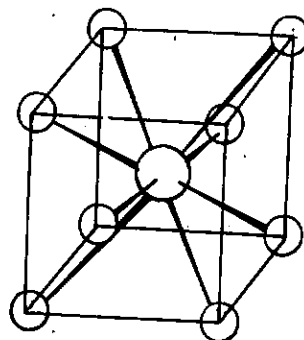
۱ - هیبریداسیون sp^3d و dsp^3 - در این حالت، چند مورد قابل تشخیص است:

الف - کلیه اربیتالهای هیبریدی تک الکترونی بوده و در تشکیل پیوند کووالانسی شرکت می‌کنند. در این صورت پنج اربیتال هیبریدی و در نتیجه در مولکول حاصل پنج پیوند کووالانسی وجود خواهد داشت. فرمول عمومی این نوع مولکولها را به صورت AB_5 می‌توان نشان داد. که در آن A، اتم مرکزی است. شکل هندسی این نوع مولکولها به صورت دوهی باقاعده مثلثی (Trigonal bipyramid) است.

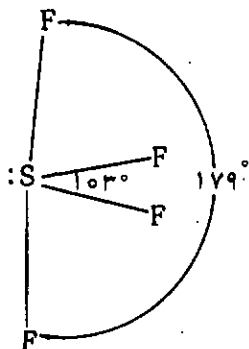


این نوع آرایش فضایی، دافعه جفت الکترونها پیوندی

است. ساختمان بلور آن چنین است:

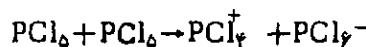


است. که شامل ۴ اربیتال پیوندی و یک اربیتال دوالکترونی غیر پیوندی است. این ۵ اربیتال ضمن تشکیل مولکول SF_6 به صورت sp^3d هیبرید می‌شوند. شکل مولکول SF_6 به صورت زیر است:



به طوری که در این شکل ملاحظه می‌شود، جفت الکترون غیر پیوندی در یکی از رأسهای دوهرمی جای گرفته است. توضیح آنکه برای مولکول SF_6 دو نوع آرایش فضایی قابل پیش بینی است.

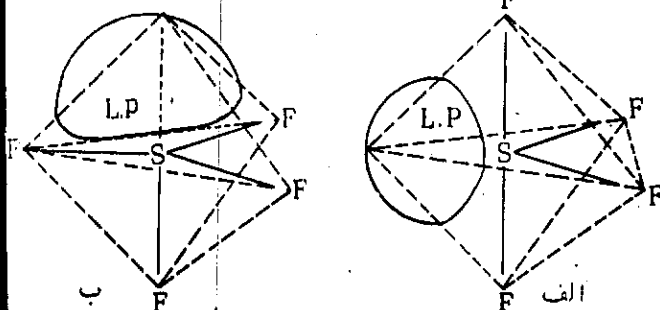
ضمن جامد شدن پتاکلرید فسفر، از حالت بخار واکنش زیر صورت می‌گیرد:



لازم به یاد آوری است که هیبریداسیون اربیتالهای اتم فسفر، در PCl_4^+ از نوع sp^3 و در PCl_6^- از نوع sp^3d^2 است.

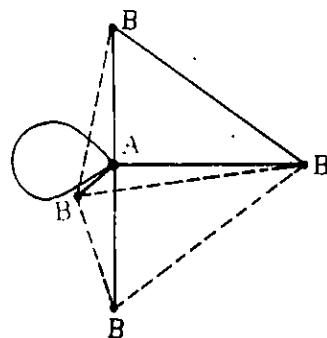
مثالهای دیگر - در PF_5 ، PBr_5 و $SiCl_4$ نیز هیبریداسیون اربیتالهای اتم مرکزی از نوع sp^3d است. در PF_5 در دمای معمولی گازی شکل با نقطه جوش $-85^\circ C$ است. PBr_5 جامد بوده و بلور آن متشکل از یونهای Br^- و PBr_4^+ است.

ب - هیبریداسیون sp^3d که در آن یک اربیتال دو الکترونی غیر پیوندی و چهار اربیتال پیوندی وجود دارد. فرمول عمومی مولکولهایی را که هیبریداسیون اربیتالهای اتم مرکزی آنها از این نوع است می‌توان به صورت AB_5 نشان داد. آرایش فضایی آنها به صورت چهار وجهی تغییر شکل یافته (کج شده) $distorted tetrahedron$ است.



جفت الکترون غیر پیوندی در شکل الف در یکی از رئوس قاعده دوهرمی و در شکل ب روی محور عمود بر قاعده قرار دارد. (جفت الکترونی پیوندی را با علامت $B.P$ و جفت الکترون غیر پیوندی را با علامت $L.P$ نشان می‌دهند. در شکل الف بین یک جفت الکترون غیر پیوندی با دو جفت اربیتال پیوندی و همچنین بین چهار اربیتال پیوندی با زاویه 90° نیروی دافعه متقابل اعمال می‌شود، در صورتی که در شکل ب نیروی دافعه متقابل بین یک جفت الکترون غیر پیوندی و سه جفت الکترون پیوندی و همچنین بین سه اربیتال پیوندی برقرار است.

چون نیروی دافعه بین «اربیتال غیر پیوندی و اربیتال پیوندی» بیش از نیروی دافعه بین دو اربیتال پیوندی است (زیرا اربیتال غیر پیوندی به علت اینکه یک مرکزی است یعنی



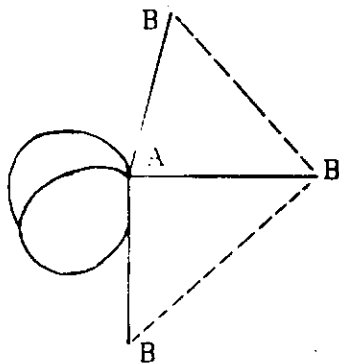
مثال ۱- مولکول SF_6 تترافلوئورید گوگرد. آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم S ضمن تشکیل مولکول SF_6 به صورت برانگیخته

- 1- Bonding Pair electron
- 2- Lone Pair electron

تحت اثر يك هسته است حجيم تر بوده و جای بیشتری را اشغال می‌کند). با توجه به قاعده «رسیدن به حداقل نیروی دافعه»، در شکل الف اثرات دافعه متقابل کمتر است و آرایش هندسی الف ترجیح داده می‌شود و تجربه نیز آن را تأیید می‌کند.

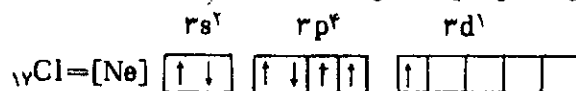
مثالهای دیگر - در TeCl_4 و IF_4^+ نیز هیبریداسیون اریتهالهای اتم مرکزی از همین نوع است.

