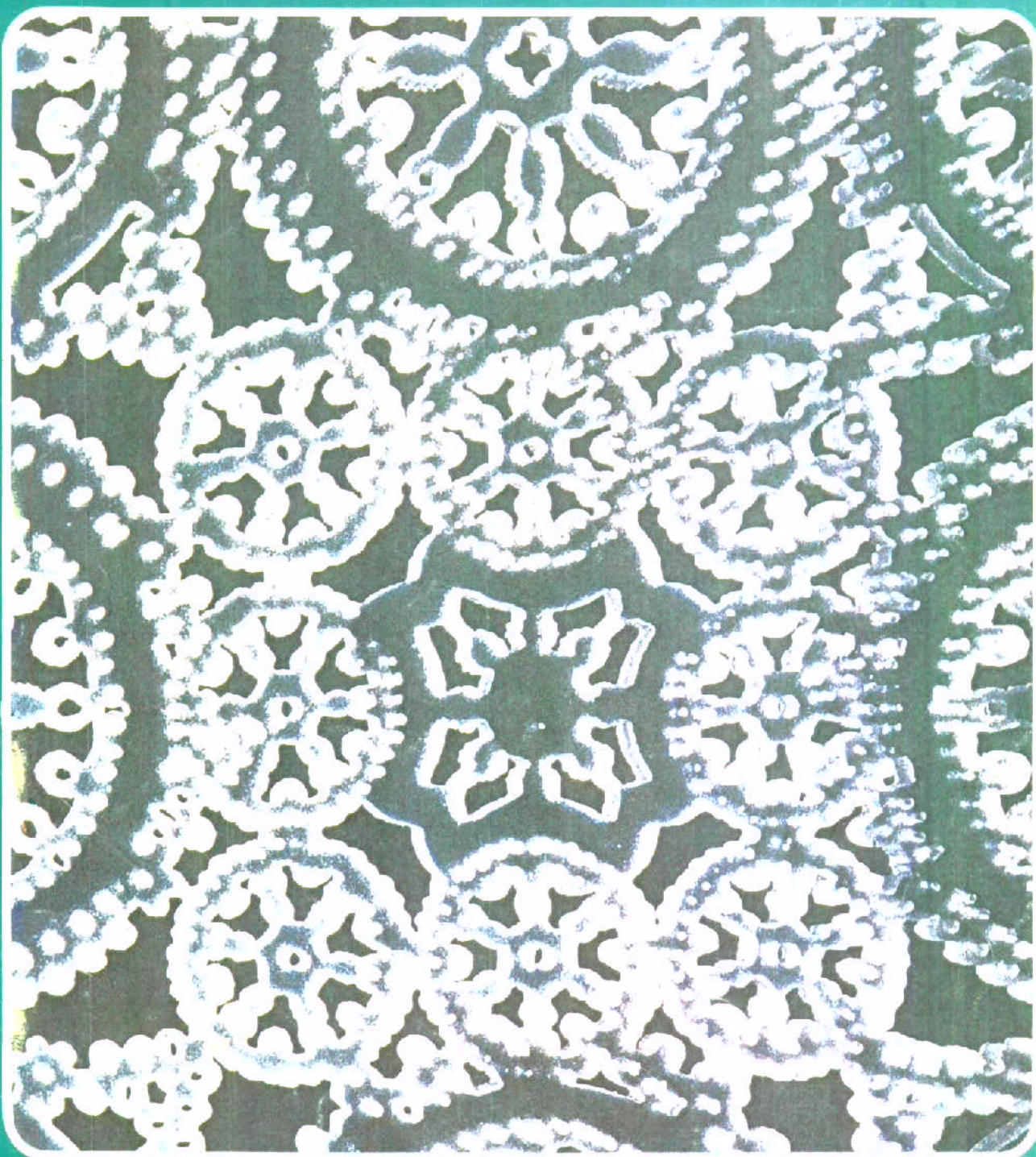


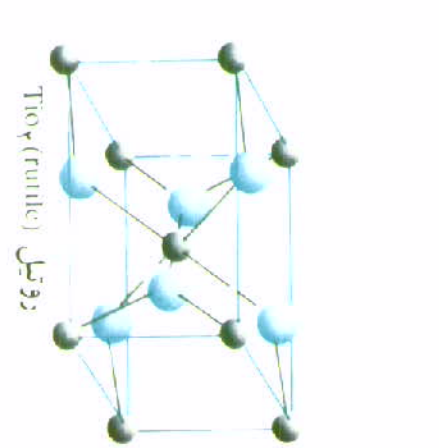
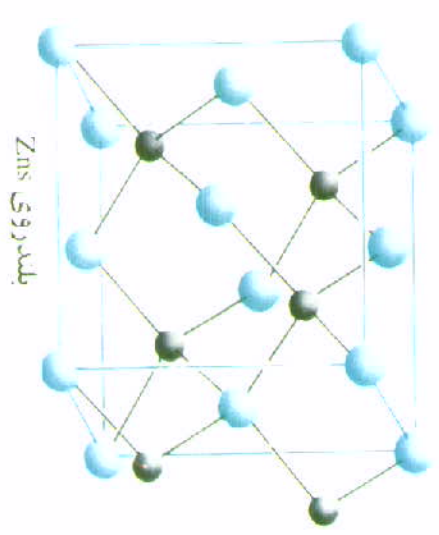
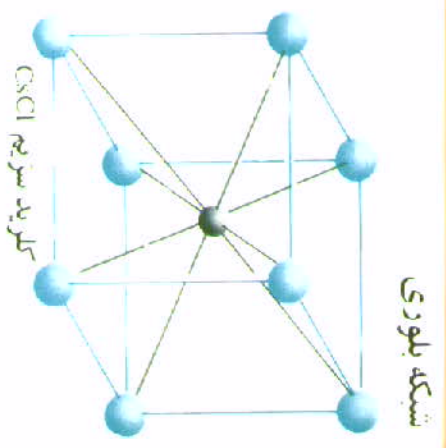
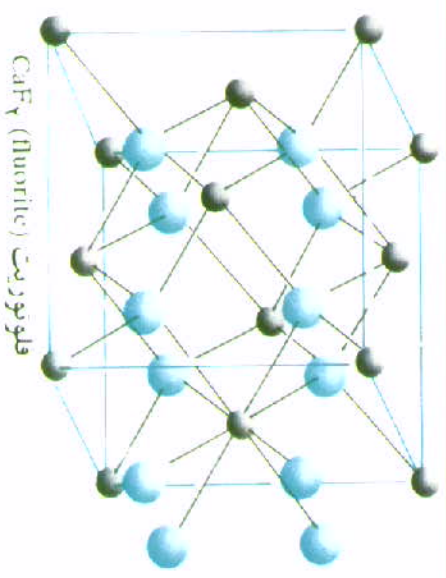
رشد آموزش شیمی

بها: ۲۰۰ ریال

سال نهم - پاییز ۱۳۷۱ - شماره مسلسل ۳۳



شبكة بلورية





وزارت آموزش پرورش

سازمان پرورش بنابرین آموزش

رشد آموزش شیمی

سال نهم - پاییز ۱۳۷۱ - شماره مسلسل ۳۳

نشریه گروه شیمی دفتر برنامه ریزی و تألیف کتب درسی سازمان

پژوهش و برنامه ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش

نشانی: تهران - صندوق پستی ۳۶۳ - ۱۵۸۵۵

الفن: ۴ - ۸۳۹۲۶۲ داخلی ۴۲

سردبیر: سیدرضا آقاپورمقدم

دکتر حسین آقایی شورای نویسندگان حسام امینی

دکتر محمدرضا ملاردی دکتر سیدرضا آقاپورمقدم

دکتر مسعود روحی لاریجانی محمدباقر جلالی

مسئول هماهنگی و تولید: فتح الله فروغی

امور فنی، صفحه آرا و رسم: علی نجمی

دستیار ناظر چاپ: محمد کشمیری

مجله رشد آموزش شیمی هر سه ماه یک بار به منظور اعتلای دانش دبیران و دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر دانش پژوهان در این رشته منتشر می شود. جهت ارتقاء کیفی آن نظرات ارزنده خود را به صندوق پستی تهران ۳۶۳ - ۱۵۸۵۵ ارسال فرمائید.

فهرست

شماره	عنوان	نویسنده
۳	سر مقاله گروه برنامه ریزی و	
	تألیف کتب درسی شیمی	
۶	آموزش شیمی	دکتر محمدرضا ملاردی
۱۶	شیر و ترکیبهای موجود در آن	دکتر احمد نصیراحمدی
۲۳	نقدی بر نظریه آرنیوس	دکتر حسین آقایی
۳۲	تجزیه شیمیایی	دکتر عیسی یآوری
۳۸	پرورش و پاسخ	حسام امینی
۴۶	الکتروشیمی	سعید بلالایی
۴۸	تاریخچه لاستیک	جعفر شیخ الاسلام
۵۱	سالریناسیون	فریبا دانشور
۵۲	تاریخ تحول صنعت رنگ	مهندس فرزانه
۵۶	دنیاه یادسنجی	غلامحسین لطیفی
۵۸	معلم شیمی کوشا	
۶۰	شیشه های فتوکرومیک و فتوسن سیتو	سید محمد حسین آل محمد
۶۵	آشنایی با کتاب و مجله	

بر اساس رأی جلسه مورخ ۶۸/۸/۲۷ مرکز سیاستهای علمی و پژوهشی وزارت فرهنگ و آموزش عالی، اعتبار علمی این نشریه «علمی و ترویجی» تعیین شده است.



سر مقاله

به نام آنکه جان را فکرت آموخت
نهمین زاد سال مجله رشد آموزش شیمی مبارک باد

ن والقلم و ما یسطرون
سلام، سلام به پیشگاه معلم توحید و ختم رسولان، حضرت محمد مصطفی (ص)، سلام به پیشگاه الهام آورنده جهاد خون نگار دفتر عشق حضرت حسین بن علی (ع) و سلام به پیشگاه حضرت ولی عصر (ع) یگانه منجی مردم جهان. پاس می داریم یاد زهر کبیر انقلاب اسلامی امام خمینی (ره) و شهیدان همسفره جاویدان جهان اسلام را. به همسنگران فرزانه، دوستاناران علم شیمی و کسانی که قلبشان برای عظمت اسلام و کشور عزیزمان می تپد، عرض ارادت می کنیم. در نخستین مجله از نهمین سال دست نیاز به آستان بی نیاز پروردگار بر می داریم و بوفیق هرچه بیشتر از او مستثبات می نمایم.

چرا هر چند سال کتابهای آموزش شیمی تغییر می کند؟

دگرگونیهای عظیمی که در سالهای اخیر در کیفیت آموزش و پرورش جهان روی داده است، بازتابی از نیازهای روزافزون و متغیر جوامع امروزی است. گسترش تکنولوژی در همه زمینه ها از یک سو و تغییرات پی در پی در شیوه های زندگی و رابطه های انسانی از سوی دیگر، مسأله های فراوانی را به بار آورده است... در چنین شرایطی برنامه ها و روشهای آموزش سنتی توان پاسخگویی به نیازهای امروزی را ندارد و از همگامی با دگرگونیهای شگرف زندگی باز می ماند.



مربوط به تک تک عناصرها و حل مسأله‌های عددی و وقت‌گیر متعدد که در چارچوب نوعی شیمی تجزیه قدیمی استوار است و مصداق واقعی در آزمایشگاه دبیرستانی دانش آموز یا شغل و حرفه آینده او ندارد، تحوّل بزرگی در جهت پرورش دید علمی و تفکر منطقی و همچنین کسب مهارت در تجزیه و تحلیل یافته‌های محیطی و مشاهده‌های گوناگون، انجام دادن پیشگوییها و داوریهای درست و سرانجام فراگیری راه و رسم یادگیری و معلومات سازی به وجود آمده است.

طراحان برنامه و مؤلفان کتابهای شیمی با توجه به مسائل اجرایی و کلاسه‌های پرجمعیت، همچنین با در نظر گرفتن آرزوها و طرحهای گسترده آینده و سرانجام کمک گرفتن از نیروی اندیشه‌ای دانش آموزان که همواره علاقه‌مند به درک علتها، تعبیر و تفسیر رویدادها و انجام دادن داوریهها هستند درصدد بر آمدند که طرحی برای تنظیم یک دوره آموزش شیمی عمومی ارائه دهند. بدیهی است چنین طرحی نمی‌تواند اقتباس مستقیم از یک طرح خارجی باشد که برای شرایط دیگری تدوین شده است. هم اکنون طرحهای جدید آموزش علوم در جهان که بر اساس نیازها، هدفها و با تکیه بر روشهای نو آموزش علوم منظم شده‌اند، یادگیری را محور فعالیتها، آموزشی قرار می‌دهند و بر کسب مهارتها، توسط خود دانش آموز تأکید می‌کنند.

با هدف ایجاد تحوّل در امر آموزش و پرورش فرزندان خود، مقدمات تنظیم یک طرح ایرانی فراهم شد که اکنون به صورت یک دوره شیمی عمومی برای سه سال متوسطه و یک جلد نیز برای مقطع پیش دانشگاهی ارائه شده است. امید است که این کتابها با همکاری معلمان گرامی تجدید نظر و کامل شوند و کتابهای راهنمای معلم، نشریات جنبی، نمونه پرسشهای هدف‌دار و نرم افزارهای آموزشی مربوط به آنها نیز به تدریج آماده و منتشر شوند.

بدیهی است که در طرح جدید برخی اهداف اصولی که درست هستند و هر نظام آموزشی، آنها را طلب می‌کند، آورده شده است. اما در کنار این هدفها و روشهای کلی وفاداری به شناخت حرکت‌های علمی زمان در رشته شیمی محفوظ مانده

در نیم سده گذشته رشد عظیم دانستنیها، سبب افزایش روز افزون حجم برنامه‌ها و کتابهای درسی شد که بیش از پیش مسئولان آموزشی، معلمان و دانش آموزان را تحت فشار قرار می‌داد. تلاش زیاد دانشمندان، پژوهشگران، روان‌شناسان و معلمان به این نتیجه رسید که تنها راه حل این مسأله‌ها، بازساختن نیازها، هدفها، روشها و کاربرد مفاهیم تازه یادگیری است، چه نیکو گفته‌اند: «من با دادن "روش" می‌خواهم نقش نبوغها را به حداقل برسانم». با کنار گذاشتن مفهوم قدیم یادگیری که بیشتر به منتقل کردن انبوه معلومات به مغز دانش آموزان تأکید می‌کرد و با توجه به مفاهیم جدید «یادگیریهای رفتاری» گامهای بلندی در راه حل مسأله‌های فردی و اجتماعی آموزش و پرورش برداشته شد. هم اکنون میزان یادگیری هر فرد را در توانایی و مهارت او در به کار بستن دانستنیها و اصول علمی هنگام قرار گرفتن در موقعیتهای تازه و برخورد با شرایط متغیّر زندگی علمی و اجتماعی می‌دانند. با این ترتیب روش قدیمی و سنتی عرضه کردن واقعیتهای علمی فراوان در کتابها و منتقل کردن فرمایشی و یک طرفه آنها توسط معلم و سرانجام به خاطر سپردن موقت آنها توسط دانش آموز و پس دادن آنها به هنگام امتحان، مورد نظر نیست، زیرا عملاً ارزش قابل توجهی ندارد و تغییر مؤثری در رفتار او از لحاظ طرز اندیشیدن، کسب مهارتها و پرورش نگرشها و معیارهای مطلوب علمی و اجتماعی به وجود نمی‌آورد.

طراحان برنامه تازه شیمی طی چند سال تلاش و پژوهش گسترده خود در دفتر برنامه‌ریزی درسی وزارت آموزش و پرورش و آگاهی از تلاشها، کامیابها و ناکامیهای بسیاری از کشورهای جهان در امر آموزش علوم، همچنین مطالعه انتشارات و توصیه‌های مجامع جهانی درباره آموزش شیمی دبیرستانی و طرحهای آموزش علوم، به این نتیجه رسیده‌اند که همه کشورهای پیشرفته و در حال پیشرفت علمی جهان، مسیر سنتی و توصیفی آموزش شیمی را در راه پاس‌خگویی به نیازهای علمی و اجتماعی خود کنار گذاشته‌اند.

با دوری جستن از بیان توصیفی واقعیتهای علمی فراوان



۴- با در نظر گرفتن کمبود امکانات آزمایشگاهی، تا سرحد امکان از مشاهده ها و مثالهای روزمره زندگی که دانش آموز با آنها آشنایی دارد، استفاده شده است.

۵- در تنظیم آزمایشها، تلاش فراوانی به عمل آمده که خیلی ساده باشند و با وسایل اولیه ارزان قیمت، قابل اجرا باشند. دانش آموزان در بسیاری از موارد، با تدارک ساده‌ای، می‌توانند چنین آزمایشهایی را در منزل نیز انجام دهند.

۶- ضمن یادآور شدن اهمیت انجام دادن آزمایش و لزوم درگیری مستقیم دانش آموز با آن که راه صحیح جمع آوری مشاهدات و جستجوی نظامها یا پیشنهاد فرضیه‌ها و آزمایش درستی آنها می‌باشد، طرح اغلب آزمایشها طوری است که هرگاه آزمایشی به علتی انجام نگیرد، لطمه شدیدی به جریان فراگیری دانش آموز، وارد نمی‌شود. در صورتی که آزمایش بسیار ساده و حتی در منزل نیز قابل اجرا باشد، نتیجه‌گیری به عهده دانش آموز واگذار شده و هرگاه احتمال اجرای آن کمتر باشد، سبک پرسشها و توضیحات داده شده طوری است که در مجموع به نتیجه‌گیری کلی کمک می‌کند. بدیهی است که معلم نیز می‌تواند نقش مهمی در بررسی و کمک در تعبیر و تفسیر نتایج آزمایش داشته باشد.

۷- از مهمترین نکات دیگر مورد توجه، درگیر شدن دانش آموز با مسائل و معماهای زیادی است که خود با استفاده از نیروی فکری و مراجعه به چند جدول یا منبع و پیروی از روش علمی (که به تدریج با آن خو می‌گیرد)، به آسانی آنها را حل کرده و در این راه، اعتماد به نفس و ارزش بیشتری برای تواناییهای خود پیدا می‌کند. انعکاس مستقیم موضوع فوق، در افزایش علاقه دانش آموزان به درس شیمی و معلم آن در چندین کلاس تجربی برای امتحان این برنامه به کار رفته و ثابت شده است.

۸- تعداد مفاهیم کلی با توجه به حجم کتاب، زیاد نیست و به جای آن فرصتهای فراوانی برای مثالها و بررسی مطالب به روش پرسش و پاسخ، اختصاص داده شده تا از درک عمیق و همه جانبه آنها توسط دانش آموزان، اطمینان حاصل شود.

بقیه در صفحه ۲۱

است و جدیدترین کوششها و فرآورده‌های علمی و صنعتی در حدی که در حجم کتاب بگنجد و در سطح دانش آموزان عزیز نیز باشد، آورده شده است. در اینجا نخست به معرفی برخی هدفها و روشهای کلی و سپس به هدفهای اختصاصی که از تجدید نظر در کتابهای شیمی دبیرستانی مورد نظر بوده است، می‌پردازیم:

- آموختن ماهیت تغییر و تبدیلهای شیمیایی.

- آموختن اینکه تعداد مواد شیمیایی زیاد است و از این رو آموختن اصول ساده طبقه‌بندی لازم است.

- پرورش حس کنجکاوی نسبت به پدیده‌های شیمی
- آشنایی با روش کار دانشمندان شیمی در حدود برنامه متوسطه

- درک پیوستگی علم شیمی با سایر رشته‌ها
- آشنایی با برخی صنایع مهم به ویژه صناعی که در اقتصاد ایران (مانند صنعت نفت و ...) مؤثر است.

برخی از ویژگیهای کتابهای جدید شیمی و روشهای آن

افزون بر هدفها و روشهای کلی بالا، نکات زیر نیز در تنظیم این کتابها در نظر گرفته شده است:

۱- فلسفه و خطی منشی اساسی کتابها بر اساس پرورش فکر، پژوهش درباره علتها و عدم ارائه فرمایشی و بدون دلیل بسیاری از مفاهیم و واقعتهای علمی استوار شده است.

۲- بیان هر مطلبی با مقدمه‌ای شروع می‌شود که در آن مسئله یا معمایی مطرح می‌شود و با این اهمیت فراگیری مطلب عنوان می‌شود تا ضمن تحریک حس کنجکاوی دانش آموزان، او را به مطالعه و جستجوی پاسخ و تفسیر مناسب علاقه‌مند کند.

۳- دانستنیها و مهارتهای مورد نیاز برای فراگیری هر مطلب جدید پیش از آغاز آن فراهم شده است. به همین دلیل ساختار اتم و پیوند شیمیایی که اساسی‌ترین پیش نیاز علم شیمی به شمار می‌رود در ابتدای برنامه آمده است. برای آسان کردن مطلب، حداکثر استفاده از شکلها، تصویرها، نمودارها و اعداد به عمل آمده تا دانش آموز از راه «تفکر شهودی» تصور بهتری برای برخی مفاهیم مجرد داشته باشد.

آموزش شیمی

این مقاله به کتابهای شیمی سال دوم و چهارم علوم تجربی و ریاضی - فیزیک مربوط است.

مروری بر

عوامل مؤثر در اندازه زوایای پیوندی

«A review on the factors effecting on angles»

«گفتار اول»

دکتر محمدرضا ملاردی دانشیار دانشگاه تربیت معلم

مقدمه

غیر قابل انتظار و استثنایی به نظر می آید و گاهی نیز، برای بسیاری از همکاران، در سطح دبیرستان یا دوره پیش دانشگاهی و حتی درسهای شیمی عمومی مدارس عالی و دانشگاهها، دشواریهایی را به وجود می آورد.

با توجه به اهمیت این موضوع، در صدد تهیه و تدوین مطالبی در قالب این مقاله بر آمدم تا به این وسیله، در حد راهگشایی، در رفع دشواریهای موجود در زمینه زوایای پیوندی، قدمی برداشته باشم. در این راه، به این امید دلخوشم که هر علاقه مندی پس از مطالعه دقیق این مطالب توان توجیه بسیاری از مسایل مربوط به روند زوایای پیوندی را در حد قانع کننده و بسنده ای کسب کرده باشد.

پس از این مقدمه، ابتدا عوامل مؤثر بر اندازه زاویه پیوندی و چگونگی تأثیر هر یک از آنها و سپس، برخی از روندهای مشاهده شده در زوایای پیوندی در سریهایی از مولکولهای مشابه یک عنصر (در نقش اتم مرکزی) و یا عنصرهای یک گروه، مورد بررسی و امعان نظر قرار می گیرد.

وجود زاویه بین پیوندها در مولکولها و یونهای چند اتمی، امری بدیهی است و نیازی به بحث ندارد. زیرا، می دانیم که بر اساس نظریه پیوند والانس (VBT)، پیوندهای کووالانسی از همپوشانی اوربیتالهای اتمی خالص و یا هیبریدی آنها با یکدیگر تشکیل می شوند. چون اوربیتالهای اتمی، خواه خالص و یا هیبریدی، در راستاهای مشخص محوری یا بین محوری گسترش دارند و بین آنها زوایای مشخصی وجود دارد و در همین راستاها با هم همپوشانی می کنند و پیوندها را به وجود می آورند، در نتیجه پیوندهای حاصل از همپوشانی آنها نیز جهت دار است و غالباً در همان راستاهای اوربیتالهای اتمی (و یا با مختصر تفاوت) تشکیل می شوند و با زاویه معینی از یکدیگر قرار می گیرند.

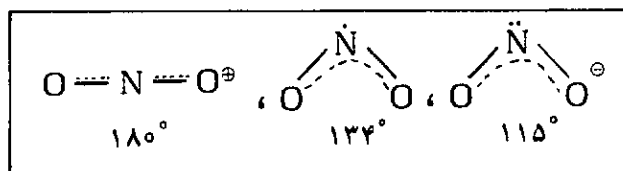
آنچه که مسأله برانگیز و قابل بحث است، اندازه زوایای پیوندی و روند آنها در سریهای مولکولهای مشابه از عنصرهای یک گروه یا یک عنصر است که در بسیاری از موارد با ظاهر و با نگاهی سطحی و به دور از شناختهای زیربنایی،

الف) عوامل مؤثر در اندازه زاویه پیوندی و چگونگی تأثیر آنها در مولکولهای AX_n.

۱- الکترونیهای غیر پیوندی لایه ظرفیت اتم مرکزی

الکترونیهای غیر پیوندی لایه ظرفیت اتم مرکزی و تعداد آنها، یکی از عاملهای مؤثر در تغییر و تعیین اندازه زاویه پیوندی در مولکولها (با یونها) است. به طور کلی، هر چه تعداد این الکترونیهای غیر پیوندی بیشتر باشد، به دلیل نیروی دافعه الکتروستاتیکی بیشتری که برجفت الکترونیهای پیوندی مولکول وارد می کنند، اندازه زاویه بین پیوندها را بیشتر کاهش می دهند. برای روشن شدن مطلب، چند نمونه مهم را مورد بررسی قرار می دهیم.

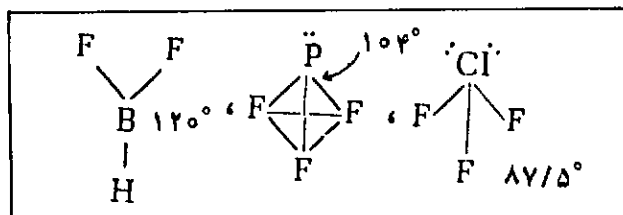
اگر سه گونه کاملاً مشابه، یعنی کاتیون نیتروژیم (NO⁺), رادیکال یا مولکول NO₂ و یون نیتريت (NO₂⁻) را مورد توجه قرار دهیم، مشاهده خواهیم کرد که طبق شکل ۱، اولی ساختاری خطی (با زاویه پیوندی ۱۸۰°)، دومی ساختاری خمیده با زاویه پیوندی ۱۳۴° و سومی نیز ساختاری خمیده با زاویه ۱۱۵° دارد.



شکل ۱- ساختار مولکولی NO⁺, NO₂ و NO₂⁻ و مقایسه زاویه پیوندی آنها

بدروشنی می توان دریافت که تنها عامل مؤثر در تغییر زاویه پیوندی در این سه گونه مشابه الکترونیهای غیر پیوندی لایه ظرفیت اتم مرکزی (نیتروژن) است که یون نیتروژیم فاقد آن است از این رو مسامعی برای این که الکترونیهای پیوندی با بیشترین فاصله ممکن یعنی با زاویه ۱۸۰° از یکدیگر قرار گیرند، وجود ندارد. اما در مولکول دی اکسید نیتروژن، یک الکترون غیر پیوندی بر روی اتم مرکزی وجود دارد و به علت دافعه الکتروستاتیکی که بر الکترونیهای پیوندی وارد می کند، مانع آن می شود که با زاویه ۱۸۰° درجه از یکدیگر قرار گیرند. بلکه این زاویه را تا حد ۱۳۴° درجه کاهش می دهد. در یون نیتريت وجود یک جفت الکترون غیر پیوندی بر روی

اتم مرکزی، نیروی دافعه الکتروستاتیکی بیشتری را بر الکترونیهای پیوندی وارد می کند و موجب آن می شود که زاویه بین پیوندها با هم بیشتر کاهش یابد و به ۱۱۵° درجه برسد. نمونه دیگری، که در آن اتمهای مرکزی متفاوت باشند، مثلاً BF₃, PF₃ و ClF₃ را در نظر می گیریم. بررسیهای تجربی نشان می دهد که مولکول BF₃ ساختار مسطح مثلثی دارد و پیوندهای B-F با زاویه ۱۲۰° نسبت به یکدیگر قرار دارند، مولکول PF₃ ساختار هرم با قاعده سه ضلعی را دارد و زاویه بین پیوندها در آن ۱۰۴° درجه است. مولکول ClF₃ ساختار مسطح به شکل T خمیده (T) دارد و بین پیوندها در آن زاویه ۸۷/۵° برقرار است. حال اگر به آرایش الکترونی اتم مرکزی در آنها توجه کنیم، مشاهده خواهیم کرد که مطابق شکل ۲، اتم مرکزی در لایه والانس خود، در اولی فاقد الکترون غیر پیوندی، در دومی دارای یک جفت الکترون غیر پیوندی و در سومی دارای دو جفت الکترون غیر پیوندی است:



شکل ۲- ساختار پیوند والانس BF₃, PF₃ و ClF₃

در این نمونه نیز، چیزی غیر از الکترونیهای غیر پیوندی عامل تغییر زاویه پیوندی و حتی تغییر ساختار مولکولی نیست. همان طور که ملاحظه می شود. در اینجا نیز مانند نمونه قبلی، با افزایش تعداد الکترونیهای غیر پیوندی لایه والانس اتم مرکزی، اندازه زاویه پیوندی در مولکول، کاهش می یابد. موضوع قابل توجه دیگر در مورد تأثیر الکترونیهای غیر پیوندی بر زاویه پیوندی، در ترکیبهایی مانند SF₆, BrF₅ و ... است. در مورد BrF₅ که مولکول آن به شکل هرم با قاعده مربعی است، انتظار داریم که زاویه بین پیوند محوری و پیوندهایی که در قاعده قرار دارند، ۹۰° باشد. اما برخلاف انتظار، مطابق شکل ۳ بر اثر دافعه یک جفت الکترون غیر پیوندی که در پایین قاعده قرار دارد، پیوندهای واقع در قاعده اندکی به سمت بالا خم شده و زاویه آنها با پیوند محوری از ۹۰° به ۸۵/۵° کاهش می یابد.

در مسورد مولکول SF₆ که آرایش جفت الکترونها در

الکترونگاتیوتر نزدیکتر باشد: این رویداد خود به پیدایش بار جزئی δ^- بر روی اتم الکترونگاتیوتر و δ^+ بر روی اتم الکتروپوزیتوتر می‌انجامد. مقدار δ به تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر ($\Delta\chi$) بستگی دارد. یعنی، هرچه تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم بیشتر باشد، طبق معادله ۱،

$$\delta = \pm \frac{1}{100} (3/5 \Delta\chi^2 + 16 \Delta\chi) \quad (1)$$

δ نیز بزرگتر خواهد شد. برای نمونه، در مورد پیوند O-H در مولکول H_2O و در مورد پیوند O-F در مولکول OF_2 با توجه به الکترونگاتیوی این عناصرها و براساس معادله ۱، می‌توان نوشت:

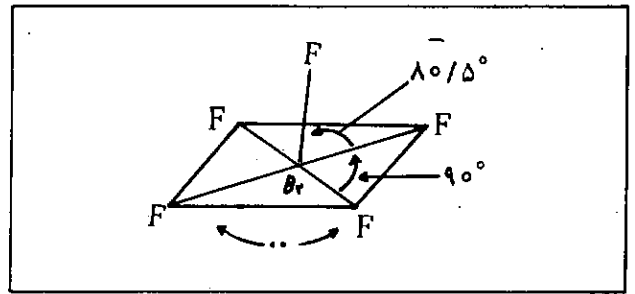
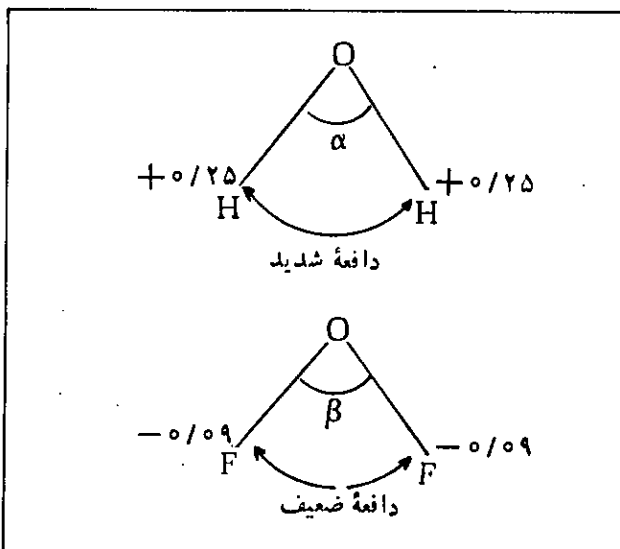
$$O-H: \Delta\chi = 3/5 - 2/2 = 2/3$$

$$\delta = \pm \frac{1}{100} [3/5 \times (2/3)^2 + 16 \times 2/3] = \pm 0/25$$

$$O-F: \Delta\chi = 4 - 3/5 = 0/5$$

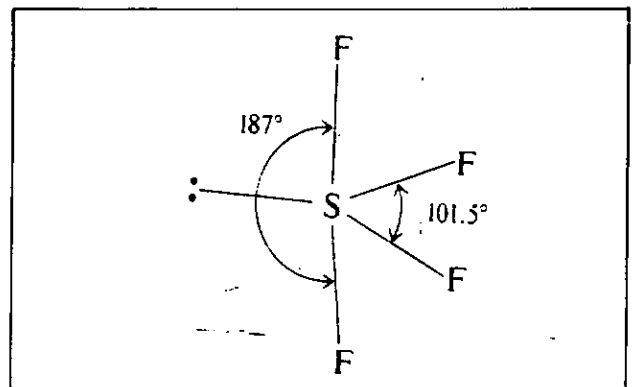
$$\delta = \pm \frac{1}{100} [4/5 \times 0/5^2 + 16 \times 0/5] = \pm 0/09$$

پس، مقدار بار جزئی اتمها در مورد پیوند O-H از مقدار بار جزئی اتمها در پیوند O-F به مراتب بیشتر است. از این رو، میزان دافعه الکتروستاتیکی بین اتمهای H در مولکول آب باید بیشتر از میزان دافعه الکتروستاتیکی بین اتمهای F در OF_2 باشد. یعنی داریم:



شکل ۳- وضعیت زوایای پیوندی در مولکول BrF_5

اطراف اتم مرکزی (S) دوهرمی مثلثی است و انتظار داریم که پیوندهای محوری در یک راستا (با زاویه 180°) قرار داشته باشند مطابق شکل ۴، وجود یک جفت الکترون غیر پیوندی، موجب می‌شود که این دو پیوند اندکی به سمت داخل خم شده، زاویه بین پیوندهای محوری از بیرون به 187° و از داخل به 173° برسد و مقدار زاویه بین دو پیوند استوایی نیز به جای 120° به $101/5^\circ$ کاهش یابد.



شکل ۴- وضعیت زوایای پیوندی در مولکول SF_6

II- الکترونگاتیوی اتمها

الکترونگاتیوی یکی از عاملهای بسیار مؤثر در اندازه زاویه پیوندی در مولکولها یا یونهای چند اتمی است. چگونگی این تأثیر را می‌توان به دو صورت به شرح زیر مورد بررسی قرار داد:

الف) از طریق به وجود آوردن بارهای جزئی (δ^\pm) بر روی دو اتم

می‌دانیم که تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم تشکیل دهنده پیوند، موجب می‌شود که جفت الکترون پیوندی به فاصله مساوی از هسته‌های آنها قرار نگیرد بلکه به هسته اتم

در نتیجه مقدار زاویه α باید از مقدار زاویه β بزرگتر باشد. اندازه گیریهای تجربی نیز این پیشگویی را تأیید می کنند. زیرا زاویه پیوندی در H_2O ، $104/5^\circ$ و در OF_2 برابر $103/2^\circ$ به دست آمده است.

ب) از طریق دور یا نزدیک کردن الکترونهاى غیر پیوندی اتم مرکزی

هرچه تفاوت الکترونگاتیوی بین دو اتم تشکیل دهنده پیوند بیشتر باشد، جفت الکترونهاى پیوندی به اتم مرکزی نزدیکتر (اگر اتم مرکزی الکترونگاتیوتر باشد) و یا از آن دورتر (اگر اتمهاى متصل به اتم مرکزی الکترونگاتیوتر باشند) قرار خواهند گرفت. در آن صورت جفت الکترونهاى اتم مرکزی از آن دورتر و یا به آن نزدیکتر می شوند و دافعه آنها بر الکترونهاى پیوندی کمتر یا بیشتر و در نتیجه زاویه پیوندی بزرگتر یا کوچکتر خواهد شد. برای روشن شدن مطلب، باز هم دو مولکول H_2O و OF_2 را در نظر می گیریم و این بار بر اساس دور یا نزدیک شدن جفت الکترونها، اندازه نسبی زاویه پیوندی آنها را پیشگویی و با هم مقایسه می کنیم. در مورد مولکول H_2O چون اتم اکسیژن الکترونگاتیوتر است، پس جفت الکترونهاى پیوندی به اتم اکسیژن نزدیکتر خواهند شد. این نزدیک شدن، موجب آن می شود که جفت الکترونهاى لایه والانس اتم اکسیژن تا اندازه ای از هسته آن دور شوند. در نتیجه، از میزان دافعه الکتروستاتیکی آنها بر الکترونهاى پیوندی کاسته شده و زاویه بین جفت الکترونهاى پیوندی (یا زاویه پیوندی) افزایش می یابد.

اما در مورد، مولکول OF_2 ، چون اتم فلورین الکترونگاتیوتر است، این بار الکترونهاى پیوندی از اتم اکسیژن دور می شوند. این رویداد موجب آن می شود که الکترونهاى

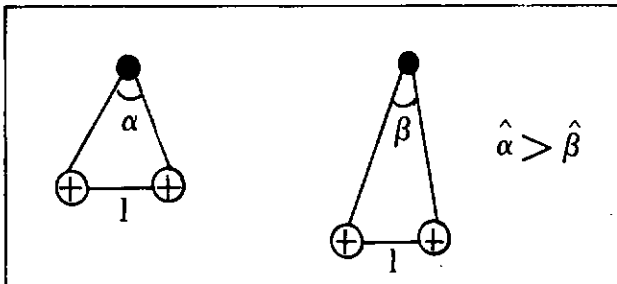
غیر پیوندی لایه ظرفیت اتم اکسیژن به هسته آن نزدیکتر شوند در نتیجه بر میزان دافعه الکتروستاتیکی آنها بر جفت الکترونهاى پیوندی افزوده شده و موجب آن می شود که اندازه زاویه بین جفت الکترونهاى پیوندی (یا زاویه پیوندی) کاهش یابد. طرحی از آنچه که گفته شد در شکل ۵، نشان داده و با هم مقایسه شده است.

همان طور که ملاحظه می شود، عین همان نتیجه ای که به روش اول (با در نظر گرفتن بارهای جزئی $\delta \pm$ بر روی اتمها) حاصل شد، با این روش (و دریا نزدیک شدن جفت الکترونها) نیز حاصل می شود.

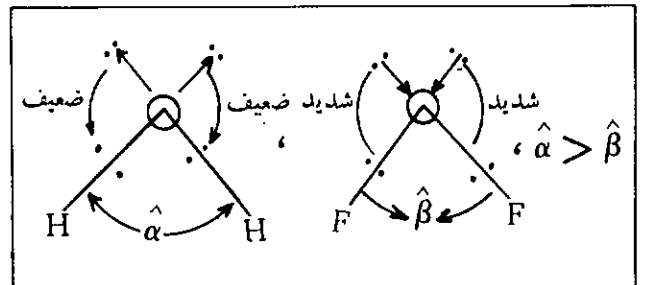
در هر صورت، با همین مختصر توضیح، نقش الکترونگاتیوی در اندازه زاویه پیوندی روشن می شود و می توان بدو وضوح دریافت که این نقش مهم و بنیادی است.

III طول پیوند

طول پیوند عامل مؤثر دیگری در اندازه زاویه پیوندی است و به سادگی می توان نشان داد که افزایش طول پیوندها، موجب کاهش اندازه زاویه پیوندی می شود. زیرا اگر دو گلوله را در نظر بگیریم که باز الکتریکی هم نام و برابر داشته و هر یک به نخى بسته شده باشند که بفاصله مساوی از محل گره مطابق شکل ۶ رها شوند. این دو گلوله بار دار، بسته به مقدار باری که دارند، یکدیگر را دفع می کنند و بد فاصله I از یکدیگر قرار می گیرند و زاویه معینی (α) بین نخها در محل گره تشکیل می شود. حال اگر همین آزمایش را بار دیگر تکرار کنیم، اما این بار طول نخها را بلندتر انتخاب کنیم. چون بار گلوله ها ثابت مانده است، باز هم در همان فاصله I از یکدیگر قرار خواهند گرفت. اما چون فاصله آنها تا نقطه گره بیشتر شده است بدو وضوح می توان دریافت که این بار، زاویه بین نخها (β) کوچکتر خواهد بود.



