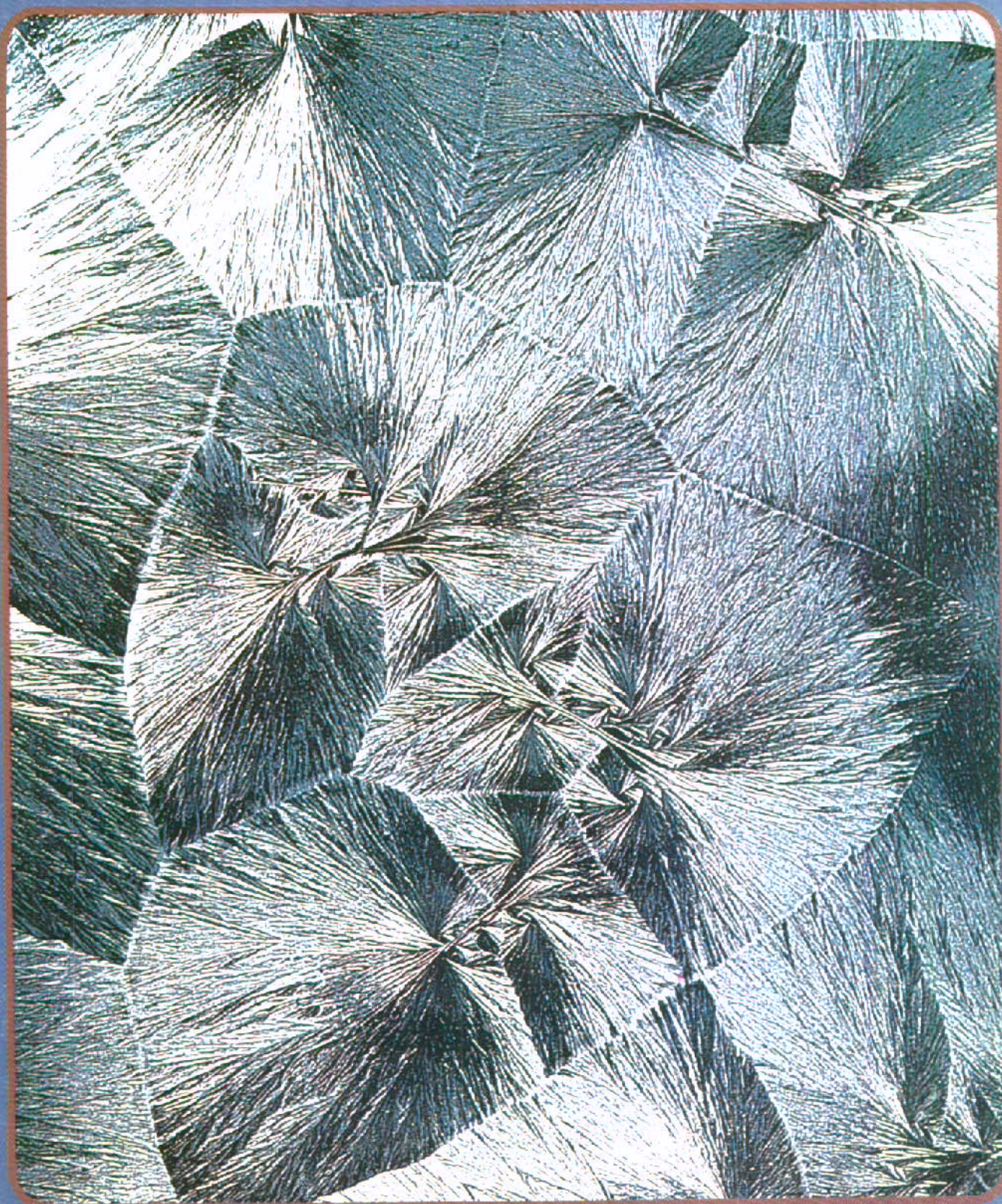


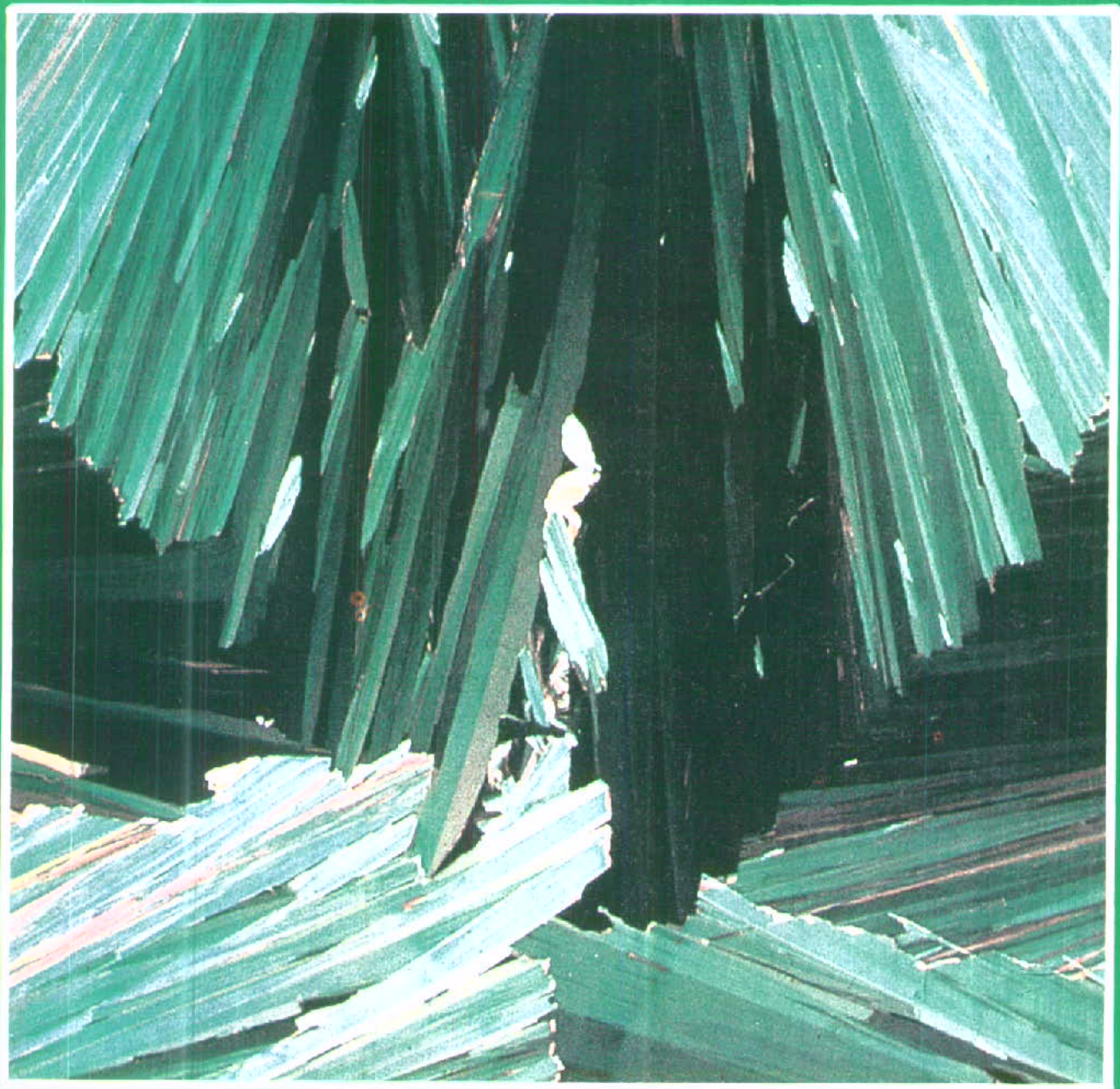
آموزش شیمی

رشد

پیا: ۲۰۰ ریال

سال نهم - بهار و تابستان ۱۳۷۲ - شماره ۳۶ - ۳۵





آرایش ذره‌ها در موارد بلوری جامد اغلب برخلاف آنچه به نظر می‌آید، کاملاً منظم نیست و نقصهایی در آن دیده می‌شود. نقصهای بلوری چند نوع و گاهی سودمند. گاهی به‌طور مصنوعی آرایش ذره‌های بلور را نقص‌دار می‌کند.



وزارت آموزش پرورش

سازمان پرورش بزرگسالان آموزش

دشدا آموزش شیمی

سال نهم - بهار و تابستان ۱۳۷۲ - شماره مسلسل ۳۶ - ۳۵
نشریه گروه شیمی دفتر برنامه ریزی و تألیف کتب درسی سازمان

پژوهش و برنامه ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش

نشانی: تهران - صندوق پستی ۴۶۳ - ۱۵۸۵۵

تلفن: ۴ - ۸۳۹۲۶۳ داخلی ۴۲

سردبیر: سیدرضا آقاپورمقدم

دکتر حسین آقایی شورای نویسندگان حسام امینی

دکتر محمدرضا ملاردی 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

سرمقاله

و ذکر فان الذکرى تنفع المومنین

قرآن کریم سوره الذاریات آیه ۵۵

سخنی با معلمان و خوانندگان ارجمند