ج - هیبریداسیون sp^3d که در آن دو اریتهال دو الکترونی غیر پیوندی و سه اریتهال پیوندی وجود دارد. فرمول عمومی مولکولهایی را که هیبریداسیون اریتهالهای اتم مرکزی آنها از این نوع است می‌توان به صورت AB_3 نشان داد. آرایش فضایی آنها به صورت T مسطح (T-shaped planar) است.

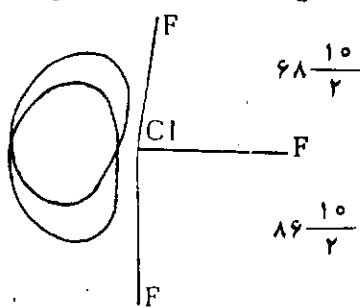


مثال - مولکول ClF_3 - تری فلوئورید کلر.

آرایش الکترونی اتم کلر، ضمن تشکیل مولکول ClF_3 به صورت برانگیخته زیر است:



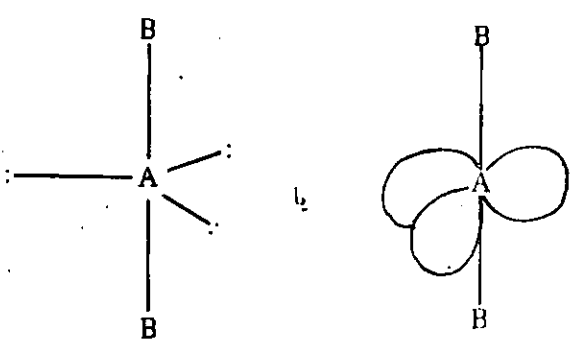
به طوریکه ملاحظه می‌شود در لایه ظرفیت آن دو اریتهال غیر پیوندی و سه اریتهال پیوندی وجود دارد این پنج اریتهال به صورت sp^3d هیبرید می‌شوند و در نتیجه اتم کلر می‌تواند سه پیوندی کووالانسی با اتمهای فلوئور تشکیل دهد.



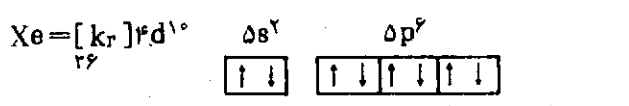
مثالهای دیگر - در BrF_3 و IF_3 نیز هیبریداسیون اریتهالهای اتم مرکزی از همین نوع است.

د - هیبریداسیون sp^3d که در آن سه اریتهال دو الکترونی غیر پیوندی و دو اریتهال پیوندی وجود دارد. فرمول عمومی مولکولهایی را که هیبریداسیون اریتهالهای اتم مرکزی آنها

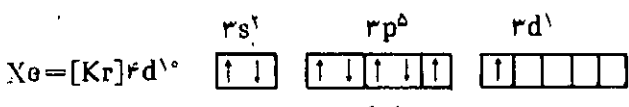
از این نوع است می‌توان به صورت AB_2 نشان داد آرایش فضایی آنها راست خطی (Linear) مانند شکل زیر است:



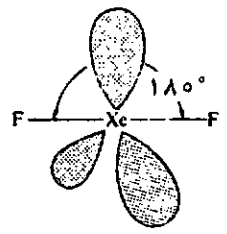
مثال ۱- مولکول XeF_2 دی فلوئورید گزنون آرایش الکترونی اتم Xe در حالت عادی به صورت زیر است:



آرایش الکترونی اتم Xe در حالت برانگیخته ضمن تشکیل مولکول XeF_2



این پنج اریتهال که دارای دو اریتهال پیوندی و سه اریتهال غیر پیوندی است به صورت sp^3d هیبرید می‌شوند. شکل مولکول حاصل چنین است:



دی فلوئورید گزنون جسمی است جامد که در 140°C ذوب می‌شود. این جسم از واکنش مستقیم فلوئور با گزنون حاصل می‌شود.

مثال ۲- در یون I_3^- (یون تتراییدید) نیز هیبریداسیون اریتهالهای اتم مرکزی از این نوع است.

۲- هیبریداسیون sp^3d^2 و d^2sp^3 - که در آن دو اریتهال d (d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$) شرکت دارند. در این مورد نیز چند حالت قابل تشخیص است.

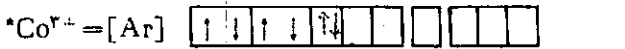
الف - کلیه اریتهالهای هیبریدی تک الکترونی بوده و در تشکیل پیوند کووالانسی شرکت می‌کنند، در این صورت در مولکول حاصل ۶ پیوند کووالانسی وجود خواهد داشت. فرمول عمومی این نوع مولکولها را به صورت AB_6

در یون PF_6^- یکی از پیوندها از نوع داتیو است. در SiF_6^{2-} دو پیوند در AlF_6^{3-} سه پیوند داتیو وجود دارد. آیا بین هیبریداسیون sp^3d^2 و d^2sp^3 تفاوتی وجود دارد؟

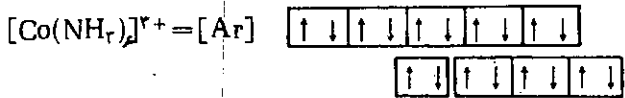
برای توضیح این مطلب به بیان دو مثال زیر می پردازیم:
 مثال ۱- یون هگزا آمین کبالت (III) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
 آرایشهای الکترونی اتم و یون کبالت (III) و تغییرات آن ضمن تشکیل مولکول چنین است:
 اتم Co در حالت عادی $Co = [Ar] 3d^7 4s^2 4p^0$
 یون Co^{3+} در حالت عادی



یون Co^{3+} در حالت برانگیخته (جفت شدن الکترونها)

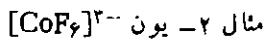


هیبریداسیون d^2sp^3 در کمپلکس

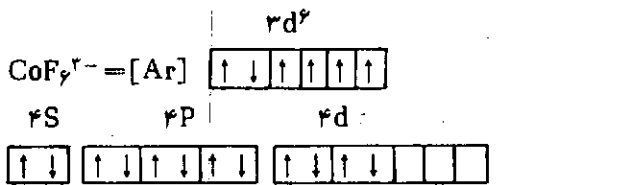


جفت الکترونهايي که توسط مولکولهای NH_3 با پیوند داتیو واگذار شده است.

به طوریکه ملاحظه می شود این یون دارای اربیتال تک الکترونی نیست تجربه نیز دیامگنتیک بودن آن را تأیید می کند.