شکل ۶- نمایش چگونه افزایش زاویه بر اثر افزایش طول نخ بسته به گلوله های باردار



شکل ۵- مقایسه تأثیر دافعه الکترونهاى غیر پیوندی اتم مرکزی در مولکولهای H_2O و OF_2

کاهش می‌یابد و جفت الکترونیهای پیوندی از آن دور می‌شوند و اگر الکترون غیر پیوندی داشته باشد، این الکترونها به هسته آن نزدیکتر می‌شوند و همان طوری که در مورد نقش الکترونگاتیوی گفته شد، موجب افزایش یافتن نیروی دافعه بین الکترونها می‌شود (دافعه $lp - bp$) و در نتیجه کاهش دادن زاویه پیوندی می‌شود.

ب) با افزایش حجم اتم مرکزی، لزوماً طول پیوندها نیز افزایش خواهد یافت و همان طوری که در مورد نقش طول پیوند گفته شد، اندازه زاویه پیوندی کاهش خواهد یافت.

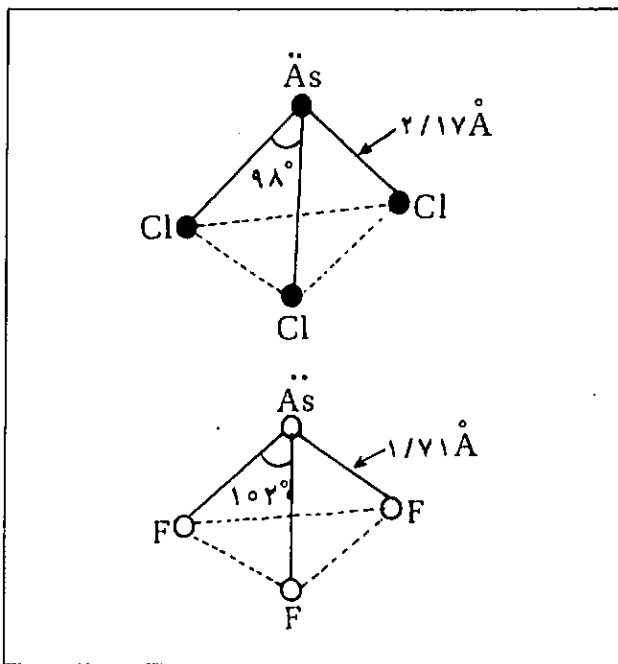
برای نمونه، دلیل بزرگتر بودن زاویه پیوندی در مولکول PBr_3 ($101/5^\circ$) نسبت به زاویه پیوندی در مولکول $AsBr_3$ ($100/5^\circ$) را تنها بزرگتر بودن حجم اتم آرسنیک (که در گروه پنجم در زیر فسفر قرار دارد) نسبت به حجم اتم فسفر داشت. زیرا ساختار هندسی دو مولکول یکسان (هرم باقاعده سه ضلعی) و الکترونگاتیوی اتمهای آرسنیک و فسفر نیز تقریباً برابر است و در هر دو مولکول اتم مرکزی دارای یک جفت الکترون غیر پیوندی در لایه ظرفیت خود می‌باشند.

V- حجم اتمها یا گروههایی که با اتم مرکزی پیوند دارند

در یک نگاه سطحی، ممکن است چنین به نظر آید که هر چه حجم اتم یا گروههایی از اتمهای متصل به اتم بزرگتر باشد، زاویه پیوند بین آنها نیز باید بزرگتر باشد. اما، اگر چه ممکن است این قضاوت و پیشگویی در موردهایی که اتم مرکزی نسبتاً کوچک و گروههای متصل به آن بسیار حجیم است، درست باشد، ولی همواره صادق نیست. زیرا به موازات افزایش حجم اتمهای متصل به اتم مرکزی طول پیوند نیز افزایش می‌یابد و همان طوری که گفته شد در جهت کاهش اندازه زاویه پیوندی اثر می‌گذارد عوامل دیگری نیز ممکن است به همراه آن از افزایش یافتن اندازه زاویه پیوندی جاوگیری کنند. برای نمونه زاویه پیوندی در مولکول آب (H_2O) برابر $104/5^\circ$ است. اما اگر به جای اتم کوچک هیدروژن، اتم فلورین را که حجم بزرگتری دارد، جایگزین کنیم (یعنی، در مولکول OF_2)، ممکن است انتظار ما این باشد که زاویه پیوندی از $104/5^\circ$ بزرگتر باشد. در صورتی که تجربه نشان می‌دهد از این مقدار کوچکتر و حدود 103° است. یعنی با بزرگتر شدن اتم متصل به اتم مرکزی نه تنها زاویه پیوندی افزایش یافت بلکه کوچکتر هم شد. این رویداد را

همین وضعیت در مورد دوجفت الکترون پیوندی که در نقش همین دو گلوله باردار عمل می‌کنند و طول پیوندها نیز حکم همان نخها را دارند، وجود دارد. پس، هر چه طول پیوند افزایش یابد، زاویه پیوندی کاهش می‌یابد. البته در عمل ممکن است که عاملهای دیگری نیز دخالت داشته باشند که در خلاف جهت اثر بگذارند و تأثیر طول پیوند، آن طوری که انتظار می‌رود نمودی نداشته باشد. به بیان دیگر، به وسیله تأثیر عاملهای افزایش دهنده زاویه پوشیده شود.

بر همین اساس است که مثلاً طبق شکل ۷، زاویه پیوندی در مولکول $AsCl_3$ برابر 98° و کوچکتر از زاویه پیوندی در مولکول AsF_3 (102°) است. این تفاوت را عمدتاً به بزرگتر بودن طول پیوند $As-Cl$ (که $2/16$ آنگستروم است) نسبت به طول پیوند $As-F$ (که $1/71$ آنگستروم است)، مطابق شرح بالا می‌توان نسبت داد.



شکل ۷- مقایسه زاویه پیوندی در مولکولهای $AsCl_3$ و AsF_3 در ارتباط با طول پیوند

IV- حجم اتم مرکزی

از بررسیهای تجربی، چنین برمی‌آید که هر چه حجم اتم مرکزی بزرگتر باشد، زاویه پیوندی کوچکتر خواهد بود. در توجیه نقش حجم اتم مرکزی و چگونگی تأثیر آن بر زاویه پیوندی، می‌توان گفت که اتم مرکزی نقش خود را در کاهش دادن زاویه پیوندی از دو راه اعمال می‌کند:

الف) با افزایش حجم اتم مرکزی الکترونگاتیوی آن

همان طور که اشاره شد، باید عمده‌تأ به بزرگتر شدن طول پیوند (طول پیوند O-F برابر ۱/۴۱ آنگستروم و طول پیوند O-H برابر ۱/۰۹۶ آنگستروم است) و کاهش تفاوت الکترونگاتیوی اتمهای تشکیل دهنده پیوند مربوط دانست که در جهت کاهش زاویه پیوندی اثر می‌گذارند.

حال نمونه دیگری را مورد بررسی قرار می‌دهیم. یعنی دو مولکول AsI_۳ و AsBr_۳ را در نظر می‌گیریم. از بررسیهای انجام شده چنین برمی‌آید که زاویه پیوندی در مولکول اول ۱۰۱/۵° است. یعنی در این مورد، همان طور که انتظار می‌رود، با بزرگتر شدن حجم اتمهای متصل به اتم مرکزی (اتم ید از اتم برم حجیم‌تر است) زاویه بین پیوندها نیز بزرگتر شده است. این بار، چون الکترونگاتیوی اتم برم (۲/۸) با الکترونگاتیوی اتم ید (۲/۵) تفاوت چندانی ندارد و اثر محسوسی بر اندازه زاویه پیوندی نمی‌گذارد، به طور عمده افزایش طول پیوند (که می‌خواهد زاویه را کوچک کند) و افزایش حجم اتم (که می‌خواهد زاویه را بزرگ کند) با هم رقابت می‌کنند. از آنجایی که طول پیوند As-Br (۲/۳۳ آنگستروم) تفاوت چندانی با طول پیوند As-I (۱/۵۴ آنگستروم) ندارد. از این رو، تأثیر افزایش حجم بر تأثیر افزایش طول پیوند غلبه می‌کند و زاویه پیوندی در مولکول AsI_۳ بزرگتر می‌شود.

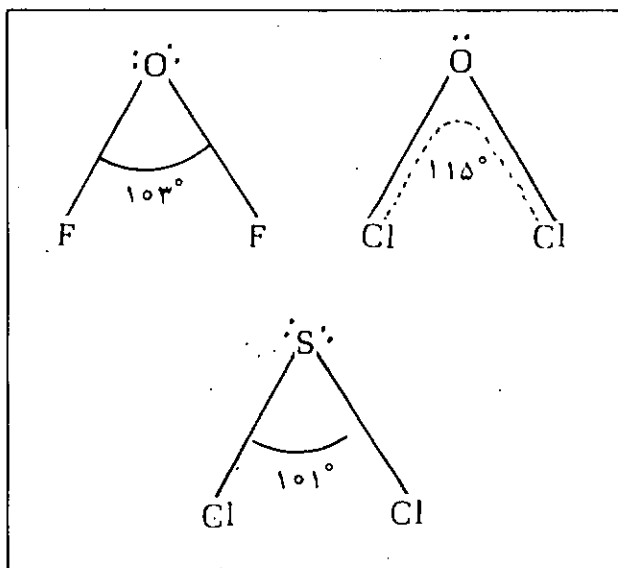
VI- چندگانگی پیوند

چندگانگی پیوند نیز عامل مؤثر دیگری در اندازه زاویه پیوندی است. به طور کلی، هرچه میزان خصلت دو یا چند گانگی پیوندی بیشتر باشد، چون بر چگالی الکترونها پیوندی افزوده شده، از طرف دیگر موجب کوتاهتر شدن طول پیوند نیز می‌شود، میزان نیروی دافعه بین الکترونها پیوندی افزایش می‌یابد و در نتیجه بر اندازه زاویه پیوندی افزوده می‌شود.

برای روشن شدن مطلب، دو مولکول مشابه، یعنی OF_۲ و ClO_۲ را در نظر می‌گیریم. بررسیهای انجام شده، نشان می‌دهند که زاویه پیوندی در مولکول ClO_۲ برابر ۱۱۵° و بسیار بزرگتر از زاویه پیوندی در مولکول OF_۲ (۱۰۳°) است. و حتی شاید تعجب‌آور باشد که در مولکول ClO_۲ زاویه پیوندی برابر ۱۰۱° است.

همان طور که تا اینجا بارها اشاره شد، بی‌تردید، عاملهای دیگری مانند تفاوت الکترونگاتیوی عناصرها، طول پیوندها،

حجم اتمها و غیره تأثیر و باهم رقابت دارند و موجب می‌شوند که زاویه پیوندی در SCl_۲ از زاویه پیوندی در OF_۲ کوچکتر باشد. (بنظر ما عامل اساسی در افزایش زاویه پیوندی در مورد ClO_۲، امکان تشکیل پیوند دو گانه بین اتمهای کلرو اکسیژن در این مولکول است. زیرا اتم کلر در لایه ظرفیت خود اوربیتال خالی در تراز ۳d دارد که سطح انرژی آنها نسبتاً پایین است و می‌تواند جفت الکترون غیر پیوندی لایه ظرفیت اتم اکسیژن را از طریق همپوشانی جانبی و تشکیل یک پیوند π داتیو (هـمـπ) به پذیرد. چون طول پیوند O-Cl نسبتاً کوتاه است، عملاً چنین همپوشانی امکان‌پذیر است و مطابق شکل ۸، پیوند O-Cl دو مولکول OCl_۲ خصلت دو گانه دارد و از این رو، همان طور که گفته شد، عامل اصلی در افزایش اندازه زاویه پیوندی است. یادآوری می‌شود که به دلیل زیاد بودن طول پیوند S-Cl و یا به دلیل وجود نداشتن اوربیتال خالی مجاز در لایه ظرفیت اتم فلئور، امکان تشکیل پیوند دو گانه بین اتمهای کلرو گوگرد و نیز بین اتمهای اکسیژن و فلئور در مولکولهای SCl_۲ یا OF_۲ وجود ندارد.



شکل ۸- مقایسه زاویه پیوندی در مولکولهای ClO_۲ ، OF_۲ ، SCl_۲

لازم به یادآوری است همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، با شرکت یک جفت از الکترونها غیر پیوندی اتم اکسیژن در تشکیل پیوند π با اتم کلر، تنها یک جفت الکترون غیر پیوندی بر روی اتم اکسیژن باقی خواهد ماند که دافعه

الکتروستاتیکی کمتری بر الکترونهاي پیوندی وارد می‌کند و این خود مزید بر علت شده و راه دیگری را برای توجیه بزرگتر شدن زاویه پیوندی در مولکول OCl_2 می‌گشاید.

VII- خصلت s اوربیتال پیوندی

بر اساس قاعده بنت (Bente)، اتمها و گروههای کوچکتر و الکتروننگاتیوتر، ترجیح می‌دهند که با آن اوربیتال هیبریدی از اتم مرکزی که خصلت s کمتری دارد (یعنی سهم اوربیتال s در آنها کمتر است) همپوشانی کنند. برعکس، اتمهایی که حجیم‌ترند و الکتروننگاتیوی کمتر دارند، اوربیتالهای هیبریدی اتم مرکزی را که خصلت s بیشتری داشته باشند، برای همپوشانی و تشکیل پیوند ترجیح می‌دهند.

بر این اساس، هرچه خصلت s اوربیتال پیوندی بیشتر باشد، چون با گروههای حجیم‌تر و الکتروپوزیتیوتر، پیوند یافته است، اندازه زاویه پیوندی بزرگتر خواهد بود، همچنین، هرچه خصلت s اوربیتال پیوندی کمتر و یا خصلت P آن بیشتر باشد، چون با گروههای کوچکتر تشکیل می‌شود، زاویه پیوندی کوچکتر خواهد.

برای نشان دادن درستی این مطلب می‌توان شاهد عینی‌تر می‌آورد. زیرا در مورد هیبریداسیون sp که خصلت s در آن ۵۰ درصد است، زاویه بین اوربیتالهای پیوندی (یا زاویه پیوندی) مثلاً در BeCl_2 و ... برابر 180° است. اما در هیبریداسیون sp^2 که خصلت s کاهش می‌یابد و به $33/3$ درصد می‌رسد، مقدار زاویه بین اوربیتالهای پیوندی (زاویه پیوندی) مثلاً در BCl_3 و ... نیز کاهش یافته و از 180° به 120° می‌رسد. همچنین در مورد هیبریداسیون sp^3 که خصلت s در آن بازهم کاهش یافته و به ۲۵ درصد می‌رسد، مشاهده می‌شود که زاویه بین اوربیتالهای پیوندی (یا زاویه پیوندی) مثلاً در CCl_4 و ... بازهم کوچکتر شده، به $109^\circ 28'$ می‌رسد.

با توجه به این توضیحات، می‌توان بر اساس میزان خصلت s اوربیتالهای پیوندی (یا پیوندها)، اندازه نسبی زوایای پیوندی را پیشگویی کرد. برای نمونه، در مورد زاویه پیوندی در مولکولهای H_2O و OF_2 ، می‌توان چنین استدلال کرد که در اولی، اتم هیدروژن با اوربیتال s خود در همپوشانی با اوربیتالهای هیبریدی sp^2 اتم اکسیژن پیوند تشکیل می‌دهد. اما در دومی، اتم فلوئور با اوربیتال p خود در همپوشانی با

اوربیتالهای هیبریدی sp^2 اتم اکسیژن پیوند به وجود می‌آورد. بنابراین، روشن است که خصلت s در مورد پیوند $\text{O}-\text{H}$ بیشتر است تا در مورد پیوند $\text{O}-\text{F}$ و انتظار می‌رود طبق توضیحی که بر اساس قاعده نسبت داده شد، زاویه بین پیوند در H_2O بزرگتر از زاویه پیوندی در OF_2 باشد و تجربه نیز این مطلب را تأیید می‌کند.

بر همین اساس، می‌توان پیشگویی کرد که مثلاً زاویه پیوندی در NH_3 از زاویه پیوندی در NF_3 بزرگتر و یا زاویه پیوندی NH_3 از PH_3 بزرگتر باشد. زیرا در مورد اخیر، اوربیتالهای نیتروژن که با اوربیتال s اتم هیدروژن همپوشانی می‌کنند از نوع هیبریدی sp^3 اند در صورتی در مورد PH_3 ، اوربیتالهای اتم فسفر عمدتاً به صورت غیر هیبریدی p در تشکیل پیوند شرکت می‌کنند.

قابل توجه است که ارتباط بین خصلت s اوربیتالهای هیبریدی و زاویه بین آنها را می‌توان به صورت معادله ۲ نشان داد:

$$\frac{s}{s-1} = \cos \alpha \quad (2)$$

برای روشن شدن مطلب، این رابطه را در مورد اوربیتالهای هیبریدی sp، sp^2 و sp^3 ثابت می‌کنیم. در مورد اوربیتالهای هیبریدی sp، چون خصلت s برابر ۵۰ درصد یا $0/5$ است می‌توان نوشت:

$$\frac{0/5}{0/5-1} = \cos \alpha$$

یا

$$\frac{0/5}{-0/5} = \cos \alpha$$

$$\cos \alpha = -1 \rightarrow \hat{\alpha} = 180^\circ$$

در مورد اوربیتالهای هیبریدی sp^2 ، چون خصلت s برابر $33/3$ درصد یا $0/333$ است، داریم:

$$\frac{0/333}{0/333-1} = \cos \alpha$$

$$\frac{0/333}{-0/667} = \cos \alpha$$

یا

$$\cos \alpha = -\frac{1}{2} \quad \text{و} \quad \hat{\alpha} = 120^\circ$$

در مورد اوربیتالهای هیبریدی sp^3 ، چون خصلت s در آنها

برابر ۲۵ درصد یا ۰/۲۵ است، می‌توان نوشت:

$$\frac{0.25}{0.25 - 1} = \cos \alpha$$

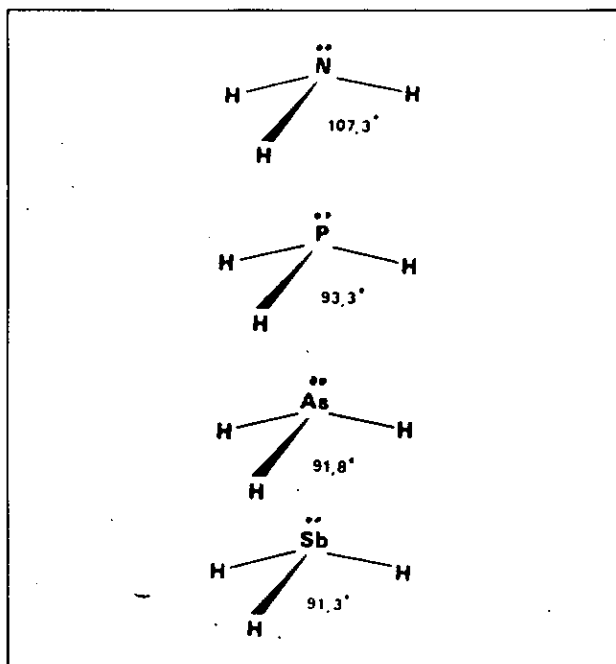
$$\frac{0.25}{-0.75} = \cos \alpha$$

یا

$$\cos \alpha = -\frac{1}{3} \rightarrow \alpha = 109.5^\circ$$

اکنون که عوامل مؤثر بر اندازه زاویه پیوندی و چگونگی تأثیر آنها مورد بررسی قرار گرفت، به بررسی روندهای مهم زاویه پیوندی در چند سری از مولکولهای مشابه می‌پردازیم.

توجیه روندها در اندازه زوایای پیوندی در سریهای مولکولهای مشابه



شکل ۹- روند تغییر زاویه پیوندی در مولکولهای هر ۴ مثلثی XH_3 :

(الف) در سری مولکولهای هرم مثلثی AH_3 :

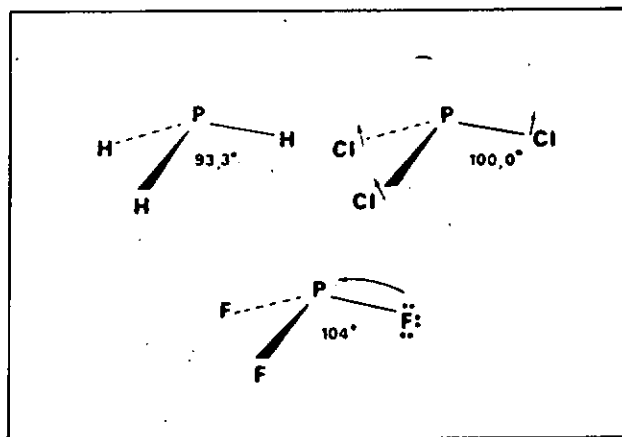
عضوهای آخر این سری کاهش می‌یابد؟ پاسخ این پرسش نیز بسیار ساده و روشن است. زیرا، از یک طرف، تفاوت الکترونگاتیوی بین نیتروژن و فسفر نسبتاً زیاد است. حال آنکه الکترونگاتیوی سه عنصر آخر این گروه یعنی فسفر، آرسنیک و آنتیموان بسیار ناچیز است. از طرف دیگر، همین مطالب در مورد حجم اتمهای نیتروژن و فسفر بین سه عنصر فسفر، آرسنیک و آنتیموان صادق است. از این رو، میزان تفاوت بین طول پیوندهای N-H و P-H به مراتب بیشتر از میزان تفاوت طول پیوندهای P-H ، As-H و Sb-H با یکدیگر است. در نتیجه، کاهش اندازه زاویه پیوندی نیز در مولکولهای آخر این سری ناچیز خواهد بود.

(ب) در سری مولکولهای هرم مثلثی AX_3 :

برای بررسی روند زاویه پیوندی و توجیه آن در این سری از مولکولها، یک نمونه از آنها را که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، در نظر می‌گیریم که در آنها اتم مرکزی (فسفر) به اتمهای متفاوتی مانند هیدروژن، کلر و فلوئور متصل است. با تغییر اتمهای متصل به اتم فسفر، زاویه پیوندی P-X در آنها تغییر می‌کند و به ترتیبی که در شکل نشان داده شده است کاهش می‌یابد.

همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، از این سری مولکولها می‌توان مولکولهای NH_3 ، PH_3 ، AsH_3 و SbH_3 را در نظر گرفت که در آنها اتم مرکزی از عنصرهای اصلی گروه پنجم است و در لایه ظرفیت خود یک جفت الکترون غیر پیوندی دارد. روند تغییر زاویه پیوندی در این مولکولها از یک نظم منطقی برخوردار است. یعنی با افزایش عدد اتمی مرکزی در آنها، زاویه پیوندی کوچکتر می‌شود. توجیه این روند بسیار ساده است. زیرا با افزایش عدد اتمی در گروه حجم اتم مرکزی و طول پیوند آن با اتم هیدروژن افزایش و در مقابل الکترونگاتیوی آن کاهش می‌یابد. همان طور که قبلاً توضیح کافی داده شد، از یک طرف افزایش حجم اتمی مرکزی و افزایش طول پیوند موجب کاهش اندازه زاویه پیوندی می‌شود از طرف دیگر، کاهش الکترونگاتیوی یعنی هر سه تغییری که در طول این سری روی می‌دهد همراه با هم در کوچکتر شدن زاویه پیوندی اثر می‌گذارند. از این رو، مشاهده می‌شود که زاویه پیوندی در NH_3 برابر 107.3° است حال آن که در آخرین عضو این سری یعنی SbH_3 به 91.3° (یعنی با ۱۶ درجه تفاوت) کاهش می‌یابد ممکن است این سؤال مطرح باشد که چرا تفاوت اندازه زاویه پیوندی بین PH_3 و NH_3 نسبتاً زیاد است. میزان این تفاوت بین

دلیل بزرگتر بودن اندازه زاویه پیوندی در مولکول PF_3 نسبت به زاویه پیوندی در مولکول PH_3 و PCl_3 ، نسبتاً ساده و روشن است. زیرا، از یک طرف، طول پیوند $P-F$ از طول پیوند $P-Cl$ کوتاهتر است و می‌دانیم که کوتاهتر شدن طول پیوند، موجب بزرگتر شدن اندازه زاویه پیوندی می‌شود. از طرف دیگر، تفاوت الکترونگاتیوی اتمهای فسفر و فلوئور ($4 - 2/1 = 1/9$) بیشتر از تفاوت الکترونگاتیوی اتمهای فسفر و کلر است. در نتیجه، مقدار بار الکتریکی (δ^\pm) که بر روی اتمها حاصل می‌شود، در مولکول PF_3 بیشتر است و تا اندازه‌ای از نزدیک شدن اتمهای فلوئور و یا الکترونها، پیوندی به یکدیگر جلو گیری می‌کند. از این رو، اندازه زاویه پیوندی بزرگتر می‌شود.

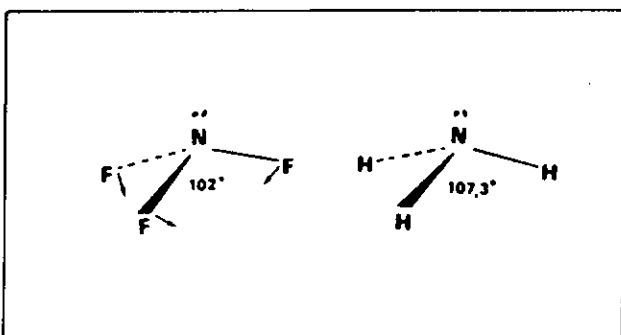
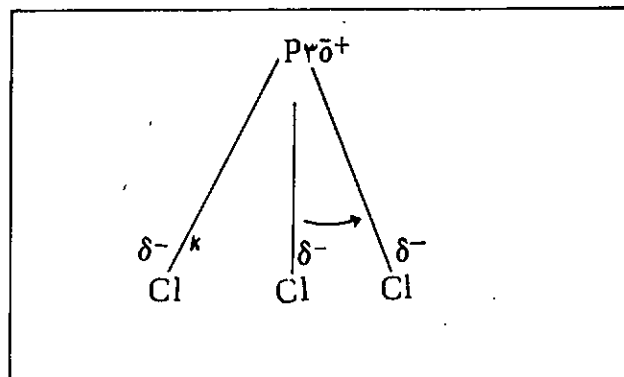


شکل ۱۰- روند تغییرات زاویه در مولکولهای PH_3 ، PCl_3 و PF_3

برای توجیه این روند، چون اتم مرکزی ثابت است، باید علت را در ماهیت اتمهای متصل به آن و ویژگیهای آنها جستجو کرد.

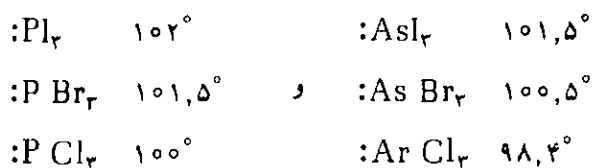
در مورد کوچکتر بودن زاویه پیوندی در PH_3 ، نزدیک بودن الکترونگاتیوی دو اتم فسفر و هیدروژن و در مقابل، تفاوت چشمگیر الکترونگاتیوی اتم فسفر اتمهای فلوئور و کلر، یک عامل اساسی محسوب می‌شود.

در مورد بزرگتر بودن زاویه پیوندی مولکول PCl_3 در مقایسه با زاویه پیوندی در مولکول PH_3 ، عامل اصلی تفاوت الکترونگاتیوی اتمهای فسفر و کلر است که با ایجاد بار الکتریکی (δ^-) قابل توجه بر روی اتمهای کلر، موجب افزایش زاویه پیوندی می‌شود. هرچند که بزرگتر بودن حجم اتم کلر نسبت به اتم هیدروژن و بزرگتر شدن طول پیوند $P-Cl$ نسبت به طول پیوند $P-H$ موجب کاهش اندازه زاویه پیوندی در PCl_3 می‌شود، اما در رقابت با تأثیر الکترونگاتیوی، اثر آن خنثی می‌شود و در مجموع زاویه پیوندی در مولکول PCl_3 بزرگتر خواهد شد.



شکل ۱۱- مقایسه اندازه زاویه پیوندی در مولکولهای NH_3 و NF_3

در مورد دو سری از مولکولهای زیر نیز توجیه روند تغییر زاویه بسیار ساده است:



زیرا ما در هر دوسری اتم مرکزی ثابت است. در نتیجه، با کوچکتر شدن اتمهایی که به آن متصل اند، از یک طرف پیوندها کوتاهتر می شود و در نتیجه انتظار داریم زاویه پیوندی را افزایش دهد. اما از طرف دیگر، الکتروننگاتیوی این اتمها به تدریج بیشتر می شود و الکترونها را از اتم مرکزی دور و در مقابل جهت الکترون غیر پیوندی را به هسته اتم مرکزی نزدیک می کند که موجب کاهش دادن مقدار زاویه پیوندی می شود. البته بزرگتر بودن اندازه اتمهای ید و برم نسبت به اتم کلر، خود می تواند عاملی مؤثری در بزرگتر شدن زاویه پیوندی باشد. بدیهی است که بین تأثیر این عاملها در تغییر دادن اندازه زاویه پیوندی رقابتی به وجود می آید که نتیجه آن غالباً عاملهای کاهش دهنده اندازه زاویه پیوندی بر عاملهای افزایش دهنده زاویه پیوندی از بالا به پایین در این دو سری در مولکولها است.

در جدول ۱، اندازه زاویه پیوندی مولکولهای AB_3 هر می داده شده است.

جدول ۱- اندازه زاویه پیوندی در مولکولهای AB_3 :

هر می

زاویه	مولکول
— ۱۰۰° ۹۸/۴° ۹۷/۵°	NCl_3 PCl_3 AsCl_3 SbCl_3
— ۱۰۱/۵° ۱۰۰/۵° ۹۷°	NBr_3 PBr_3 AsBr_3 SbBr_3
— ۲۰۲° ۱۰۱° ۹۹°	NI_3 PI_3 AsI_3 SbI_3
— ۹۹/۱° ۹۶° —	$\text{N(CH}_3)_3$ $\text{P(CH}_3)_3$ $\text{As(CH}_3)_3$ $\text{As(CH}_3)_3$

بقیه مقاله در شماره آینده

زاویه	مولکول
۱۰۶/۸° ۹۳/۳° ۹۱/۵° ۹۱/۳°	NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3
۱۰۲/۱° ۱۰۴° ۱۰۲° —	NF_3 PF_3 AsF_3 SbF_3

لا اله الا الله محمد رسول الله
محرره: دکتور احمد نصیر احمدی

شیر و ترکیبهای موجود در آن

دکتر احمد نصیر احمدی

مقدمه:

شیر (لاکتوز) کمی شیرین است. وزن مخصوص شیر اندکی بیشتر از واحد و برای شیرهایی با ۳ تا ۵ درصد چربی در حدود ۱/۰۳۲ گرم بر سانتی متر مکعب می باشد. اسیدیته شیر (PH) در حدود ۶/۳ تا ۶/۹ است که در اثر ترش شدن به سمت صفر و در اثر قلیایی به سمت ۱۴ تغییر می کند. ویسکوزیته شیر به دلیل وجود چربی در آن از آب بیشتر و در حدود ۲ است. عواملی نظیر میکربها و دمای می توانند باعث تغییر در ویسکوزیته شوند. دمای انجماد شیر (۰/۵۴-) و دمای جوش آن (۱۰۰/۱۷) درجه سانتیگراد می باشد. ضریب شکست نوری شیر در ۲۰ درجه سانتیگراد برابر با ۱/۳۴۸۵ - ۱/۳۴۴۰، و قابلیت هدایت الکتریکی شیر به علت وجود املاح در آن از آب بیشتر است و این پدیده در اثر ترشیدگی شیر نیز افزایش می یابد.

ترکیبهای تشکیل دهنده شیر:

شیر از ۸۹% - ۸۵% آب و ۱۵% - ۱۱% مواد جامد تشکیل شده است. مواد جامد آن شامل مواد جامد غیرچربی و مواد چربی است. مواد غیرچربی شامل لاکتوز، پروتئین و مواد معدنی است.

اجزاء تشکیل دهنده شیر بطور کلی با نوع دام و نوع تغذیه، سلامتی دام، شرایط آب و هوایی فصول و... متغیر است. جدول (۱) این موضوع را به خوبی نشان می دهد:

اهمیت شیر از آنجا پیداست که نوزاد پستانداران به ویژه انسان جهت رشد و نمو در چند ماهه اول حیات تنها از شیر تغذیه می کنند، بنابراین شیر باید مواد لازم جهت نیاز یک موجود زنده پستاندار را عمدتاً در خود داشته باشد و در حقیقت نیز چنین است.

با توجه به اهمیت شیر به عنوان یک نیاز غذایی، صنایع دامپروری و لبنی از موارد بسیار مهم در جوامع امروزی است و از نظر اقتصادی جایگاه ویژه ای را به خود اختصاص داد آمار تولید شیر در سال ۱۹۷۷ در جهان بالغ بر $10^6 \times 2/198$ تن می باشد و با احتساب بهای هر لیتر شیر در حدود یک دلار، که سالانه مبلغی در حدود دو بیست میلیارد دلار می شود، نشان می دهد که چه رقم شایان توجهی را در چرخه اقتصادی جهان در بر می گیرد. به همین دلیل تکنولوژی مربوط به صنایع لبنی (اعم از محافظت شیر یا تبدیل آن به فرآورده های دیگر) در دنیا به سرعت گسترش یافته و دائماً در حال تغییر و تحول است.

مشخصات فیزیکی شیر:

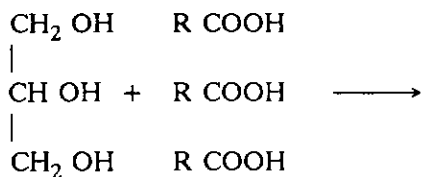
شیر معمولاً به رنگ سفید است که با توجه به تغییر غلظت مواد موجود در آن کمی به رنگ زرد یا آبی روشن متمایل می شود. شیر دارای بو نیست معهداً با توجه به اسانسهای موجود در خوراکی دام می تواند معطر باشد. طعم آن به دلیل وجود قند

(جدول - ۱ -)

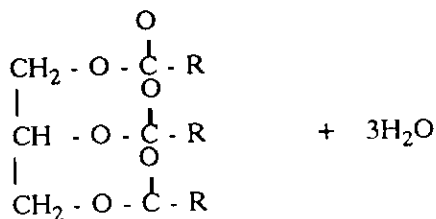
اجزاء تشکیل دهنده شیر برای پستانداران مختلف (میانگین درصد وزنی)

نوع	آب	چربی	پروتئین	لاکتوز	مواد معدنی	جمع جامد غیرچربی	کل جامد
انسان	۸۷/۴	۳/۷۵	۱/۶۳	۶/۹۸	۰/۲۱	۸/۸۲	۱۲/۵۷
گاو (Holstein) هولشتین	۸۸/۱	۳/۴۴	۳/۱۱	۴/۶۱	۰/۷۱	۸/۴۳	۱۱/۸۷
- آیرشایر (Ayrshire)	۸۷/۴	۳/۹۳	۳/۴۷	۴/۴۸	۰/۷۳	۸/۶۸	۱۲/۶۱
- براون سوئیس (Brown Swiss)	۸۷/۳	۳/۹۷	۳/۳۷	۴/۶۳	۰/۷۲	۸/۷۲	۱۲/۶۹
- گورنسی (guernsey)	۸۶/۴	۴/۵	۳/۶	۴/۷۹	۰/۷۵	۹/۱۴	۱۳/۶۴
- جرسی (gersey)	۸۵/۶	۵/۱۵	۳/۷	۴/۷۵	۰/۷۴	۹/۱۹	۱۴/۳۴
بز	۸۷	۴/۲۵	۳/۵۲	۴/۲۷	۰/۸۶	۸/۶۵	۱۲/۹۰
بوفالو (هندی)	۸۲/۷۶	۷/۳۸	۳/۶	۵/۴۸	۰/۷۸	۹/۸۶	۱۷/۲۴
شتر	۸۷/۶۱	۵/۳۸	۲/۹۸	۳/۲۶	۰/۷۰	۶/۹۴	۱۲/۳۲
مادیان	۸۹/۰۴	۱/۵۹	۲/۶۹	۶/۱۴	۰/۵۱	۹/۳۴	۱۰/۹۳
الاغ	۸۹/۰۳	۲/۵۳	۲/۰۱	۶/۰۷	۰/۴۱	۸/۴۹	۱۱/۰۲
گوزن شمالی	۶۳/۳	۲۲/۴۶	۱۰/۳	۲/۵۰	۱/۴۴	۱۴/۲۴	۳۶/۷۰

شتر، گاو جرسی، گاو گورنسی، بز، گاو براون سوئیس، گاو آیرشایر و انسان قرار دارند. چربیها به گونه‌های مختلف در شیر وجود دارد که نوع و درصد آن در جدول (۲) آورده شده است. بیشترین نوع چربی موجود در شیر از تری گلیسریدهاست. این اجسام از نظر ساختمانی از استری شدن گلیسرین با اسیدهای چرب مطابق فرمول زیر بوجود می‌آیند:



گلیسرین



چربی (لیپید) تری گلیسرید

اگر هر سه عامل الکلی گلیسرین با اسیدهای چربی استری

۱- آب: همانگونه که از جدول (۱) برمی‌آید، فقط شیرگوزن شمالی کمترین مقدار آب را دارد در بقیه پستانداران میزان کمیت آب بین ۸۹ - ۸۲ در تغییر است، در مجموع بیشترین ماده تشکیل دهنده شیر را تشکیل می‌دهد.

۲- چربیها: با مراجعه به جدول (۱) معلوم می‌شود که مقدار چربی موجود در شیر گوزن شمالی از بقیه پستانداران بیشتر و در حدود ۶ برابر چربی موجود در شیر انسان است، بعد از گوزن شمالی از نظر افزایش چربی شیر، به ترتیب بوفالو هندی،

جدول (۲)

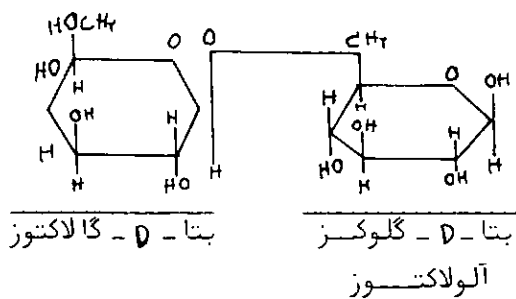
چربیهای موجود در شیر

نوع چربی	درصد وزنی
تری گلیسرید اسیدهای چرب	۹۷ - ۹۸
دی گلیسرید	۰/۲۵ - ۰/۴۸
مونوگلیسرید	۰/۰۱۶ - ۰/۰۳۸
کتو اسید گلیسرید	۰/۸۵ - ۱/۲۸
آلدئیدروژنیک گلیسرید	۰/۰۱۱ - ۰/۰۱۵
اترهای گلیسرید	۰/۰۱۱ - ۰/۰۲۳
اسیدهای چرب آزاد	۰/۱۰ - ۰/۴۴
فسفولیپیدا	۰/۲ - ۱
سرپروزه‌ها	۰/۰۱۳ - ۰/۰۶۶
استرولها	۰/۲۲ - ۰/۴۱

جدول (۳) اسیدهای چرب موجود در ساختار چربی شیرگاو

درجه میانگین	فرمول	نوع اسید چرب
۲/۹۳	$CH_3(CH_2)_2COOH$	اسید بوتیریک
۱/۹۰	$CH_3(CH_2)_4COOH$	هگزانویک
۰/۷۹	$CH_3(CH_2)_6COOH$	اکتانویک
۱/۵۷	$CH_3(CH_2)_8COOH$	دکانویک
۵/۸۴	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	لوریک
۱۹/۷۸	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	میرستیک
۳۱/۹۰	$CH_3(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7COOH$	اولئیک
۱۵/۱۷	$CH_3(CH_2)_7-COOH$	پالمیتیک
۱۴/۹۱	$CH_3(CH_2)_8-COOH$	استئاریک

قابلیت انحلال لاکتوز در آب زیاد است. آلفا - لاکتوز پس از حل شدن در آب می تواند به بتا - لاکتوز تبدیل شود از این نظر در محلول اشباع این جسم ۶۲/۲۵ درصد بتا - لاکتوز و ۳۷/۵ درصد آلفا - لاکتوز وجود دارد. هنگام تبلور، لاکتوز به صورت آلفا متبلور می شود. ممکن است مقدار کمی از لاکتوز در شیر هیدرولیز شده تولید گلوکز و گالاکتوز کند. علاوه بر آنها قندهای آمین دار و قند آلولاکتوز نیز به مقدار جزئی در شیر یافت می شود:

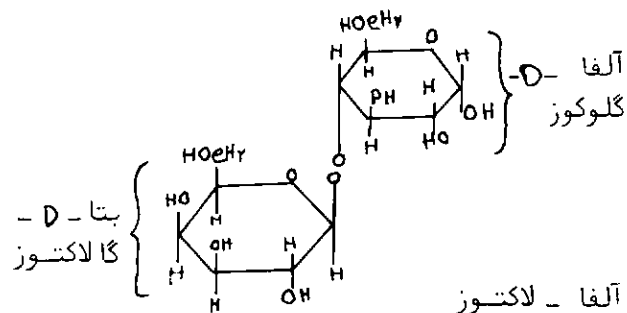


لاکتوز در سیستم متابولیسم ابتدا هیدرولیز و به گلوکز و گالاکتوز تبدیل می شود، که هر کدام در یک مسیر جداگانه و پیچیده طی چندین مرحله به دی اکسید کربن و آب تبدیل و مقداری انرژی آزاد می کند که صرف حرکات مکانیکی، فیزیکی و فعل و انفعال بیوشیمیایی می شود. ضمناً ترکیبهای واسطه حاصل از آنها نیز می تواند در بیوسنتز مولکولهای فعال بیولوژیکی شرکت کنند.

مقدار آن در شیر بدون خامه ۳ تا ۴٪ وزنی است، و در اثر حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه از حالت طبیعی خارج می شود. کازئین را می توان توسط مایه پنیر منعقد کرد، کازئین علاوه بر تقویت مواد غذایی در صنعت چسب سازی و تهیه محیطهای میکروبیولوژیکی نیز کارآیی دارند. علاوه بر پروتئینها مقداری مواد ازت دار غیر پروتئینی مانند اوره، اسیداوریک، کراتین و... در شیر وجود دارند که مقدارشان بسیار جزئی است.

۴ - لاکتوز (قند شیر):

جدول شماره (۱) نشان می دهد که لاکتوز در شیر انسان در مقایسه با دیگر پستانداران بیشترین مقدار را داراست و مقدار آن ۶۹/۸ گرم در لیتر است. و شیرینی آن ۱ ساکاروز است. لاکتوز از نظر ساختمانی از دو مولکول قند ساده یعنی گلوکز و گالاکتوز تشکیل شده است:



اسیدهای آمین دار سازنده	کازئین									
	جمع	آلفا	بتا	گاما	گلوبلین	آلبومین	اسیرومون	اوگلوبلین	گلوبلین کازب	
N	۲/۲۳ - ۸/۸۴	۱/۴ - ۲/۳	۰/۵ - ۱	۰/۰۱۶ - ۰/۲۲	۰/۲۰ - ۰/۴۲	۰/۰۷ - ۰/۱۵	۰/۰۲ - ۰/۰۵	۰/۰۳ - ۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۵
N - آمینی	۱۵/۱۳	۱۵/۵۳	۱۵/۳۳	۱۵/۴۰	۱۵/۶۰	۱۵/۸۱	۱۶/۰۷	۱۶/۰۵	۱۵/۲۹	۱۵/۹
N - آمیدی	۰/۹۳	۰/۹۹	۰/۷۲	۰/۶۷	۱/۲۴	—	—	—	—	—
P	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۰۷	—	۰/۷۸	—	—	—
S	۰/۸۶	۰/۹۹	۰/۶۱	۰/۱۱	۰/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	—
هگزوز	۰/۸۰	۰/۷۲	۰/۸۶	۱/۰۳	۱/۶۰	۱/۹۱	۱/۹۲	۱/۰۱	۱/۰۰	۱/۱
هگزوز آمین	—	—	—	—	—	—	—	۲/۹۳	۲/۹۶	—
مگزوز آمین	—	—	—	—	—	—	—	۱/۵۸	۱/۴۵	—
گلوسین	۲/۷	۲/۸	۲/۴	۱/۵	۱/۴	۳/۲	۱/۸	—	—	—
آلانیل	۳/۰	۳/۷	۱/۷	۲/۳	۷/۴	۲/۱	۶/۲	—	—	—
والین	۷/۲	۶/۳	۱۰/۲	۱۰/۵	۵/۸	۴/۷	۵/۹	۱۰/۴	۹/۶	۸/۷
لیوسین	۹/۲	۷/۹	۱۱/۶	۱۲	۱۵/۶	۱۱/۵	۱۲/۳	۱۰/۴	۹/۶	۸/۵
ایزوالوسین	۶/۱	۶/۴	۵/۵	۴/۴	۶/۱	۶/۸	۲/۶	۳	۳	۴/۲
پرولین	۱۱/۳	۸/۲	۱۶	۱۷	۴/۱	۱/۵	۴/۸	—	—	۱
فنیل آلانین	۵	۴/۶	۵/۸	۵/۸	۳/۵	۴/۵	۶/۶	۳/۶	۳/۹	۳/۹
پ (سیستین)	۰/۳۴	۰/۴۳	۰ - ۰/۱	۰	۲/۳	۶/۴	۵/۷	۳/۳	۳	—
سیستین	۰	۰	۰	۰	۱/۱	۰	۰/۳	۰	۰	—
میوتین	۲/۸	۲/۵	۳/۴	۴/۱	۳/۲	۱	۰/۸	۰/۹	۰/۹	۱/۳
تریپتوفان	۱/۷	۲/۲	۰/۸۳	۱/۲	۱/۹	۷	۰/۷	۲/۴	۲/۷	۳/۲
آرژینین	۴/۱	۴/۳	۳/۴	۱/۹	۲/۹	۱/۲	۵/۹	۵/۱	۴/۳	۵/۶
هیستیدین	۳/۱	۲/۹	۳/۱	۳/۷	۱/۶	۲/۹	۴	۲	۲/۱	۲/۳
لیزین	۸/۲	۸/۹	۶/۵	۶/۲	۱۱/۴	۱۸/۵	۱۲/۸	۶/۳	۷/۱	۶/۱
اسپارازین	۷/۱	۸/۴	۴/۹	۴	۱۹/۴	۱۸/۷	۱۰/۹	—	—	۹/۴
گلوتامین	۲۲/۴	۲۲/۵	۲۳/۲	۲۲/۹	۱۹/۵	۱۲/۹	۱۶/۵	—	—	۱۲/۳
سیرین	۶/۳	۶/۳	۶/۸	۵/۵	۵	۴/۸	۴/۲	—	—	—
تره آلانین	۴/۹	۴/۹	۵/۱	۴/۴	۵/۸	۵/۵	۵/۸	۱۰/۶	۱۰/۳	۹
تیروزین	۶/۳	۸/۱	۳/۲	۳/۷	۳/۸	۵/۴	۵/۱	—	—	۶/۷

۹- پرسشهای فراوانی که برای هر یک از مباحث و فصلها ترتیب داده شده در سطحی بالاتر از حافظه و به خاطر سپردن مطالب می باشد. اغلب پرسشها هدفهای یادگیری بالاتری را در سطح درک و فهم، کاربرد مفاهیم و روشها، تجزیه و تحلیل داده ها، فرضیه سازی و یا نوآوری، پیگیری می کنند.

۱۰- در تشریح مطالب، حتی الامکان سعی شده که کتاب به صورت خودآموز درآید و بسیاری از بررسیها داستان وار و به صورت بحث و گفتگوی زنده با دانش آموزان باشد. بدین ترتیب معلمان محترم نیازی به جزوه گفتن پیدا نمی کنند و فرصت کافی برای بررسی های کلی و فعالیتهای عملی به دست می آورند.

۱۱- کوشش به عمل آمده است تا از مثالهای گوناگون صنایع ملی استفاده شود. طرح برنامه شیمی سال اول شامل یک دوره شناخت ساده مواد، مفاهیم اولیه شیمی و فرمول نویسی است.

برنامه شیمی سال اول که حد واسط میان علوم دوره راهنمایی و شیمی پیش دانشگاهی است، شامل آگاهی از روش علمی و اصول مشکل گشایی همراه با آموختن مفاهیم اولیه شیمی از جمله فرمول نویسی و نامگذاری مواد است. این بررسی ها به طور ساده انجام می گیرد و در جهت آموزش یک دوره شیمی توصیفی به سبک سنتی و مطالعه انواع ترکیبهای معدنی و آلی نیست بلکه بیشتر در راستای آموختن برخی اصول کلی با استفاده از مثالهایی در شیمی معدنی یا آلی می باشد.

۱۲- برای تأمین انگیزه بیشتر و جلب همکاری فکری دانش آموز در فرآیند یادگیری، روش قدیمی معرفی مستقیم یک مفهوم از راه تعریف و توضیح مقدماتی و سپس استشهداد

به آزمایش یا مثال، کنار گذاشته شده و از روش «از مشاهده تا مفهوم» استفاده شده است. برای اجرای این روش، راههای گوناگونی پیشنهاد شده است که برخی یا همه آنها برای رسیدن به هر یک از مفاهیم به کار گرفته می شوند. یادآور شدن مشاهده های گوناگون دانش آموز از پدیده های روزمره زندگی و همچنین مشاهده مستقیم از آزمایشهای ساده ای که مطابق دستور کار کتاب شیمی آزمایشگاهی انجام می دهد، مشاهده آزمایشهای نمایشی ساده ای که توسط معلم در کلاس انجام می گیرد و سرانجام مشاهده گزارش آزمایش یا جدولها و شکلهایی که در کتاب آمده است، همگی راههای گوناگونی هستند که دانش آموز را با صحنه یا مسأله ای روبرو و او را برای تعبیر و تفسیر آن و کشف نظامها تشویق می کنند.

۱۳- در کتابهای شیمی نظام نوین به یادگیری رفتاری در زمینه های پرورش اندیشه، پرورش ارزشهای انسانی و پرورش مهارتهای عملی توجه شده است که به اختصار چنین است:

- آخرین کوششها در آزمایشگاهها (تهیه الماس از کربن)
- اثر صنایع شیمی در آلوده کردن محیط زیست (شیمی محیط زیست)

- شیمی پلیمر (جاذبه های متخلخل پلیمری)

- تنوع گرایشها و رشته ها در شیمی

- شیمی ستز و شیمی صنعتی

- تهیه پروتئین از نفت (شیمی تغذیه)

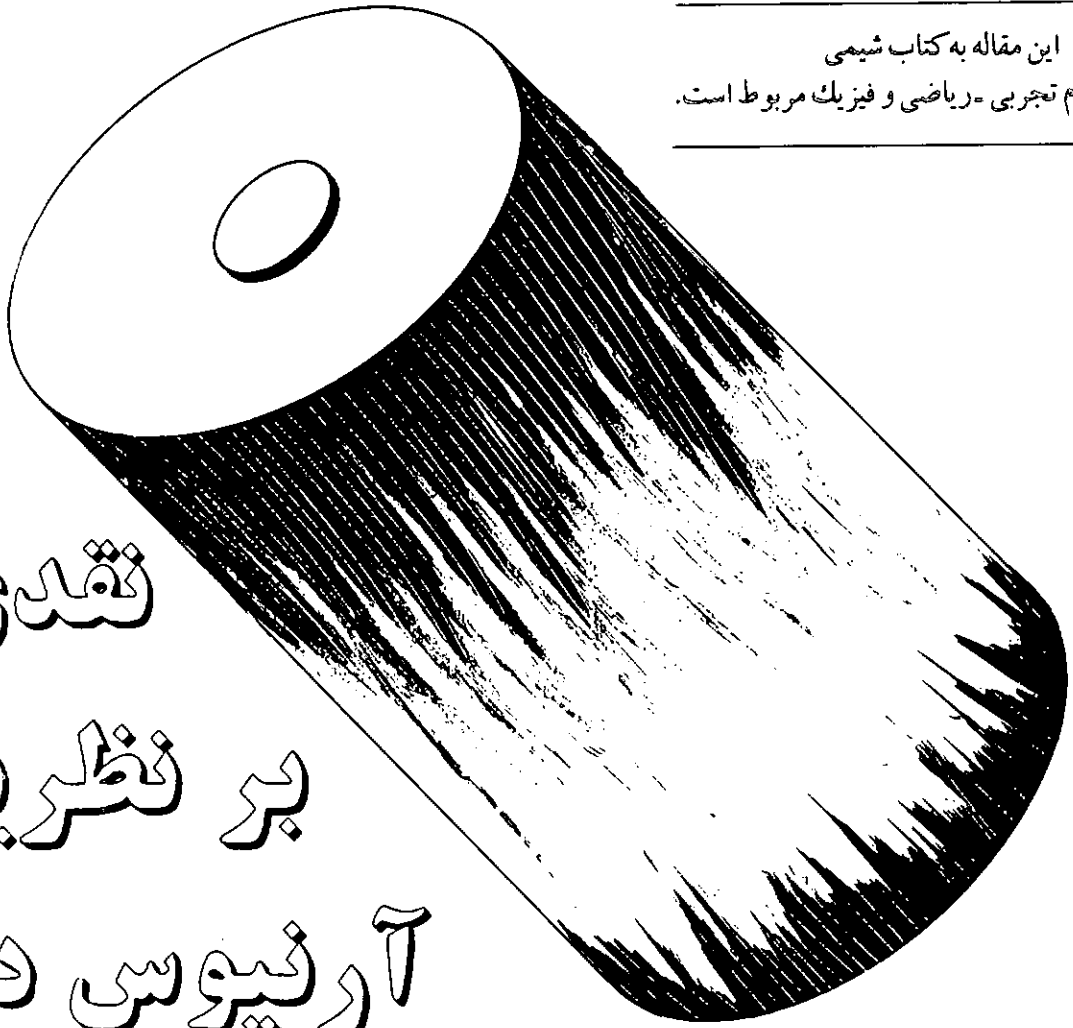
- تصحیح بیشتر مفاهیم قدیم

- نامگذاری جدید

- رشد علم شیمی در کشور در سالهای اخیر

گروه برنامه ریزی و تألیف کتب درسی شیمی

این مقاله به کتاب شیمی
سال سوم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک مربوط است.



نقدی

بر نظریه

آرنیوس در

مورد تفکیک الکترولیتها به یون

دکتر حسین آقانی دانشیار دانشگاه تربیت معلم

کرد و از این راه توانست جریان الکتریسته مستقیم را به وجود آورد.

شیمیدانان در پی ساخته شدن اولین باتری الکتریکی توسط ولتا، خود را درگیر اندیشه استفاده از جریان الکتریسته در مطالعه واکنشهای شیمیایی ساختند. در واقع بیش از شش هفته از توضیحات اولیه ولتا در خصوص ساختن باتری الکتریکی اش نگذشته بود که دو شیمیدان انگلیسی به نامهای

مقدمه

سابقه تاریخی مطالعه تفکیک الکترولیتها به یون هم گام با سابقه تاریخی مطالعه الکتروشیمی است. مطالعه الکتروشیمی تا حدودی با کارهای ولتا آغاز شد. ولتا فیزیکدان نامداری از ایتالیا بود که در سالهای ۱۷۴۵ تا ۱۸۲۷ می زیست. او در سال ۱۸۰۰ موفق یافت اولین مولد الکتریسته مستقیم را بسازد. در واقع او با این اقدام خود اولین پیل یا باتری الکتریکی را اختراع

ویلیام نیکولسون^۲ (۱۷۵۳ - ۱۸۱۵) و آنتونی کارلیسل^۳ (۱۷۶۸ - ۱۸۴۰) جریان الکتریسته حاصل از باتری ولتایی را از آب گذراندند و با ناباوری دیدند که آب در نتیجه گذشتن جریان الکتریسته از آن تجزیه می شود و از آنجا جابهای گاز در سطح الکترودهای کار گذاشته شده در آب تشکیل می شود. در واقع نیکولسون و کارلیسل موفق شده بودند از این راه آب را به هیدروژن و اکسیژن تجزیه کنند و فرایند الکترولیز آب را عملی سازند.

در پی اقدام موفقیت آمیز نیکولسون و کارلیسل در خصوص الکترولیز آب، برخی شیمیدانها به یافتن شیوه هایی برای جدا کردن عناصر از راه الکترولیز پرداختند. در این میان، همفری دیوی^۴ (۱۷۷۸ - ۱۸۲۹) سخت بدین کار همت گماشت. او به کمک ۲۵۰ صفحه فلزی، قویترین باتری الکتریکی را که تا آن زمان ساخته شده بود، ساخت. او جریان الکتریکی بسیار قوی حاصل از باتری یاد شده را از محلولهایی چند برای جدا کردن عنصرهای ناشناخته از آنها عبور داد، اما توفیقی در این راه نصیبش نشد، بلکه فقط هیدروژن و اکسیژن حاصل از تجزیه آب را در قطبها به دست آورد.

دیوی با خود اندیشید به جای عبور دادن جریان برق از محلولها، از مذاب اجسام مورد نظر جریان برق را عبور دهد. بدینسان بود که او در روز ۱۶ اکتبر ۱۸۰۷، جریان الکتریسته را از پتاش مذاب (کربنات پتاسیم مذاب) عبور داد و از این راه توفیق یافت پتاسیم را از کربنات پتاسیم جدا سازد. یک هفته پس از آن، دیوی توانست سدیم را از سدای مذاب (کربنات سدیم مذاب) جدا سازد.

دیوی در سال ۱۸۰۸، با استفاده از برخی از نقطه نظرهای برسیوس^۵ (۱۷۷۹ - ۱۸۴۸) توانست منیزیم را از منیزی (اکسید منیزیم)، استرنسیم را از استرونسیا (اکسید استرنسیم)، باریم را از باریت (اکسید باریم) و کلسیم را از آهک (اکسید کلسیم) جدا سازد.

کارهای دیوی در الکترولیز توسط دستیارش فارادی^۶ (۱۷۹۱ - ۱۸۶۷) دنبال شد. فارادی چنان شهرتی در عرصه الکتروشیمی و الکترولیز کسب کرد که بسیار سرشناستر از استادش شد. فارادی اصطلاحات زیادی را در الکتروشیمی مرسوم ساخت که آنها هنوز هم به همان صورت رایج هستند برخی از آنها عبارتند از: الکترود، آند، کاتد، الکترولیز، الکترولیت و ...

فارادی برای نخستین بار اصطلاح الکترولیز را در مفهوم دو نیم شدن مولکولها به وسیله جریان برق به کار برد. هم او بود

که اصطلاح الکترولیت را برای ترکیب یا محلولی که دارای رسانش برقی است به کار برد.

فارادی بیان داشت که عبور جریان الکتریسته از یک محلول یا یک مذاب به وسیله نهادهایی صورت می گیرد که او آنها را یون نامید. یون یک کلمه یونانی است و به معنای سرگردان است.

فارادی یونهایی که به سمت آند می روند آنیون نامید و آنهایی که به سمت کاتد می روند کاتیون خواند.

فارادی در سال ۱۸۳۲ قوانین کمی در الکترولیز را تدوین و اعلام کرد. او از این راه الکتروشیمی را در مسیر پیشرفت خود قرار داد و زمینه های بعدی برای دستیابی به نتایج بسیار ارزنده ای در الکتروشیمی را فراهم ساخت.

۲- آرنیوس و تفکیک یونی

علاوه بر دیوی و فارادی دانشمندان نامدار دیگری چون استوالد^۷ (۱۸۵۳ - ۱۹۳۲) از آلمان، هرمن نرنست^۸ (۱۸۶۴ - ۱۹۴۱) از آلمان، وان ت هف^۹ (۱۸۵۲ - ۱۹۱۱) از هلند کهلروش^{۱۰} (۱۸۴۰ - ۱۹۱۰) از آلمان و برخی دیگر، در زمینه الکتروشیمی به مطالعه و پژوهش پرداختند. در همین ایام پژوهنده جوانی به نام ساوانت اوگست آرنیوس^{۱۱} (۱۸۵۹ - ۱۹۱۷) از سوئد به شیمی فیزیکی دل بست و توجه عمیق خود را به طور ویژه به مطالعه محلولهای الکترولیت معطوف داشت. همانطور که پیش از این گفتیم، اصطلاحهایی چون یون، الکترولیت، الکترولیز و ... قبلاً توسط فارادی پیشنهاد و مرسوم شده بود.

آرنیوس همچون وان ت هف و راثول^{۱۲} (۱۸۳۰ - ۱۹۰۱) از فرانسه به مطالعه محلولها دل بست. پیش از آرنیوس، وان ت هف و راثول به مطالعه برخی خواص محلولها مانند کاهش فشار بخار حلال، کاهش نقطه انجماد، افزایش نقطه جوش و فشار اسمزی پرداخته بودند. آن دو دریافته بودند، میزان این خواص در محلول الکترولیتها، بیش از محلول غیر الکترولیتها هم غلظت با آنها است.

آرنیوس با در نظر گرفتن خواص محلول الکترولیتها این اندیشه از ذهنش گذشت که برخی مولکولها وقتی در آب حل می شوند به اجزائی تقسیم می شوند. از آن گذشته چون آن مولکولها پس از شکسته شدن، رسانش الکتریکی می یابند، پس آنها در جریان حل شدن به اجزائی تقسیم می شوند که هر یک از آنها حامل بار الکتریکی است.

آرنیوس واژه یون را که قبلاً توسط فارادی به کار رفته بود،

برای اتم یا گروهی از اتمها که حامل بار الکتریکی مثبت یا منفی هستند به کار برد. در آن ایام یونها به معنای «اتمهای الکتریسته» یا ذراتی که حامل «اتمهای الکتریسته» اند تلقی می شدند. آرنیوس با تکیه بر واقعیت‌های الکتروشیمیایی زیادی نظریه خود را عرضه داشت.

آرنیوس در سال ۱۸۸۴ نظریه خود را در مورد تفکیک یونی به عنوان رساله دکترایش به اعضای هیئت داوران عرضه داشت. عده زیادی از داوران با نظریه او به مخالفت برخاستند و تقریباً رساله دکترای وی را بی ارزش خواندند.

استوالد که یکی از شیمی فیزیکدانهای نامدار آن زمان بود به حمایت از آرنیوس پرداخت و او را در آزمایشگاه خود به مطالعه و پژوهش واداشت و وی را تشویق نمود که به مطالعات خود در شیمی فیزیک ادامه دهد.

آرنیوس در سال ۱۸۸۹ به یک اظهار نظر علمی بسیار مهم دیگری دست زد. او اعلام داشت، در واکنشهای شیمیایی، مولکولهای واکنش دهنده فقط موقعی از راه برخورد با یکدیگر وارد واکنش می شوند که به هنگام برخورد از یک حداقل انرژی به نام انرژی فعالسازی بهره مند باشند. هرگاه این انرژی فعالسازی کم باشد واکنش با سرعت زیاد انجام می شود: برعکس، هرگاه انرژی فعالسازی زیاد باشد، واکنش با سرعت ناچیزی قابل انجام است.

پژوهشهای آرنیوس در شیمی فیزیک و اظهار نظرهای علمی او، به تدریج طرفداران زیادی پیدا کرد و دانشمندان کم کم به اهمیت کارهای وی واقف شدند. بدینسان بود که جایزه نوبل سال ۱۹۰۳ در شیمی به پاس دست آوردهای علمی او به وی تعلق گرفت.

۳- ارکان نظریه تفکیک یونی آرنیوس

ارکان نظریه آرنیوس عبارت است از:

۱- ترکیبات معینی به نام الکترولیتها وقتی در آب (یا حلال مناسب دیگر) حل شوند به ذراتی که دارای بار الکتریکی هستند تفکیک می شوند. این ذرات باردار همان یونها هستند. برخی از این یونها بار الکتریکی مثبت و برخی بار الکتریکی منفی دارند. یونها با بار مثبت کاتیونها و یونها با بار منفی آنیونها نامیده می شوند.

۲- الکترولیتها به طور کامل در محلول یونیده نمی شوند، بلکه کسری از مولکولهای الکترولیت حل شده به یون تفکیک می شود و کسری از آنها هم در شکل تفکیک نشده (مثلاً در شکل مولکولی) در محلول می مانند. در ضمن میان

مولکولهای الکترولیت یونیده نشده و یونها یک حالت تعادل برقرار است.

۳- بین یونها در محلول نیروهای برهمکنشی برقرار نیست و از این نظر رفتار یونها در محلول مانند رفتار مولکولهای یک گاز کامل است.

با استفاده از اصول بالا می توان بسیاری از خواص محلول الکترولیتها را توضیح داد؛ با این همه، برخی از آنها هم با اشکالات علمی اساسی همراه است. از جمله:

الف- در الکترولیتهای قوی مانند NaOH , HCl , NaCl و غیره تفکیک آنها به یون کامل است و هیچ نوع تعادل واقعی میان یونها و مولکولهای تفکیک نشده برقرار نیست. (در واقع در محلول الکترولیتهای قوی، مولکولی از الکترولیت موجود نیست و الکترولیت حل شده کلاً در شکل یونهای مثبت و منفی در محلول موجودند.)

ب- یونها در محلول الکترولیت، برهمکنشهای جاذبه و دافعه قوی با یکدیگر دارند و رفتار یونها در محلول به هیچ روی مانند رفتار مولکولهای یک گاز ایده‌ال نمی باشد.

ج- برخی از ترکیبات مانند KNO_3 , NaOH , NaCl و مثل آنها در اصل، ساختار یونی دارند، یعنی هر یک از آنها پیش از حل شدن در آب از یونهای مثبت و منفی درست شده‌اند و در موقع حل شدن آنها در آب فقط این یونها از هم جدا می شوند. بدین ترتیب گفتن اینکه این ترکیبات در جریان حل شدن در آب یونیزه می شوند درست نیست، بلکه باید گفت یونهای مثبت و منفی اینگونه ترکیبات یونی در جریان حل شدن آنها در آب یا در یک حلال مناسب دیگر از هم سوا می شوند و در بین مولکولهای حلال پراکنده می شوند.

با در نظر گرفتن نکته‌های بیان شده در بندهای (الف)، (ب) و (ج) به خوبی آشکار می شود که ارکان نظریه تفکیک یونی بداندان که آرنیوس آنها را اعلام داشت با نارساییهای علمی همراه است و برخی هم مانند نادیده گرفتن برهمکنش میان یونها در محلول نادرست است.

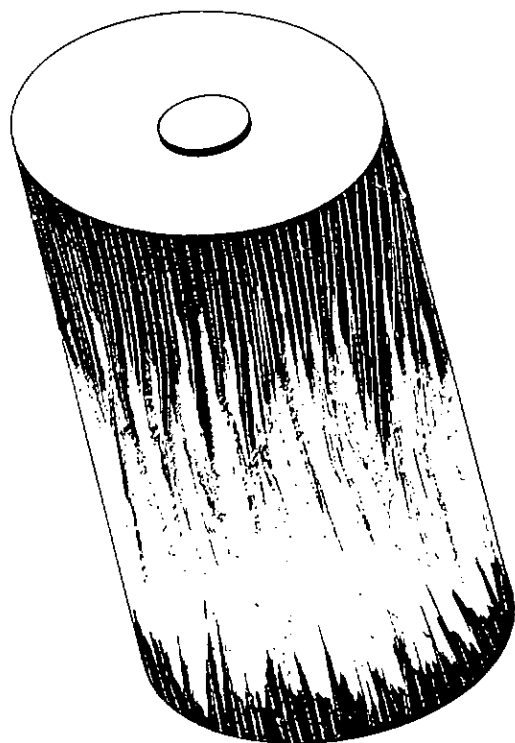
۴- ساختار ترکیبات الکترولیت

یک ترکیب که به آن یا به محلول آن در آب الکترولیت می گویند، ترکیبی است که یا در اساس دارای ساختار یونی است یا آنکه ترکیبی مولکولی با مولکولهای قطبی است. کلرید پتاسیم، KCl ، هیدروکسید سدیم، NaOH ، اکسید باریوم، BaO و مانند آنها الکترولیتهایی هستند که از ساختار یونی برخوردارند. هر یک از آنها چه در حالت جامد، چه در حالت

میان یونهای K^+ و Cl^- کمتر شود. برای مثال در حلال آب و در دمای اتاق، میزان جاذبه میان K^+ و Cl^- در آب در حدود ۸۰ بار از میزان جاذبه میان آنها در شبکه کمتر است. با کم شدن میزان جاذبه میان یونهای K^+ و Cl^- در آب، آنها به آسانی از هم سوا می‌شوند و در آب حل می‌شوند. علاوه بر آن، تمایل یونها برای کسب بی‌نظمی بیشتر و توزیع تصادفی نیز به فرایند حل شدن کمک می‌نماید.

یونهای K^+ و Cl^- که بدین ترتیب از هم سوا شدند، به وسیله مولکولهای آب احاطه می‌شوند (آبپوشی می‌شوند) و در محلول به طور تصادفی پراکنده می‌شوند. بدین ترتیب در محلول کلرید پتاسیم در آب، یونهای K^+ آبپوشیده و یونهای Cl^- آبپوشیده موجود است. این یونهای آبپوشیده را به ترتیب با $K^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ نشان می‌دهند. این یونها می‌توانند در محلول حرکت انتقال داشته باشند. این حرکت، حرکت انتقالی گرمایی نامنظم است، یعنی یونها به طور تصادفی در محلول به این طرف و آن طرف در حال جا به جا شدن هستند. حال وقتی که در چنین محلولی دو قطب الکتریکی، یکی مثبت و دیگری منفی برقرار شود، یونهای مثبت آهنگ رفتن به سوی قطب منفی و یونهای منفی آهنگ رفتن به سوی قطب مثبت می‌کنند. در واقع قطب مثبتی که در محلول برقرار می‌شود، بر روی یونهای منفی نیروی جاذبه و بر روی یونهای مثبت نیروی دافعه برقرار می‌کند. پس یونهای منفی را به سوی خود می‌کشاند و یونهای مثبت را از خود می‌رانند. برعکس، قطب منفی برقرار شده در محلول، یونهای مثبت را به سوی خود می‌کشاند و یونهای منفی را از خود دور می‌کند. بدینسان است که گفته می‌شود محلول KCl دارای رسانش الکتریکی است. کشیده شدن یونهای K^+ به سوی قطب منفی و یونهای Cl^- به سوی قطب مثبت، همان جریان الکتریسته در محلول نام دارد. پس رسانش الکتریکی محلول کلرید پتاسیم در آب زائیده وجود یونهای K^+ و Cl^- در آن است. رسانش الکتریکی محلول هر الکترولیت دیگر نیز زائیده وجود یونهای مثبت و منفی در آن است.

در اینجا لازم است به خاطر داشته باشید که سرعت حرکت یونها به سوی قطبهای مورد نظر چندان زیاد نیست. برای مثال اگر ولتاژ میان قطبها در حدود ده هزار ولت بر متر باشد، سرعت حرکت انتقالی یونها به سوی قطبهای مورد نظر فقط در حدود یک ده هزارم تا یکهزارم متر بر ثانیه است. در این شرایط، در حدود سی دقیقه طول خواهد کشید تا یک یون نوعی مسافتی در حدود یک متر در راستای ولتاژ اعمال شده



مایع، چه در حالت محلول و حتی در حالت بخار متشکل از یونهای مثبت و منفی می‌باشند و در آنها مولکولی به معنای دقیق آن وجود ندارد.

یک قطعه بلور کلرید پتاسیم جامد، شامل انبوهی از یونهای K^+ و Cl^- است، که آنها مطابق نظم و ترتیب خاصی در کنار هم قرار گرفته‌اند و چیزی به نام شبکه کلرید پتاسیم را ساخته‌اند. وقتی می‌گوییم شبکه کلرید پتاسیم یعنی همین یونهای K^+ و Cl^- که مطابق آرایش معینی در کنار هم سامان یافته‌اند، در شبکه هر یون K^+ به وسیله تعداد معینی یونهای Cl^- در بر گرفته شده است و هر یون Cl^- نیز به نوبه خود به وسیله تعداد معینی یونهای K^+ احاطه شده است. نظر به نیروهای جاذبه شدیدی که یونهای مثبت و منفی بر هم وارد می‌کنند و متوازن شدن این نیروهای جاذبه با نیروی دافعه، یونها در شبکه در مکانهای نسبتاً ثابتی استقرار می‌یابند و از این رو، آزادی حرکت انتقالی و دورانی از آنها گرفته می‌شود. یونها در شبکه می‌توانند نسبت به هم حرکتی ارتعاشی داشته باشند.

وقتی یک جامد یونی مانند KCl در آب یا یک حلال قطبی دیگر قرار گیرد، میان مولکولهای آب که قطبی هستند و یونهای K^+ و Cl^- بر همکش جاذبه برقرار می‌شود. برخی مولکولهای آب از سر منفیشان با یونهای K^+ جاذبه برقرار می‌کنند. برخی مولکولهای آب دیگر از سر مثبتشان با یونهای Cl^- جاذبه برقرار می‌کنند. این جاذبه‌ها باعث می‌شوند که جاذبه

را بپیماید. این سرعت کم ناشی از مقاومت مولکولهای حلال در برابر حرکت یونهای آبهوشیده و برخورد یونها با یکدیگر است.

ترکیبات مولکولی با مولکولهای قطبی مانند کلرید هیدروژن، HCl، وقتی در آب حل می‌شوند، پیوند کووالانسی قطبی آنها به طور نامتقارن شکسته می‌شود. در این شکستن، قسمتی از مولکول دارای بار الکتریکی منفی و قسمت دیگر دارای بار الکتریکی مثبت می‌شود. در مورد حل شدن HCl در آب، پیوند میان اتم H و اتم Cl به طور نامتقارن شکسته می‌شود و اتم Cl زوج الکترون پیوند را به طور یکجا تصاحب می‌کند و به Cl^- تبدیل می‌شود و همزمان با آن اتم H به صورت یون H^+ در می‌آید. در همین موقع یونهای H^+ و Cl^- به دست آمده به وسیله مولکولهای آب در برگرفته می‌شوند، یعنی به صورت آبهوشیده در می‌آیند.



بدین ترتیب محلول کلرید هیدروژن در آب دارای یونهای $\text{H}^+(\text{aq})$ و $\text{Cl}^-(\text{aq})$ است، رسانش برقی آن نیز زاییده وجود همان یونهای یاد شده است.

۵- الکترولیت قوی و الکترولیت ضعیف

از نظر تاریخی، الکترولیت قوی الکترولیتی است که محلول آن رسانای خوبی برای جریان الکتریسته باشد، بر عکس، محلول یک الکترولیت ضعیف رسانای خوبی برای جریان الکتریسته نیست. برای مثال، از HCl به عنوان یک الکترولیت قوی یاد می‌شود، زیرا محلول آن رسانایی الکتریکی زیادی دارد، برعکس، از CH_3COOH به عنوان یک الکترولیت ضعیف یاد می‌شود، زیرا محلول آن رسانای خوبی برای جریان الکتریسته نیست.

تعریف بالا، از نظر تاریخی ارزشمند است، اما با نارساییهای چندی همراه است. برای مثال، در آن به نقش غلظت، دما و تحرک یونها و غیره توجه نشده است. امروزه لازم است، الکترولیت قوی و ضعیف را به طور جامع تر تعریف کرد، به طوری که نقش عوامل مختلفی را که در رسانش برقی یک محلول مؤثر هستند به کار گرفته شود.

هرگاه به ماهیت رسانش الکتریکی محلولها که وابسته به وجود همان یونهای مثبت و منفی موجود در آنها است نیک توجه کنیم، به روشنی در خواهیم یافت که هر اندازه غلظت یونها در محلولی بیشتر باشد و سرعت حرکت انتقالی آنها به سوی قطبها هم بالاتر باشد، رسانش الکتریکی آن محلول هم

بالاتر خواهد بود. غلظت یونها در محلول تابع غلظت الکترولیت در محلول است و سرعت حرکت یونها به سوی قطبها هم، تابع بار و اندازه یونها، مقاومت حلال و دما است.

اکنون با این مقدمه می‌توان دو تعریف نسبتاً جامع را برای الکترولیت قوی و الکترولیت ضعیف پیشنهاد کرد. این دو، یکی بر اساس درجه تفکیک یونی است و دیگری بر پایه رسانش الکتریکی است.

الف - الکترولیت قوی و الکترولیت ضعیف از دید درجه تفکیک یونی

الکترولیت قوی الکترولیتی است که درجه تفکیک یونی آن در محلول به یک نزدیک باشد. درجه تفکیک یونی یک الکترولیت در محلول، کسری از مولکولهای الکترولیت حل شده را می‌رساند که در محلول به صورت یون درآمده‌اند.

درجه تفکیک یونی را با نماد α نشان می‌دهند.

$$\alpha = \frac{\text{تعداد مولکولهای الکترولیت به یون تفکیک شده}}{\text{تعداد کل مولکولهای الکترولیت حل شده}}$$

برای مثال درجه تفکیک یونی HCl در آب تقریباً نزدیک به واحد است، یعنی برای آن داریم

$$\alpha \approx 1$$

از این رو به HCl یک الکترولیت قوی گفته می‌شود و محلول آن نیز یک الکترولیت قوی است، یعنی رسانای خوبی برای جریان الکتریسته است.

در موقعی که می‌خواهیم دو الکترولیت را از نظر قوی یا ضعیف بودن با هم مقایسه کنیم بایستی این مقایسه را در غلظت و دمای یکسان صورت دهیم. غفلت از این نکته می‌تواند نتایج اشتباه آمیزی را به بار آورد. بدینسان می‌توان گفت در غلظت و دمای یکسان آن الکترولیتی قوی تر است که درجه تفکیک یونیش بزرگتر باشد. برای مثال، درجه تفکیک یونی HCl در محلول 0.1 M آن نزدیک به یک است، در حالی که درجه تفکیک یونی HF در محلول 0.1 M آن خیلی از یک کوچکتر است. از همین رو می‌گوییم HCl الکترولیتی قوی است و اما HF الکترولیتی ضعیف است.

از دید درجه تفکیک یونی، همه ترکیبات یونی به عنوان الکترولیت قوی قلمداد می‌شوند. زیرا، آنها در محلول کلاً در شکل یونهای مثبت و منفی موجودند و به هیچ وجه در شکل مولکولی وجود ندارند، پس درجه تفکیک یونی آنها یک است. همانطور که پیش از این بیان شد، ترکیباتی که ساختار

یونی دارند چه در حالت جامد و چه در محلول و چه به حالت مایع یا بخار متشکل از یونهای مثبت و منفی هستند و نمی توان برای آنها مولکولهایی به معنای واقعی در نظر گرفت.

در اینجا به یک نکته که گاهی اوقات اشتباهاتی را در پی می آورد اشاره می کنیم. این نکته همان قابلیت حل شدن الکترولیتها در آب یا در یک حلال دیگر است. نبایستی از کم حل شدن یا زیاد حل شدن الکترولیتی در آب به عنوان ملاکی برای قوی یا ضعیف بودن آن استفاده نمود، بلکه می بایستی الکترولیتها را در غلظتهای یکسان و دمای یکسان مقایسه کرد. برای مثال سولفات باریم یک ترکیب یونی کم محلول در آب است. درجه تفکیک یونی آن در محلول یک است. پس اگر از درجه تفکیک یونی به عنوان ملاکی برای تشخیص قوی یا ضعیف بودن الکترولیت استفاده کنیم، بایستی سولفات باریم را به عنوان الکترولیتی قوی به شمار آوریم. از سویی دیگر چون قابلیت حل شدن سولفات باریم در آب بسیار ناچیز است، در حدود یک صد هزارم مول بر لیتر، پس غلظت یونها در محلول آن بالا نیست و از این رو، محلول سیر شده آن رسانایی الکتریکی بسیار اندکی دارد، حتی در مقیاس معمولی می توان گفت که محلول آن رسانای جریان الکتریسته نیست.

در هر حال برای دوری از هر سر درگمی بایستی به قرارداد بیان شده خوب توجه کرد. این قرارداد بر میزان درجه تفکیک یونی الکترولیت استوار است، بدین ترتیب که در غلظت و دمای یکسان هر الکترولیتی که درجه تفکیک یونی بالاتری در محلول دارد قوی تر است. ممکن است، این تعریف در بطن خود با نارساییهایی همراه باشد، به طوری که حتی آنرا کنار گذاشت و قبولش نداشت. اما مادام که آن را می پذیریم و در نوشته هایمان به کار می بریم بایستی بدان احترام بگذاریم و آن را به درستی به کار بندیم.