مطالعه این یون نشان می دهد که پارامگنتیک است (در میدان مغناطیسی منحرف می شود) و اندازه گیری گشتاور مغناطیسی آن وجود ۴ الکترون منفرد (جفت نشده) را ثابت می کند. بنابراین آرایش الکترونی این یون را باید به ترتیب زیر در نظر گرفت:

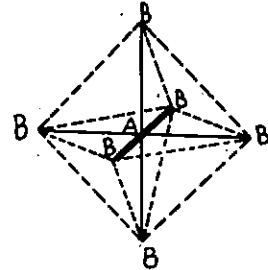


الکترونهايي که توسط یونهای F^- با پیوند داتیو واگذار شده است.

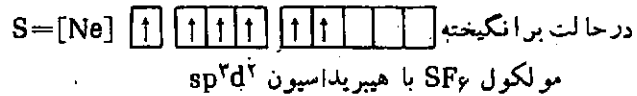
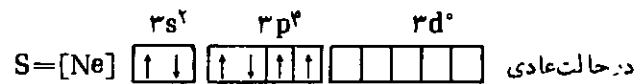
حاصل به مقایسه آرایش الکترونی این دو کمپلکس می پردازیم. از نظر رعایت ترتیب در مورد یون $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

۱- گشتاور مغناطیسی (μ) از رابطه $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ محاسبه می شود. که در آن n تعداد الکترونهايي منفرد است.

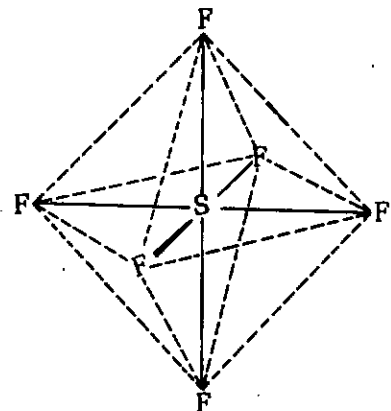
می توان نشان داد. شکل هندسی آنها هشت وجهی (octahedron) است. در این آرایش فضایی، هر کدام از اربیتالهای هیبریدی (که با هم یکسانند) در جهت گوشه های یک هشت وجهی منظم قرار می گیرند.



مثال - مولکول هگزا فلورید گوگرد SF_6 آرایش الکترونی گوگرد در حالت عادی و در حالت برانگیخته ضمن تشکیل مولکول SF_6 چنین است:



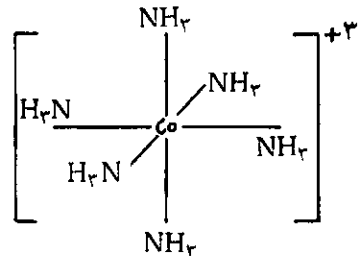
همانطور که گفته شد شکل هندسی مولکول هشت وجهی منظمی است که در آن پیوندها با هم مساوی و طول پیوند برابر $1/57^\circ$ می باشد. و زاویه پیوندها برابر 90° است.



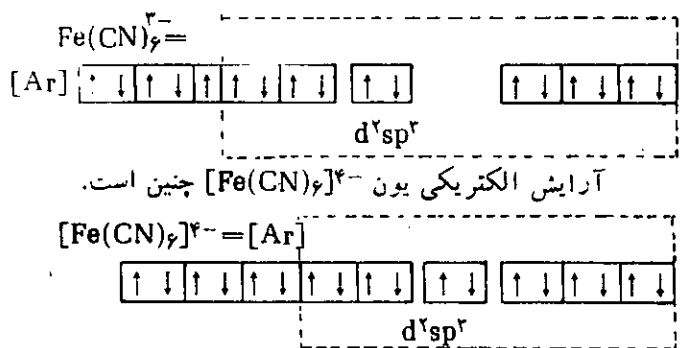
هگزا فلورید گوگرد گازی شکل در $64^\circ C$ - شروع به تصعید کرده و در $50^\circ C$ ذوب می شود.

مثالهای دیگر - در یونهای PF_6^- ، SiF_6^{2-} ، AlF_6^{3-} و $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ، $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، $[Fe(CN)_6]^{3-}$ و نیز هیبریداسیون اربیتالهای اتم مرکزی از همین نوع است.

هیبریداسیون اریبتالها را باید به صورت d^2sp^3 و در مورد یون CoF_6^{2-} به صورت sp^3d^2 نشان داد ولی از نظر شکل هندسی بین این دو یون تفاوتی نیست.

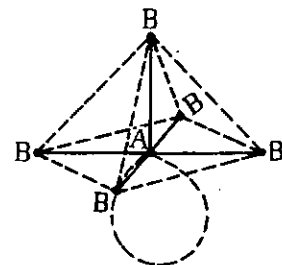


آرایش الکترونی یون $[Fe(CN)_6]^{2-}$ به صورت زیر



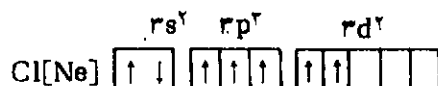
به طوریکه از این دو آرایش الکترونی می توان فهمید یون $Fe(CN)_6^{2-}$ به علت داشتن الکترون مفرد پارامگنتیک در صورتی یون $Fe(CN)_6^{4-}$ دیا منتیک است.

ب - هیبریداسیون sp^3d^2 که در آن ۵ اریبتال تک الکترونی و یک اریبتال دو الکترونی وجود دارد. فرمول عمومی مولکولهایی را که هیبریداسیون اریبتالهای اتم مرکزی آنها از این نوع است. می توان به صورت AB_5 نشان داد شکل هندسی آنها هرم مربع القاعده (tetragonal pyramid) است.

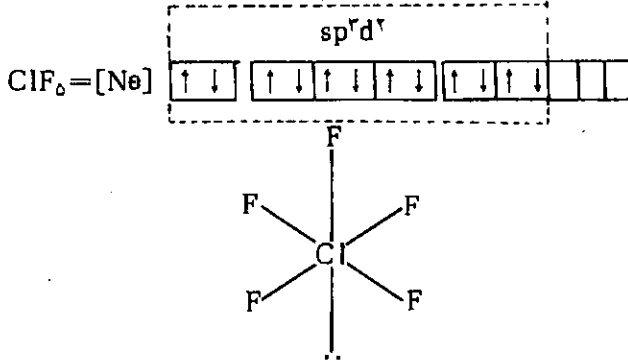


مثال - مولکول پنتا فلورید کلر ClF_5 آرایش الکترونی کلر ضمن تشکیل مولکول ClF_5 چنین

است:

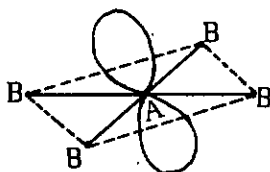


این شش اریبتال به صورت sp^3d^2 هیبرید شده و اتم کلر، ۵ پیوند کووالانسی با اتم فلورین تشکیل می دهد.



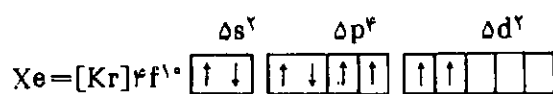
در BrF_5 ، IF_5 ، ICl_4^- و SbF_5^{2-} نیز هیبریداسیون اریبتالهای اتم مرکزی از همین نوع است.

ج - هیبریداسیون sp^3d^2 که در آن ۴ اریبتال تک الکترونی و دو اریبتال دو الکترونی وجود دارد. فرمول عمومی مولکول مربوط را می توان به صورت AB_4 نشان داد. شکل هندسی آنها سطح مربعی (Square planar) است.

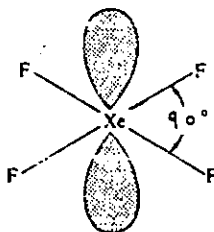


مثال - مولکول تترا فلورید گزنون XeF_4 .

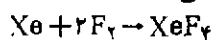
آرایش الکترونی اتم Xe ضمن تشکیل مولکول XeF_4 به صورت زیر است:



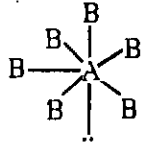
این ۶ اریبتال به صورت sp^3d^2 هیبرید می شوند و چون دارای ۴ اریبتال تک الکترونی است. اتم Xe چهار پیوند کووالانسی با اتم فلورین تشکیل می دهد.



تترا فلورید گزنون از حرارت دادن مخلوطی از گازهای گزنون و فلورین در $400^\circ C$ به دست می آید.



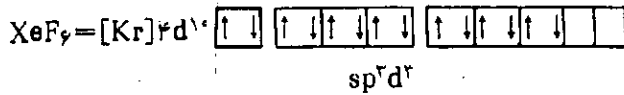
جسمی است جامد و در $117^\circ C$ ذوب می شود.



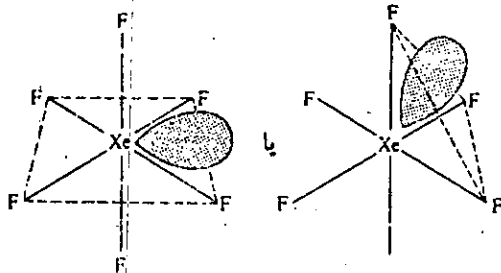
مثال - مولکول هگزافلوریدگزتون XeF_6 آرایش الکترونی Xe در حالت برانگیخته ضمن تشکیل مولکول XeF_6 به صورت زیر است:



این ۷ ارییتال به صورت sp^3d^2 هیبرید شده و چون دارای ۶ ارییتال تک الکترونی است. با تشکیل ۶ پیوند کووالانسی با اتم فلور، مولکول XeF_6 حاصل می شود.



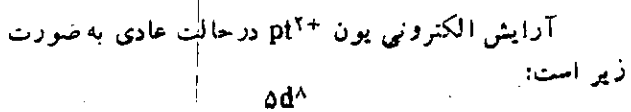
آرایش فضایی مولکول XeF_6 چنین است:



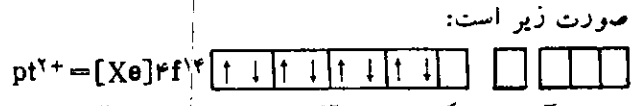
۴- هیبریداسیون dsp^2 - در این نوع هیبریداسیون یک ارییتال $d(x^2-y^2)$ شرکت دارد. مولکول یا یونی که هیبریداسیون ارییتالهای اتم مرکزی آن از نوع dsp^2 است دارای شکل هندسی مربعی (Square planar) است.

مثال ۱- هیبریداسیون ارییتالهای اتم pt در یون هگزاکلروپلاتینات (IV) $ptCl_4^{2-}$

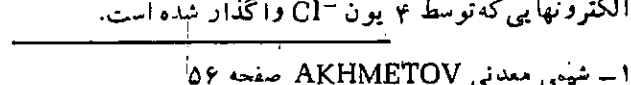
آرایش الکترونی pt در حالت عادی به صورت زیر است:



آرایش الکترونی یون pt^{2+} در حالت عادی به صورت زیر است:



آرایش الکترونی $ptCl_4^{2-}$ با هیبریداسیون dsp^2 به صورت زیر است:



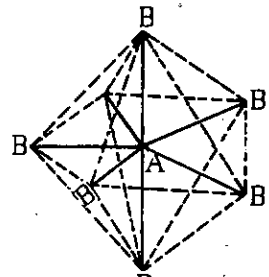
الکترونی که توسط ۴ یون Cl^- واگذار شده است.

دریون BrF_4^- نیز هیبریداسیون ارییتالهای اتم برم از این نوع است.

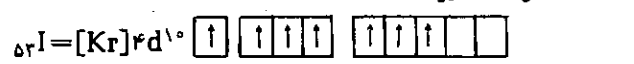
لازم به یادآوری است که توسط F^- واگذار شده است. از نوع داتیو است که توسط F^- واگذار شده است.

۳- هیبریداسیون sp^3d^2 و d^2sp^3 - که در آن سه ارییتال d یعنی (d_{xz} و d_{yz} و d_{xy}) شرکت دارند در این مورد نیز چند حالت قابل تشخیص است:

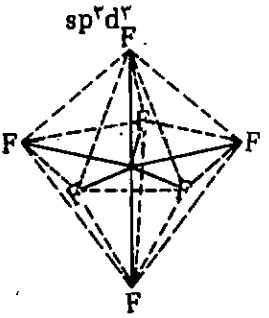
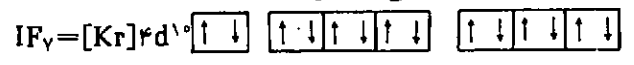
الف - کلیه ارییتالهای هیبریدی تک الکترونی بوده و در تشکیل پیوند کووالانسی شرکت می کنند. در این صورت در مولکول حاصل، ۷ پیوند کووالانسی وجود خواهد داشت. فرمول عمومی این نوع مولکولها را به صورت AB_7 می توان نشان داد. شکل هندسی آنها به صورت دو هرمی پنج وجهی (Pentagonal bipyramid) است.



مثال - مولکول هپتافلورید IF_7 آرایش اتم بد در حالت برانگیخته هنگام تشکیل مولکول IF_7 به صورت زیر است:



این هفت ارییتال الکترونی به صورت sp^3d^2 (یا sp^3d^2f) هیبرید شده، در نتیجه هر اتم بد می تواند با هفت اتم فلور پیوند کووالانسی تشکیل دهد.