ب - الکترولیت قوی و الکترولیت ضعیف از دید رسانش الکتریکی

از دید رسانش الکتریکی، اغلب گفته می شود الکترولیتی قوی تر است که محلول آن رسانای خوبی برای جریان الکتریسته باشد. این بیان که بیشتر جنبه تاریخی دارد، اگر شرط یکسان بودن غلظت و دما همراه با آن آورده نشود می تواند اشتباهات فاحشی را در پی آورد. برای مثال، رسانش الکتریکی محلول بسیار رقیقی از HCl ممکن است از رسانش الکتریکی محلولی از HF با غلظت متوسط کمتر باشد، در حالی که می دانیم که HCl یک الکترولیت قوی است در حالی

که یک الکترولیت ضعیف است. از آن گذشته در تعریف بالا آمده است که الکترولیت قوی آن است که محلول آن رسانای خوبی برای جریان الکتریسته باشد. این تعریف صرفاً یک بیان کیفی است. مثلاً می توان این پرسش را مطرح ساخت که رسانایی محلول در چه حد باشد تا بتوان از آن به عنوان یک رسانای خوب برای جریان الکتریسته یاد کرد؟ رسانایی ویژه یک محلول بر حسب معکوس اهم در معکوس سانتیمتر بیان می شود. رسانایی ویژه محلول کلرید پتاسیم در چند دما و در چند غلظت به شرح زیر است:

نرمالینته محلول KCl رسانایی ویژه محلول بر حسب $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

	۲۵°C	۱۸°C	۰°C	
۱	۰/۱۱۱۷۳	۰/۰۹۸۲۰	۰/۰۶۵۴۳	
۰/۱	۰/۰۱۲۸۸۶	۰/۰۱۱۹۲	۰/۰۰۷۱۵۴	
۰/۰۱	۰/۰۰۱۴۱۱۴	۰/۰۰۱۲۲۲۷	۰/۰۰۰۷۷۵۱	

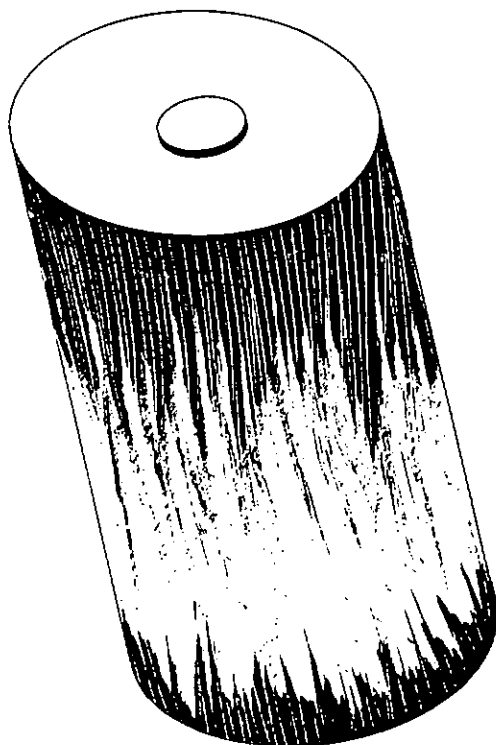
همانطور که دیده می شود رسانایی ویژه یک محلول از یک سو تابع غلظت محلول است و از سوی دیگر تابع دمای آزمایش می باشد.

به طور کلی مرز مشخصی برای بیان اینکه رسانایی یا رسانایی ویژه الکتریکی محلول در چه حد باشد تا بتوان آن محلول را جزو الکترولیت قوی به شما آورد وجود ندارد. تنها کاری که می توان انجام داد آن است که رسانایی الکتریکی محلولها را با هم مقایسه کرد، و سپس درباره آنها به اظهار نظر پرداخت. برای انجام این مقایسه، همانطور که اشاره شد بایستی غلظت و دما را یکسان گرفت. بدین ترتیب، از دید رسانش الکتریکی، الکترولیتی قوی تر است که در غلظت و دمای یکسان رسانایی ویژه الکتریکی آن بالاتر باشد. برای مثال، هرگاه رسانایی ویژه الکتریکی محلول HCl و HF در غلظت و دمای یکسان را با هم مقایسه کنیم (مثلاً در محلول ۰/۱ M و در ۲۵°C) می بینیم که رسانایی ویژه محلول HCl به مراتب بیش از رسانایی ویژه محلول HF است. از این رو می گوئیم HCl یا محلول آن الکترولیتی قوی تر از HF یا محلول آن است.

در بسیاری از موردها، مقایسه هایی که بر مبنای درجه تفکیک و بر مبنای رسانش الکتریکی به عمل می آیند به نتیجه یکسانی می انجامند. در مقابل، در برخی اوقات هم به نتایجی متفاوت می رسند.

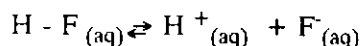
در مورد مقایسه محلول ۰/۱ M اسید هیدروکلریک با محلول ۰/۱ M اسید هیدروفلوئوریک، از هر یک از دو معیار

نخست بایستی مشخص نماییم این مقایسه با استفاده از کدام معیار (معیار درجه تفکیک یونی یا رسانش الکتریکی) صورت گرفته است، دوم بایستی مراقب باشیم که مقایسه در غلظت و دمای یکسان انجام شده باشد.



۶- درجه تفکیک یونی در الکترولیت‌های ضعیف

وقتی الکترولیت ضعیفی در آب حل می‌شود، تفکیک یونی آن در محلول به طور ناقص صورت می‌گیرد، یعنی کسری از مولکول‌های آن در محلول به یون تفکیک می‌شود و کسری دیگر از آن در شکل مولکول در محلول باقی می‌ماند، به طوری که میان یون‌های حاصل از تفکیک یونی مولکول‌های الکترولیت و مولکول‌های الکترولیت تفکیک نشده تعادلی واقعی برقرار می‌شود. برای مثال $H - F$ به عنوان یک الکترولیت ضعیف است. وقتی مولکول‌های $H - F$ در آب حل می‌شوند، کسری از آنها یونیزه می‌شوند و بقیه هم به همان شکل مولکولی در محلول می‌مانند.



میان مولکول‌های $H - F(aq)$ و یون‌های $H^+(aq)$ و $F^-(aq)$ یک تعادل واقعی برقرار می‌شود. این تعادل دارای ثابت تعادلی K_c به شرح زیر است:

$$K_c = \frac{[H^+][F^-]}{[H-F]}$$

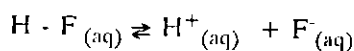
(درست‌تر آن است که ثابت تعادل را برحسب فعالیت گونه‌های شرکت‌کننده در تعادل نوشت تا برحسب غلظت‌های آنها.)

ثابت تعادل تفکیک یونی $H - F$ در آب در $25^\circ C$ مساوی $10^{-4} \times 6/9$ است، به کمک این ثابت تعادل می‌توان درجه تفکیک یونی $H - F$ در محلول به غلظت معین را تعیین کرد.

مثال ۱

درجه تفکیک یونی $H - F$ در محلول $1/100 M$ آن در $25^\circ C$ را حساب کنید.

پاسخ



مولاریته پیش از تفکیک

مولاریته در موقع تعادل

$$6/9 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{1-x}$$

$$x = 0.026 M$$

«درجه تفکیک یونی» و «رسانش الکتریکی» که استفاده شود، نتیجه یکسانی به دست می‌آید و اسید هیدروکلریک با هر دو معیار الکترولیتی قوی‌تر از اسید هیدروفلوئوریک است. اما وقتی محلول $0.01 M$ اسید هیدروفلوئوریک با محلول M 0.01 کلرید پتاسیم مقایسه شود، اگر درجه تفکیک یونی مبنای مقایسه قرار گیرد، کلرید پتاسیم به عنوان الکترولیت قوی‌تری خواهد بود، زیرا برای KCl در محلول خواهیم داشت $\alpha = 1$ ، در حالی که برای HF در محلول داریم $\alpha < 1$ ، در مقابل، اگر رسانایی ویژه الکتریکی محلول مبنای مقایسه قرار گیرد، در آن صورت HF در محلول بایستی به عنوان الکترولیت قوی‌تر از KCl قلمداد شود، زیرا رسانایی ویژه الکتریکی محلول HF ، $0.01 M$ از رسانایی ویژه الکتریکی محلول KCl ، $0.01 M$ در دمای یکسان بیشتر است. دلیل این امر آن است که هر چند تعداد یون‌های مثبت و منفی در محلول HF داده شده از تعداد یون‌های مثبت و منفی موجود در محلول کلرید پتاسیم $0.01 M$ کمتر است، اما رسانایی ویژه الکتریکی محلول HF به دلیل داشتن یون‌های پر تحرک H^+ در خود بیش از رسانایی ویژه الکتریکی محلول KCl است. در واقع رسانایی الکتریکی یون‌های H^+ در غلظت و دمای یکسان بیش از پنج برابر رسانایی الکتریکی یون‌های K^+ است. با در نظر گرفتن مثال‌های بالا معلوم می‌شود که در موقع گفتن اینکه الکترولیتی از الکترولیت دیگر قوی‌تر است،

درجه تفکیک یونی، مطابق تعریف آن عبارت است از

$$\alpha = \frac{\text{تعداد مولکولهای تفکیک شده به یون}}{\text{تعداد کل مولکولهای حل شده}}$$

$$= \frac{0/026}{1} = 0/026$$

تذکره ۱

یک روش دیگر برای به دست آوردن α آن است که x را بر حسب α بنویسیم. گفتیم α کسری از مولکولهای الکترولیت حل شده است که به یون تفکیک شده است. نظر به اینکه در هر لیتر محلول داده شده، $1/00$ مول از $H - F$ حل شده است، پس تعداد مولهای $H - F$ که در هر لیتر محلول به یون تفکیک شده، برابر است با $1/00 \times \alpha$ ، پس با توجه به آن

$$x = 1/00 M \times \alpha$$

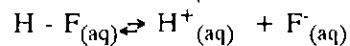
$$6/9 \times 10^{-4} = \frac{(1/00 M \times \alpha)(1/00 M \times \alpha)}{1/00 M - (1/00 M \times \alpha)}$$

توجه داشته باشید که نماد M مولاریته هر یک از گونه‌های مورد نظر در محلول را می‌رساند. از حل تساوی بالا به دست می‌آید:

$$\alpha = 0/026$$

تذکره ۲

هرگاه غلظت اولیه $H - F$ در محلول بر حسب مول بر لیتر را M_0 بگیریم، به دست خواهیم آورد:



مولاریته پیش از تفکیک M_0 0 0
مولاریته در موقع تعادل $M_0 - \alpha M_0$ αM_0 αM_0
بدینسان

$$K_a = \frac{\alpha M_0 \times \alpha M_0}{M_0 - \alpha M_0} = \frac{M_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

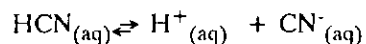
k_a ثابت یونیزاسیون است.

مثال ۲

درجه تفکیک یونی HCN در محلول $1/00 \times 10^{-5} M$ در $25^\circ C$ را حساب کنید. ثابت تفکیک یونی HCN در $25^\circ C$

$$K_a = 5/8 \times 10^{-10}$$

پاسخ



$$K_a = \frac{M_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\frac{1/00 \times 10^{-5} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = 0/0076$$

تذکره ۳

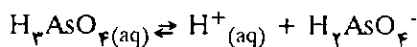
از تساوی $K = \frac{M_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$ موقعی می‌توان استفاده کرد که الکترولیت مورد مطالعه از نوع $1:1$ باشد، یعنی از تفکیک هر مولکول الکترولیت حل شده یک یون مثبت و یک یون منفی به دست آید.

تذکره ۴

یک الکترولیت ضعیف، یک ترکیب مولکولی است که مولکولهای آن قطبی هستند و این مولکولها در موقع حل شدن در آب به طور جزئی یونیزه می‌شوند. به این ترتیب، یک ترکیب یونی از این دید همواره به عنوان یک الکترولیت قوی است، خواه در آب محلول باشد یا کم محلول یا بسیار کم محلول باشد.

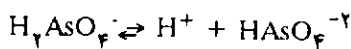
تذکره ۵

هرگاه با حل شدن یک اسید و یا یک باز چند عاملی سر و کار داشته باشیم، بایستی تفکیک یونی هر یک از آن عاملها را به طور جداگانه مورد مطالعه قرار دهیم. برای مثال در مورد حل شدن H_3AsO_4 در آب داریم:



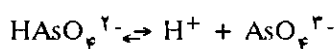
$$K_{a(1)} = \frac{[H^+][H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]}$$

$$= 5/7 \times 10^{-3}$$



$$K_{a(2)} = \frac{[H^+][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]}$$

$$= 1/8 \times 10^{-7}$$



$$K_{a(3)} = \frac{[H^+][AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]}$$

$$= 2/5 \times 10^{-12}$$

در غلظت یکسان: (غیر الکتروولیت) $\Delta T_b > \Delta T_f$ (الکتروولیت) ΔT_b
 در غلظت یکسان: (غیر الکتروولیت) $\Delta T_f > \Delta T_b$ (الکتروولیت) ΔT_f
 در غلظت یکسان: (غیر الکتروولیت) $\pi > \pi$ (الکتروولیت) π

اکنون لازم است جويا شويم چرا چنین است. هرگاه به این نکته توجه کنیم که خواص یادشده خواصی هستند که به غلظت ذرات جسم حل شدنی در محلول مورد مطالعه وابسته اند، ارائه یک توضیح قانع کننده امکان پذیر خواهد شد. وقتی یک حل شدنی غیر الکتروولیت در یک حلال حل می شود، هر مولکول آن در محلول فقط به عنوان یک ذره مستقل است، در حالی که وقتی یک الکتروولیت در حلالی حل می شود، هر مولکول آن در محلول به دو یا چند ذره (دو یا چند یون) تفکیک می شود و از این رو هر مولکول الکتروولیت در محلول ممکن است نظیر دو یا چند ذره مستقل باشد. بدین ترتیب، وقتی یک محلول الکتروولیت و یک محلول غیر الکتروولیت را در غلظت یکسان با هم مقایسه کنیم، به آسانی در خواهیم یافت که غلظت ذرات مستقل حل شدنی (یون و مولکول) در محلول الکتروولیت بیش از محلول غیر الکتروولیت است. از این رو است که میزان خواصی مانند ΔT_b ، ΔT_f و π که به غلظت ذرات حل شدنی بستگی دارند، در محلولهای الکتروولیت بیش از محلولهای غیر الکتروولیت هم غلظت با آنها است. بستگی میزان هر یک از این خواص با غلظت در محلولهای الکتروولیت به شرح زیر است:

$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

$$\pi = i RT m$$

i ضریبی بزرگتر از یک است و بنام ضریب وان ت هف است.

به سادگی می توان تعبیر روشنی از i را ارائه کرد. فرض کنید N مولکول از یک حل شدنی در یک لیتر محلول حل شده باشد. هرگاه حل شدنی یک غیر الکتروولیت باشد غلظت ذرات مستقل حل شدنی در آن مساوی همان N است. حال اگر حل شدنی یک الکتروولیت با درجه تفکیک α باشد و از تفکیک هر مولکول آن در محلول هم λ تا یون به دست آید، در آنصورت برای آن خواهیم داشت:

$$\alpha N = \text{تعداد مولکولهای تفکیک شده به یون}$$

$$N - \alpha N = \text{تعداد مولکولهای باقی مانده}$$

$$\lambda \alpha N = \text{تعداد یونها}$$

تعداد کل ذرات شامل یونها و مولکولهای تفکیک نشده

$$= N(1 - \alpha + \lambda \alpha)$$

در تساوی $K = \frac{M_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$ هرگاه α بسیار کوچک باشد، مثلاً کوچکتر از 0.1 باشد، می توان از آن در مخرج کسر طرف دوم در برابر یک صرف نظر کرد و نوشت

$$K = M_0 \alpha^2$$

از آنجا

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{M_0}}$$

در موردهایی که $K/M_0 \ll 0.1$ ، می توان از تقریب بالا استفاده کرد، چرا؟

تذکر ۷

گاهی اوقات از $\frac{1}{M_0}$ به عنوان رقت محلول استفاده می شود. $\frac{1}{M_0}$ حجمی از محلول بر حسب لیتر را می رساند که محتوی یک مول الکتروولیت است.

$$V = \frac{1}{M_0} L$$

بدینسان α بر حسب رقت محلول V عبارت است از

$$\alpha = \sqrt{KV}$$

۷- برخی خواص ناشی از غلظت الکتروولیتها در محلول

وقتی یک حل شدنی غیر فرار در یک حلال فرار حل شود فشار بخار حلال کاهش می یابد، دمای جوش محلول بالاتر از دمای جوش حلال قرار می گیرد، دمای انجماد محلول پایین از دمای انجماد حلال واقع می شود و محلول فشار اسمزی را از خود نشان می دهد. هرگاه میزان افزایش دمای جوش محلول نسبت به حلال در فشار ثابت را با ΔT_b و کاهش دمای انجماد محلول نسبت به حلال را با ΔT_f و فشار اسمزی محلول را با π نشان دهیم، بستگی هر یک از آنها با مولالیت m حل شدنی غیر الکتروولیت عبارت است از:

$$\Delta T_b = K_b m : \text{برای یک محلول غیر الکتروولیت}$$

$$\Delta T_f = K_f m : \text{برای یک محلول غیر الکتروولیت}$$

$$\pi = RTm : \text{برای یک محلول غیر الکتروولیت}$$

m مولالیت محلول است، K_b و K_f ثابتهایی هستند که به آنها به ترتیب ثابت افزایش دمای جوش و ثابت کاهش دمای انجماد گفته می شود، π فشار اسمزی محلول است و R ثابت همگانی گاز است.

وقتی ΔT_b ، ΔT_f و π برای یک محلول الکتروولیت اندازه گیری می شود، مشاهده می شود که مقدار هر یک از آنها در مقایسه با یک محلول غیر الکتروولیت هم غلظت با محلول الکتروولیت بیشتر است یعنی:

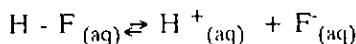
قرار داد تا از آنجا درجه تفکیک یونی α برای الکترولیت قوی به دست آید. برای مثال، ضریب وان ت هف آبرای کلرید سدیم $1/0.0M$ از راه اندازه گیری کاهش دمای انجماد مساوی $1/81$ شده است. حال هرگاه این مقدار را در معادله

$$\alpha = \frac{i-1}{\lambda-1}$$

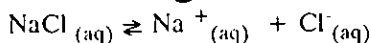
قرار دهیم به دست می آوریم

$$\alpha = \frac{1/81 - 1}{2 - 1} = 0/81$$

اکنون بایستی $\alpha = 0/81$ را برای محلول $1/0.0$ مولار NaCl توجیه کرد. می دانیم که NaCl یک ترکیب کاملاً یونی است. این ترکیب خواه در حالت جامد، خواه در حالت محلول یا مذاب از یونهای Na^+ و Cl^- درست شده است. بنابراین تفکیک آن به یون کامل است و برای آن بایستی داشته باشیم $\alpha = 1$ در حالی که مقداری که برای آن از روی عدد وان ت هف به دست می آید $\alpha = 0/81$ است. یقیناً $\alpha = 0/81$ برای محلول NaCl پذیرفته نیست و درجه تفکیک یونی آن در محلول همانطور که بیان شد مساوی یک است. این مغایرت از آنجا ناشی می شود که در نظریه آرنیوس به محلول الکترولیتهای قوی و محلول الکترولیتهای ضعیف از یک دید نگریسته می شود و در عین حال از برهمکنش میان یونها هم، چشمپوشی می گردد. فی المثل همانطور که میان یونهای حاصل از تفکیک یک الکترولیت ضعیف مانند H-F و مولکولهای تفکیک نشده آن در محلول، تعادلی مانند



در نظر گرفته می شود، برای حل شدن الکترولیتی قوی مانند NaCl در آب نیز تعادلی به شرح



پیشنهاد می شود.

ادامه دارد

- زیر نویسها:
- ۱- Alessandro Volta
 - ۲- William Nicholson
 - ۳- Anthony Carlisle
 - ۴- Humphry Davy
 - ۵- Jön Jakob Berzelius
 - ۶- Michael Faraday
 - ۷- Wilhelm Ostwald
 - ۸- Hermann Nernst
 - ۹- Hendricus Van t Hoff
 - ۱۰- Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch
 - ۱۱- Savante Auguste Arrhenius
 - ۱۲- Francois Marie Raoult

حال می توان ضریب وان ت هف آرا برابر با نسبت زیر در نظر گرفت:

$$i = \frac{N(1-\alpha + \lambda\alpha)}{N}$$

$$= 1 - \alpha + \lambda\alpha$$

با توجه به آن

$$\alpha = \frac{i-1}{\lambda-1}$$

از تساوی بالا در صورت معلوم بودن i می توان درجه تفکیک α را حساب کرد. بر عکس با در دست داشتن α می توان آرا به دست آورد.

مثال ۳

درجه تفکیک یونی یک الکترولیت از نوع HA در یک غلظت معین $0/4$ است. عدد وان ت هف آبرای آن را حساب کنید.

پاسخ

از تساوی $\alpha = \frac{i-1}{\lambda-1}$ کمک می گیریم. λ برای HA مساوی ۲ است، زیرا از تفکیک هر مولکول آن دو یون حاصل می شود. بدینسان:

$$0/4 = \frac{i-1}{2-1}$$

$$i = 1/4$$

مثال ۴

ضریب وان ت هف آبرای یک الکترولیت از نوع H_2A در یک غلظت معین مساوی $1/1$ شده است. درجه تفکیک یونی H_2A در محلول داده شده را حساب کنید.

پاسخ

$$\alpha = \frac{i-1}{\lambda-1}$$

$$= \frac{1/1 - 1}{3 - 1} = 0/05$$

۸- الکترولیتهای قوی و درجه تفکیک

در مورد الکترولیتهای قوی، به کمک معادله های به شرح زیر می توان ضریب وان ت هف آرا به طور تجربی برای آنها به دست آورد

$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

$$\pi = i RTm$$

پس از آنکه از راه تجربی برای یک الکترولیت تعیین شد، می توان مقدار آن را در معادله

$$\alpha = \frac{i-1}{\lambda-1}$$

" IV - سولفیدهای کبالت، منگنز، نیکل، روی،

" V - کربنات‌های کلسیم، باریم، استرونیسم.

پس از جداسازی و دسته‌بندی عناصر موجود در نمونه به صورت گروه‌های یاد شده، آنگاه می‌توان کاتیون‌های موجود در هر گروه را شناسایی کرد. برای سنجش و آزمایش کاتیون‌های سدیم، پتاسیم، منیزیم، لیتیم، و آمونیوم نیز آزمایش‌های دقیقی در دست می‌باشد.

تجزیه

شیمیایی

دکتر عیسی یاوری بخش شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

چهار مبنای روشهای تجزیه‌ای

روشهای تجزیه‌ای را می‌توان بر حسب اینکه:

- (۱) کیفی هستند یا کمی،
 - (۲) برای ترکیبات آلی کاربرد دارند یا برای ترکیبات معدنی،
 - (۳) اساس آنها بر اصول شیمیایی، فیزیکوشیمیایی، یا فیزیکی استوار باشد،
 - (۴) کلاسیک باشند یا مدرن،
 - (۵) بر روی نمونه‌های بزرگ یا ماکرو (یکدهم گرم)، نیمه کوچک (یکدهم تا یکهزارم گرم)، کوچک یا میکرو (یکهزارم تا یک میلیونیم گرم)، زیر کوچک (10^{-6} تا 10^{-8} گرم)، نوناگرم (10^{-9} گرم)، یا پیکوگرم (10^{-12} گرم)، مواد باشد.
 - (۶) با اجزاء عمده نمونه (بیشتر از یک درصد) یا مقادیر کوچک آن (یکصدم درصد تا یک درصد) و یا مقادیر جزئی (کمتر از یکصدم درصد) تقسیم‌بندی کرد. ارقام داده شده برای برخی از دسته‌بندیهای یاد شده بستگی به روش و شناسایی کاتیون‌های معمولی شامل جداسازی آنها به صورت گروههای زیر است:
- گروه I - کلریدهای سرب، جیوه، بیسموت، نقره،
" II - سولفیدهای مس، جیوه، بیسموت، کادمیم، آرسنیک، آنتیموان، قلع،
" III - هیدروکسیدهای آهن، کروم، آلومینیم،

۴ - ۱ - ۲ سنجش کمی مواد معدنی. این سنجش‌ها شامل تعیین درصد عناصر موجود در تمام ترکیبهای معدنی می‌شود (ترکیبهای معدنی، آن دسته از مواد هستند که اساس آنها بر عنصری به جز کربن استوار است). از این جهت، تجزیه و سنجش مواد معدنی، قلمرو وسیعی از تجزیه شیمیایی را در بر می‌گیرد که به دست دادن و بیان شمه‌ای از آن هم کار آسانی نیست.

روشهای اصلی تجزیه کمی شامل گراویمتری (وزن سنجی) و تیترومتری (حجم سنجی) می‌باشد. پس از جنگ جهانی دوم، کاربرد روشهای گراویمتری کاهش یافته است، این روشها، هر چند آهسته می‌باشند ولی دقیق هستند.

اساس گراویمتری بر رسوب دادن ترکیب (یا ترکیبات) مورد نظر از محلول و سپس سنجش وزن رسوب خشک شده استوار است. رسوب به دست آمده باید دارای فرمول شیمیایی مشخص باشد، بسیار نامحلول باشد و در اثر خشک شدن تغییری در آن پدید نیاید.

اساس روشهای تیترومتری بر یافتن حجم محلولی (به کمک بورت) با غلظت مشخص (یک محلول پرسنجیده یا استاندارد) استوار است که بتواند به طور کمی با مقدار معینی از نمونه مورد سنجش ترکیب شود. بنابراین، برای پیدا کردن نقطه پایان (نقطه معادل) واکنش باید روشی پیدا کرد. در برخی سیستم‌ها به طور طبیعی با رسیدن نقطه معادل، تغییری در رنگ پدیدار می‌شود (مانند تیتراسیون با پرمنگنات پتاسیم که افزایش یک قطره بیش از مقدار معادل، سبب پدید آمدن رنگ بنفش در محلول می‌شود). اما، بیشتر اوقات به یک شناساگر (اندیکاتور) مانند «فنل فتالین» یا «متیل سرخ» برای تیتراسیون‌های اسید-باز و یا «دی فنیل آمین» یا «فانترویلین» برای سیستم‌های «ردوکس» (اکسایش-کاهش یا اکسیداسیون-احیا) نیاز داریم. نقش شناساگر آن است که پس از فرا رسیدن نقطه معادل (نقطه پایان)، رنگ شدیدی به محلول بدهد.

گونه‌های بسیاری از روشهای تیتراسیون وجود دارند ولی در تمام آنها باید رابطه دقیق کمی میان مواد تیتراکننده و تیترا شونده وجود داشته باشد و فرایند ترکیب مواد نیز به سرعت صورت گیرد.

۴-۱-۳- سنجش عناصر کمیاب (نادر). پیشرفت‌های تکنولوژیکی به دست آمده در سالهای اخیر سبب استفاده روزافزون از عناصری شده است که پیشتر با نام «عناصر کمیاب یا خاکهای نادر» مشهور بودند. برخی نمونه‌ها عبارتند از تیتانیم (اهمیت فلز تیتانیم یا تیتان چنان است که روزگار ما را عصر تیتان می‌خوانند؛ در مقایسه با عصر مفرغ و آهن) زیرکونیم، هافنیم، نیوبیم، تانتالیم، وانادیم، تنگستن، و مولیبدن، که سبب پیشرفت فراوان در پیدا کردن آلیاژهای ویژه برای هوا نوردی و سفینه‌های کیهانی شده است. عنصر بور، خاکهای نادر و عناصر گروه اورانیم در برنامه‌های فضایی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و از سیلیسیم، ژرمانیم، گالیم، و ایندیم) در الکترونیک مدرن استفاده‌های شایانی شده است. سایر عناصر کمیاب (مثلاً بریلیم) در رابطه با پژوهش‌های مربوط به سوخت موشکها و آلودگی هوا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. تجزیه و سنجش نمونه‌های آورده شده از کره ماه نیز سبب تکوین و پیشرفت ابزارها و روشهای تجزیه‌ای شده است.

گرچه، برای جداسازی و سنجش عناصر کمیاب (خاکهای نادر) روشهای تجزیه‌ای کلاسیک در دست می‌باشد، برای سرعت بخشیدن به سنجش، نیاز به روشهای دقیق، حساس و سریع از قبیل کروماتوگرافی، تبادل یونی، استخراج با حلال، جذب اتمی و سایر اسلوب‌های اسپکتروسکوپی تکمیلی مانند پلاروگرافی و دیگر روشهای الکتروشیمیایی در این عرصه از قلمرو تجزیه شیمیایی داریم.

۴-۱-۴- سنجش کیفی مواد آلی. شیمی آلی عبارت است از مطالعه و بررسی ترکیبات کربن (به جز کربنات‌ها). شمار ترکیبات کربن بیشتر از ترکیبات حاصل از تمام عناصر دیگر می‌باشد. کربن به سهولت و به فراوانی با عناصری مانند هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و تا حدودی با فسفر، گوگرد و هالوژن‌ها و به ندرت با سایر عناصر ترکیبهایی پایدار پدید می‌آورد.

تمایز میان ترکیبات آلی و ترکیبات معدنی از راه چگونگی رفتار آنها در برابر گرما و در مجاورت هوا آشکار می‌شود.

یک «تجزیه گر» ماهر با مشاهده سرعت اشتعال، شعله بی دود، پدید آمدن گازهای اسیدی و برجای ماندن خاکستر در هنگام سوختن، می‌تواند نتیجه گیریهای دقیقی درباره خاستگاه (آلی یا معدنی) نمونه به عمل آورد.

ساده‌ترین روش تشخیص عناصر کربن و هیدروژن در نمونه عبارتست از گرم کردن مقدار کمی از آن با مقدار نسبتاً زیادی از اکسید مس دو ظرفیتی در یک لوله آزمایش بزرگ. در صورت وجود کربن و هیدروژن در نمونه، گازهای CO_2 و هیدروژن پدیدار خواهند شد. گاز CO_2 را با تشکیل رسوب نامحلول کربنات کلسیم در آب آهک، می‌توان شناخت. گاز هیدروژن نیز با اکسید مس ترکیب می‌شود و آب تولید می‌کند که در قسمت بالایی لوله، که سرد می‌باشد، جمع می‌شود. آزمایش «لاساین» برای تشخیص نیتروژن، هالوژن‌ها و گوگرد شامل ذوب نمونه با عنصر سدیم (ذوب قلیایی) می‌باشد که طی آن نیتروژن به صورت سیانید، هالوژنها به صورت هالیدهای سدیم و گوگرد به صورت سولفید سدیم (البته در صورت حضور این عناصر در نمونه) در می‌آیند. سپس، برای سنجش کیفی سیانید، هالیدها و سولفیدها می‌توان از آزمایشهای استاندارد معدنی استفاده کرد. برای تشخیص فسفر با بد نمونه را با مخلوطی از پراکسید سدیم و کربنات ذوب کرد. در این فرایند فسفر به فسفات تبدیل می‌شود که آن را با استفاده از روش استاندارد (ترکیب با مولیبدات آمونیم در اسید نیتریک) می‌توان شناسایی کرد. فلزات موجود در نمونه آلی را با استفاده از آزمایش‌های مربوط به شیمی معدنی می‌توان شناخت.

۴-۱-۵- سنجش کمی مواد آلی. این سنجش‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: (۱) سنجش کمی عناصر، و (۲) سنجش گروه‌های عاملی موجود در نمونه.

تجزیه عنصری مورد نیاز برای نمونه‌های آلی، معمولاً، شامل عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن، فسفر، و هالوژن‌ها می‌شود. تعیین فلزات، مستلزم سوزاندن کامل نمونه است. کربن و هیدروژن را با روشهای شبیه به روش لیبیگ (۱۸۳۱) تشخیص می‌دهند: احتراق نمونه در مجاورت مقدار کافی اکسیژن سبب تبدیل کمی کربن و هیدروژن آن به CO_2 و آب می‌شود که وزن‌های آنها را از راه جذب بر روی مواد جاذب می‌توان به دست آورد. برای سنجش نیتروژن، می‌توان از روش «دوما» (احتراق نمونه و تبدیل نیتروژن آن به عنصر

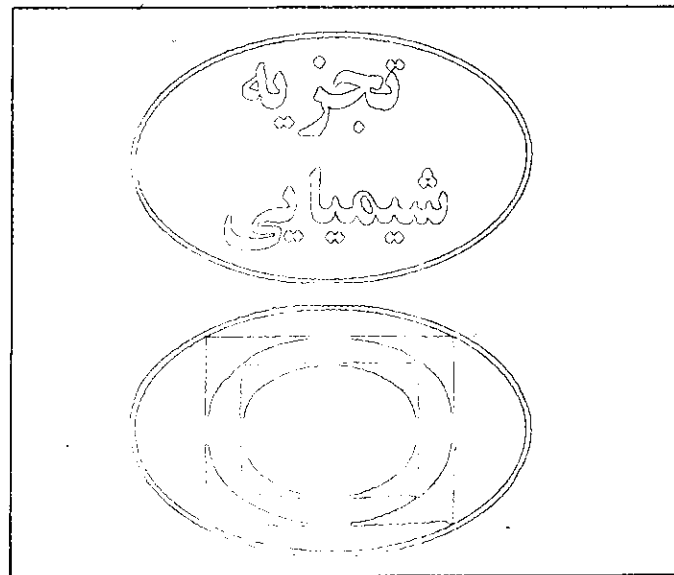
سنجش شیمیایی را پدیده اپتیکی تشکیل می دهند. برخی از این تکنیک ها از چنان اهمیت و کاربردی برخوردارند که هیچ آزمایشگاه نوین سنجش شیمیایی نمی تواند از آنها بی نیاز باشد، در صورتی که دامنه کاربرد شمار دیگری از این تکنیک ها محدودتر است و تنها در مورد دسته های ویژه ای از ترکیبها به کار می روند. رویهمرفته، روشهای اپتیکی تجزیه شیمیایی بزرگترین دسته از روشهای فیزیکوشیمیایی دستگاهی هستند.

با بهره گیری از چشم و نور خورشید، هر کسی می تواند تفاوت بین محلول آبی رنگ سولفات مس دو ظرفیتی متبلور و محلول بی رنگ نمک طعام را تشخیص دهد و یا از روی شدت رنگ محلول های مس دو ظرفیتی متبلور، درباره غلظت آنها قضاوت کند.

اینها کاربردهای رنگ سنجی (کالریمتری) هستند که تنها به بخش کوچکی از طیف امواج الکترومغناطیس که برای چشم انسان قابل دیدن می باشد محدود می شوند. اساس این روش بر یک منبع نور (خورشید) و یک دستگاه سنجش (چشم آدمی) استوار است. نور خورشید، به علت تداخل امواج نورانی تشکیل دهنده آن، سفید (بیرنگ) است. این نور سفید را به کمک ابزار ویژه ای (منشور، یا شبکه گریزینگ) می توان به رنگهای گوناگون تفکیک کرد. در بسیاری از روشهای تجزیه شیمیایی، ترکیبها را به کمک نورهای تکفام (مونوکروماتیک یا تکرنگ) بررسی می کنند. نورهای تکفام را از لامپ سدیم یا لامپ جیوه و یا از لیزر به دست می آورند.

راستی، چرا رنگ محلولهای نمک طعام و سولفات مس (III) متبلور با همدیگر تفاوت دارند؟ نمک طعام، هیچیک از طول موجهای موجود در نور خورشید را جذب نمی کند، اما نمک مس تمام طول موجهای موجود را، بجز آبی، جذب می کند. از این رو، تنها نور آبی می تواند جذب نشده و منعکس شود و به چشم انسان برسد. تفاوت ویژگیهای جذبی سدیم و مس، به تفاوت ساختار الکترونی آنها مربوط می شود. جایگزین ساختن چشم آدمی با یک «فوتوسل» (سلول نوری) و یا با دستگاههای پیچیده تر «فوتومولتی پلایر» و آمپلی فایر (تقویت کننده)، می تواند میزان حساسیت ابزار سنجش را افزایش فراوان دهد.

دامنه رنگهایی که چشم آدمی نسبت به آنها حساس می باشد، از قرمز تا بنفش، تنها بخش بسیار کوچکی از طیف



نیتروژن و سنجش حجم گاز اخیر) یا از روش کلدال (تبدیل به سولفات آمونیوم که در اثر تقطیر با بخار آب، آمونیاک حاصل از آن جمع آوری گشته و سپس تیترومی شود) استفاده کرد. گوگرد، هالوژن ها و فسفر را با استفاده از روش «بالن اکسیژن شوینگر» می توان سنجید. در این روش نمونه را در بالن پر از اکسیژن می سوزانند و پس از کامل شدن احتراق، فراورده های واکنش را با افزودن آب مقطر حل می کنند و مراحل بعدی سنجش را که شامل عملیات تیترومتری یا رنگ سنجی می باشند، بر روی آن انجام می دهند.

مهمترین روش تشخیص گروههای عاملی، شامل سنجش گروههای «الکوکسی» (متوکسی و اتوکسی)، هیدروکسیل، استیل، اپوکسی، آمینو، کربوکسیل، پراکسی، نیترو، سیانو، و گروههای دارای هیدروژن فعال می باشد. انجام این سنجش ها نیاز به مهارت فراوان دارد و می تواند اطلاعات دقیق تری، نسبت به روش تجزیه کمتی عناصر، درباره میزان خلوط نمونه به دست دهد. نمونه ای از روشهای سنجش گروههای عاملی، روش «زایسل» برای گروههای الکوکسی است که شامل واکنش ماده با اسید هیدرویدیک می باشد. در این فرایند، گروههای متوکسی به صورت کمتی به دیدم متیل تبدیل می شوند که می توان آنرا جذب و سپس تیترو کرد.

۴-۲ روشهای ابزاری (دستگاهی)

۴-۲-۱ روشهای نوری. اساس حدود بیست تکنیک ویژه

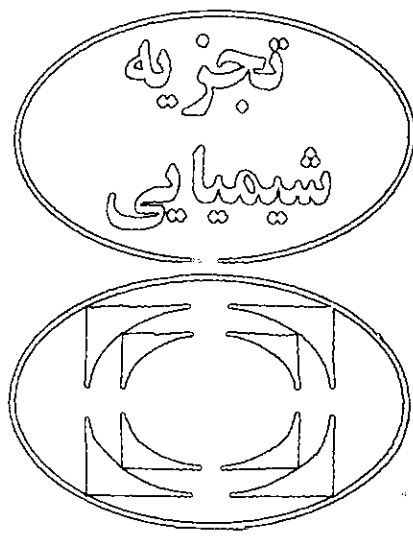
تشمع الکترومغناطیس می باشد. به تدریج که طول امواج کوتاهتر می شود (و بسامد و انرژی آنها بیشتر می شود)، به نور فرابنفش، پرتوهای ایکس، پرتوهای گاما، و ناحیه پرتوهای کیهانی طیف الکترومغناطیس می رسیم. با افزایش تدریجی طول موج، نواحی زیر قرمز (مادون قرمز) و ریز موج (میکروویو) فرامی رسند. تمام این نواحی، در تجزیه شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند و اینکه نمونه مورد نظر مادر ناحیه فرابنفش جذب نور خواهد داشت یا در سایر نواحی، به ساختار الکترونی و ویژگیهای مولکولی آن بستگی پیدا می کند (یعنی چه اتمهایی در مولکول وجود دارند و روال پیوند آنها با همدیگر چگونه است).