ب - هیبریداسیون sp^3d^2 که در آن یک ارییتال دو الکترونی و ۶ ارییتال تک الکترونی وجود دارد. فرمول عمومی مولکولهای مربوط به این نوع هیبریداسیون را می توان به صورت AB_6 نشان داد. شکل هندسی آنها هشت وجهی تغییر شکل یافته (کج شده) (distorted octahedron) می باشد.

مثال ۱- یون MnO_4^-

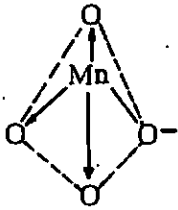
$3d^5$ $4s^2$

اتم Mn در حالت عادی $Mn = [Ar] \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \uparrow\downarrow$

اتم Mn در حالت برانگیخته

$*Mn = [Ar] \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

این ۴ اربیتال به صورت d^3s هیبرید می‌شوند به طوریکه ملاحظه می‌شود سه اربیتال دو الکترونی و یک اربیتال تک الکترونی وجود دارد. به این ترتیب در یون MnO_4^- نیز سه پیوند داتیو و یک پیوند کووالانسی وجود خواهد داشت.



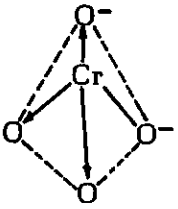
مثال ۲- یون کرومات CrO_4^{2-}

$3d^5$ $4s^1$

اتم Cr در حالت عادی $Cr = [Ar] \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \uparrow$

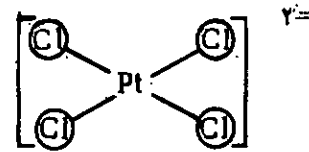
اتم Cr در حالت برانگیخته $*Cr = [Ar] \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \uparrow\downarrow$

این چهار اربیتال به صورت d^3s هیبرید می‌شوند. از این ۲ اربیتال، ۲ اربیتال تک الکترونی و ۲ اربیتال دیگر دو الکترونی است. به این ترتیب در این یون دو پیوند کووالانسی و دو پیوند داتیو وجود خواهد داشت.



به منظور تکمیل این بحث در جدول زیر نوع اربیتالهای اتمی که در انواع هیبریداسیون شرکت می‌کنند آورده می‌شود. نوع هیبریداسیون نوع اربیتالهای اتمی

sp, sp^2, sp^3	$s + p^n$
dsp^3	$d_{x^2-y^2} + s + p_x + p_y$
dsp^2 (دوهرمی با قاعده مثلثی)	$d_{z^2} + s + p_x + p_y + p_z$
dsp^2 (هرم مربعی)	$d_{x^2-y^2} + s + p_x + p_y + p_z$
d^*sp^3	$d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + p_x + p_y + p_z$



نکته جالب توجه اینکه در یون $NiCl_4^{2-}$ هیبریداسیون اربیتالهای Ni از نوع sp^3 بوده و شکل هندسی چهار وجهی دارد.

اتم نیکل $Ni = [Ar] 3d^8 4s^2 4p^0$
 یون $Ni^{2+} = [Ar] 3d^8 4s^0 4p^0$

هیبریداسیون sp^3
 $NiCl_4^{2-} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

الکترونیایی که توسط یونهای Cl^- واگذار شده است. مثال ۲- هیبریداسیون اربیتالهای مس در کمپلکس $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

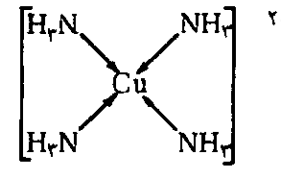
اتم $Cu = [Ar] 3d^9 4s^1 4p^0$
 یون Cu^{2+} در حالت عادی

$Cu^{2+} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
 یون Cu^{2+} در حالت برانگیخته

$Cu^{2+} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
 کمپلکس حاصل

$[Cu(NH_3)_4]^{2+} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
 dsp^2

الکترونیایی که توسط NH_3 واگذار شده است.



در یون $[Ni(CN)_4]^{2-}$ نیز هیبریداسیون اربیتالهای اتم مرکزی از نوع dsp^2 است.

$Ni(CN)_4^{2-} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
 dsp^2

الکترونیایی که یونهای Cl^- واگذار کرده است ۵- هیبریداسیون d^3s که در آن یک اربیتال s با سه اربیتال d (d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}) شرکت دارد. شکل هندسی مولکولهای مربوط به این نوع هیبریداسیون به صورت چهار وجهی منظم می‌باشد.

ارتباط مجله با دستداران علوم به ویژه شیمی

سلام بر شما

نام خانوادگی نام
شهرستان شغل
محل کار تلفن محل کار
آدرس منزل تلفن منزل

- ۱- سابقه تدریس در دبستان راهنمایی دبیرستان مدارس عالی
- ۲- چند سال شیمی تدریس کرده اید؟
- ۳- در کدام مقطع تحصیلی، شیمی تدریس کرده اید؟ دبیرستان مدارس عالی
- ۴- مقاله های مجله رشد آموزش شیمی در مجموع از نظر آموزش با مطالب کتب شیمی دبیرستان و مطالب علمی مربوط به دوره راهنمایی تحصیلی، چه ارتباطی دارد؟ کامل متوسط
- ۵- آیا مقاله های مجله رشد آموزش شیمی می تواند برخی از دشواریهای شما را آمو علم شیمی حل کند، چگونه؟

.....
.....
.....
.....

- ۶- این مجله از لحاظ شیمی و آموزش در دبیرستان دارای چه کمبودهایی است آنها را به اختصار شرح دهید.

.....
.....
.....
.....

- ۷- به نظر شما این مجله تا چه حد کمبودهای کتاب معلم (راهنمای تدریس) را جبران می کند.
کاملاً تا اندازه ای هیچ
- ۸- به نظر شما غیر از معلمان شیمی دیگران هم می توانند از این مجله بهره گیرند؟ بلی خیر
- در صورت پاسخ بلی چرا؟

.....
.....



تهیه کرده آن را پرموتیت نام نهاد این لغت از پرموتو (Permuto) لاتین به معنی مبادله ریشه گرفته است.

این دانشمند روسی بازسازی پرموتیت‌ها را از یون‌های کلسیم و منیزیم و با استفاده از کلرید سدیم نیز ابداع کرد.

موادی که در روش تبادل یون در امرسبک کردن آب مورد استفاده قرار می‌گیرند به سه دسته اصلی زیر قابل تقسیم اند:

اول پرموتیت‌ها و زئولیت‌ها که جنساً سیلیسی بوده، یون سدیم را جایگزین یون‌های کلسیم و منیزیم موجود در آب می‌نمایند.

دوم مواد آلی ضدکننده کاتیون‌ها که یون تیدروژن یا سدیم را بایون‌های کلسیم و منیزیم مبادله می‌نمایند مانند ترکیبات

زغالی یا مواد رزین که گاهی زئولیت آلی نیز گفته می‌شوند. سوم مواد جداکننده آنیون‌های آب که عملشان دو

مرحله‌ای است بدین ترتیب که در ابتدا تیدروژن جانشین یون‌های کلسیم و منیزیم شده نمکها به صورت اسیدهای محلول درمی‌آیند

و در مرحله بعدی آب حاصل از بستر جداکننده آنیونها عبور داده می‌شود. در این طریقه کلیه نمکها به استثنای سیلیس محلول

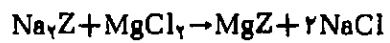
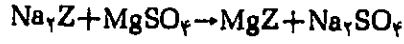
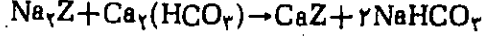
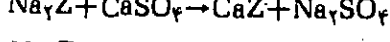
و ناخالصی‌های آلی که یونیزه نمی‌شوند در آب باقی می‌مانند. امروزه غالباً از زئولیت‌ها که ممکن است طبیعی و یا

مصنوعی باشند برای سبک کردن آب استفاده می‌شود. زئولیت‌ها، سیلیکوآلومینات‌های قلیایی هستند که اگر

قلیایی آنها سدیم باشد فرمول آن به این صورت نوشته می‌شود $2NaAlSi_3O_8$ آبی که دارای یون‌های کلسیم و منیزیم است

وقتی از درون لایه‌های متشکله از دانه‌های زئولیت عبور داده شود سدیم موجود در زئولیت جای خود را با کلسیم و منیزیم

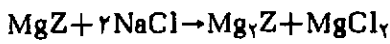
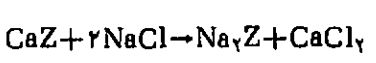
عوض کرده آب سبک می‌شود.



قدرت سبک‌کنندگی زئولیت به دلیل محدود بودن یون‌های سدیم محدود بوده و پس از آنکه کلسیم و منیزیم به جای

تمام سدیم قرار گرفتند خاصیت سبک‌کنندگی زئولیت تمام می‌شود که در این حالت آن را دوباره با محلول غلیظ آب نمک

مجاور کرده احیا می‌کنند در عمل احیا و یا تصلیح یون‌های سدیم نمک جانشین یون‌های کلسیم و منیزیم زئولیت می‌شود.

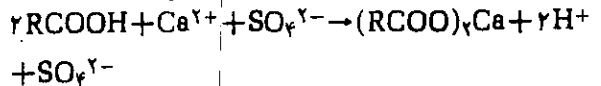


این واکنش‌ها عکس واکنش‌های قبلی بوده و دو طرفه بودن آنها را می‌توان با افزایش یا کاهش یون‌های Ca^{2+} و یا

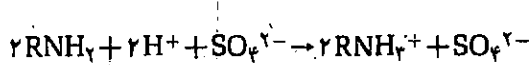
سدیم Na^+ کنترل کرد. زئولیت پس از بازسازی مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرد.

روش مبادله یونی برای سبک کردن آب‌های دارای سختی کربناته و غیر کربناته‌اند، معمول است سختی‌گیرهایی که در آنها از رزین مصنوعی استفاده می‌شود امروزه برای زدودن آنیون‌ها (یون-های منفی) و کاتیون‌ها (یون‌های مثبت) آب مورد استفاده قرار می‌گیرند اینگونه سختی‌گیرها در واقع آب را به کلی از مواد معدنی عاری می‌نمایند از این نوع رزین‌ها Amberlite و Zeo-Carb را می‌توان نام برد.

در اینجا یون‌های فلزی موجود در آب جای خود را با یون‌های هیدروژن موجود در رزین عوض می‌کند.



نوع دیگر رزین موجب زدودن یون‌های اسید از بدنه آب می‌گردد.



ساختمان دستگاهی که برای سبک کردن آبها به کار می‌رود بمانند صافیهاست با این تفاوت که به جای شن و ماسه زئولیت در مخزن دستگاه ریخته می‌شود.

آبی که از این دستگاه عبور داده می‌شوند نباید کدورت داشته باشد چه در آن صورت مواد معلق اطراف دانه‌های زئولیت را گرفته آنرا بی‌اثر می‌نماید.

با وجودی که از بانصد و دوازده میلیون کیلو متر مربع مساحت زمین نزدیک به سیصد و شصت میلیون کیلو متر مربع آن از آب پوشیده شده مع الوصف فقط سه درصد این مقدار آب به اصطلاح شیرین است که دو سوم آنهم در مناطق قطبی یخ‌زده و محبوس شده است. کمبود آب شیرین از مسائل مهم جهانی به ویژه در کشورهای نسبتاً خشکی مانند کشور ایران است. متوسط بارندگی سالانه در اکثر نقاط کشور ما از سیصد میلیمتر آنهم با پراکندگی نامنظم تجاوز نمی‌کند.

صرف نظر از مسائل و مشکلات کشاورزی و باغداری در ارتباط با مسأله کم‌آبی بی‌مناسبت نیست اشاره‌ای هر قدر مختصر به مشکلاتی که برای تأمین آب مصرفی وجود دارد اشاره شود. کمیت آب مورد مصرف زیستی جمعیت کشور به دو دلیل اصلی دارای اهمیت و شایان توجه است. یکی اینکه سرعت افزایش جمعیت کشور زیاد بوده و روز به روز از اینراه به مقدار کلی آب مصرفی افزوده می‌شود. دیگر اینکه با توسعه بهداشت و رفاه مصرف سرانه آب روزافزون شده است. مثلاً اگر مصرف سرانه در بیست سال پیش بین ۲۰ تا ۳۰ لیتر در شبانه روز متغیر بود، این مقدار هم اکنون در شهرهای نسبتاً بزرگ از ۲۵ لیتر تجاوز کرده است. جانب دیگر قضیه مقدار قابل ملاحظه آب شیرینی است که از طریق فاضلابهای صنعتی و کشاورزی آلوده شده و صلاحیت مصرف خود را از دست می‌دهند.

اطلاعیه

درباره نشریات رشد آموزش تخصصی

مجلات رشد آموزش مواد درسی مدارس کشور نشریاتی است که از سوی گروه‌های درسی دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی و تألیف سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش با همکاری دفتر امور کمک آموزشی هر سه ماه یکبار - چهار شماره در سال - منتشر می‌شود.