۲-۲-۴ روشهای اسپکتروشیمیایی. روشهای اسپکتروشیمیایی از تکنیک های نوین و با اهمیت تجزیه شیمیایی می باشند. اساس این روشها ممکن است شامل سنجش نشر تشعشع به وسیله مولکولهایی که با گرما یا انرژی مناسب برانگیخته شده باشند، و یا جذب تشعشع ویژه ای به وسیله مولکول ها، و یا از راه سنجش انعکاس تشعشع، باشد. انرژی تشعشعی می تواند به وسیله مولکولهای ویژه ای جذب شود و سپس به صورت های دگرگون شده ای، مانند فلورسانس، فسفرسانس، و طیف رامان نشر پیدا کند. اساس طیف سنجی رامان بر خطوط اضافی پیدا شده در طیف نور پراکنده شده از نمونه بیرنگ استوار است. تکنیکهای یاد شده از نظر شیمی تجزیه دارای اهمیت فراوانی هستند. گونه ای دیگر از پدیده اپتیکی شامل کاربرد چرخش نور (پلاریزتر)، پراکندگی چرخش نوری (ORD)، و سنجش ضریب شکست نور (رفراکسیون) می باشد. سنجش های مربوط به انعکاس نور بر روی محلولهای کلوییدی را با استفاده از روش «نفلومتری»، که در آن سنجش نور در جهت عمود بر مسیر ورود نور انجام می گیرد، و یا به وسیله روش سنجش کدری (توریدیمتری)، که در آن نور گذر کرده (انتقال یافته) سنجیده می شود، انجام می دهند. از راه سنجش شدت نور پراکنده شده در جهت های گوناگون، می توان وزن مولکولی بسپارها (پلیمرها) را به دست آورد. تمام این روشها در عرصه های گوناگون تجزیه شیمیایی، اهمیت ویژه ای دارند ولی هیچکدام از آنها به تنهایی، روشی کلی و عام نمی باشند (در این نوشتار مختصر، فرصت پرداختن به آنها در اختیار نیست).

هنگامی که برخی عناصر به شدت گرم شوند، امواج تشعشع

یافته از آنها حاوی دسته ای از طول موجهای ویژه خواهد بود. این رفتار عناصر، اساس تکنیک طیف سنجی نشری را تشکیل می دهد. روش طیف سنجی نشری از روشهای بسیار حساس، دقیق، و سریع برای سنجش کمی و کیفی مخلوطهای عناصر فلزی و غیر فلزی می باشد.

«فیلم فوتومتری» نوع ارزان و ساده ای از طیف سنجی نشری می باشد، که برای سنجش موادی که از پاشیدن محلول آنها بر شعله، نور مرئی یا فرابنفش حاصل می شود، به کار می رود. این روش، بویژه برای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی مناسب است، ولی یک فیلم فوتومتر مجهز می تواند بیش از ۳۰ عنصر را با دقت بسیار مورد سنجش قرار دهد. «کالریمتری»، عبارتست از سنجش شدت نور مرئی. بنابراین، تنها به مواد رنگین و یا موادی که به سهولت قابل تبدیل به مواد رنگین می باشند، محدود می شود. محلولهای استاندارد با غلظت مناسب تهیه می شوند. تا رنگی به همان شدت نمونه مورد سنجش پدید آورند و از این راه غلظت جسم مورد نظر را در نمونه به دست می دهند. به کمک کالریمتر «دوبوسک»، که فقط نیاز به تهیه یک نوع محلول استاندارد دارد، می توان سنجش های دقیقی انجام داد. در این دستگاه مقایسه رنگ نمونه با رنگ محلول استاندارد از طریق بالا و پایین بردن صفحه ای که عمق محلول را در سلول استاندارد افزایش یا کاهش می دهد، صورت می گیرد. قانون «لامبرت - بیر» شدت نور جذب شده را در یک محلول به غلظت آن و طول مسیر عبور نور در درون محلول ربط می دهد. جذب «ریزموج» (میکروویو، امواجی که طولشان بین یک سانتیمتر تا ۱۰۰ سانتیمتر می باشد) برای شناسایی مولکولها در فاز گازی به کار می رود. این تکنیک اطلاعات با ارزشی درباره ساختار مولکولی به دست می دهد ولی کاربرد آن عمومیت زیادی در تجزیه شیمیایی ندارد. هنگامیکه دسته ای از امواج زیر قرمز (مادون قرمز) بر نمونه ای آلی یا معدنی می تابند، بر حسب چگونگی ساختار مولکولی مواد موجود در نمونه، طول موجهای ویژه ای جذب می شوند (موارد استثنایی مهم، گازهای دو اتمی نظیر نیتروژن، اکسیژن، و هالوژن ها، و همچنین، هالیدهای قلیایی می باشند). مفیدترین طول موجها بین ۲/۵ تا ۱۶ میکرون (هر میکرون یک میلیونیم متر است) قرار دارند. این طول موجها را، معمولاً، بر حسب عدد موج (شمار موجها در یک سانتیمتر) بیان می دارند. تشعشعی با طول موج ۱۰ میکرون دارای ۱۰۰۰ عدد موج در سانتیمتر می باشد و عدد موج آن 10000 cm^{-1} است. جامدات،



طیف سنجی زیر قرمز (فروسرخ) و فرابنفش در دسترس می‌باشند که می‌توانند به طور خودکار (اتوماتیک) شدت جذب را در طول موجهای گوناگون به صورت نمودار رسم کنند.

طیف سنجی جذب اتمی در سال ۱۹۵۵ تکوین یافت و از آن زمان به بعد کاربرد این تکنیک گسترش روز افزون پیدا کرده است. در سال ۱۹۷۱، سنجش دقیق در مورد قریب ۶۰ عنصر به وسیله این دستگاه امکان پذیر بود. در این روش، محلولی شامل ماده مورد سنجش، به کمک افشانه‌ای، بر روی شعله پاشیده می‌شود که منبع بزرگی از اتمها را در ترازهای برانگیخته گوناگون به وجود می‌آورد. باریکه‌ایی از پرتوهای نور به درون منبع اتمها تابانیده می‌شود: اگر هدف سنجش، مثلاً مس باشد باید منبع نور به کار برده شده دقیقاً همان طول موج نشر یافته به وسیله اتمهای مس را پدید آورد. در اینصورت، پدیده جذب انرژی رخ می‌دهد و مقدار انرژی جذب شده را به کمک ادوات الکترونیکی می‌توان سنجید (این مقدار با شمار اتمهای موجود، متناسب می‌باشد).

طیف سنجی «فلوئورسانس اتمی» از سال ۱۹۵۵ به بعد اهمیت فراوانی پیدا کرده است. این روش می‌تواند سنجش بسیار دقیق عناصری مانند روی، جیوه، کادمیم، منیزیم و نقره را امکان پذیر سازد.

یکی دیگر از روشهایی که در آن نور پراکنده شده در جهت عمود بر نور وارد شده مورد سنجش قرار می‌گیرد، تکنیک طیف سنجی رامان است (این تکنیک به نام کاشف آن رامان هندی نامگذاری شده است. رامان پیاس کشف این تکنیک جایزه نوبل فیزیک سال ۱۹۳۰ را دریافت کرد). طیف رامان هر ترکیب، تکمیل کننده طیف زیر قرمز آن است (به این معنی که جذب‌های غیر مجاز در طیف زیر قرمز، در طیف رامان پدیدار می‌شوند). تکوین منابع تشعشع لیزر در سالهای اخیر، سبب پیشرفت و گسترش فراوان تکنیک رامان گردیده است.

دیفرانسیون (تفرق) پرتوهای - ایکس و الکترون، از روشهای بسیار با اهمیتی هستند که در تعیین ساختارهای مولکولی به کار می‌روند. قدرت نفوذ الکترونها کمتر از پرتوهای - ایکس می‌باشند و به همین جهت کاربرد آنها به بررسی گازها و لایه‌های بسیار نازک مواد محدود می‌باشد. استفاده از کامپیوتر سبب شده است تا روش پرتوهای - ایکس برای بررسی و تعیین ساختار مولکولی مواد پیچیده‌ای مانند

مایعات و گازها را با استفاده از تکنیک زیر قرمز می‌توان سنجید و نمونه می‌تواند خالص یا به صورت مخلوط باشد آب و CO_2 در ناحیه زیر قرمز داری جذب می‌باشند، لذا باید آنها را از نمونه حذف کرد. گرچه کاربرد عمده این تکنیک برای تشخیص کیفی مواد آلی می‌باشد، سنجش‌های بسیار دقیق کمی نیز به کمک آن صورت می‌گیرد. اطلاعات با ارزشی درباره ساختار ترکیبهای آلی، با استفاده از طیف زیر قرمز آنها به دست می‌آید که وجود، و یا مهمتر از آن، عدم وجود گروههای عاملی را نشان می‌دهد. برای نمونه، گروههای هیدروکسیل در cm^{-1} ۳۶۰۰ - ۳۳۰۰ و گروههای سیانو در ناحیه cm^{-1} ۲۲۵۰ - ۲۲۰۰، و گروههای کربونیل در حدود cm^{-1} ۱۸۰۰ - ۱۶۵۰، تابش زیر قرمز را جذب می‌کنند. ناحیه cm^{-1} ۱۵۰۰ - ۶۵۰ از طیف به مثابه «اثر انگشت» ماده مورد سنجش می‌باشد که ویژگیهای آن برای هر ترکیب با ترکیب دیگر تفاوت دارد. تبیین و تفسیر طیف‌های زیر قرمز، هنر و مهارت ویژه‌ای است که نیاز به ممارست فراوان دارد.

الکترونهای موجود در مولکولی که ساختار آن شامل پیوندهای اشباع نشده باشد، در ناحیه ۱۸۰ تا ۴۰۰ نونامتر (هر متر، ده به توان ۹ نونامتر است) از طیف الکترومغناطیسی که به ناحیه «فرابنفش» موسوم است، کوانتای انرژی را جذب می‌کنند. گرچه طیف سنجی فرابنفش برای بررسی ترکیبهای معدنی نیز به کار می‌رود، کاربرد عمده این تکنیک در سنجش و بررسی ترکیبها آروماتیک، ویتامین‌ها و سایر مولکولهای زیست شیمیایی نیز است. امروز، دستگاههای نوین و مجهز

می‌کند. طیف‌سنجی جرم، از جمله تکنیک‌های معدودی است که می‌تواند مقادیر بسیار جزئی مواد حاصل از روشهای کروماتوگرافی را مورد سنجش قرار دهد. روال گسستن پیوندهای مولکول و نحوه پدید آمدن پاره‌های گوناگون از آنها، مانند جزییات طیف زیر قرمز مواد می‌تواند در شناسایی و سنجش ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی آنها مورد استفاده قرار گیرد. نمونه‌های جامد، مایع و گاز با این روش، سنجیده می‌شوند و سرعت عمل آن، کاربرد تکنیک را در سنجش گازها ممکن می‌سازد.

۴-۲-۴ طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی. پس از سالهای ۱۹۵۰، این تکنیک توانسته است روال سنجش ترکیبهای آلی و دسته‌های ویژه‌ای از ترکیبهای معدنی را دگرگون سازد. در طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون، لازم است ترکیب مورد نظر را در یک حلال فاقد پروتون (مثلاً تترا کلرورکربن) و یا حلالی که به جای اتم‌های هیدروژن آن، اتمهای «دوتریم» نشانده شده باشند (مثلاً $CDCl_3$ یا C_2D_2) حل شود تا پیام‌های حاصل از پروتون‌های حلال در سنجش نمونه اختلال پدید نیآورند.

هسته‌های بسیاری از اتمها (مثلاً، ایزوتوپ‌های معمولی هیدروژن، نیتروژن، فلورور، فسفر، ولی کربن و اکسیژن اینطور نیستند) مانند قطعات بسیار ریز مغناطیس (آهنربا) عمل می‌کنند. بنابراین، این هسته‌ها می‌تواند تحت تاثیر میدان مغناطیسی خارجی قرار گیرند و ملاحظات کوانتوم مکانیکی به ما می‌گوید که این هسته‌ها چاره دیگری به جز استقرار در جهت مغناطیسی بیرونی و یا در خلاف جهت آن را ندارند. چنانچه پرتوهایی با انرژی مناسب از درون نمونه عبور داده شود، هسته‌ها، انرژی جذب می‌کنند و با تغییر جهت‌گیری خود نسبت به میدان خارجی عمل انتقال جهت انجام می‌دهند (در این صورت می‌گوییم: هسته‌ها رزونانس پیدا کرده‌اند)، سنجش فرکانس (سامد) و میزان جذب پرتوها توسط هسته‌ها، اساس روش را تشکیل می‌دهد. قدرت میدان باید ثابت و یکنواخت بماند و تغییرات آن از حدود یک قسمت در صد میلیون تجاوز نکند. میدان‌های مغناطیسی با قدرت ۱۴۰۰۰ گاوس و تا ۱۴۰۰۰۰ گاوس به کار برده می‌شوند. فرکانس پرتوهای میدان‌های یاد شده برای پروتون، به ترتیب، ۶۰ مگاهرتز (هر هرتز یک دور در ثانیه است) و ۶۰۰ مگاهرتز است.

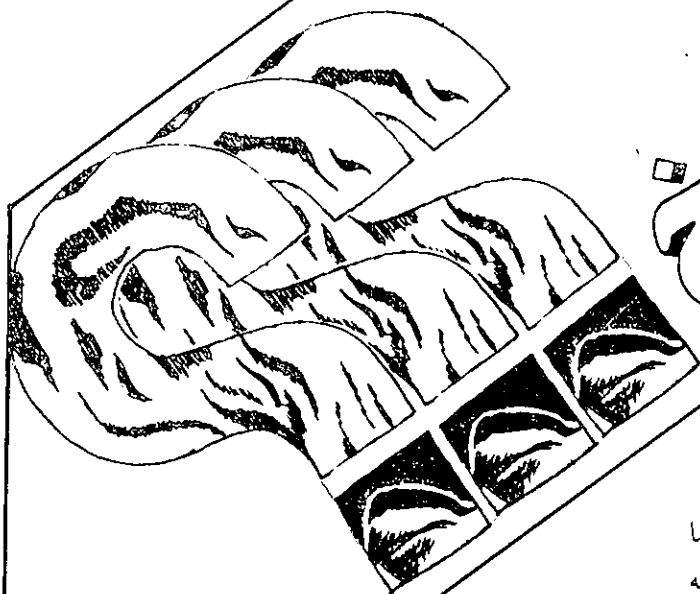
پروتین‌ها و پلی‌ساکاریدها (چند قندی‌ها) به کار برده شود. «فلوئورسانس پرتوهای - ایکس»، یکی دیگر از روشهایی است که مستلزم تباهی و دگرگون ساختن نمونه مورد سنجش نمی‌باشد. این روش برای سنجش نمونه‌های فلز و آلیاژ و نمونه‌های مربوط به زمین‌شناسی به کار برده می‌شود. سنجش کیفی و کمی عناصری که عدد اتمی آنها بزرگتر از ۱۲ باشد با این روش امکانپذیر است، در مورد عناصر سبکتر نیز در صورت فراهم بودن ابزار تکمیلی، می‌توان همین سنجش‌ها را عملی ساخت. هنگامیکه عنصری مورد تابش دهی پرتوهای - ایکس با طول موج ویژه قرار می‌گیرد، پرتوهای - ایکس دیگری با طول موج متفاوت که مشخص‌کننده عنصر مورد نظر هستند، نشر پیدا می‌کنند. آمیزه‌های پیچیده را، معمولاً، پیش از جداسازی اجزاء آن می‌توان با این روش مورد سنجش قرار داد (مثلاً سنجش مواد پایدارکننده و یا سنجش ناخالصی‌های موجود در روغن‌های موتور). بهترین حالت سنجش نمونه‌ها این است که به صورت محلول در آیند، اما سنجش پودرهای بسیار نرم (سرمه‌ای) نیز امکان‌پذیر می‌باشد. روش فلوئورسانس پرتوهای - ایکس، متأسفانه حساسیت زیادی برای سنجش برخی از عناصر ندارد و از این نظر، در مقایسه با سایر روشها، دقت کمتری دارا می‌باشد.

۴-۲-۳ طیف‌سنجی جرم. اصول طیف‌سنجی جرم به صورت اجمال از این قرار است که دسته‌ای از الکترونهای پدید آمده از یک فیلامان داغ، یونهای مولکولی به وجود می‌آورند. به یونهای مولکولی پدید آمده، شتاب داده می‌شود تا به صورت دسته‌هایی در آیند که بر حسب نسبت جرم به بار الکتریکی‌شان در اثر میدان مغناطیسی منحرف می‌شوند. دسته‌های پدید آمده، از سوراخهای تعبیه شده در مقابل الکتروود جمع‌کننده یونها عبور می‌کنند و هر دسته‌ای به طور جداگانه مورد سنجش قرار می‌گیرد. اسلوب کار دستگاهی که بر اساس «زمان پرواز» کار می‌کند، متفاوت است: در آنجا، ذرات باردار، با سرعت متفاوت‌شان برای گریز از عرصه شتاب‌دهنده سنجیده می‌شوند.

طیف‌سنجی جرم یکی از تکنیک‌های بسیار دقیق و حساس تجزیه شیمیایی می‌باشد که می‌تواند نتایج کمی و کیفی در مورد اجزاء عمده و ناچیز موجود در مخلوط‌ها را به دست دهد. طیف‌سنجی جرم، وزن مولکولی و میزان فراوانی ایزوتوپ‌ها (همپارها) را در مولکولهای بسیار متفاوت و پیچیده آلی تعیین

پرسش

و پاسخ



حسام امینی

پرسش ۱- رابطه دما با ثابت تعادل (Ke) چگونه است؟
پاسخ - می‌دانیم که در سیستم‌های تعادلی، ثابت تعادل، تابع دما است و با تغییر غلظت و یا فشار تغییر نمی‌کند حال باید دید چه نوع رابطه‌ای بین دما و Ke وجود دارد؟

ابتدا دو رابطه ترمودینامیکی را یاد آور می‌شویم:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ} = -2/30.3 RT \log K_e \quad (2)$$

فرمول (۲)، که رابطه انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل را نشان می‌دهد در ترمودینامیک برای محاسبه مقدار Ke در بسیاری از موارد به کار می‌رود.

با تلفیق این دو رابطه می‌توان نوشت:

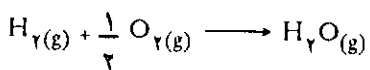
$$\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -2/30.3 RT \log K$$

$$\log K = \frac{\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}}{-2/30.3 RT}$$

و از آنجا، رابطه ثابت تعادل و دما به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\log K = - \frac{1}{2/30.3 R} \left(\frac{\Delta H^{\circ}}{T} - T\Delta S^{\circ} \right) \quad (3)$$

مثال: اندازه گیری ثابت تعادل Ke در واکنش:



در مورد این واکنش: $\Delta G^{\circ} = -54/634 \text{ K cal mol}^{-1}$

مقدار Ke را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$\Delta G^{\circ} = -2/30.3 RT \log K_e$$

$$-54/634 = -2/30.3 \times 1/987 \times 298 \log K_e$$

(f) دمایی که در آن مقدار $\Delta G = 0$ و فشار یک اتمسفر باشد.
(g) فشار جزئی $H_2(g)$ و $H_2S(g)$ در دمای $298K$ و $798K$ به ترتیب در فشارهای صفر و ۲ اتمسفر.

حل:

(a) ابتدا داده‌های مربوط به آنتالپی مولی استاندارد تشکیل (ΔG_{298}°) و انرژی آزاد مولی استاندارد تشکیل (ΔG_{798}°) و آنتروپی استاندارد مطلق (S_{298}°) را یادآور می‌شویم.

ماده	$\Delta H^\circ \text{Kcalmol}^{-1}$	$(\Delta G^\circ \text{Kcalmol}^{-1})$	$S^\circ \text{calK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$H_2S(g)$	-۴/۹۲	-۸/۰۲	۴۹/۱۶
H_2	۰	۰	۳۱/۲۰۸
$Cu(s)$	۰	۰	۷/۹۲۳
$CuS(s)$	-۱۲/۷	-۱۲/۸	۱۵/۹

$$\Delta G^\circ = -(\frac{8}{0.2}) - (-\frac{12}{8}) = +\frac{4}{78} \text{Kcal} \quad (a)$$

مثبت بودن ΔG° نشان می‌دهد که واکنش در شرایط استاندارد خودبخودی نیست

$$\Delta H^\circ = (-\frac{4}{92}) - (-\frac{12}{7}) = \frac{12}{7} - \frac{4}{92} = +\frac{7}{77} \text{Kcal}$$

مثبت بودن ΔH° نشان می‌دهد که واکنش گرماگیر است.

$$K_e = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \quad (b)$$

(p نشان دهنده فشار جزئی گاز است)

$$\Delta G^\circ = -2/3.03 RT \log K_e$$

$$\log K_e = \frac{\Delta G^\circ}{-2/3.03 RT} = \frac{4/78.0}{(-2/3.03)(1/987)(298/15)}$$

$$\log K_e = -3/5.349$$

$$K_e = 3/14 \times 10^{-4} \quad (\text{در دمای } 298K)$$

کم بودن مقدار K_e نشان دهنده تمایل بسیار کم واکنش برای پیشرفت است.

$$\frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{2/3.03 RT_1 T_2} = \log \frac{K_e T_2}{K_e T_1} \quad (c)$$

$$\frac{7/77.0 (798 - 298)}{(2/3.03)(1/987)(298)} = 3/57.10$$

$$= \log \frac{K_e T_2}{K_e T_1}$$

$$\log K_e = \frac{-54/634}{-2/3.03 \times 1/987 \times 298} = 40/0.64$$

$$K_e = 1/16 \times 10^4$$

در صورتیکه از تغییر ΔH و ΔS بر حسب تغییر دما صرف نظر کنیم می‌توان نوشت:

$$\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = -2/3.03 RT_1 \log K_e(T_1)$$

$$\Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ = -2/3.03 RT_2 \log K_e(T_2)$$

این دو رابطه را به صورت زیر نیز می‌توان نوشت:

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \Delta S^\circ = -2/3.03 R \log K_e(T_1)$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_2} - \Delta S^\circ = -2/3.03 R \log K_e(T_2)$$

با تفریق این دو رابطه می‌توان نوشت:

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H^\circ}{T_2} - \Delta S^\circ + \Delta S^\circ$$

$$= -2/3.03 R \log K_{eT_2} + 2/3.03 R \log K_{eT_1}$$

$$\Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 2/3.03 R \log \frac{K_e T_2}{K_e T_1}$$

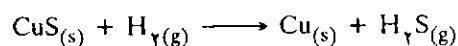
از آنجا:

$$\frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{2/3.03 RT_1 T_2} = \log \frac{K_e T_2}{K_e T_1}$$

یا

با استفاده از این رابطه با در دست داشتن K_e در شرایط استاندارد $K(298K)$ و ΔH° واکنش می‌توان مقدار K_e را در هر دمای دیگری معین کرد (یادآوری می‌شود که ΔH° و ΔS° را می‌توان مستقل از دما فرض کرد اما ΔG° تابع دما است)

مثال: برای واکنش:



معین کنید:

(a) ΔH° و ΔG° را در شرایط استاندارد

(b) مقدار ثابت تعادل K_e را در $298K$ شرایط استاندارد ($298K$ و یک اتمسفر فشار)

(c) مقدار K_e در دمای $798K$ و فشار یک اتمسفر

(d) مقدار ΔS° در شرایط استاندارد

(e) مقدار ΔG° در شرایط $798K$ و فشار یک اتمسفر

از آنجا:

خودبخودی است، و در واقع در جهت معکوس، خودبخودی است.

(g) در صورتیکه در دمای ۲۹۸K فشار جزئی H_2S برابر x فرض شود فشار جزئی H_2 برابر $2-x$ خواهد بود.

طبق آنچه در بعد (b) گفته شد. $Ke_{298} = 3/14 \times 10^{-4}$

$$Ke_{298} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 3/14 \times 10^{-4} \quad \text{پس:}$$

$$\frac{x}{2-x} = 3/14 \times 10^{-4} \rightarrow x = 6/28 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = 2 - x = 1/999$$

که تقریباً برابر ۲ می باشد.

در دمای ۷۹۸K:

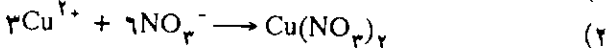
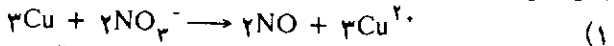
$$Ke_{798} = 1/17 \quad (\text{بر اساس بند (c)})$$

$$\frac{x}{2-x} = 1/17 \rightarrow x = P_{H_2S} = 1/18 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = 2 - x = 1/92 \text{ atm}$$

پرسش ۲: اکی والان اسید نیتریک را در واکنش با مس چگونه حساب کنیم؟

پاسخ: این واکنش شامل دو مرحله است:



یک لیتر محلول نرمال اسید نیتریک در این واکنش شامل

دو مقدار اسید $x_1 + x_2$ است. x_1 برای اکسایش و x_2 برای

تأمین یونهای نیترات است (یونهای ناظر نمک). نسبت جرم x_1

به x_2 مانند ۲ به ۶ است و به عبارتی، x_1 برابر $\frac{1}{4}$ جرم کل و x_2

برابر $\frac{3}{4}$ جرم کل است.

$\frac{1}{4}$ جرم کل اسید دارای اکی والان $\frac{m}{3}$ و $\frac{3}{4}$ جرم کل دارای

اکی والان $\frac{m}{1}$ است. بنابراین، برای تهیه یک لیتر محلول نرمال

باید $\frac{1}{4} \times \frac{m}{3} + \frac{3}{4} \times \frac{m}{1}$ اسید مصرف کرد.

$$\frac{3}{4} \times \frac{m}{3} + \frac{1}{4} \times \frac{m}{1} = 47/25 + 5/25 = 52/5 \text{ گرم}$$

اکی والان گرم اسید نیتریک

$$\frac{73}{52/5} = 1/2 = \text{معادل}$$

بنابراین یک مول اسید نیتریک معادل $\frac{1}{2}$ اکی والان اسید است

مثال: 100°C محلول اسید نیتریک نرمال در واکنش با مس، چند

سانتیمتر مکعب گاز NO می دهد؟

$$\log Ke_{T_2} - \log Ke_{T_1} = 3/57 \cdot 10$$

$$\log Ke_{T_1} = -3/5 \cdot 349$$

$$Ke_{T_1} = 3/14 \times 10^{-4} \quad \text{در دمای ۲۹۸K}$$

$$\log Ke_{T_2} = 3/57 \cdot 10 + (-3/5 \cdot 349) = 0/6661$$

$$Ke_{T_2} = 1/17 \quad \text{در دمای ۷۹۸K}$$

بیشتر بودن Ke در دمای ۷۹۸K نشان می دهد که با افزایش دما واکنش پیشرفت بیشتری دارد. (در بند a نیز گفتیم که واکنش گرماگیر است)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (d)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{7/770 - 4/780}{298} = 10/03 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

مثبت بودن ΔS° نشان می دهد که آنتروپی در این واکنش عامل مساعد است در حالیکه مثبت بودن ΔH° نشان می دهد که آنتالپی عامل نامساعد می باشد، بنابراین برای تشخیص خودبخودی بودن واکنش باید به علامت ΔG° توجه کرد به طوریکه در بند a دیدیم علامت آن مثبت می باشد که نشان دهنده غیر خودبخودی بودن واکنش است.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (e)$$

$$\Delta G^\circ = 7/770 - 798(10/03) = -234 \text{ cal}$$

به طوریکه ملاحظه می شود در دمای ۷۹۸، علامت ΔG° منفی است که نشانه خودبخودی بودن واکنش در این دما است.

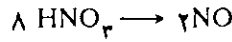
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (f)$$

$$0 = 7/770 - T(10/03)$$

$$T = \frac{7/770}{10/03} = 775 \text{ K}$$

از آنچه تا کنون گفتیم برمی آید که در دمای پایین تر از ۷۷۵K علامت ΔG° مثبت است و در دمای بالاتر از ۷۷۵K منفی است. بنابراین در دمای بالاتر از ۷۷۵K، واکنش خودبخودی و در دمای پایین تر از ۷۷۵K واکنش غیر

روش اول - به شیوه حجم نرمال معادل



$$8 \times 1000 \text{cc} \times 1/2$$

$$2 \times 22400 \text{cc}$$

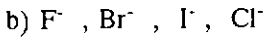
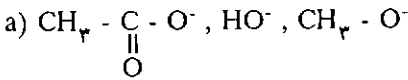
$$100$$

$$x = \frac{100 \times 2 \times 22400}{8 \times 1000 \times 1/2}$$

$$= 466/66 \text{cc}$$

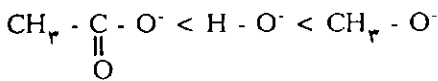
همانطور که می‌دانیم در هیبریداسیون sp اتم کربن الکترونگاتیوی بیشتری داشته و پیوندهای π تحت جاذبه بیشتری بوده از تحرک کمتری برخوردارند و در نتیجه گستن پیوند π در پیوند سه گانه در برابر گروه‌های الکتروفیل از پیوند دوگانه مشکل تر است.

پرسش ۵؛ قدرت نوکلوفیلی آنیونهای زیر در هر دسته چگونه است؟

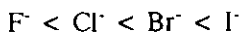


پاسخ: قدرت نوکلوفیلی یک آنیون نشان دهنده تمایل آن برای واکنش با یون کربنیم با استفاده از جفت الکترون غیر پیوندی است، در مورد آنیونهایی که اتم دارای جفت الکترون یکسان است، هرچه تراکم بار منفی^۳ (به علت اثر القایی یا رزونانس گروه‌های متصل به اتم دارای جفت الکترون غیر پیوندی) بیشتر باشد قدرت نوکلوفیلی بیشتری دارد از این رو مقایسه

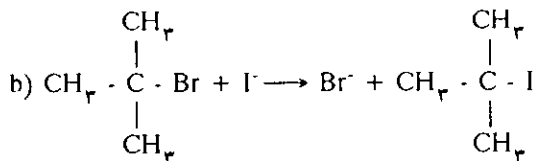
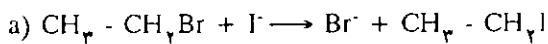
دسته a چنین است:



در صورتیکه اتم دارای جفت الکترون در آنیونهای مورد مقایسه یکسان نباشد قدرت نوکلوفیلی به قطبیت پذیری^۴ آنیون بستگی دارد و هر چه اندازه آنیون بزرگتر باشد قطبیت پذیری آن بیشتر است پس مقایسه دسته b چنین است:

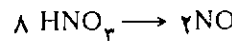


پرسش ۶ - سرعت واکنش a در حلال استون، به فرض مکانیسم SN2 در حدود ۲۰۰۰ برابر سرعت واکنش b است. علت چیست؟



پاسخ: آلکیل هالیدهای نوع سوم در واکنشهای جانشینی نوکلوفیلی با سرعت کمتری (در مقایسه با آلکیل هالیدهای نوع اول) شرکت می‌کنند. علت را می‌توان در ممانعت فضایی گروه‌های آلکیل در مقابل حمله گروه‌های نوکلوفیل که در جهت مقابل گروه ترک کنند، صورت می‌گیرد دانست.

روش دوم - روش محاسبه جرمی



$$8 \times 63 \text{g}$$

$$2 \times 22400 \text{cc}$$

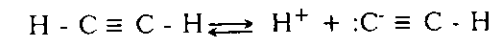
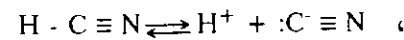
$$5/25 \text{g}$$

$$x = 466/66 \text{cc}$$

پرسش ۳:

چرا $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ نسبت به $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ قدرت اسیدی بیشتری دارد؟

پاسخ: سیانید هیدروژن و استیلن طبق واکنشهای زیر می‌توانند خاصیت اسیدی نشان دهند:

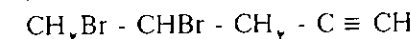
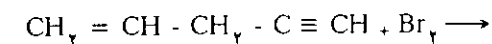


علت خاصیت اسیدی پیوند $\text{H} - \text{C}$ در این ترکیبها را می‌توان به نوع هیبریداسیون اربیتالهای اتم کربن نسبت داد. در هیبریداسیون sp الکترونگاتیوی کربن بیشتر از هیبریداسیونهای sp^2 و sp^3 است از این رو پیوند $\text{H} - \text{C}$ در هیبریداسیون sp قطبی تر بوده موجب خاصیت اسیدی می‌شود ولی از آنجا که گروه $\text{C} \equiv \text{N}$ اثر القایی منفی بیشتری دارد موجب می‌شود که $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ نسبت به $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ قدرت اسیدی بیشتری نشان دهد.

پرسش ۴:

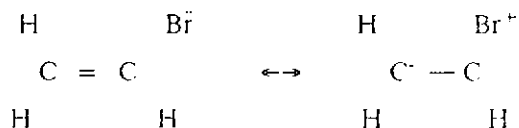
محصول واکنش یک مول Br_2 با آلیل استیلن $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH})$ چیست؟

پاسخ: فرمول واکنش به صورت زیر است:



زیرا پیوند $\text{C} \equiv \text{C}$ در مقابل گروه‌های الکتروفیل در مقایسه با پیوند $\text{C} = \text{C}$ از فعالیت کمتری برخوردار است.

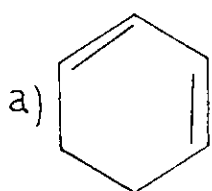
می‌یابد. برمیدوینیل را می‌توان به دو شکل رزونانسی نشان داد:



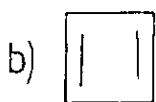
گشتاور قطبی برمیداتیل برابر $1/\sqrt{2}D = 0.707D$ و در مورد برمیدوینیل $1/4D = 0.25D$ است.

پ - براساس آنچه گفته شد روشن می‌شود که به علت پراکنده شدن پیوند π و کمتر بودن تمرکز بار مثبت در اتم کربن، فعالیت برمیدوینیل در برابر گروه‌های نوکلئوفیل از برمیداتیل کمتر است.

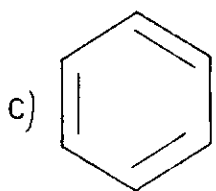
پوش ۱۰ - نشانه ترکیب‌های آروماتیک چیست؟ کدام ترکیب‌های زیر آروماتیکند.



۳، ۱ - سیکلو هگزادین



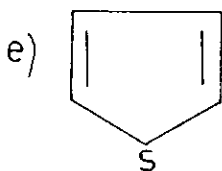
۳، ۱ - سیکلو بوتادین



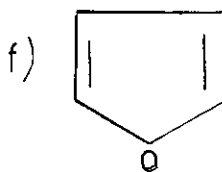
۶ - پیریدین



۳، ۱ - سیکلو پنتادین



تیوفن



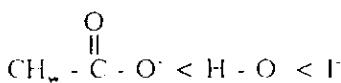
فوران

پاسخ - براساس قاعده هوکل ۷ ترکیب آروماتیک، ترکیب حلقوی است که تعداد الکترون‌ها در پیوند π (غیرمستقر) برابر

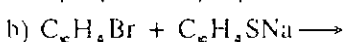
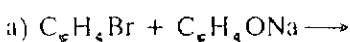
پوش ۷ - کدام آنیون زیر با برمید متیل، سریعتر واکنش می‌دهد؟



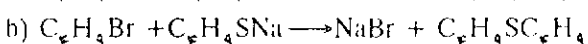
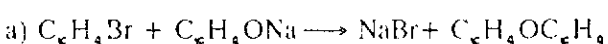
پاسخ - سرعت واکنش بستگی به قدرت نوکلئوفیلی آنیون دارد با توجه به پوش ۵ سرعت واکنش به ترتیب زیر است:



پوش ۸ - محصول واکنش‌های زیر چیست؟ کدام واکنش سریعتر است. چرا؟



پاسخ:

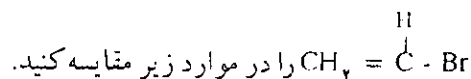
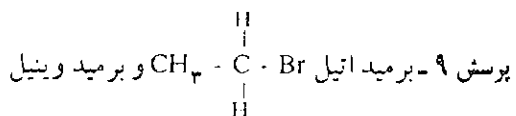


واکنش b سریعتر است (۱۸۰۰ برابر) زیرا همانطور که در

پوش ۵ گفته شد $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ قدرت نوکلئوفیلی بیشتری از

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ دارد زیرا قطبیت پذیری S^- ، (به علت بزرگتر بودن

اندازه آن) از O^- بیشتر است.



الف - طول پیوند C - Br

ب - میزان قطبیت پیوند C - Br

پ - فعالیت در برابر گروه‌های نوکلئوفیل

پاسخ - طول پیوند C - Br در برمیدوینیل کوتاه‌تر است زیرا در

برمیدوینیل به علت شرکت اربیتال‌های غیر پیوندی Br در

تشکیل پیوند π غیرمستقر، پیوند C - Br تا حدودی ماهیت

دوگانه پیدا می‌کند $\text{H} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} - \text{Br}$ و طول پیوند کوتاه‌تر می‌شود.

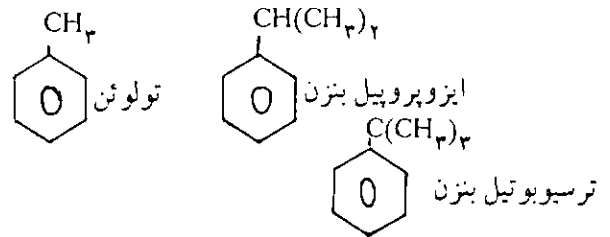
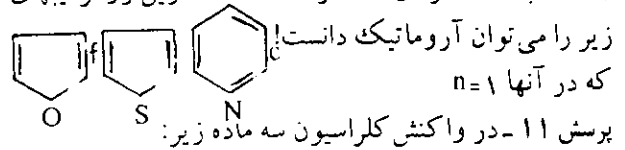
ب - پیوند C - Br به علت اختلاف الکترونگاتیوی بین برم و

کربن قطبی است و میزان قطبیت آن در برمید اتیل بیشتر است.

همانطور که گفته شد به علت شرکت اربیتال‌های غیر پیوندی برم

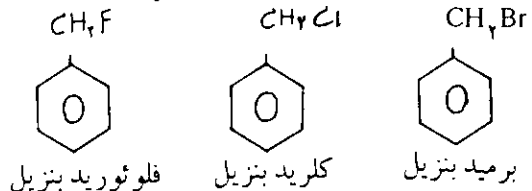
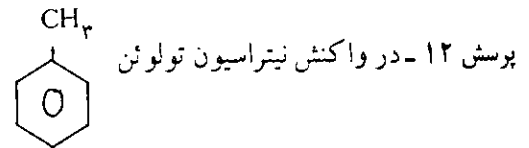
در پیوند π غیرمستقر میزان قطبیت پیوند در برمیدوینیل کاهش

۲ + ۴n باشد که در آن n شماره حلقه است. ازین رو ترکیبهای



نسبت محصولهای ارتو به ترتیب برابر ۶۰ و ۲۲ و ۰ درصد است علت چیست؟

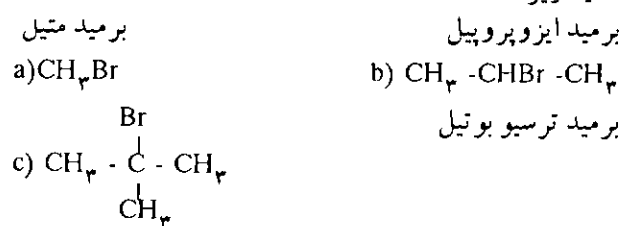
پاسخ - علت کاهش محصول ارتو را می توان در ممانعت فضایی گروه آلکیل دانست. هرچه گروه آلکیل حجیم تر باشد. احتمال برخورد رادیکال کلر به موقعیت ارتو کمتر است.



علاوه بر محصول اصلی (محصول ارتو و پارا) مقداری ایزومر متا به نسبت ۳ و ۷ و ۱۴ و ۱۸ درصد به دست می آید. علت افزایش ایزومر متا چیست؟

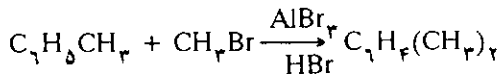
پاسخ - می دانیم که الکترونگاتیوی از H به Cl, Br, F افزایش می یابد. با جانشین شدن هالوژن به جای هیدروژن در تولوئن، اثر القایی منفی نیز افزایش می یابد که نتیجه آن کاهش تدریجی فعالیت حلقه در موقعیتهای ارتو و پارا خواهد بود. روشن است که با کاهش تعداد برخوردهای گروههای الکتروفیل به موقعیتهای ارتو و پارا تعداد برخوردهای آنها به موقعیت متا بیشتر می شود و محصول متا نیز (با افزایش الکترونگاتیوی هالوژن) افزایش می یابد.