این نشریات در حال حاضر عبارتند از:

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| ۱ - رشد آموزش ریاضی | ۵ - رشد آموزش زمین‌شناسی |
| ۲ - رشد آموزش زبان | ۶ - رشد آموزش ادب فارسی |
| ۳ - رشد آموزش شیمی | ۷ - رشد آموزش جغرافیا |
| ۴ - رشد آموزش فیزیک | ۸ - رشد آموزش زیست‌شناسی |

هدف از انتشار این نشریات در وهله اول ارتقاء سطح معلومات معلمان و در مرحله بعد ایجاد ارتباط متقابل میان معلمان هر رشته و دفتر تحقیقات به منظور تبادل تجارب و مطالب جنبی و مفید درسی است.

دیران، دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر علاقه‌مندان به اشتراک این مجلات می‌توانند جهت اشتراک هر چهار شماره از یک مجله در سال مبلغ ۴۰۰ ریال به حساب ۹۲۹ خزانه بانک مرکزی - قابل پرداخت در کلیه شعب بانک ملی - واریز و فیش آن را همراه با فرم تکمیل شده زیر به نشانی تهران، صندوق پستی شماره ۱۵۸۷۵/۳۳۳۱ دفتر امور کمک آموزشی - مرکز توزیع ارسال دارند. شماره تلفن مرکز توزیع: ۸۳۱۴۸۱

محل فروش آزاد
الف - تهران:

- | | |
|--|---|
| ۱ - کتابفروشی شهید نسید کاظم موسوی - اول خیابان ایرانشهر شمالی | ۳ - آذربایجان غربی (ارومیه) - مطبوعاتی زینال‌پور |
| ۲ - فروشگاه انتشارات رشد - خیابان انقلاب بین ولی عصر و کالج | ۴ - اصفهان - کتابفروشی مهرگان و کتابفروشی جنگل |
| ۳ - مرکز نشر دانشگاهی - نمایشگاه دائمی کتاب | ۵ - مازندران (ساری) - هماهنگی گروه‌های آموزشی استان |
| ۴ - نمایشگاه دائمی کتاب کودک - روبروی دانشگاه تهران | ۶ - کرمان - بازار مطهری - فرهنگسرای زمین |
| ۵ - کتابفروشی صفا - روبروی دانشگاه تهران | ۷ - خرم‌آباد - خیابان شهدای شرقی، کتابفروشی آسیا |
| ۶ - کیوسکهای معتبر مطبوعات | ۸ - مشهد - فروشگاه شماره یک انتشارات آستان قدس |
| ۷ - شرکت کتاب طب و فن روبروی دانشگاه | ۹ - تبریز - کتابفروشی علامه نهخدا |
| ۸ - کتابفروشی انجمن اسلامی دانشگاه تربیت معلم | ۱۰ - اصفهان - کتابفروشی رودکی |
- ب - شهرستانها:
- | | |
|---|-----------------------------------|
| ۱ - باختران - کتابفروشی دانشمند - خیابان مدرس پاساژ ارم | ۱۱ - رشت - کتابفروشی فرهنگستان |
| ۲ - آذربایجان شرقی (تبریز) - مطبوعاتی ملازاده | ۱۲ - گرگان - کتابفروشی جنگل |
| | ۱۳ - قم - کتابفروشی طوس |
| | ۱۴ - آستارا - کتابفروشی نیما |
| | ۱۵ - سقز - نمایندگی روزنامه کیهان |

توجه، دانشجویان مراکز تربیت معلم می‌توانند با ارسال فتوکپی کارت تحصیلی از ۵۰٪ تخفیف برخوردار شوند.

فرم اشتراک مجلات رشد تخصصی

اینجانب با ارسال فیش واریز مبلغ ۴۰۰ ریال، متقاضی اشتراک یکساله مجله رشد آموزش _____ هستم.
نشانی دقیق متقاضی: استان _____ شهرستان _____
کوچه _____ پلاک _____
خیابان _____
تلفن _____

پتانسیل یونیزاسیون عنصرها

IA												O																																	
1 H 13.6	IIA										III A	IV A	V A	VIA	VII A	2 He 24.6																													
3 Li 5.4	4 Be 9.3											5 B 8.3	6 C 11.3	7 N 14.5	8 O 13.6	9 F 17.4	10 Ne 21.6																												
11 Na 5.1	12 Mg 7.6	VIII										13 Al 6.0	14 Si 8.1	15 P 11.0	16 S 10.4	17 Cl 13.0	18 Ar 15.8																												
19 K 4.3	20 Ca 6.1	21 Sc 6.6	22 Ti 6.8	23 V 6.7	24 Cr 6.8	25 Mn 7.4	26 Fe 7.9	27 Co 7.9	28 Ni 7.6	29 Cu 7.7	30 Zn 9.4	31 Ga 6.0	32 Ge 8.1	33 As 10	34 Se 9.8	35 Br 11.8	36 Kr 14.0																												
37 Rb 4.2	38 Sr 5.7	39 Y 6.6	40 Zr 7.0	41 Nb 6.8	42 Mo 7.2	43 Tc -	44 Ru 7.5	45 Rh 7.7	46 Pd 8.3	47 Ag 7.6	48 Cd 9.0	49 In 5.8	50 Sn 7.3	51 Sb 8.6	52 Te 9.0	53 I 10.4	54 Xe 12.1																												
55 Cs 3.9	56 Ba 5.2	57 La 5.6	72 Hf 5.5	73 Ta 5	74 W 8.0	75 Re 7.9	76 Os 8.7	77 Ir 9.2	78 Pt 9.0	79 Au 9.2	80 Hg 10.4	81 Tl 6.1	82 Pb 7.4	83 Bi 8	84 Po -	85 At -	86 Rn 10.7																												
87 Fr -	88 Ra 5.3	89 Ac -	104 -	<table border="1"> <tr> <td>58 Ce 6.9</td> <td>59 Pr 5.8</td> <td>60 Nd 6.3</td> <td>61 Pm -</td> <td>62 Sm 5.6</td> <td>63 Eu 5.7</td> <td>64 Gd 6.2</td> <td>65 Tb 6.7</td> <td>66 Dy 6.8</td> <td>67 Ho -</td> <td>68 Er -</td> <td>69 Tm -</td> <td>70 Yb 6.2</td> <td>71 Lu 5.0</td> </tr> <tr> <td>90 Th -</td> <td>91 Pa -</td> <td>92 U 4</td> <td>93 Np -</td> <td>94 Pu -</td> <td>95 Am -</td> <td>96 Cm -</td> <td>97 Bk -</td> <td>98 Cf -</td> <td>99 Es -</td> <td>100 Fm -</td> <td>101 Md -</td> <td>102 No -</td> <td>103 Lr -</td> </tr> </table>														58 Ce 6.9	59 Pr 5.8	60 Nd 6.3	61 Pm -	62 Sm 5.6	63 Eu 5.7	64 Gd 6.2	65 Tb 6.7	66 Dy 6.8	67 Ho -	68 Er -	69 Tm -	70 Yb 6.2	71 Lu 5.0	90 Th -	91 Pa -	92 U 4	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -
58 Ce 6.9	59 Pr 5.8	60 Nd 6.3	61 Pm -	62 Sm 5.6	63 Eu 5.7	64 Gd 6.2	65 Tb 6.7	66 Dy 6.8	67 Ho -	68 Er -	69 Tm -	70 Yb 6.2	71 Lu 5.0																																
90 Th -	91 Pa -	92 U 4	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -																																