پرش ۱۳- در واکنش الکیلاسیون تولوئن با گروههای آلکیل هالید زیر:



علاوه بر محصول عمده (ارتو و پارا دی آلکیل بنزن) ایزومر متا به نسبتهای ۱۰، ۱۸، ۳۲ درصد تشکیل می شود. علت چیست؟

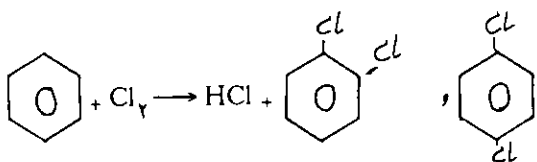
پاسخ - واکنش الکیلاسیون تولوئن با آلکیل هالیدها مثلاً برمید متیل چنین است:



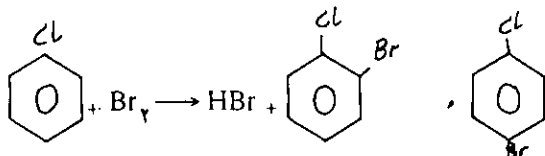
می دانیم که این واکنش ها مکانیسم الکتروفیلی دارد و گروه الکتروفیلی، یون کربنیم به ترتیب CH_3^+ ، CH_2^+ - CH_3 ، CH^+ - CH_3 و C^+ - CH_3 - CH_3 از CH_3 قدرت الکتروفیلی از CH_3

یون کربنیم نوع اول به نوع سوم کاهش می یابد (زیرا یون کربنیم نوع سوم از نوع دوم و آنهم از نوع اول پایدارتر است) قدرت انتخاب یون کربنیم نیز کاهش خواهد یافت و در نتیجه احتمال برخورد به موقعیت متا بیشتر خواهد شد و محصول متا نیز افزایش خواهد یافت.

پرش ۱۴- در واکنش اثر کلر بر کلروبنزن:



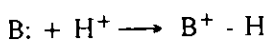
نسبت ایزومر ارتو به پارا برابر ۱/۹ است. و در واکنش اثر برم بر کلروبنزن:



نسبت ایزومر ارتو به پارا برابر ۱/۲ خواهد بود علت تغییر نسبت در محصولات عمل چیست؟

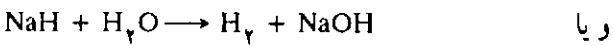
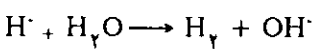
پاسخ - نسبت ایزومرهای ارتو و پارا به حجم گروه جانشین شونده نیز بستگی دارد. بزرگتر بودن حجم اتم برم موجب می شود که جانشینی در موقعیت ارتو کمتر و در پارا بیشتر باشد. پرش ۱۵- براساس نظریه «برونشند - لوری» قدرت بازی H^- بیشتر است یا OH^-

پاسخ - براساس نظریه «برونشند - لوری» در صورتیکه بین دو ماده پروتون مبادله شود واگذار کننده پروتون به عنوان اسید و دریافت کننده پروتون به عنوان باز شناخته می شود. روشن است که باز باید دارای اربیتال دو الکترونی باشد تا مطابق واکنش زیر بتواند نقش بازی نشان دهد:



الکترونگاتیوی کمتر و هم شعاع کوچکتری دارد قدرت پروتونگیری بیشتری خواهد داشت.

توجه به واکنش زیر و انجام ناپذیر بودن واکنش معکوس آن به خوبی قویتر بودن H^- را نسبت به OH^- نمایان می‌سازد:



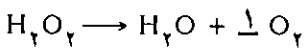
قدرت بازی هر ترکیب را می‌توان از قدرت اسیدی اسید مزدوج آن پیش‌بینی کرد. به طوریکه می‌دانیم هر باز با جذب H^+ به اسید مزدوج خود و هر اسید از دست دادن H^+ به باز مزدوج خود تبدیل می‌شود مثلاً H_2O^+ اسید مزدوج H_2O و آنهم اسید مزدوج OH^- و این یون هم اسید مزدوج O^{2-} خواهد بود و برعکس O^{2-} باز مزدوج OH^- و آنهم باز مزدوج H_2O و این ترکیب نیز باز مزدوج H_2O^+ خواهد بود. نکته قابل توجه اینکه هرچه باز قویتر باشد اسید مزدوج آن ضعیف‌تر است و برعکس هرچه اسید قویتر باشد باز مزدوج آن ضعیف‌تر خواهد بود مثلاً $HClO_4$ اسید بسیار قوی است و در نتیجه باز بسیار ضعیف خواهد بود.

از آنجا که H_2O اسید مزدوج H^- است. تمایل بسیار کم H_2 برای از دست دادن پروتون نشانه بسیار قوی بودن یون H^- به منظور جذب پروتون است.

پرش ۱۶ - هرگاه یک کاتالیزور معینی تنها انرژی فعالسازی (Ea) واکنشی را به نصف کاهش دهد. سرعت این واکنش چند برابر خواهد شد؟

پاسخ - نقش کاتالیزور در یک واکنش افزایش ثابت سرعت (K) است. می‌دانیم که سرعت هر واکنش در دمای ثابت. معمولاً تابع غلظت مواد واکنش دهنده است. به این معنی که با افزایش غلظت، سرعت واکنش افزایش و با کاهش غلظت، کاهش می‌یابد. بین سرعت یک واکنش و غلظت‌های مواد واکنش دهنده رابطه ریاضی برقرار است که به آن «عبارت سرعت واکنش» گفته می‌شود:

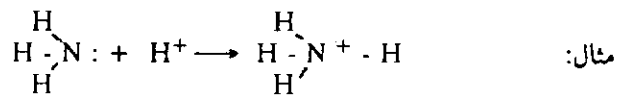
مثال: برای واکنش تجزیه پراکسید هیدروژن:



عبارت سرعت واکنش چنین است:

$$R = K [H_2O_2]$$

مفهوم آن چنین است که سرعت واکنش متناسب با غلظت مولی محلول H_2O_2 است. ضریب تناسب یعنی K، ثابت سرعت نام دارد. هر واکنش، در دمای معین دارای ثابت سرعت معینی است که از ویژگی‌های آن واکنش است. در زیر عبارت سرعت برای چند واکنش آورده می‌شود:

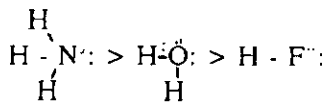


چه عواملی در قدرت بازی موثرند؟

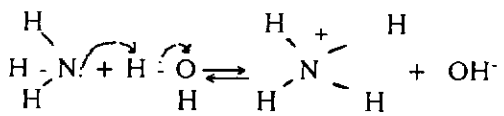
عوامل موثر در قدرت بازی به طور عمده عبارتند از:

۱- الکترونگاتیوی اتم مرکزی

هرچه الکترونگاتیوی اتم مرکزی کمتر باشد. اریتهالهای غیرپیوندی آن تحرک بیشتری داشته قدرت پروتونگیری آن بیشتر می‌شود و برعکس با افزایش الکترونگاتیوی قدرت بازی کاهش می‌یابد.



به طور مثال اگر NH_3 را با H_2O مخلوط کنیم، اولی در نقش باز و دومی در نقش اسید عمل خواهد کرد،

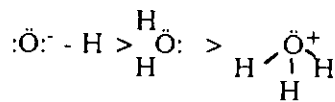


از این مورد می‌توان برای مقایسه قدرت بازی عنصرها در یک دوره جدول تناوبی استفاده کرد.

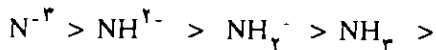
۲- القای بار مثبت یا منفی در اتم مرکزی

در صورتیکه اتم مرکزی دارای بار منفی شود، قدرت پروتونگیری آن افزایش می‌یابد و در صورتیکه دارای بار مثبت شود قدرت پروتونگیری آن کاهش پیدا می‌کند.

مثال ۱:

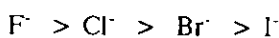


مثال ۲:

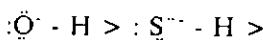


۳- تفاوت در اندازه شعاع اتم مرکزی

هرچه اندازه شعاع اتم مرکزی کمتر باشد چون نسبت بار به حجم بیشتر می‌شود قدرت پروتونگیری نیز بیشتر خواهد بود. مثال ۱: در آنیون هالیدها با افزایش حجم آنیون قدرت بازی کاهش خواهد یافت:



مثال ۲:



اکنون پاسخ پرسش مورد بحث به خوبی روشن می‌شود یون H^- در مقایسه با OH^- از آنجا که اتم مربوط آن هم

$$K' = Ae^{-\frac{Ea}{\gamma RT}} \quad \text{و چون } \dot{E}a = \frac{Ea}{\gamma} \text{ نیز:}$$

از تقسیم این دو نتیجه می‌شود:

$$\frac{K'}{K} = K = \frac{Ae^{-\frac{Ea}{\gamma RT}}}{Ae^{-\frac{Ea}{RT}}} = e^{-\frac{Ea}{\gamma RT}}$$

پس، سرعت واکنش با کاتالیزور معین $e^{-\frac{Ea}{\gamma RT}}$ برابر سرعت همان واکنش بدون کاتالیزور است.

مثال: انرژی اکتیواسیون واکنشی بدون کاتالیزور در حدود ۱۲۰۰۰ کالری در دمای ۳۰۰ درجه کلوین است. سرعت واکنش با کاتالیزوری که میزان انرژی اکتیواسیون را به نصف کاهش می‌دهد، چقدر است؟

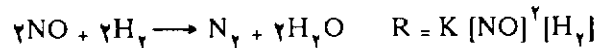
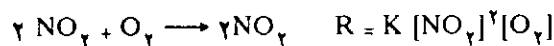
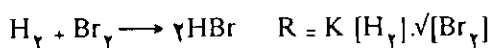
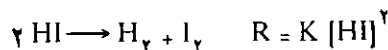
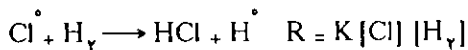
در صورتی که سرعت بدون کاتالیزور برابر R و در کنار کاتالیزور برابر R' فرض شود بر طبق آنچه که گفته شد:

$$\frac{R'}{R} = e^{-\frac{Ea}{\gamma RT}} = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{12000}{2 \times 1.98 \times 300}$$

$$\frac{R'}{R} = 21000$$

زیرنویسها:

1. nucleophilicity
3. Electron density
4. Polarizability
5. aromatic compounds
6. pyridine
7. Hucule rule



ثابت سرعت (K) تابع چه عواملی است؟

ثابت سرعت هر واکنش به طور عمده تابع دما و طبیعت مواد واکنش دهنده و حاصل است.

بستگی ثابت سرعت هر واکنش با دما از رابطه آرنیوس به دست می‌آید:

$$K = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$$

در این رابطه:

a، ضریب ثابتی است که به نوع واکنش بستگی دارد:

Ea، انرژی اکتیواسیون واکنش نام دارد که مقدار آن به نوع واکنش بستگی دارد:

R، ثابت همگانی گازهاست و مقدار آن بر حسب نوع واحد به کار رفته چنین است:

$$R = 1.987 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$$

$$R = 0.082 \text{ Latm. mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$$

T، دمای واکنش بر حسب واحد کلوین است.

n، عدد نمر نام دارد که پایه لگاریتم نبری است و مقدار آن

۲/۷۱ است به طوریکه از رابطه آرنیوس برمی‌آید، با کاهش انرژی اکتیواسیون (Ea) مقدار ثابت سرعت (K) افزایش

می‌یابد و چون سرعت (R) به K بستگی دارد با افزایش K، مقدار R نیز افزایش خواهد یافت اکنون به موضوع پرسش

برمی‌گردیم، در صورتیکه انرژی اکتیواسیون واکنشی تحت اثر کاتالیزور به نصف کاهش یابد، سرعت واکنش چند برابر خواهد شد:

$$K = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{بدون کاتالیزور}$$

$$K' = Ae^{-\frac{Ea}{\gamma RT}} \quad \text{با کاتالیزور}$$

الکترو شیمی

این مقاله به کتاب شیمی، سال سوم، علوم تجربی - (ریاضی)،
فیزیک، مریوط است.

سعید بلایی

انرژی بکار برد. از طرف دیگر، بیشتر واکنش‌های شیمیایی در آغاز به انرژی نیاز دارند. این انرژی ممکن است شکل یک مدار الکتریکی را بگیرد. به این دلیل پیل‌ها می‌توانند، سبب ایجاد واکنش شیمیایی شوند. در آنالیز (تجزیه) اجسام، شیمیدانها یک تغییر شیمیایی مشاهده کرده و آن را به یک جریان الکتریکی مبدل می‌کنند و سپس می‌توانند به آسانی آن تغییر را اندازه‌گیری کنند. پیل‌های الکتروشیمیایی اینکار را مستقیماً انجام می‌دهند. این امر سبب شده است که پیل‌های الکتروشیمیایی، ابزار کنترل ایده‌آلی باشند. مطالعه این که چگونه انرژی طی واکنش‌های شیمیایی، جذب یا آزاد می‌شود، ترمودینامیک نامیده می‌شود، با استفاده از اطلاعات ترمودینامیکی می‌توانیم پیش‌بینی کنیم آیا واکنش‌های شیمیایی رخ خواهد داد یا نه؟ و نیز چگونه می‌توانیم بیشترین بازدهی را از آن‌ها داشته باشیم؟ این نه تنها برای شیمیدانهای دانشگاهی علاقه‌مند به واکنش‌های شیمیایی، بلکه برای شیمیدانهای صنعتی که سعی در ساخت محصولات تا حد ممکن ارزان و سریع دارند، حائز اهمیت می‌باشد. وقتی پیل‌ها یک اختلاف پتانسیل یا ولتاژ ایجاد می‌کنند این ولتاژیک معیار مستقیم اندازه‌گیری مقدار ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس است. زمانیکه واکنش رخ دهد، انرژی آزاد کاهش می‌یابد و شیمیدانها نیاز دارند که با اطلاع از آن، جهت واکنش‌ها را پیش‌بینی کنند.

نوسانهای شیمیایی: - واکنش‌هایی که برگشت پذیرند

واکنش‌های شیمیایی به ندرت به سادگی معادله‌های ساده شیمیایی هستند که روی کاغذ نوشته می‌شوند.

محصول \rightarrow واکنش دهنده(ها)

این می‌رساند که واکنش دهنده(ها)، مخلوط شده، گرما دیده و محصولات در انتهای دیگر پیکان ظاهر می‌شوند. غالباً، مخلوط‌هایی هنوز حاوی مقداری از واکنش دهنده(ها) می‌باشد و تغییر شرایط سبب می‌شود، محصولات مجدداً به واکنش دهنده‌های طرف دیگر پیکان تبدیل شوند. این یک نوع نوسان شیمیایی است. قرار دادن وزنی در یکی طرف پیکان آن را به سمت دیگر سوق می‌دهد، قرار دادن یک وزن بزرگتر از آن در سمت دیگر، مجدداً واکنش را به طرف اول سوق می‌دهد. وزن‌ها، شرایط واکنش (دما و فشار آن) و برای یک پیل الکتروشیمیایی، اختلاف پتانسیل است. کدام عوامل نوسانی، تغییر در انرژی آزاد گیبس را سبب می‌شوند؟

واکنش دهنده(ها) به محصولات تغییر می‌یابند، برای این که محصولات انرژی آزاد کمتری دارند و آن‌ها بیشتر پایدار

پیل‌های الکتروشیمیایی و به ویژه آن‌ها که با هم بصورت زنجیری تشکیل یک باتری می‌دهند، نقش اساسی در زندگی جدید ایفاء می‌کنند؛ اتومبیل‌ها بدون آن‌ها روشن نمی‌شوند. رادیو، کاست، چراغ قوه و ساعت تماماً انرژی خود را از باتری کسب می‌کنند. اما اهمیت پیل الکتروشیمیایی بیش از یک منبع معمولی انرژی است. مواد شیمیایی صنعتی مهم مانند آلومینیم، هیدروکسید سدیم، کلروآدیونیتریل (ماده متشکله نایلون) تماماً در پیل‌های الکتروشیمیایی ساخته می‌شوند. پیل‌ها ما را قادر می‌سازند که اکسیژن و دی‌اکسید کربن را در خون و محیط اطراف اندازه‌گیری کنیم. در آزمایشگاههای تحقیقاتی، شیمیدانها، پیل را برای پیش‌بینی وقوع واکنش‌های شیمیایی به کار می‌برند. چه چیز اینهمه سازگاری و کارآیی به پیل‌های الکتروشیمیایی داده است؟

پاسخ این است که پیل‌ها، آنچه را که در واکنش‌های شیمیایی روی می‌دهد، انجام می‌دهند. واکنش‌های شیمیایی غالباً انرژی آزاد می‌کنند. پیل‌ها را می‌توان به عنوان منابع

این مقاله به قلم شیخ محمد علی محمدی و
ریاضی شریفی نوشته شده است.

تاریخچه لاستیک

گردآورنده: جعفر شیخ الاسلام
مركز تحقیقات معلمان اصفهان

در سال ۱۷۷۰ یکی از دوستان جوزف پریستلی، گلوله‌ای از لاستیک خام را که زبان بومی‌ها کائوچو نامیده می‌شد برای این شیمیدان انگلیسی فرستاد پریستلی تکه‌ای از آن را روی خطوطی که با مداد نوشته شده بود مالید و دید اثر نوشته‌ها به خوبی محو گردید. از این رو به جای کائوچو، آنرا Rubber (مالش دهنده. مداد پاک‌کن. لاستیک) نامید این کار قبلاً با تکه‌های نان انجام می‌گرفت. با این عمل کاربرد دیگری هم برای لاستیک پیدا شد. زمانی فرا رسید که علاقه مردم نسبت به این ماده کم نظیر کاهش یافت و آن موقعی بود که فهمیدند در تابستان نرم و بدبو و در زمستان سخت و شکننده می‌شود. چارلز گودیر مواد شیمیایی گوناگون به لاستیک افزود بدون آنکه نتیجه‌بخش باشد. اما روزی از گوگرد استفاده کرد. در اثر بهم آمیختن آنها مقداری از مخلوط روی بخاری داغ ریخت. آنرا آزمایش کرد. دیگر چسبنده نبود. قابلیت انعطاف داشت. آنرا شب هنگام در سرمای خارج از اتاق گذاشت صبح به خلاف همیشه دید سخت و شکننده نیست. آنقدر میزان دما.

لاستیک مأخوذ از واژه الاستیک (elastic) است به معنای قابل ارتجاع. سنگواره درختانی که این ماده را در گذشته می‌ساختند از تاریخ کهن آن حکایت می‌کنند. در قرن چهاردهم اسپانیایها و پرتغالیها متوجه شدند بومیان آمریکای جنوبی و آسیای جنوب شرقی از (لاتکس) مایع شیری رنگ درخت مخصوصی به نام هیوا (Hevea) برای ضد رطوبت کردن لباسها و تهیه گوی‌های جهنده جهت بازی استفاده می‌کنند. لباسهاییکه بدان اندود می‌شد در مقابل باران و رطوبت مقاوم بود اما در برابر گرمای خورشید ذوب می‌شد.

لاستیک به سبب کیفیت کشسانی و رطوبت ناپذیری‌اش کاربرد فراوان دارد. آنرا می‌توان به گونه‌ای به کار گرفت که هم در رسانایی و هم عدم رسانایی الکتریسته مفید واقع شود. هم نرم و اسفنجی و هم سخت و محکم باشد. اولین چرخ لاستیکی توپُر، برای کالسکه ملکه ویکتوریا ساخته شد و بعد جان دانلپ موفق به ساختن لاستیک بادی برای دوچرخه شد.

زمان و مقدار گوگرد را در آزمایش‌هایش تغییر داد تا به نتیجه مطلوب رسید. این عمل را به نام ولکان خدای آتش رومیها و لکانیزاسیون نامید. ولکانیزاسیون کائوچو هنگامی انجام گرفت که انقلاب صنعتی در آمریکا و اروپا پدید آمده بود و خریداران لاستیک روز به روز زیادتر می‌شدند.

تجارت لاستیک در انحصار عده‌ای خاص بود که به علت کافی نبودن این کالا و تقاضای زیاد بهای آنرا روز به روز افزایش می‌دادند. کشورهای صنعتی به مقابله برخاستند. آلمان سعی کرد درختان لاستیک را در جاوه و سوماترا که از متصرفاتش بود کشت نماید (۱۸۶۱) اما تولید کم بود. انگلستان هم تصمیم گرفت دانه‌های آنرا در مستعمرات خود در جنوب شرقی آسیا بکارد. از اینرو به یک دانشمند گیاه‌شناس مأموریت داده شد بهترین دانه‌ها را انتخاب کرده با خود به لندن بیاورد (۱۸۷۶). آنها را در حوالی لندن کاشتند. سپس نشاهای آنها را به سیلان و مالایا انتقال داد و مزارع وسیعی را زیر کشت بُرد. باز تقاضا همچنان زیاد بود؛ به طوری که به لاستیک، طلای سیاه نام نهادند. در مقابل، کشتزارهای درختان هیوانیزرو به توسعه بود آن‌گونه که در محدوده زمین‌هایی ۷۰۰ مایل بالای استوا تا ۷۰۰ مایل پایین استوا کاشت این درختان معمول شد.

با کارد مخصوص خود $\frac{1}{2}$ تا $\frac{1}{4}$ محیط درخت را با شیب ۲۰ تا ۳۰ درجه برش می‌دهند. عمق این برش تا حدی است که به آوندهای حامل لاتکس برسد. مایع لاتکس از محل برش جریان می‌یابد تا در انتها در ظرف کوچکی به درخت متصل گردیده است ریخته شود. در این ظرف چند قطره آمونیاک یا محلول سولفیت سدیم یا مواد دیگر قبلاً ریخته شده است تا از انعقاد لاتکس جلوگیری کند. محصول یک درخت خوب بیش از ۴ گالون لاتکس در سال است.

مایع لاتکس شامل ۵۰ - ۶۰ درصد آب، ۳۰ - ۳۵ درصد لاستیک و ۸ - ۱۲ درصد رزین، پرتین، قند و مواد آلی است. لاتکس را به کارخانه منتقل می‌کنند تا اعمال لازم انجام و برای صدور آماده شود. لاستیک به صورت جامد یا مایع غلیظ صادر می‌گردد، زیرا آب فراوان در لاتکس هزینه حمل و نقل آنرا افزایش می‌دهد. به منظور تهیه نوع جامد، ابتدا لاتکس را صاف و سپس در تانکهای بزرگی وارد می‌کنند و به آن محلول رقیق اسید فرمیک، اسید استیک و یا اسید سولفوریک می‌افزایند تا انعقاد انجام شود. ذرات کلوییدی پس از حذف بار در سطح مایع قرار می‌گیرند و به شکل یک توده اسفنجی درمی‌آیند. آنرا خارج کرده بین نورد‌هایی می‌فشارند تا آب

زائد آن برطرف گردد، آنگاه به کمک دود یا هوا خشک کرده به صورت بسته‌های عدل برای صدور آماده می‌سازند. لاتکس غلیظ را هم به روشهای مختلفی تهیه می‌کنند که یکی از آنها استفاده از سانتریفوژ است.

موقعی که لاستیک خام در نوع جامد به کارخانه ساخت اشیاء آورده می‌شود، ابتدا آنرا به وسیله آسیا خرد می‌کنند بدان مواد شیمیایی لازم مانند کربن، انواع روغن، اسیدهای چرب، رنگ، خاک رس و غیره برای منظورهای خاص می‌افزایند بعد به قالب‌گیری و ولکانیزاسیون آن می‌پردازند. امروزه در صنعت بیش از ۵۰۰ ماده شیمیایی به لاستیک اضافه می‌کنند. بدیهی است در مورد مایع غلیظ لاتکس، آسیا کردن متنی است.

جوزف پرستلی با افزودن کربن به لاستیک خواص مکانیکی و دوام آنرا بهبود بخشید. در ساخت لاستیک اسفنجی، لاتکس غلیظ را که با مواد شیمیایی همراه شده است خوب به هم می‌زنند تا کف کند. بعد اقدام به قالب‌گیری و ولکانیزاسیون می‌کنند. علت خاصیت کشسانی لاستیک آن است که ملکولهای آن مانند فنرهای مارپیچ ظرفی است که موقع کشیدن از هم باز می‌شود و هنگام رها کردن دوباره به حالت مارپیچ درمی‌آید.

قبل از ولکانیزاسیون مولکولهای بزرگ و خطی لاستیک از هم جدا هستند و با یکدیگر پیوند ندارند اما پس از ولکانیزاسیون، اتمهای گوگرد آنها را به هم ارتباط می‌دهد و به اصطلاح گره می‌زند.

مایکل فارادی اولین کسی بود که فرمول ساده لاستیک یعنی C_5H_8 را کشف نمود. بعداً کس دیگری از تقطیر لاستیک توانست واحد C_5H_8 را که ایزوپرن نامیده شد، به دست آورد و بالاخره این موقعیت حاصل شد که توانستند از همین ایزوپرن به کمک اسید کلریدریک ماده کشسانی شبیه لاستیک بسازند. دانشمندان به زودی دریافتند قبل از آن که بخواهند به تولید لاستیک مصنوعی پردازند باید به منبعی برای تولید ایزوپرن به جز خود لاستیک طبیعی دست یابند. ویلیام تیلدن، این مشکل را حل کرد او آنرا از پیرولیز (تجزیه شیمیایی به وسیله گرما) ترابانتین تهیه کرد. تیلدن ظرف محتوی ایزوپرن را به کناری رها کرد. تصادفاً چند سال بعد که متوجه آن شد، دید به صورت ماده متراکمی شبیه لاستیک درآمده است. مولکولها مانند مولکولهای لاستیک طبیعی پلیمریزه شده و اولین لاستیک سنتتیک را به وجود آورده‌اند. این عمل چندان مورد توجه قرار نگرفت تا جنگ بین‌الملل اول شروع شد و رابطه

آلمان با همه منابع طبیعی لاستیک به سبب محاصره انگلستان قطع شد. مسأله‌ای که برای آن کشور جنبه حیاتی داشت.

ناچار به جای ایزوپرن، دی‌متیل بوتادی‌ان را پلیمریزه نمودند اما لاستیک بدست آمده از همه جهات نسبت به نوع طبیعی‌اش نامرغوبتر بود و بعد از جنگ به فراموشی سپرده شد. آلمان آزمایشها را روی بوتادی‌ان به عنوان جزء اصلی لاستیک متمرکز کرد و لاستیک بونا را تهیه کرد. (بو = بوتادی‌ان و نا = ناتریوم به عنوان کاتالیزور). ضمناً به این نکته پی برد که اگر مواد دیگری به صورت حلقه‌هایی بین زنجیر بوتادی‌ان قرار گیرد لاستیک مرغوبتری بدست خواهد آمد. از این هنگام موضوع کوپلیمریزاسیون مطرح شد. کوپلیمریزاسیون بوتادی‌ان با استیرن و با آکریلونیتریل بهترین نتیجه را داد.

جنگ انگیزه مهمی بود تا صنعت لاستیک مصنوعی را رونق بخشد. قبل از جنگ جهانی دوم چون لاستیک طبیعی کفاف مصرف آن زمان را می‌داد تجارت لاستیک مصنوعی آغاز نشده بود. اما موقعی که ژاپن، در جنگ بین‌الملل دوم، سرزمینهایی را که ۹۰ درصد لاستیک طبیعی را تولید می‌کردند مانند مالایا، اندونزی و هند و چین برای چند ماه متصرف شد، کشورها به تولید لاستیک مصنوعی پرداختند. لاستیک مصنوعی انواع مختلف دارد که به چهار نمونه مهمتر آن اشاره می‌شود:

لاستیک پلی بوتادی‌ان - استیرن

$$[(-CH_2-CH=CH-CH_2)_5(-CH_2-CH-)]_n$$

تولید کننده آن باخ دانشمند آلمانی است. از نظر سایدگی و ترک خوردن بسیار مقاوم است، اما از جنبه‌های دیگر نسبت به لاستیک طبیعی محدودیت‌هایی دارد. به صورت خالص بکار نمی‌رود ولی محصول پخت آن با مواد دیگر کاربردهای گوناگون دارد.

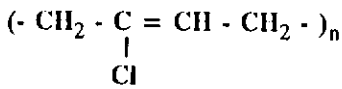
لاستیک پلی بوتادی‌ان - آکریلونیتریل

$$[(-CH_2-CH=CH-CH_2)_3(-CH_2-CH-)]_n$$

CN

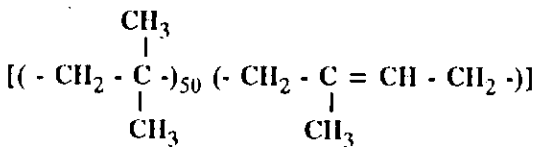
اولین بار فرانسویها موفق به کوپلیمریزاسیون بوتادی‌ان و آکریلونیتریل شدند ولی محصول آن توسط کشورهای دیگر زودتر به بازار عرضه شد. مقاومت آن در برابر روغن‌ها و مواد نفتی و سایش و گرما خوب است و در تماس با مواد روغنی باد نمی‌کند.

لاستیک نئوپرن (پلی کلروپرن)



این لاستیک توسط دو دانشمند آمریکایی تهیه شد. به وسیله مخلوطی از اکسیدهای روی و منیزیم ولکانیزه می‌شود. از نظر استحکام و جهندگی مانند لاستیک طبیعی است و وجود کلر در آن موجب شده است در برابر مواد شیمیایی، حلالها و ازن، پرتوهای فرابنفش به خوبی مقاومت کند. اما در سرما شکننده است. به همین جهت در ساخت تایر به کار نمی‌رود.

لاستیک بوتیل



که از کوپلیمریزاسیون ایزوبوتیلن با مقدار کمی ایزوپرن تهیه می‌شود.

اولین بار توسط دو دانشمند شوروی تهیه شد. این لاستیک از هر نظر با ثبات و مقاوم است. در برابر اصطکاک، تغییرات دما، رطوبت، هوا و ازن به خوبی مقاومت می‌کند. از اینرو مصارف زیاد به خصوص در تهیه تایر و تیوب خودروها دارد. تذکر این نکته لازم است که غیر از گوگرد از مواد دیگری مانند پراکسیدها و اکسیدهای فلزی مانند اکسید منیزیم و اکسید روی و غیره نیز به عنوان عامل ولکانیزاسیون استفاده می‌شود. در صنعت لاستیک‌سازی تولید مجدد لاستیک از تایرهای فرسوده نیز معمول است. برای این منظور تایرهای فرسوده را در دستگاههای مخصوص خرد کرده در محلول سود سوزآور حرارت می‌دهند تا لاستیک از بافت سیمی و دیگر مواد جدا و همچنین دُولکانیزه (volcanization) شود. سپس آنرا صاف می‌کنند و با آب شست و شو می‌دهند. دوباره آب آنرا می‌گیرند، و پس از عبور از بین نوزدها خشک می‌کنند. لاستیک بدست آمده، برای مصرف مجدد و ولکانیزاسیون آماده است.

پانوشتها:

- ۱ - The book of popular Science
- ۲ - پتروشیمی
- ۳ - فرهنگ معین
- ۴ - دائرة المعارف دانشمندان علم و صنعت

مشاهده کنید: ابتدا کاغذ عکاسی در معرض نور قرار گرفته سپس در یک دستگاه بزرگ کننده تصویر مورد استفاده قرار می‌گیرد، پس از آن کاغذ را در یک تشتک پر از محلول داروی ظهور نهاده و به آهستگی تکان می‌دهند. معمولاً تصویر پس از ۲۵ ثانیه شروع به نمود پیدا کرده و پس از ۵۰ ثانیه تصویر کاملاً ظاهر می‌شود. قسمتهایی از تصویر که تا حدی ظاهر شده تغییرات زیادی نمی‌کند ولی قسمتهایی که کمتر نور دیده‌اند با نور مجدد پررنگ می‌شوند. بعد از دومین مرحله نور دادن، تصویر به ظرف متوقف کننده که دارای محیط اسیدی است و بعد از آن به ظرف داروی ثبوت برده می‌شود و سرانجام تصویر با آب شسته و بطور عادی خشک می‌شود.

خط مکی^۴

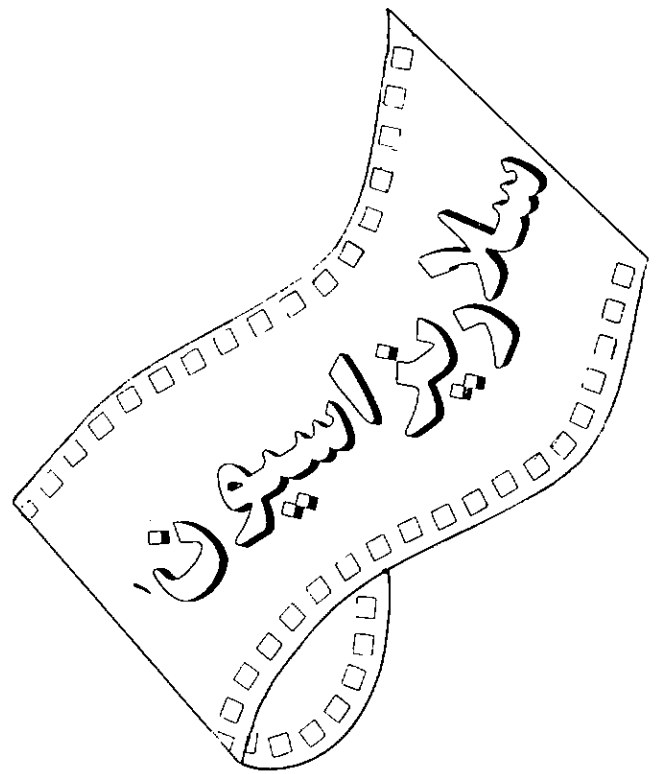
وقتی به کاغذ عکاسی نور تابیده می‌شود قسمتهایی که نور بیشتری دیده‌اند تیره تر شده و قسمتهای میانی و یا قسمتهای با چگالی بالا با حاشیه‌ای از نور احاطه می‌شوند. این حاشیه نور اغلب خط مکی نامیده می‌شود. طی سالیان طولانی بسیاری از عکاسان با تاباندن تصادفی نور سفید به صفحه فیلم یا کاغذ عکاسی پدیده سلاریزه شدن را کشف کرده‌اند. مشهورترین این کاشفان هنرمند مام‌ری^۵ بود که در اوائل دهه ۱۹۳۰ استفاده جدید از واژه سلاریزه^۶ را عمومیت داد. مام‌ری نخستین کسی بود که با نور این پدیده را به طور جدی در کارهای هنری مورد استفاده قرار داد. او بسیاری از تصویرهای هنرمندان، شاعران، نویسندگان و موسیقی دانان مشهور دهه ۱۹۳۰ را سلاریزه کرد. او معمولاً ابتدا فیلمها را سلاریزه می‌کرد و سپس آنها را به روش معمولی بر روی کاغذ عکاسی می‌آورد.

مجله

Journal of chemical Education volume 68 Number 1
January 1991

زیرنویسها:

- 1- Solarization
- 2- William L. Jolly
- 3- Sabatier
- 4- Mackie
- 5- Mam Ray
- 6- Solarized



نوشته: ویلیام ل. جولی^۲ از دانشگاه برکلی کالیفرنیا
ترجمه و تلخیص: فریبا دانشور

ظهور فیلم یا کاغذ عکاسی معمولاً در تاریکی مطلق یا در نوری که فیلم نسبت به آن حساس نیست انجام می‌گیرد بنابراین قرار دادن امولسیون فیلم عکاسی در طی مراحل ظهور در نور طبیعی غیر عادی است و در این صورت تصویر روی فیلم سیاه می‌شود. وقتی که امولسیون فیلم عکاسی در مراحل اول در برابر نور قرار می‌گیرد دستخوش تغییر شده و بنابراین آن قسمت نور دیده حساسیت خود را به تابیدن نور از دست می‌دهد. اساس این روش سلاریزاسیون در مرحله ظهور کاغذ عکاسی مدتهای مدیدی است که توسط عکاسان مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پدیده در سال ۱۸۵۷ توسط ویلیام جکسون انگلیسی کشف شد و توسط دکتر فرانسوی به نام ساباتیه^۳ عمومیت یافت. در سلاریزه شدن تغییرات باید بیشتر کنترل شود تا در ظهور معمولی عکاسی، به هر حال در سالیان اخیر عکاسان آموخته‌اند که چگونه نتایج خوبی از سلاریزه شدن به دست آورند. یکی از روشهای استاندارد بهبود چاپ عکس است. ساباتیه، سلاریزه شدن را چنین تعریف کرده است: «پدیده‌ای بسیار شگفت انگیز که انسان می‌تواند آن را مشاهده کند. مراحل خاص نور دادن یک عکس سیاه و سفید را

تاریخ تحول صنعت رنگ

مهندس فرزانه

با رنگ ارغوانی صدف کار می‌کرده است حکایت می‌کند. یکی از مستشرقین سوئدی بنام لاژرگانتس (Lager ghantz) در سال ۱۹۰۶ میلادی همت به ترجمه تعدادی از پاپیروس‌های لیدن - استکهلم Leaden- Stockholm گماشت و از مطالعه آنها در اکادمی علوم هلند معلوم گردید که این مدارک با ارزش‌ترین مدارک در تکنولوژی شیمی و رنگریزی میباشد.

[توضیحاً پاپیروس استکهلم ۱۵۲ نسخه است که ۹ نسخه آن مربوط به فلزات و ۷۳ نسخه مربوط به سنگ‌های گرانبها و ۷۰ نسخه مربوط به رنگریزی پشم میباشد و بیشتر این نسخه‌ها مربوط به رنگ ارغوانی میباشد.]

در سال ۱۹۳۰ کارل رینک اینک (Carol Rinkink) که شیمیدان و مورخ بوده است متوجه شد خرافات و جادوگری در این نسخه‌ها وجود ندارد و پاپیروس استکهلم از اصالت صنعت و هنر رنگریزی برخوردار است.

در آن زمان از گیاه و سمه برای تهیه رنگ آبی و از قرمز دانه و بقم و روناس برای تهیه رنگ در مایه قرمز و زرد چوبه و زعفران برای رنگ زرد استفاده می‌شده که مرسوم دنیای قدیم بوده است.

۶- کشور مصر از ۶ هزار سال قبل مرکز تمدن بزرگی معرفی شده است و در این کشور آثار و بقایای یک تمدن بزرگ بدون آسیب تقریباً حفظ گردیده است و در قبور فراعنه مصر (اهرام مصر) نقش خدایان و مجسمه‌هایی دیده می‌شود که معلوم میگردد با رنگهای متنوع و مختلفی بوده است.

از نوارهای رنگ شده که از مقابر مومیایی‌ها که منسوب به ۲۵۰۰ سال قبل از میلاد مسیح (ع) می‌باشد معلوم می‌شود که رنگ زرد متمایل به قرمز (رنگ نارنجی) حاصل از زعفران به عنوان رنگ پارچه استفاده می‌شده است و رنگ آبی حاصل از نیل (Indigo) مربوط به مومیایی‌های ۱۵۰۰ سال قبل از میلاد حضرت مسیح (ع) شناخته شده‌اند که احتمالاً این رنگ از گیاه و سم بوده است.

در عصر سلسله‌های چهارم تا هشتم فراعنه مردمان مصر لباسشان فقط از یک رنگ انتخاب می‌شده که این رنگ سفید یا قرمز و یا زرد بوده است و در اواسط این قرون رنگ سبز نیز به سایر پوشش زنان اضافه شده است.

پلوتارک (Plotarkb) مورخ مشهور می‌نویسد لباس خدمه اوزیریس (خدا = Osiris) و فرعون آن زمان چند رنگ بوده است و کسانی که به اوزیریس تعلق داشته‌اند لباس آنها با رنگهای شفاف تک رنگ و درخشان بوده است.

در یکی از پاپیروس‌هایی که خط هیروگلیف (Hyroglif) بر آن نقش بسته است شعری است که از رنج‌های یک رنگرزه که

همچنین مصریان از فن بکاربردن اکسید آهن و سرکه و سولفات آهن و پشاپ (ادرار) و زاج سفید و آبغوره و خاکستر و آب آهک و کود خوک و پسته شامی برای رنگرزی آگاهی داشته‌اند.

در آن دوران دره نیل بهترین مراکز تولید آلوم (Alum) بوده است. آلوم همان زاج آلومینیم می‌باشد که به عنوان واسطه (Mordant) یا دندان در رنگرزی اهمیت شایان داشته است. پلینی (Pliny) تاریخ‌نویس مشهور در خصوص رنگرزی مصریان مینویسد "پارچه را با ماده‌ای که رنگ نیست ولی جاذب رنگ است می‌پوشانند و در ابتدا هیچ رنگی مشاهده نمی‌شود ولی بمحض آنکه پارچه را در ظرف محتوی رنگ جوشان (منظور حمام رنگ است) فرو برند رنگ ظاهر می‌شود و آنچه عجیب است آنکه در حمام رنگ فقط یک نوع ماده رنگی وجود دارد! ولی بسته به آنکه از چه ماده‌ای جاذبی استفاده شده باشد رنگهای مختلفی برای پارچه بوجود می‌آورد. این رنگها بادوام هستند و با شستن مکرر نیز زائل نمی‌شوند، پولینی در خصوص حمام رنگ و پذیرفتن رنگهای مختلف بوسیله حمام و عمل رنگرزی اشاراتی نموده است و استفاده از واسطه‌های مختلف نظیر املاح مس و آهن را در رنگرزی بمنظور دوام و رنگ پارچه یاد کرده است.

۷- همسایه دیگر ایران یعنی هند به سرزمین افسانه‌ها و اسرار شهرت دارد. هند منشاء اصلی گیاه نیل است و هندیان اولین مردمانی بوده‌اند که طرز استفاده از نیل را کشف نموده‌اند و سپس از این سرزمین بسایر ملل جهان آموخته شده است.

نام ایندیگو (Indigo) یا نیل از کلمه ایندیا (India) یعنی هند گرفته شده است و در حدود ۴۰۰۰ سال قبل این رنگ به سایر رنگهای شناخته شده تا آن زمان اضافه گردیده است.

در رابطه با سابقه پیدایش رنگ حاصل از نیل گفته شده است که در هند حدود ۴۰۰۰/ سال قبل و در مصر حدود ۲۴۰۰ سال قبل از میلاد مسیح (ع) می‌باشد و از ۳۰۰ سال قبل از میلاد مسیح (ع) از دماغه نیک به اروپا راه یافته است. در منطقه ماهن جادارو (Mohen ja daro) در کشور هند پارچه‌ای مربوط به هزاره سوم قبل از میلاد حضرت مسیح (ع)

کشف گردیده که ظاهراً با روناس رنگ آمیزی شده است و از قسمی (نوعی) روناس به نام رویساتینک توریم Rubiatinctorum رنگ قرمز روناسی (الیزارین Alizarin) استخراج می‌کرده‌اند و این گیاه به طور طبیعی در سواحل مدیترانه - سوریه - مصر - فلسطین - هند به دست می‌آمده است و با استفاده از اکوم (اکسید قلع) بعنوان واسطه رنگرزی استفاده شده و از گیاه مذکور رنگ قرمز متمایل به بنفش شبیه رنگ ارغوانی (Purple) استخراج و مصرف کرده‌اند. و کشور هند مرکز اصلی آن بوده است و بعداً به اروپا راه یافته است و نیز در هند تکه پارچه‌هایی بدست آمده که معلوم می‌نماید این پارچه‌ها با ریشه روناس رنگ می‌شده است. ضمناً پنبه بیش از سایر نقاط دنیا در سرزمین هند کشت شده است و هردوت مورخ مشهور یونانی گفته است (بعضی درختان آنجا) که منظور هند است) بجای میوه پشم می‌دهد و این پشم از حیث زیبایی و جنس خیلی بهتر از پشم گوسفند است. که منظور هردوت از این بیان پنبه بوده است. در آن دوران هندیان علاقه زیادی به جامه‌های رنگین داشته‌اند و مردان ریش خود را رنگ می‌کرده‌اند.

۸ - کشورهای روم و یونان از اقوام متمدن آن روزهای تاریخ بحساب می‌آمده است و آثاری بدست آمده که حکایت دارد از سستی که مورد احترام جامعه بوده است!!

یونان در هنر مجسمه‌سازی نقش عمده‌ای داشته است و مجسمه‌های ساخته شده از مرمر و سنگ‌های آهکی از آن دوران باقیمانده که در اثر تماس با خاک و اثر رطوبت و پوسیدگی قسمت اعظمی از رنگهای آنها از بین رفته است ولی آنچه در سطح خارجی (روی آنها) باقیمانده است نشان می‌دهد از رنگهای زیبایی برخوردار بوده‌اند.

در ۵ قرن قبل از میلاد مسیح (ع) رنگهای بسیار سیر و شفاف رایج بوده و در نیمه دوم قرن چهارم رنگهای مات و کم‌رنگ معمول بوده است. نقاشی‌های دیوار بیشتر در زمینه‌های قرمز و آبی و سفید بوده و از رنگهای قهوه‌ای و سبز و خاکستری و قرمز کم‌رنگ بمقدار کم (کمتر) استفاده می‌شده است هردوت مورخ مشهور یونان از ثبات رنگها در برابر شستشو مطالبی بیان نموده و از رابطه رنگرزی و نقاشی و هنر چاپ بر روی پارچه

سخن آورده است و او میگوید: «درختانی هستند که برگ آنها را کنده و خرد می‌کنند و با آب مخلوط می‌نمایند و رنگی تولید میشود که بومیان منطقه آنرا در رنگرزی جامه مصرف می‌نمایند و این رنگ در اثر شستشو هرگز زایل نمی‌شود».

هردوت اشاره می‌کند که آمستریس (Amesteriss) همسر پادشاه پارس یک ردایی زیبا به او (یعنی هردوت) هدیه نموده است که از چندین رنگ تشکیل شده و با دستهای خود آنرا بافته است. و بگفته هردوت رنگ صدف ارغوان در ۱۶۰۰ سال قبل از میلاد در جزیره کرت Crete کشف شده است.

تئوفراستوس (Theophrastus) حکیم یونانی در خصوص یک نوع جلبک در صخره‌های نزدیک ساحل جزیره کرت Crete سخن میراند که این جلبک پشم و الیاف و جامه را بخوبی رنگ می‌کند و رنگ آن زیباتر از صدف ارغوان میباشد و این رنگ همان لیتموس (تورنسل) معروف است که معرف یا شناساگر معروف شیمیائی میباشد که بنام لیتموس (Litimus) شهرت دارد و معرف اسید و قلیا است و در آن زمان این ماده در اثر شستشو با خاکستر رنگ آبی به خود گرفته است.

توضیحاً خاکستر دارای موادی با خاصیت قلیایی است و لیتموس معمولاً از نوعی گل‌سنگ تهیه میشود. تئوفراستوس (Theophrastus) از تهیه رنگ مشکلی (سیاه) از پوست بلوط یا پوست مازو آگاهی داشته و از گیاهی بنام تابسیا (Tbpbisia) نام می‌برده است که پشم و موی سر با عصاره این گیاه رنگ زرد به خود می‌گرفته است بهای آن با بهای طلا برابر بوده است و نیز پوست گردو برای تهیه رنگهای مشکلی و تیره به کار می‌رفته است.

همچنین از ریشه گیاهی بنام الکانتز (Alcants) به جای صدف ارغوانی و از قرمز دانه به عنوان رنگ قرمز در زیبا نمودن زنان یونان قدیم استفاده میشده که برای قرمز کردن لب و مو مصرف داشته است.

۹- اما در روم قدیم ونوس الهه محبت و دوستی و خدای رنگرزان نیز محسوب میشده است و بموجب «روایتی قدیمی از یک نوع تابلو نقاشی ونوس» تاج رنگینی بر سر داشته و عصای امپراطوری به دست گرفته و در هودجی که با ۴ فیل

رانده میشده قرار گرفته است و چهار برده لخت رنگرز پارچه‌هایی از حمام رنگرزی بیرون میکشند که همه اینها دلیل برشناسائی رنگ توسط رومیان قدیم می‌باشد.

رومیان و یونانیان آلوم مورد نیاز خودشان را از جزایر لیپاری (Lipari) و سبیلی (Sicily) و میلوس (miloss) استخراج میکرده‌اند و آلوم مورد نیاز مشرق زمین از معادن موجود در قبرس و بحرالمیت تأمین میشده است و با استفاده از نمکهای آهن دو ظرفیتی (املاح فرو) در تولید رنگهای کدر کوشش میشده است.

در جهان آن روز از مواد آلی نیز بعنوان واسطه رنگ استفاده میشده است و از جوشانیدن گیاهانی مانند کون ول ولوس (convelvelus) و اسکامونیا (Scammonia) و انواع خیار سبز (cucumber) استفاده میشده است و چنین معلوم شده است که تکنیک رنگ‌سازی و رنگرزی در طول چندین قرن بدون تغییر باقیمانده است و فنون رومی‌ها مربوط به اعصار گذشته از ۱۱۰۰ تا ۱۵۰۰ سال بعد از میلاد مسیح (ع) ادامه داشته است.

۱۰- و اما در کشور چین - تاریخ تحول رنگرزی نشان میدهد که از سه هزار سال پیش از میلاد مسیح (ع) هنر و صنعت رنگرزی از کشور چین شروع شده است و ۲۵۰۰ سال قبل از میلاد مسیح بود که در هندوستان در مراسم مذهبی و اجتماعی از ابریشم رنگ شده و لباسهای زنانه تزئین شده با طلا استفاده میشده است و فن رنگرزی سالها بعد از ایران به کشور مصر منتقل گردید و مصریان قدیم برای رنگرزی از گیاهانی استفاده میکرده‌اند که حاوی رنگ قرمز و زرد بوده است و سپس رنگرزی از فنیقیان به رومیان منتقل شد و رومیها از رنگ ارغوانی تایژن (Tyson purple) استفاده می‌کرده‌اند. ارغوانی تایژن مشتق دی‌برمو ایندیگو (dibromo Indigo) از پر ارزش‌ترین رنگهای باستانی محسوب میگردد که از غده‌های قسمی از حلزون که از سواحل آسیای صغیر بدست می‌آمده است. باید دانست که:

فردلاندر (Fried Londer) شیمیدان مشهور از ۱۲۰۰۰۰ حلزون استفاده نمود تا بتواند فقط ۱/۴ گرم از ماده ارغوانی تایژن را تهیه نماید؛

تولید و تجارت این رنگ تا سال ۱۴۳۵ میلادی ادامه داشته و پس از شکست بیزانس از عثمانی اسرار این رنگ معروف یکباره از میان رفت و مفقود شد.

رنگ گرانهای مذکور که اختصاص به طبقات خاصی از جامعه مانند کشیشان و کاردینال‌ها داشته است توسط فینیقی‌ها که منحصراً تولیدکننده و تاجر این رنگ بخصوص بوده‌اند موجبات شهرت منطقه خویش را در دنیای آن روزگار فراهم می‌ساختند.

۱۱- در مورد چاپ‌زدن و منسوجات چاپی اولین نمونه چاپ شده از اروپا بوده است که قدمت آن به ۵۰۰ تا ۵۵۰ سال میلادی است و شواهد بعدی نشان می‌دهد که ادامه آن مربوط به سالهای ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰ به سال میلادی می‌باشد و در اواخر سال ۱۶۰۰ میلادی آلمانی‌ها روش جدیدی را در چاپ پارچه موسوم به چاپ باتیک Bathic printing به اروپاییان معرفی نموده‌اند.

در سال ۱۶۷۶ میلادی یکی از اهالی انگلستان بنام ویلیام شروین William shervin اختراعی تحت عنوان چاپ تمام طول چیت *toprintcalicofell length* منتشر نموده که مورد اقبال عمومی قرار گرفت،

همزمان با اختراع مذکور کتابی توسط آندریا گلوزر Anderiaglozer تالیف و منتشر گردید که منظور شرح ماشینی بنام «چاپ پارچه را خودتان در خانه انجام دهید» بوده است و در نتیجه دانش شیمی دستخوش تحولاتی شد و کیفیت و کمیت واسطه‌های رنگ که تا آن روز بصرف تجربه و عادت بوده مورد پژوهش و تحقیق قرار گرفت و پیوند علم و تکنیک در صنعت رنگرزی و چاپ بوقوع پیوست.

ضمناً در سال ۱۷۶۰ کتابی درباره تولید و منسوجات چاپی در کشور سویس توسط باسل Basel انجام شد که نشان میداد چاپ منسوجات رنگین (الوان) در آن زمان با دشواری‌هایی مواجه بوده است که بعنوان مثال برای چاپ پارچه ده رنگی از سیاه ۳ نوع و قرمز ۲ نوع و بنفش ۲ نوع و آبی و سبز و زرد هر کدام یک نوع استفاده می‌شده است به این ترتیب که با استفاده از واسطه رنگ، اولین رنگ قرمز که بر روی پارچه چاپ می‌شده و پس از خشک شدن پارچه با واسطه مناسب،

دومین رنگ قرمز بکار میرفته و پس از خشک شدن پارچه با واسطه مناسب مجدداً سومین رنگ قرمز و بنفش بر روی آن چاپ می‌شده است و بعد از اعمال فوق‌الذکر پارچه در روناس رنگ می‌شده و سپس پارچه در مخلوطی از پودر تپاله گاو و سبوس خوابانیده و چند روزی در آفتاب قرار گرفته است و بهمین نحو برای دیگر رنگهای اصلی آبی و زرد و در نتیجه رنگ سبز و غیره.

۱۲- سرانجام با تحولات سیاسی و اجتماعی در قرن ۱۹ میلادی با همکاری شیمیست‌های آن زمان تسهیلات لازم بوجود آمد که از آنجمله در سال ۱۸۳۴ چاپ الوان ۵ رنگی با اختراع ماشین جدیدی امکان‌پذیر گردید که اینکار مدیون شخصی بنام لوئیس پروت (Louis Perrot) است و در نتیجه صنایع نوبنیاد، سطح تولید موادی مانند هیپوکلریت‌ها، کربنات سدیم و اسید سولفوریک را گسترش داد ولی اقدامی در مورد تهیه و تولید رنگ نبود و منحصراً رنگ از منابع جانوری و گیاهی تهیه می‌گردد.

یکی از قدیمی‌ترین متون بدست آمده در رابطه با چاپ پارچه فصلی از کتابی است در مورد نقاشی تحت عنوان (روش نقاشی روی پارچه) که توسط یکی از نقاشان سبک گیتو تو یا جیوتو (Giotto) به نام سن‌نینوسین (Cenino Cennin) در سال ۱۴۳۷ تالیف شده است و دست نوشته‌ای از نورنبرگ (Nurenberg) که سال ۱۴۶۰ بوده است. ضمناً باید گفته شود: راه‌های نورنبرگ نخست باجسب بر پارچه مهر زده و پس از آن ماده رنگین پودر شده را بر روی آن می‌پاشیده‌اند که حاصل از تراش پارچه‌های رنگرزی شده در رنگهای مختلف با موادی مانند واد (Woad) و روناس (madder) و زعفران (Safflower) بوده است و بطور کلی در دوره رنسانس در اروپا این وضعیت بدون تغییر محسوسی ادامه داشته است که تا امروز مشاهده می‌شود صنایع رنگ‌سازی این امکان را داده است که منسوجات الوان به کمک شیمی‌دانها و صاحبان صنایع پیشرفت حاصل کند و پارچه‌های الوان و مزین تهیه و در دسترس عموم قرار دهند و حرقه رنگرزی به صورت کار اختصاصی اعیان و دست‌اندرکاران هنر و صنعت و در اختیار طبقه و طایفه ویژه‌ای نباشد و به صورت صنعتی دلپذیر جلوه کند.

دنباله یدسنجی

غلامحسین لطیفی معلم شیمی دبیرستان البرز

آزاد شده را طبق معمول با محلول تیوسولفات سدیم با معرف نشاسته تیترا کنید معرف را در آخرهای تیتراسیون وقتی که مقدار ید خیلی کم است اضافه کنید مقدار نشاسته حدود ۵ میلی لیتر باشد. ۲ تا ۳ دفعه دیگر سنجش را تکرار کنید و فراموش نکنید که هر بار به دقت محلول سوسپانسیون را قبل از برداشتن ۲۵ میلی لیتر، خوب بهم بزنید.

از نتایج نزدیک بهم معدل بگیرید.

محاسبه: هنگام محاسبه ابتدا تیترا محلول تیوسولفات را نسبت به کلر تعیین کنید (یعنی حساب کنید که ۱ میلی لیتر تیوسولفات چه وزنی از کلر را می سنجد). اگر مثلاً نرمالیه تیوسولفات برابر با ۰/۰۲۱۰۶ باشد ۱ میلی لیتر محلول دارای ۱۰۰۰: ۰/۰۲۱۰۶ کی والان گرم از این نمک است. و این مقدار با همین مقدار اکی والان گرم I₂ و با همین اکی والان گرم Cl₂ مطابقت دارد (مواد موقع ترکیب با اکی والان گرمهای برابر با هم ترکیب شوند). چون اکی والان گرم کلر برابر با اتم گرم آن است یعنی برابر ۳۵/۴۵g می توان نوشت:

$$T_{Na_2S_2O_3/Cl} = \frac{0.02106 \times 35.45}{1000} = 0.0007464 \text{ g/ml کلر}$$

پس از محاسبه حجم تیوسولفات سدیم (بر حسب میلی لیتر) که برای تیتراژ کل نمونه مورد آزمایش پودر سفیدکننده (یعنی ۲۵۰ میلی لیتر سوسپانسیون مصرف گردیده است) حجم تیوسولفات را در (تیتراژ آن) ضرب می کنیم تا مقدار کل نمونه مورد آزمایش بر حسب گرم بدست آید سپس آنرا به درصد تبدیل کنید.

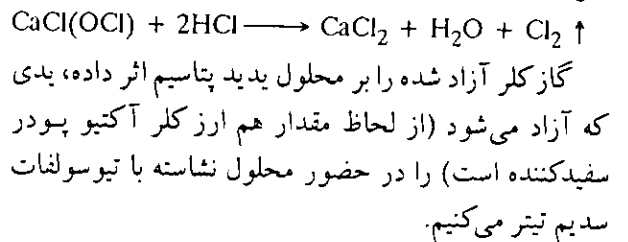
توضیح: اگر به فرض برای ۲۵/۰۰ میلی لیتر محلول سوسپانسیون مقدار ۲۰ میلی لیتر تیوسولفات مصرف شده باشد محاسبه چنین است:

$$\begin{array}{l} 25 \text{ ml} \quad \quad 20 \text{ ml} \\ 250 \quad \quad \quad x = 200 \text{ ml} \end{array}$$

حجم تیوسولفات مصرف شده برای کل پودر سفیدکننده

سنجش کلر آکتیو در کلرید آهک، اکسی کلرید کلسیم (کلرور دوشو)

مخلوطی است که مهمترین سازنده های آن نمک دوگانه CaOCl₂ . CaCl₂ است ساده ترین شکل برای نشان دادن فرمول آن CaCl(OCl) یا CaOCl₂ است. علاوه بر این نمک (پودر سفیدکننده هم نامیده می شود) دارای مقدار قابل توجهی اکسید کلسیم همچنین کمی Ca(ClO₃)₂ و CaCl₂ است اگر CaCl(OCl) با اسیدی واکنش دهد کلر آزاد تولید می کند.



برای گرفتن نتیجه بهتر باید با محلول سوسپانسیون کلرور دوشو سنجش کلر آکتیو را انجام داد و نباید گذاشت که محلول ته نشین شود و از محلول رویی برداشته شود. توجه به این نکته خیلی ضروری است زیرا موقع ته نشین شدن بعضی از ترکیبات کلر شدیداً جذب رسوب می شود و نتیجه را نادرست می گردانند.

طرز عمل: با ترازوی آنالیتیک ۰/۴ تا ۰/۶ پودر سفیدکننده (کلروردوشو) را در ظرف توزین در پوش دار توزین کنید نمونه مورد آزمایش را در هاون لوله دار (قوری مانند) با ۵ میلی لیتر آب به صورت دوغ آب در آورید و کم کم محتوی هاون را به کمک قیف در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید با عمل شستشو به دقت ذره های چسبیده به دسته هاون و قیف را به داخل بالن ژوژه هدایت کنید محتوی بالن را با آب رقیق کنید تا به خط نشانه برسد و به دقت مخلوط کنید فوراً قبل از اینکه ذرات ته نشین شوند ۲۵/۰۰ میلی لیتر از محلول سوسپانسیون را با پیپت بردارید و آنرا در ارلن جهت تیتراژ کردن بریزید ۵-۷ میلی لیتر محلول KI ۲۰% و ۲۰ میلی لیتر محلول ۴ نرمال اسید هیدروکلریک اضافه کنید. ید

$$\left(\frac{249}{7 \times 0.02 \times 250} = 1/2485g \right) \text{ توضیح: } 1/2485g$$

هنگام حل کردن نمونه مورد آزمایش آنرا با ۱۵ میلی لیتر محلول دو نرمال اسیداستیک CH_3COOH اسیدی و سپس محلول را رقیق کنید تا به حجم برسد و خوب مخلوط کنید.

در ظرف تیتراژ (معمولاً ارلن است) ۱۵ میلی لیتر محلول یدیدپتاسیم KI ۲۰٪ به وسیله بورت مدرج بریزید در همین ظرف مقدار دلخواهی (۲۵/۰۰ ml) محلول $CuSO_4$ تهیه شده را بریزید در ظرف را با شیشه ساعت بسته و در محل تاریکی مدت ۵ دقیقه مخلوط را به حال استراحت بگذارید (تا اینکه واکنش بتواند انجام شود) سپس مایع را با محلول تیوسولفات سدیم $Na_2S_2O_3$ تیتراژ کنید و در لحظاتی که رنگ محلول محتوی رسوب سوسپانسیون به زردی گراید یعنی زمانی که تقریباً نزدیک به خاتمه تیتراسیون است ۵ میلی لیتر محلول نشاسته اضافه کنید و به ریختن تیوسولفات ادامه دهید و سعی کنید که تنها با یک قطره رنگ آبی معرف از بین برود تا چند دقیقه دیگر رنگ برنگردد (رسوب CuI که به صورت سوسپانسیون در مایع است در آخر تیتراژ رنگ عاجی خواهد داشت) ۲ تا ۳ دفعه دیگر تیتراسیون را با دقت تکرار کنید و از نتایج مناسب میانگین بگیرید.

توجه: برای اینکه مطمئن باشید که تیوسولفات زیاد ریخته نشده است یک قطره محلول $CuSO_4$ اضافه کنید باید رنگ آبی پایدار دو مرتبه ظاهر شود.

محاسبه: پس از پیدا کردن نرمالیه $CuSO_4$ (چون محلول $CuSO_4$ تقریباً ۰/۰۲ تهیه شده است لازم است نرمالیه دقیق آنرا از رابطه $N_1V_1 = N_2V_2$ بدست آورد چون حجم و نرمالیه تیوسولفات مشخص است و حجم سولفات مس هم که خودمان ۲۵/۰۰ میلی لیتر برداشته ایم مشخص می باشد. پس نرمالیه دقیق آن را می توان پیدا کرد) حساب کنید چند اکسی والان گرم $CuSO_4$ و بنابراین مس در نمونه مورد آزمایش وجود دارد یعنی در ۲۵۰ میلی لیتر محلول)

$$\frac{N \times 63.54 \times 250}{1000} = \text{مس موجود}$$

با علم به اینکه اکسی والان گرم مس ۶۳/۵۴ می باشد محاسبه مقدار مس بر حسب گرم آسان است. و همچنین مقدار مس را به درصد حساب کنید.

اگر برای آنالیز نمک دوباره متبلور شده بکار رفته است درصد را بطور تئوری برای مقدار Cu در $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ محاسبه کنید و آنرا با درصد عملی مقایسه کنید.

مقدار کلر در نمونه مورد آزمایش بر حسب گرم

$$200 \times 0.0007466 = a \quad a = 0.1492800g$$

اگر مقدار نمونه ۰/۴ گرم باشد درصد کلر عبارتست از:

خالص	خالص
۰/۴g	۰/۰۱۴۹۲۸g
۱۰۰	$x = \frac{100 \times 0.14928}{0.4} = 37.32\%$

سنجش مس در سولفات مس:

یکی از قلمروهای مهم استعمال یدومتری سنجش حجمی مس می باشد که در تجزیه آلیاژها و مواد معدنی به وفور به کار می رود این سنجش براساس واکنش زیر است:

$$2Cu^{++} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$$

طبق این معادله مشاهده می شود که یونهای Cu^{++} با دریافت یک الکترون از یونهای I^- به Cu^+ احیا می شوند که به صورت رسوب یدیدمس (I) CuI کم محلول رسوب می کند ($kps = 10^{-12}$) بنابراین اکسی والان گرم های اکسیداسیون مس و $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ هر یک به ترتیب خود در اینجا برابر با یک اتم گرم (۶۳/۵۴g) و با یک مولکول گرم ۲۴۹/۷g سولفات مس (پنج آبدار) می باشد.

با مقایسه ارزشهای پتانسیل اکسیداسیون نرمال کوپل $I_2/2I^- (+0.54V)$ و $Cu^{++}/Cu^+ (+0.707V)$ می رود که واکنش در جهت عکس انجام پذیر باشد.

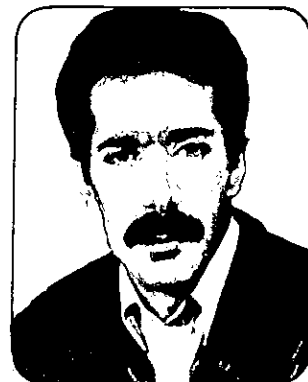
علت برعکس شدن جهت حقیقی واکنش با فرضیه متکی به ارزشهای پتانسیل اکسیداسیون نرمال حلالیت کم CuI می باشد. به این علت فرم احیا (یعنی غلظت Cu^+ در محلول) به شدت تقلیل می یابد و پتانسیل Cu^{++}/Cu^+ بالاتر از پتانسیل $I_2/2I^-$ می گردد.

برای اینکه این واکنش برگشت پذیر در جهت دلخواه بطور کامل انجام گیرد لازم است که مقدار KI بیشتری وجود داشته باشد. هرچقدر مقدار KI بیش از حد لازم باشد غلظت یونهای Cu^{++} کمتر خواهد بود و پتانسیل اکسیداسیون زوج Cu^{++}/Cu^+ بیشتر خواهد شد.

هرچند یونهای H^+ در این واکنش شرکت نمی کند ایجاد محیط اسیدی ضعیف برای جلوگیری از هیدرولیز املاح مس دو ظرفیتی مفید است، زیرا در صورت هیدرولیز پتانسیل اکسیداسیون زوج Cu^{++}/Cu^+ تقلیل می یابد و واکنش را کند می کند.

طرز عمل: با ترازوی آنالیتیک مقداری از سولفات مس متبلور را ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) چنان بردارید که ۲۵۰ میلی لیتر محلول تقریباً ۰/۰۲ نرمال به دست آید.

معلم شیمی کوشا



نمونه‌هایی شدیم که با نوع خارجی آن قابل مقایسه و البته با هزینه‌ای معادل $\frac{1}{8}$ هزینه ارزش و بالاتر از آن نویدی در جهت قطع وابستگی علمی در این زمینه بود. مراتب فوق به تایید علمی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران نیز رسید. با پشتیبانی مسؤلان هنرستان و فنی حرفه‌ای استان مرکزی به کمک شرکت صنایع آموزشی ایران اکنون می‌توان ادعا کرد که مدارس و مراکز آموزشی در سراسر کشور با این وسیله اولیه و مهم تجهیز شده است.

علی فرجامی، معلم شیمی هنرستان فنی شهید باهنر اراک است. در مشهد مقدس دوره ابتدایی و دبیرستان را گذرانده و در بهمن ماه ۱۳۴۸ از دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد موفق به اخذ لیسانس در رشته شیمی شده است. در سال ۱۳۵۰ به استخدام آموزش و پرورش درآمده و تا زمان حاضر به تدریس شیمی اشتغال دارد.

وی با دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک در رابطه با تجهیز و راه‌اندازی و ارائه درس آزمایشگاه شیمی عمومی یک و دو همکاری دارد. و نیز با کارخانه آلومینیم اراک (ایرالکو) در زمینه احیای رزین‌های کاتیونی و آنیونی (Mix Bed) که پیش از آن یکبار مصرف بود، همکاری دارد. طراح، تهیه، و تولید انواع کاغذهای معرف شیمیایی که مهمترین آنها شامل لیتوس (تورنسل) قرمز، آبی، خنثی و کاغذ معرف یونیورسال با (pH ۱-۱۰) است وی می‌گوید که نظر به اینکه انواع کاغذهای معرف در آزمایشگاههای شیمی مراکز آموزشی و صنایع کشور کاربرد فراوان دارد و نیاز داخلی همواره با صرف هزینه‌های ارزی از کشورهای غربی تأمین می‌شد، لذا با هماهنگی واحد آموزشی تصمیم گرفته شد در این زمینه فعالیت لازم آغاز شود که پس از چهار سال موفق به تولید

مشخصات کاغذ معرف یونیورسال pH :

این معرف کاغذی وسیله‌ای است که به کمک آن در زمانی کوتاه می‌توان خلصت محلولهای متفاوت را از نظر خاصیت اسیدی و بازی و همچنین میزان این خاصیت را معین کرد.

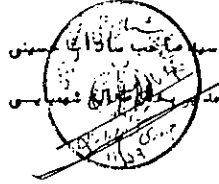
طرز کار: قطعه‌ای از کاغذ را از دفترچه اصلی جدا کرده و چند ثانیه داخل محلول مورد سنجش قرار می‌دهیم رنگ این کاغذ پیش از داخل شدن در محلول زرد است. پس از خروج کاغذ از محلول رنگ کاغذ به دلیل وجود مواد شیمیایی جذب

1-10	60 Strips	pH 1-10	روش استفاده
	With Colour Scale		یک نواری از دفترچه جدا کنید و چند ثانیه در محلول مورد سنجش قرار دهید. رنگ حاصل روی نواری با مقیاس رنگی مقیاس کنید تا pH تقریبی محلول مشخص شود در مورد محلولهای رنگی با محلولهای ویسکوز، یک قطره از محلول را روی یک طرف نواری قرار دهید و رنگ حاصل در طرف دیگر نواری با مقیاس رنگی مقایسه کنید
ایران: اراک	IRAN - ARAK		



جناب آقای علی لرجانی راد

سلام علیکم، احتراماً به اطلاع می‌رساند طرح
تاییدیه "کاند PH باگ ۱۰۶۹۰۴۱" متعلق به
جنابعالی در جلسه هیئت علمی مورخ ۶۹/۲/۲۱
بمقر صنایع شیمایی مطرح شده و از لحاظ علمی
مورد تایید قرار گرفت.

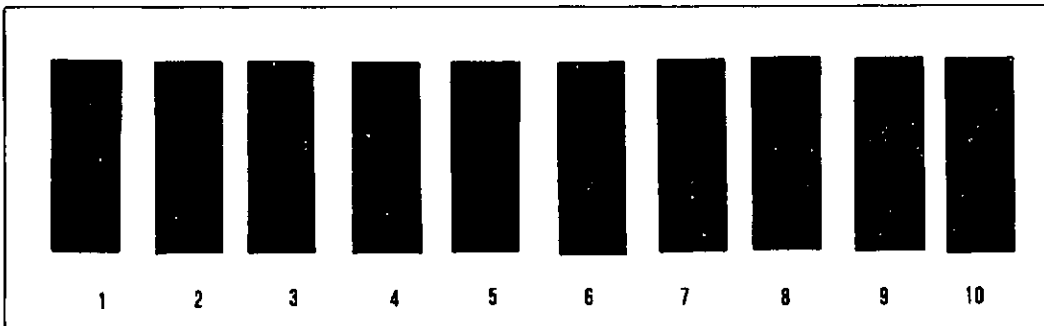


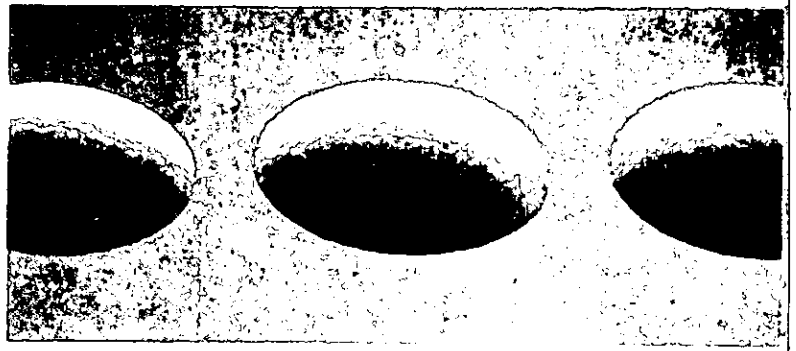
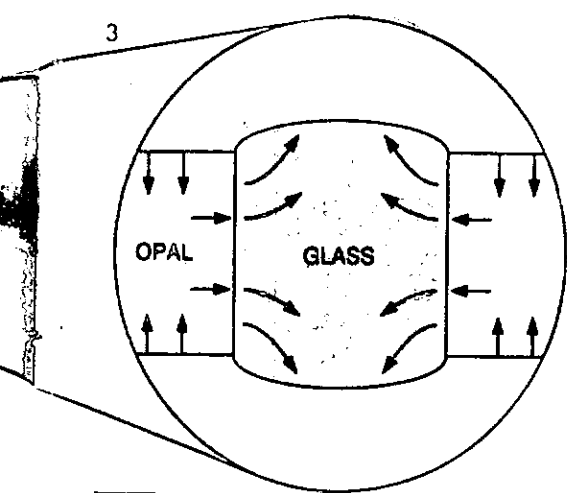
هیچ یک از کشورهای خاورمیانه هم تاکنون مبادرت به تولید
نشده و از سویی تهیه آن مستلزم صرف هزینه ارزی از نظر
مادی، و از جهت معنوی ایجاد وابستگی علمی می‌نماید لذا با
همانگی هنرستان فنی شهید باهنر اراک تصمیم گرفته شد در
این رابطه پژوهش‌های لازم آغاز شود. پس از چهارسال کار
مداوم و به یاری خداوند تبارک و تعالی و تشویق مسوولان
هنرستان موفق به تولید نمونه‌هایی شدیم که نتیجه آن قابل
رقابت با نوع خارجی بوده و در برخی از PHها برتری
چشمگیری نسبت به نوع خارجی آن دارد. در این رابطه
نمونه‌های طراحی و تهیه شده مورد تایید سازمان پژوهش‌های
علمی و صنعتی ایران طی شماره ۴۰۲/۰۶/۴۹۱/۱۱۴۹۳ -
۶۹/۸/۶ و سایر مراجع ذیصلاح قرار گرفت.
لازم به یادآوری است که قیمت نوع خارجی این معرف
دست کم ۵ برابر قیمت نوع تولید شده توسط هنرستان است.
مضافاً اینکه در هنرستان شهید باهنر (آزمایشگاه شیمی) قبلاً ۲
نوع کاغذ لیتموس (تورنسل) تهیه و تولید شده است.

شده در روی آن بلافاصله تغییر کرده و مطابق یکی از رنگهای
دهگانه پشت جلد دفترچه خواهد شد (از قرمز پررنگ تا زرد
چرک معرف خصلت اسیدی و سبز و چرک معرف خشی بودن
محلول و سبز پررنگ و آبی نشانگر خاصیت بازی محلول است).
این رنگها به عنوان مقیاس (SCALE) در پشت جلد
دفترچه مطابق با استاندارد خارجی آن چاپ شده است و در
زیر هر رنگ عددی آمده است که از نظر شیمیایی بیانگر
خصلت و میزان خاصیت اسیدی و بازی محلول است.

مورد استفاده و کاربرد: این معرف در آزمایشگاههای
شیمی اعم از مدارس راهنمایی - دبیرستان و هنرستانها - و
دانشگاهها و آزمایشگاهها تشخیص پزشکی و آزمایشگاههای
شیمی صنایع کاربردی وسیع و همگانی دارد.

هدف، اهمیت، انگیزه ساخت: نظر به اینکه نیاز داخل
کشور در این زمینه از کشورهای غربی تأمین می‌شده و حتی در





ظروف و وسایل تزئینی و مجسمه‌سازی استفاده کرد. آنچه که شیشه را از سفال متمایز می‌سازد، شفافیت آن است. نور بدون تغییر از شیشه عبور می‌کند و شیشه نیز بدون تاثیر از عبور نور ساختمان خود را حفظ می‌کند اما گروهی از شیشه‌ها وجود دارند که در مقابل نور واکنش داده تغییرات مناسبی پیدا می‌کنند. این تغییرات به سازندگان امکان می‌دهد تا وسایل مختلفی از عینکهای آفتابی که در روشنائی تیره و در تاریکی شفاف میشوند تا بالشتکهای هسته‌های مرکزی حافظه‌های مغناطیسی را تولید کنند.

تحقیقات جاری، کاربردهای بیشتری را نوید می‌دهد مانند ساختن پنجره‌های سایه‌دار برای ساختمانها، عینک برای بعضی آسیب دیدگیهای بینائی و اتصالاتی برای مدارهای مجتمع. اکنون استفاده از شیشه آنچنان گسترده و گوناگون است که چهار هزار سال پیش حتی به تصور بشر نیز در نمی‌آید. بطور کلی شیشه‌های حساس به نور بدو دسته تقسیم میشوند؛ شیشه‌های فتوکرومیک که وقتی تحت تاثیر نور شدید واقع میشوند، موقتاً تغییر رنگ میدهند و دسته دیگر شیشه‌های حساس به نور که یک تصویر نامرئی را آشکار می‌سازند. گرمادادن به این شیشه‌ها باعث بسط تصویر گشته منجر به تغییرات رنگ یا ساختار شیشه و یا هر دوی آنها می‌شود. شیشه‌های نوررنگی و حساس به نور بسیار پایدار، بی‌اثر، نفوذناپذیر، محکم و نارسانا بوده دارای ساختاری فراتر از پلاستیک و فلزها می‌باشند.

دانشمندان و مهندسين پیوسته در حال انجام آزمایشهایی در رابطه با ویژگیهای این شیشه‌ها بوده و روشهایی برای بهبودی خواص آنها جستجو می‌کنند تا کاربردهای تجاری آنها را گسترش دهند. شیشه‌های نوررنگ و حساس به نور مانند شیشه‌های معمولی از دی‌اکسید سیلیسیم «ترکیب اصلی ماسه معمولی» تشکیل شده‌اند، البته این نوع دی‌اکسید سیلیسیم خالص دارای دمای ذوب بسیار بالا 1600°C بوده و به حالت مذاب به شدت ویسکوز می‌باشند. از این رو برای کاهش دمای

مقاله‌ای دربارهٔ شیشه‌های فتوکرومیک و فتوسینتیتیک

هریووت به شیمی سال چهارم تجربی و ریاضی

Scientific American April 1991

از مجله:

Donald M. Trotter Jr

نویسنده: دونالد. م. تروتر.

ترجمه و نگارش: سید محمد حسین آل محمد معلم شیمی دبیرستانهای شهرستان نائین «استان اصفهان»

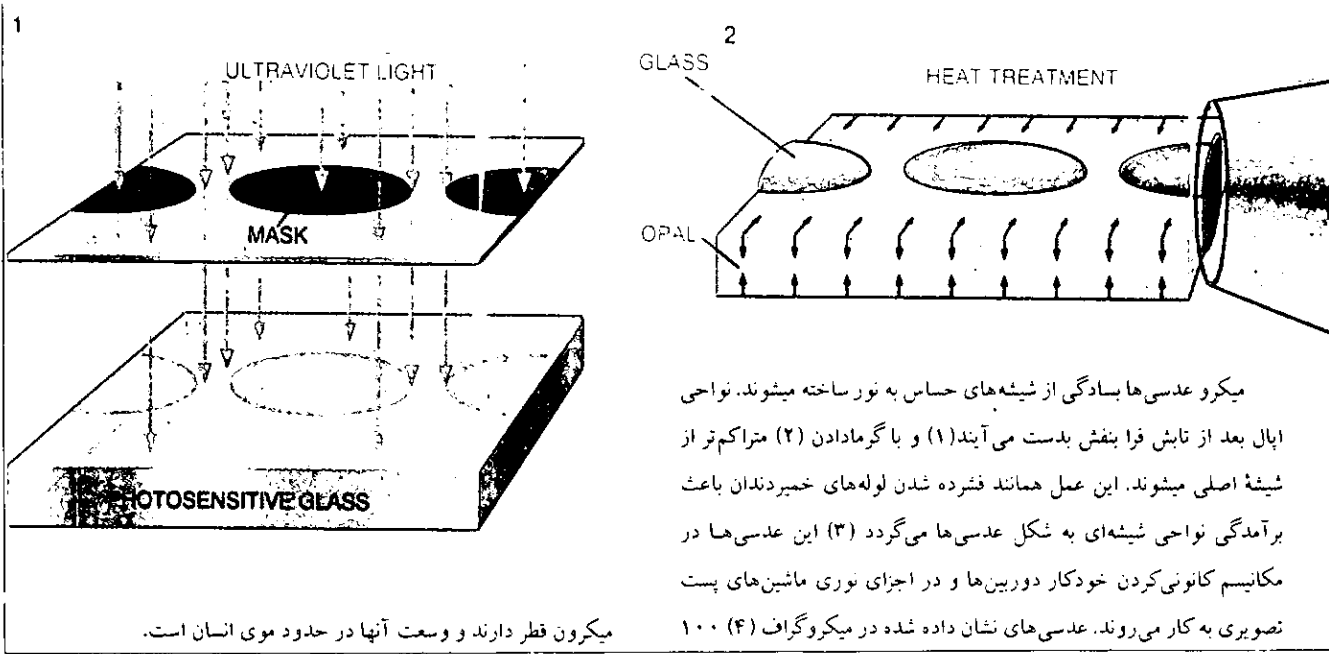
دربارهٔ نویسندهٔ مقاله:

دکتر دونالد. م. تروتر دانشمندی محقق در شرکت کورنینگ آمریکا می‌باشد، او دکترایش را از دانشگاه تگزاس از اوستن دریافت نموده و از دانشگاه کرونل دکترای افتخاری گرفته است.