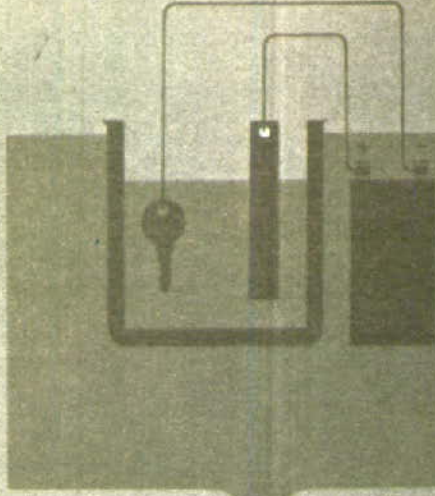
شعاع اتمی بر حسب انگستروم

IA												O																																	
H 0.53	IIA										III A	IV A	V A	VIA	VII A	He 0.93																													
Li 1.52	Be 1.12											B 0.80	C 0.77	N 0.74	O 0.74	F 0.72	Ne 1.12																												
Na 1.86	Mg 1.60	VIII										Al 1.43	Si 1.17	P 1.10	S 1.06	Cl 0.97	Ar 1.54																												
K 2.31	Ca 1.97	21 Sc 1.60	22 Ti 1.46	23 V 1.31	24 Cr 1.25	25 Mn 1.29	26 Fe 1.26	27 Co 1.25	28 Ni 1.24	29 Cu 1.28	30 Zn 1.33	31 Ga 1.22	32 Ge 1.22	33 As 1.21	34 Se 1.17	35 Br 1.14	36 Kr 1.69																												
Rb 2.44	Sr 2.15	39 Y 1.80	40 Zr 1.57	41 Nb 1.41	42 Mo 1.36	43 Tc 1.3	44 Ru 1.33	45 Rh 1.34	46 Pd 1.38	47 Ag 1.44	48 Cd 1.49	49 In 1.62	50 Sn 1.4	51 Sb 1.41	52 Te 1.37	53 I 1.33	54 Xe 1.9																												
Cs 2.62	Ba 2.17	57 La 1.88	72 Hf 1.57	73 Ta 1.43	74 W 1.37	75 Re 1.37	76 Os 1.34	77 Ir 1.35	78 Pt 1.38	79 Au 1.44	80 Hg 1.52	81 Tl 1.71	82 Pb 1.75	83 Bi 1.48	84 Po 1.4	85 At 1.4	86 Rn 2.2																												
Fr 2.7	Ra 2.20	89 Ac 2.0	-	<table border="1"> <tr> <td>Ce 1.65</td> <td>Pr 1.65</td> <td>Nd 1.64</td> <td>Pm -</td> <td>Sm 1.66</td> <td>Eu 1.65</td> <td>Gd 1.61</td> <td>Tb 1.59</td> <td>Dy 1.59</td> <td>Ho 1.58</td> <td>Er 1.57</td> <td>Tm 1.56</td> <td>Yb 1.70</td> <td>Lu 1.56</td> </tr> <tr> <td>Th 1.65</td> <td>Pa -</td> <td>U 1.42</td> <td>Np -</td> <td>Pu -</td> <td>Am -</td> <td>Cm -</td> <td>Bk -</td> <td>Cf -</td> <td>Es -</td> <td>Fm -</td> <td>Md -</td> <td>No -</td> <td>Lr -</td> </tr> </table>														Ce 1.65	Pr 1.65	Nd 1.64	Pm -	Sm 1.66	Eu 1.65	Gd 1.61	Tb 1.59	Dy 1.59	Ho 1.58	Er 1.57	Tm 1.56	Yb 1.70	Lu 1.56	Th 1.65	Pa -	U 1.42	Np -	Pu -	Am -	Cm -	Bk -	Cf -	Es -	Fm -	Md -	No -	Lr -
Ce 1.65	Pr 1.65	Nd 1.64	Pm -	Sm 1.66	Eu 1.65	Gd 1.61	Tb 1.59	Dy 1.59	Ho 1.58	Er 1.57	Tm 1.56	Yb 1.70	Lu 1.56																																
Th 1.65	Pa -	U 1.42	Np -	Pu -	Am -	Cm -	Bk -	Cf -	Es -	Fm -	Md -	No -	Lr -																																

آشنایی با کتب و مجلات شیمی

کتاب معلم
(روش تدریس)

شیمی



سال سوم

آموزش متوسطه عمومی - علوم تجربی - ریاضی و فیزیک

۳۸۱

عنوان کتاب: کتاب معلم (روش تدریس) شیمی
 سال سوم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک
انتشارات: دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف کتابهای درسی
تاریخ انتشار: ۱۳۶۵، شماره ۳۸۱
 کتاب در ۲۱۱ صفحه شامل سه فصل: فصل اول (محلها و تعادلهای یونی)، فصل دوم (اکسیداسیون احیاء و الکتروشیمی) و فصل سوم (فلزات)
مؤلفان: دکتر حسین آقائی و دکتر محمد رضاملاردی

شیمی فضائی آلی
 (استرلوشیمی ارگانیک)
 تألیف
 هانری کاگان
 ترجمه
 دکتر محمد رؤف درویش

انتشارات دانشگاه تهران
 ۱۷۴۳
 چاپ دوم

عنوان کتاب: شیمی فضائی آلی (استرلوشیمی ارگانیک)
ناشر: مؤسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران
تاریخ انتشار: آذرماه ۱۳۶۳
چاپ دوم، شماره ۱۷۴۳
 کتاب در ۲۰۰ صفحه شامل پنج فصل: فصل اول (شکل فضائی مولکولی و پیوند شیمیایی)، فصل دوم (مدلهای مولکولی، نمایش مولکولها بر روی کاغذ)، فصل سوم (آنالیز کنفورماسیونی)، فصل چهارم (ایزومر فضائی) و فصل پنجم (شیمی فضائی دینامیک)
تألیف هانری کاگان (Henry Kagan)
ترجمه دکتر محمد رؤف درویش