افزون بر کار روی شیشه‌های فتوکرومیک (نوررنگ) و فتوسینتیتیک (حساس به نور) سالهای زیادی را در تحقیق پیرامون خازنهای آزمایشی گذرانده و حاصل تحقیقاتش طی مقاله‌ای در مجلهٔ ساینتیفیک آمریکن ژولای ۱۹۸۸ چاپ شده است.

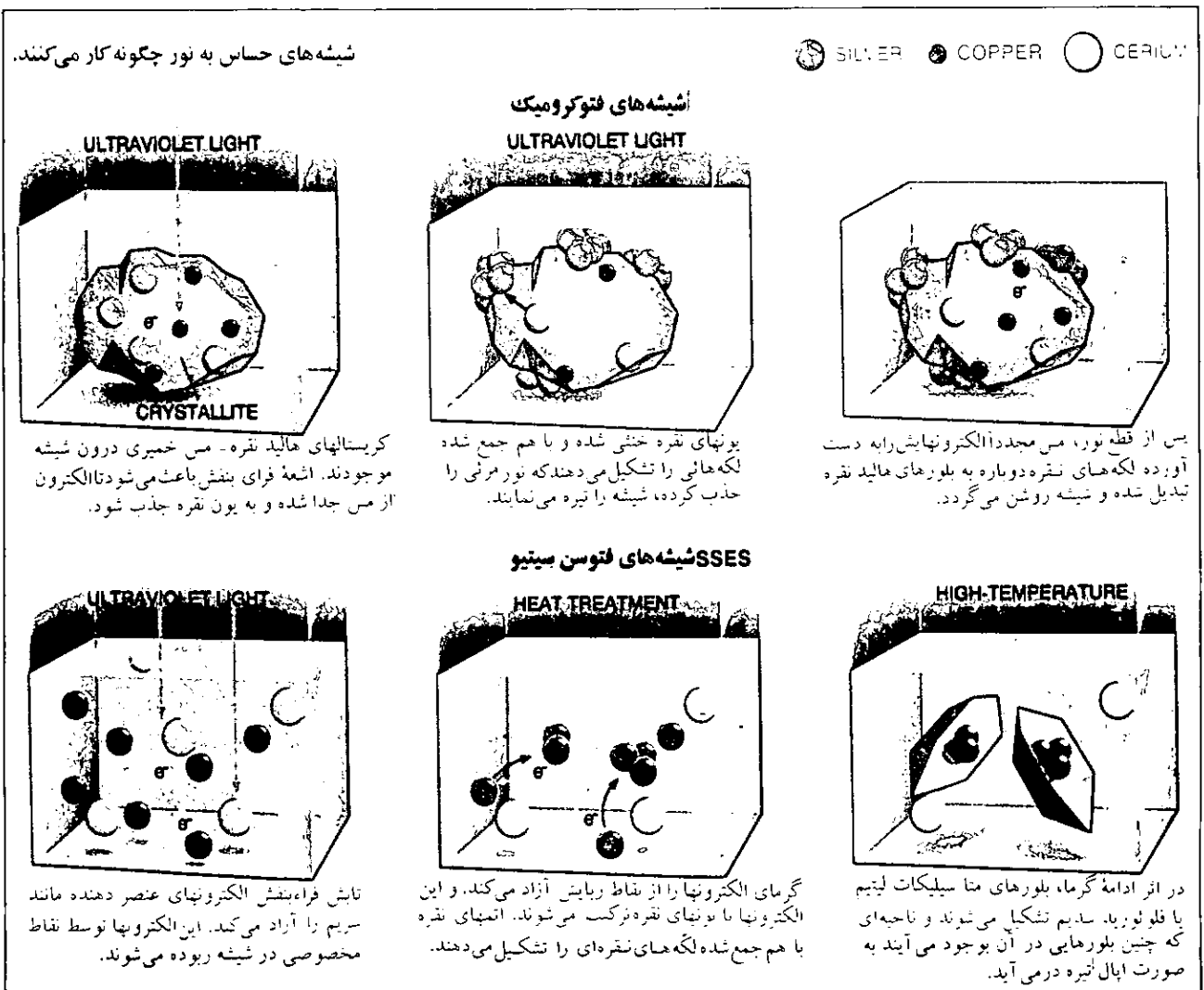
شیشه‌های نور رنگ photochromic and photosensitive glass حساس به نور شیشه‌هایی که بر خلاف شیشه‌های معمولی نسبت به تابش نور عکس العمل نشان می‌دهند به همین جهت در صنایع الکترونیک، نور و هنرهای تزئینی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

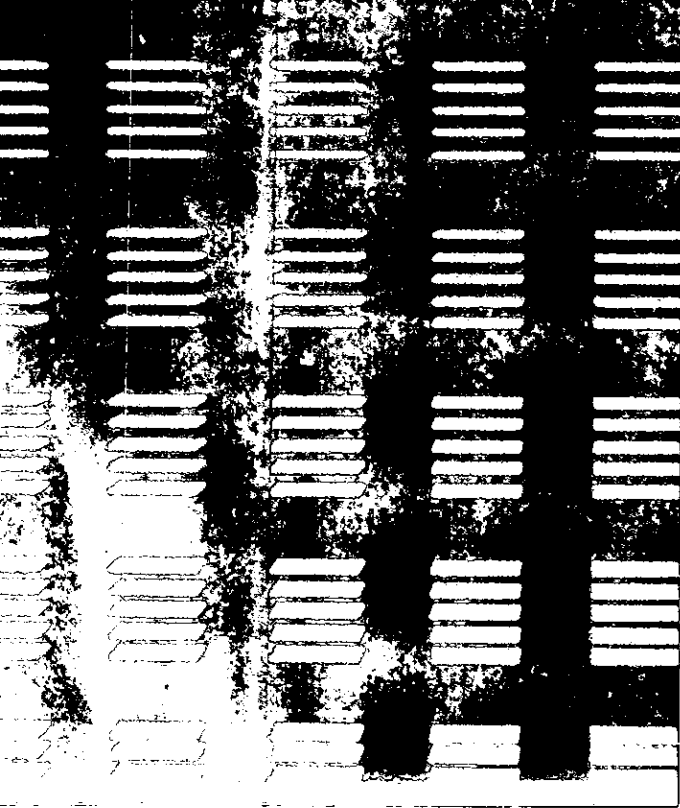
از دو هزار سال قبل از میلاد مسیح که بشر متمدن هنر ساخت و پرداخت شیشه را کشف کرد، از آن برای ساختن



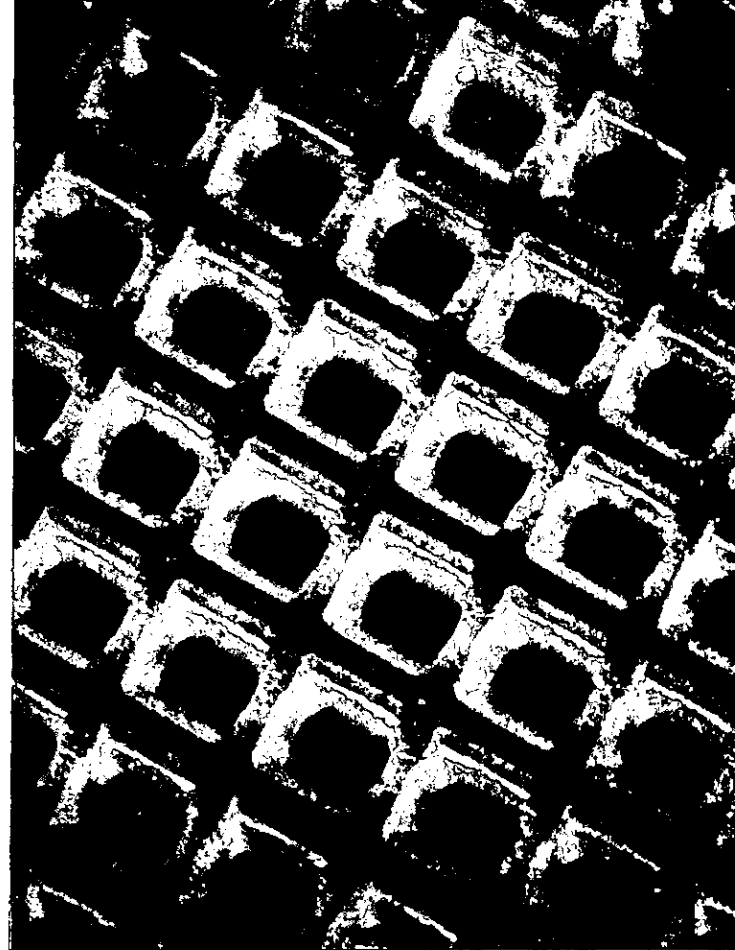
باعث سامان‌پذیری و هم‌آهنگی مولکولها در شیشه می‌شوند، تعداد کمی از عنصرها با ماده اصلی شیشه مخلوط می‌شوند تا خواص نوررنگی و حساسیت به نور به آن بدهند. این مواد نسبت به نور و گرما واکنش نشان داده به سرعت تشکیل رسوب

ذوب، اکسیدهای قلیائی و قلیائی خاکی را به خمیر شیشه اضافه می‌کنند. اکسیدهای بور، آلومینیم، تیتانیم و برخی فلزهای دیگر برای کنترل خواصی مانند ضریب شکست، مقاومت در برابر تاثیر هوا و استحکام به شیشه می‌افزایند. این اکسیدها





شیشه‌های حساس به نور کاربرد گسترده‌ای دارند، چون رنگهای گوناگونی را به وجود می‌آورند از آنها برای ساختن لوازم غذاخوری، تزیینات و کارهای هنری (تصویر سمت چپ) استفاده می‌کنند. روزنه‌های نوری پیوسته به عرضی

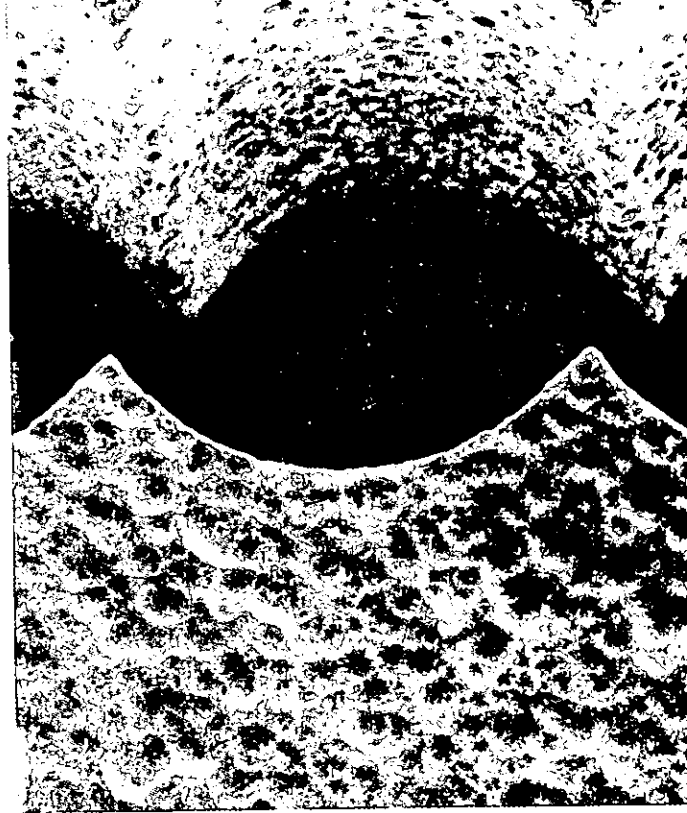


ولی می‌توانند آنها را جذب نمایند. طول موج جذب شده به ابعاد لکه بستگی دارد، چون لکه‌ها در اندازه و شکل‌های مختلف تشکیل میشوند، پس همه طول موجها بخوبی و به یک مقدار جذب شده و در نتیجه شیشه به رنگ خاکستری تیره درمی‌آید. وقتی تابش نور قطع گردد، یونهای مس الکترونها را از دست داده را دوباره به دست می‌آورند و لکه‌های نقره به هالید نقره تبدیل می‌شوند و شیشه سریعاً به حالت بیرنگ معمولی برگشته و شفاف شود.

چون در طول این مراحل چیزی از بلورها کم نمی‌شود از اینرو شیشه بدون افول می‌تواند هزاران بار تیره و روشن گردد. گسترش آهنگ تیره شدن و رنگ گرفتن شیشه‌ها، کاربردهای تجاری آنها را به ویژه برای عینکهای آفتابی در طی دهه ۱۹۷۰ افزایش داد، اخیراً توجه زیادی به سوزاندن هیدروژن شیشه‌ها شده است چنین سوزاندنی لکه‌های نقره دائمی را بوجود می‌آورد که به نوبت رنگ عمیقتری به شیشه‌ها میدهند. رنگ مورد نظر به طول زمان و دمای سوزاندن بستگی دارد، به طوری که برخی عینکهای آفتابی که با این روش ساخته شده‌اند، می‌توانند ناهماهنگی نور را در طول روز به کمترین مقدار رسانده و در هنگام شب مرئی و بیرنگ باشند. شیشه‌های دیگری که با خصوصیات طیفی تهیه میشوند. به نظر می‌رسد که می‌توانند براحتی مورد استفاده بیمارانی که آماس شبکیه و یا

می‌دهند. خمیر شیشه در دمای حدود 1200°C ذوب گشته، به یک ماده همگن مانند یک شربت غلیظ تبدیل شود. شیشه مذاب را در قالب‌های ریخته، مایع را به شکل‌های گوناگون متراکم می‌کنند، مثلاً در قالب‌های گرد کمی محدب عدسی‌های عینک را می‌سازند. همچنانکه شیشه در قالب سرد می‌شود، بور مسیر شکل‌پذیری ساختار شیشه را تغییر می‌دهد، در این حالت بلورهای هالید نقره که با مقادیر کمی هالید مس همراهند تشکیل میشوند.

بلورهای هالید نقره با قطر تقریبی ۱۰۰ آنگستروم به قدری کوچکند که نمی‌توانند نور مرئی را که طول موج آن حدود ۴۰۰ تا ۷۰۰ آنگستروم است جذب یا پراکنده کنند به این جهت شیشه کاملاً شفاف و بیرنگ به نظر می‌آید. این بلورها در مقابل طول موجهای کوتاهتر شفاف نیستند و پرتوهای فرابنفش موجود در نور خورشید را جذب می‌کنند. در هنگام قرارگرفتن در مقابل چنین پرتوهای بعضی از یونهای نقره با بار مثبت که به کمک پیوند یونی به یونهای هالید متصلند، یک الکترون از یونهای بعضی از یونهای مس می‌گیرند و به اتمهای نقره خشی تبدیل می‌شوند. صدها و هزارها اتم نقره خشی با هم جمع شده و لکه‌های نازک فلز نقره را تشکیل می‌دهند. این لکه‌ها به قدری کوچکند که قادر به بازتاب نور مرئی نیستند



در حدود ۳/۲ میلیمتر در شیشه همراه با فلوئورید سدیم برای استفاده معمارها برای کنترل نور پیشنهاد می‌شوند (تصویر سمت راست).



الکترونها از نقاط رساننده، به فرایندهای گرمایی نیازمندیم. گرما الکترونها را آزاد می‌کند که بلافاصله جذب یونهای مثبت نقره شده و اتمهای خشی نقره حاصل میشوند. همچنین گرما به تجمع اتمهای نقره نیز کمک می‌کند.

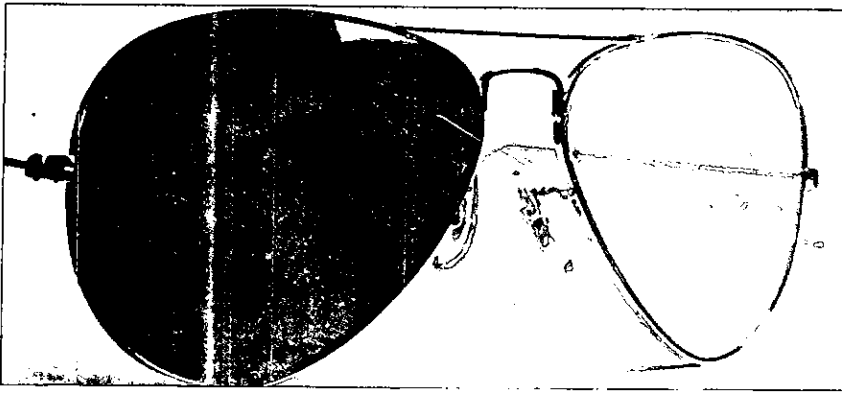
ذره‌های انباشته شده نقره روی بلورهایی می‌نشینند، که این بلورها از ترکیبهای درون خود شیشه مانند متاسیلیکات لیتیم یا از مواد اضافی مانند فلوئورید سدیم به وجود می‌آیند. اگر به تعداد نسبتاً زیاد و کافی بلور تشکیل شود، شیشه به صورت شیری رنگ، نیم شفاف و اپال (شبه درّ کوهی، عقیق سلیمانی، عین الشمس) درمی‌آید و نواحی پوشیده (نورندیده) به همان صورت شفاف و شیشه‌ای باقی می‌مانند.

لازم به یادآوری است که قبل از تابش پرتوهای فرا بنفش به ماده اصلی، شیشه‌های حساس به نور از ماسکهایی با طرحهای زیبا و گوناگون استفاده می‌کنند پرتوهای فرا بنفش را از پشت این ماسکها به شیشه می‌تابانند، در نتیجه بعضی از نواحی شیشه از پرتوها پوشیده می‌ماند و پس از گرما دادن برعکس سایر قسمت‌ها که نور دیده‌اند، همانطور شیشه‌ای و بی‌حالت باقی می‌ماند، اما نواحی نور دیده به واسطه تشکیل بلورهای متاسیلیکات لیتیم بصورت اپال (نیم شفاف) درمی‌آیند. این نواحی خواصی سودمند و متفاوت با سایر قسمت‌ها دارند به عنوان مثال نسبت به نواحی نور ندیده تیره و نیم شفافند، در

بیماری نور ترسی دارند قرار گرفته، موجب بهبودی ایشان شوند. گرچه مشکلات بسیارند اما پژوهشگران مشغول پژوهش بر روی استفاده از شیشه‌های نوررنگ برای ساختن پنجره‌های اتومبیل و ساختمانها می‌باشند. یکی از مشکلات موجود اینست که شیشه‌های نوررنگ نسبت به دمای محیط حساس می‌باشند و در روزهای سرد نسبت به روزهای گرم تیره‌تر می‌گردند و این بخاطر، شرایط نوری ناهمگون داخلی آنهاست.

در مقایسه با شیشه‌های نوررنگ، شیشه‌های حساس به نور، دارای تغییرات ثابت تری هستند دوباره یونهای نقره که پایه اصلی تأثیرات فتوشیمیایی را تشکیل می‌دهند، در شیشه‌های حساس به نور پژوهشگران بجای مس، فلز سریم را به عنوان الکترون دهنده انتخاب می‌کنند اگر چه به صورت نظری می‌توان از عناصر دیگر نیز استفاده نمود. وقتی شیشه تحت تابش پرتوهای فرا بنفش قرار می‌گیرد، بعضی از یونهای سریم یک الکترون آزاد می‌کنند. و به صورت نقطه‌هایی کامل ر بوده می‌شوند این نقاط بدون شباهت به شیشه‌های حساس به نور در شیشه‌های فتوکرومیک نیز وجود دارند، اما به نظر می‌رسد یونهای نقره در بلورهای فتوکرومیک برای گرفتن الکترونها فعالیتند تا نقاط رباینده الکترون در آنها.

از این رو در شیشه‌های حساس به نور، برای آزاد کردن



از شیشه نوررنگ معمولاً به صورت عدسی‌های عینک که قابل تیره شدن در هوای آزاد می‌باشند استفاده می‌شود. در اینجا تنها یکی از شیشه‌ها تحت تابش فراء بنفش قرار گرفته است.

حال یک طرح زیبا روی شیشه حکاکی می‌شود.

اضافه کردن فلئوئورید سدیم به شیشه‌های حساس به نور، پدیده‌های نوری متفاوتی نسبت به آنچه که توسط متاسیلیکات لیتیم به دست آمده ایجاد می‌کند. پژوهشگران هنگامیکه فلئوئورید سدیم را با برمید سدیم مخلوط می‌کنند، می‌توانند رنگهای زیبا و تندی از طیف مرئی به وجود آورند.

گرما باعث می‌شود تا بلورهای فلئوئورید سدیم روی هسته‌های نقره شکل بگیرند، بلورهای هر می شکل برمید سدیم در طول ادامه گرما طبق اصول تبلور رشد می‌کنند. این بلورها بسیار پراکنده آنقدر کوچکند که شیشه شفافیت خود را حفظ می‌کند.

تابش شدیدتر پرتوهای فراء بنفش باعث گرمای دیگری شده و در نتیجه مقادیر زیادتری نقره آزاد می‌شود. نقره در لبه‌ها و نوکهای منشورهای برمید نقره به صورت لکه‌های سوزنی شکل می‌نشینند، ابعاد این لکه‌ها به اندازه‌ای است که می‌توانند نور مرئی را جذب کنند. چون سوزنها مشابه یکدیگرند، نوار باریکی از طول موجها را به مقدار مناسب جذب می‌کنند و رنگ روشنی به شیشه می‌بخشند، تغییر و تنوع در شدت نور فراء بنفش که توسط ماسک صورت می‌پذیرد، ابعاد متفاوتی از سوزنهای نقره‌ای را باعث می‌شود بطوریکه رنگهای گوناگون بسیاری در شیشه با طرحهای مختلف آشکار میشود. با چنین فرایندهائی شیشه‌های حساس به نور رنگی تهیه می‌شوند. از این نوع شیشه در صافی‌های رنگی، ظرفهای غذاخوری و شیشه‌های تزئینی استفاده می‌کنند.

شیشه‌های نوررنگ و حساس به نور به واسطه خواصی از قبیل مقاومت در برابر نفوذ آب، استحکام، بی‌اثر بودن نارسانایی، نارسایی، شکست و پراکنده‌سازی نور بسیار ارزشمندند. این شیشه‌ها از زمان اختراع تاکنون توانسته‌اند بسیاری از دشواریهای تکنیکی را حل کنند.

اسید هیدروفلئوئوریک بهتر حل می‌شوند و در اثر سرد کردن متراکم تر می‌شوند.

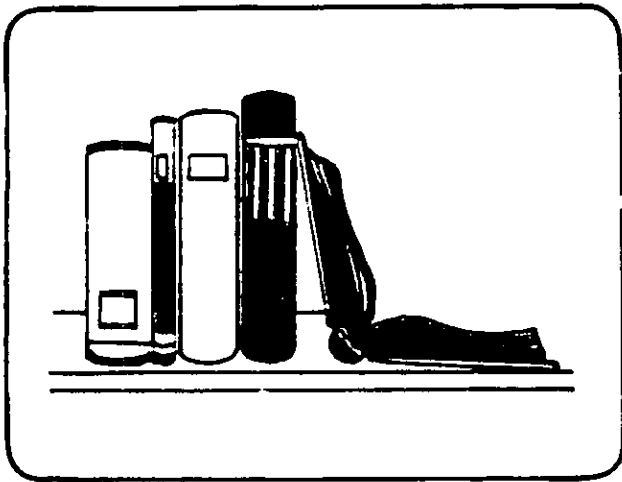
در سال ۱۹۸۰ نیکلاس ف. بورلی و دیوید، ان. مورس از شرکت کورنینگ دریافتند که فرایندهای شیمیایی می‌توانند در تولید میکرو لنزها هدایت شوند. برای این کار، نخست شیشه را تا نقطه نرم شدن گرم می‌دهند و سپس هنگام سرد کردن متاسیلیکات لیتیم به صورت اپال متراکم تر از نواحی شیشه‌ای شده باعث تحذب این نواحی گشته و به این ترتیب میکرو لنزها بسادگی به وجود می‌آیند. البته با کنترل دقیق و ماهرانه دما، حرارت و تابش فراء بنفش، محققان می‌توانند توان اپتیکی آنها را نیز تنظیم نمایند.

در سال ۱۹۸۴ من (نویسنده مقاله)، دنیس و اسمیت متوجه شدیم که خصوصیات مختلف شیشه و اپال قادر به تشکیل مستقیم مدار الکتریکی روی شیشه می‌باشند.

شناور کردن نمونه با الگوتی از اپال در یک حمام مذاب شامل یونهای نقره و گرما دادن آن در یک جو هیدروژن یک فیلم نقره‌ای رسانای الکتریسته در روی نواحی اپال تشکیل میدهد، آن قسمت از فیلم که روی نواحی شیشه‌ای تشکیل میشود به حالت نارسانا باقی می‌ماند. این پدیده هنوز کاربرد تجاری پیدا نکرده است، به طور مثال ممکن است بتواند کاربردی برای اتصال ما بین مدارهای مجتمع (IC) پیدا کند.

شیشه‌های حساس به نور میتوانند به صورتهای گوناگون با طرحهای پیچیده تر نه تنها برای استفاده لوازم تزئینی، بلکه در تقویت کننده‌های نوری و یا باطریهای مسطح، صفحه‌های نمایش تخلیه گازی و صفحات پرکننده و جوهر پخش کن دستگاه چاپ به کار روند.

چون متاسیلیکات لیتیم اپال بیشتر از ناحیه شیشه‌ای در اسید حل میشود، قرار دادن نمونه آن در یک حمام اسید هیدروفلئوئوریک رقیق، نواحی اپال را حل می‌کند و یک بخش پیچیده شیشه‌ای را با دقت زیاد بجای می‌گذارد و در این



آشنایی

با کتاب و مجله

نام کتاب: روشها در شیمی فضایی آلی

مؤلف: دکتر محمد رثوف درویش

ناشر: دانشگاه آزاد اسلامی واحد ری

تاریخ نشر: چاپ اول مهر ۱۳۷۱

مطالب این کتاب: فصل اول (انانتیومری و دیاسترومری)، فصل دوم (ستزهای شیمی فضایی)، فصل سوم (تمایز فیزیکی انانتیومرها)، فصل چهارم (روشهای طیف سنجی و کریستالوگرافی اشعه ایکس)،

ملاردی

مطالب این کتاب: فصل ۱ (شیمی و روش آن)، فصل ۲ (ماده، خواص و تغییرهای آن) فصل ۳ (آرایش الکترونی اتم)، فصل ۴ (پیوند شیمیایی و فرمول نویسی)، فصل ۵ (حالت گازی مواد)، فصل ۶ (انرژی و تغییرهای ماده)، فصل ۷ (آب)، فصل ۸ (خواص حالت مایع)، فصل ۹ (اسیدها، بازها و نمکها)، فصل ۱۰ (هیدروکربنها)، فصل ۱۱ (شیمی آلی - سایر ترکیبهای کربن) و فصل ۱۲ (شیمی و زندگی).

نام کتاب: مبانی شیمی معدنی

تألیف: اف. آلبرت کاتن (F. Albeht Cottor)، جفری ویلکینسون (Geoffrey Wilkinson)

ترجمه: منصور عابدینی، یحیی فرهنگی، مهربان ارجمند

ویراسته: یوسف احمدی

ناشر: مرکز دانشگاهی

تاریخ نشر: چاپ دوم ۱۳۷۰

مطالب این کتاب: قسمت اول (اصول مقدماتی)، قسمت دوم (عناصر گروهها اصلی)، قسمت سوم (عناصر واسطه)، قسمت چهارم (پاره‌ای موضوعات خاص).

● گنجینه: مجله علوم پایه ۹

سال دوم شماره سوم بهمن و اسفند ۱۳۷۰

در این شماره می‌خوانید! هندسه تحلیلی به عنوان ابزاری برای یاری متقابل جبر و هندسه (پرویز شهریاری) فیزیک در زندگی روزمره (ترجمه اختر رجیبی)، مساحت سطح کره (ترجمه محمد باقری) نگاهی دوباره به یک مسئله (ترجمه احمد توحیدی)، تبدیل متان (ترجمه دکتر علی سیدی) جدول ۳ (طرح جدول از فریدون جهانشاهی)، شکل فضایی مولکولها (تألیف دکتر منصور عابدینی) میکروسکوپ الکترونی (گردآوری و ترجمه سیامک سرمدی)، آهن (ترجمه مرتضی بهروز)، کاتالیزورها (ترجمه فروغ فرجود)، تاریخ ریاضیات (ترجمه مهران اخباریفر)، پرسش و پاسخ (دکتر منصور عابدینی، فریده شریفی)، مصاحبه‌ای با جین گودال (ترجمه مینا افسری نژاد «ابراهیمی»)، تجزیه و تحلیل الیادی (نوشته محمد خربی)، اوزون (تألیف دکتر منصور عابدینی)، روش دیگر برای مسئله تشکیل تصویر یک شیء از سطوح جدایی تخت یا کروی.

نام کتاب: شیمی نظری، فنی و حرفه‌ای، کار دانش

ناشر: وزارت آموزش و پرورش (دفتر برنامه‌ریزی و کتابهای درسی)

تاریخ نشر: چاپ اول ۱۳۷۱

مولفان: دکتر حسین آقائی، سید رضا آقاپورمقدم، حسام امینی، مرتضی خلخالی، دکتر مسعود روحی لاریجانی، دکتر علی سیدی اصفهانی، دکتر منصور عابدینی، دکتر محمدرضا

درباره نشریات رشد تخصصی

مجلات رشد آموزش مواد درسی مدارس کشور که به منظور ارتقاء سطح دانش معلمان و ایجاد ارتباط متقابل میان صاحب نظران، معلمان و دانشجویان با برنامه ریزان امور درسی از سوی دفتر برنامه ریزی و تألیف کتب درسی سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش هر سه ماه یکبار منتشر می شود، در حال حاضر عبارتند از:

۳۱	۶ - رشد آموزش زبان	۳۶	۱ - رشد آموزش ریاضی
۲۶	۷ - رشد آموزش زمین شناسی	۳۳	۲ - رشد آموزش شیمی
۳۱	۸ - رشد آموزش فیزیک	۳۰	۳ - رشد آموزش جغرافیا
۱۷	۹ - رشد آموزش معارف اسلامی	۳۰	۴ - رشد آموزش ادب فارسی
۱۴	۱۰ - رشد آموزش علوم اجتماعی	۲۸	۵ - رشد آموزش زیست شناسی
	۱۱ - رشد آموزش راهنمایی	۲	

دیران، دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر علاقه مندان به اشتراک این مجلات می توانند جهت دریافت مجله، حق اشتراک یکساله خود را به حساب ۹۰۰۵۷ نزد بانک ملی شعبه خردمند جنوبی - قابل پرداخت در کلیه شعب بانک ملی - واریز و فیش آن را همراه با فرم تکمیل شده زیر به نشانی تهران، جاده آبدلی - خیابان سازمان آب، بیست متری خورشید، مرکز توزیع انتشارات کمک آموزشی کد پستی ۱۶۵۹۸ - تلفن ۷۷۵۱۱۰ - ارسال دارند.

ضمناً؛ معلمان، کارشناسان، مدیران، پژوهشگران و سایر علاقه مندان به امور تعلیم و تربیت جهت آگاهی بیشتر از یافته های صاحب نظران می توانند با پرداخت مبلغ ۸۰۰ ریال در هر سال ۴ جلد فصلنامه تعلیم و تربیت دریافت نمایند.

قابل توجه مشترکین و علاقه مندان:

- ۱ - به اطلاع مشترکین و علاقه مندان مجلات رشد تخصصی می رساند، چنانچه فرم اشتراک به طور کامل تنظیم و همراه حواله بانکی ارسال نشود، مرکز توزیع از ارسال مجله مورد درخواست معذور است.
- ۲ - متقاضیانی که احتمالاً به دلیل نقص درخواست به تقاضای آنان پاسخ داده نشده است، می توانند جهت روشن شدن موضوع با مرکز توزیع مکاتبه و یا تماس حاصل فرمایند.
- ۳ - در صورت تغییر نشانی پستی، مراتب را با ذکر شماره اشتراک به مرکز توزیع مجلات اعلام نمایید.

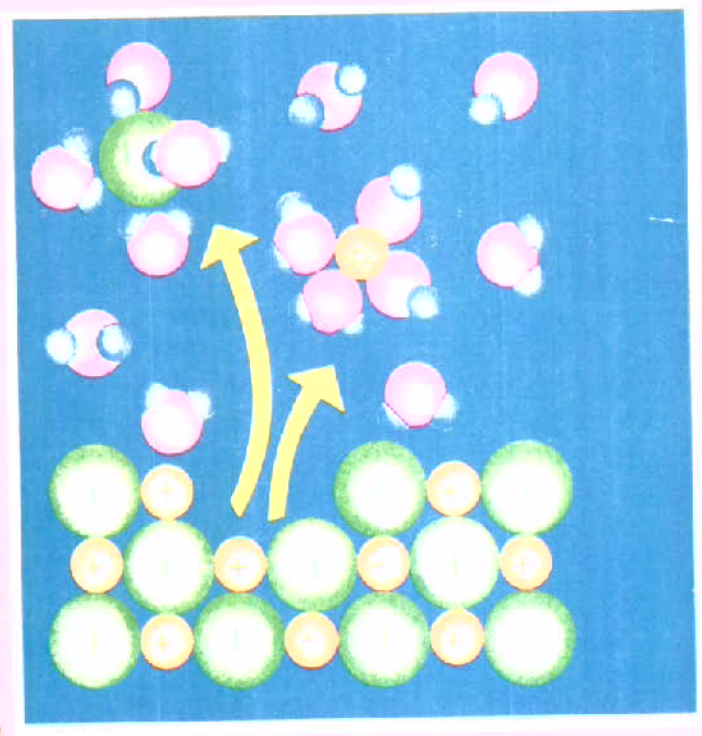
* دانشجویان مراکز تربیت معلم می توانند با ارسال فتوکپی کارت تحصیلی خود از ۵۰٪ تخفیف برخوردار شوند.

فرم اشتراک

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

نظام جدید آموزش متوسطه

نظام جدید آموزش متوسطه

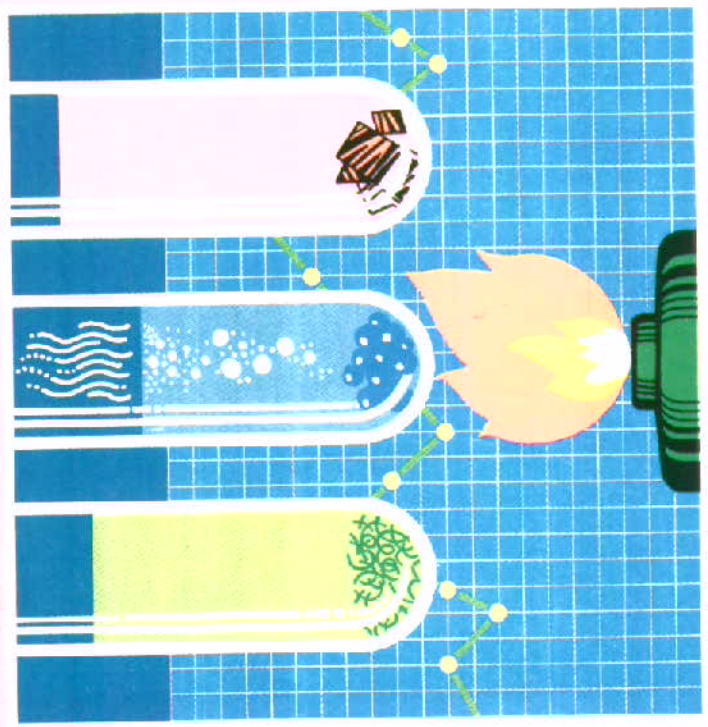


نظری فنی و حرفه‌ای کار دانش

۱

شیمی


 جمهوری اسلامی ایران
 وزارت آموزش عالی و عالی
 مرکز تحقیقات و توسعه

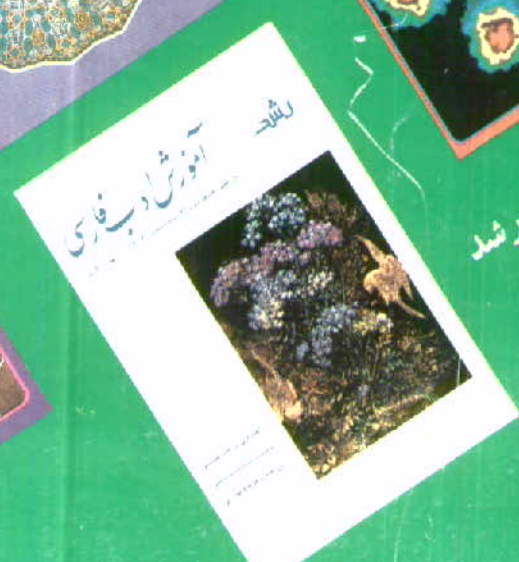
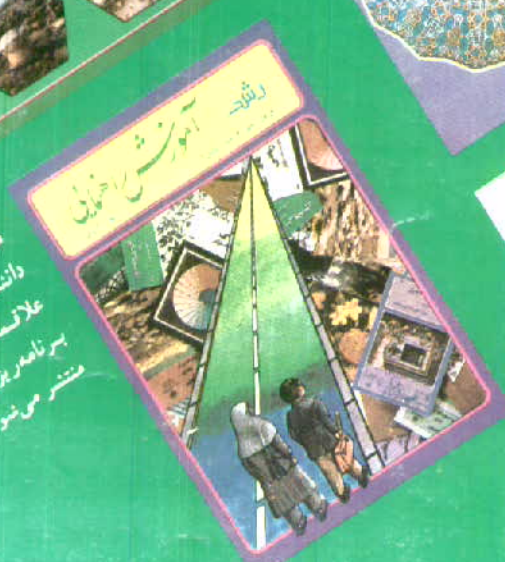
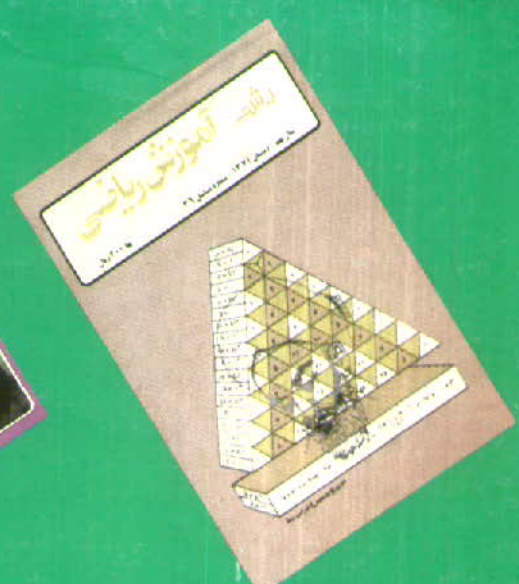


نظری و فنی و حرفه‌ای و کار دانش

۱

آزمایشهای شیمی


 جمهوری اسلامی ایران
 وزارت آموزش عالی و عالی
 مرکز تحقیقات و توسعه



مجلات رشد تخصصی
فره‌ساده یکبار، برای استفاده
دانشجویان رشته‌های مختلف و دانش‌آموزان
علاقتمند دبیرستانها از سوی سازمان بزرگ
برنامه‌ریزی آموزش و زرات آموزش و پرورش
منتشر می‌شود.

آیا شما مجلات رشد
مخصوص دبیران
را می‌خوانید؟