از آنجا که کتابهای درسی شیمی پیوسته بررسی می شود و تغییرهایی متناسب با تغییرهای کتابهای درسی کشورهای دیگر و تصمیمهای سازمانهای علمی جهان در آن داده می شود و نیز پرسشهای امتحانی به ویژه سال چهارم و... بررسی می شود، نتیجه هایی که از این بررسیها به عمل آمده است به یاد آوریهای نیاز دارد.

طراحان پرسشهای امتحانی به ویژه سال چهارم باید تفاوت امتحان و ارزشیابی را به یاد آورند که هدف از امتحان تنها تشخیص میزان یادگیری دانش آموز است و نمره دادن به او و قضاوت در این امر است که آیا دانش آموز حق دارد به کلاس بالاتر برود یا خیر. در حالی که در ارزشیابی، هدف تنها تشخیص پیشرفت تحصیلی نیست بلکه تشخیص نارساییهای تدریس معلم، تشخیص ناتوانیهای گذشته دانش آموز... را نیز شامل می شود. در این مورد در واقع امتحان وسیله ای برای ارزشیابی و نتیجه گیریهای گوناگون مربوط به تدریس درس شیمی است. نخستین گام برای اجرای یک آزمون، پیشرفت تحصیلی، طرح پرسش است. پرسشهای امتحانی باید متناسب با کتاب درسی و روش تدریس معلم باشد و به نکته های زیر توجه شود:

● طرح پرسشهایی در سطح بالای یادگیری از کتابی که روش ارائه مطلب آن صددرصد بر اساس ارائه واقعیتهای بدون

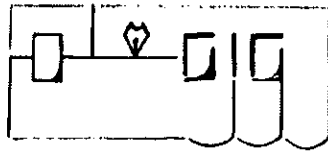
مجله رشد آموزش شیمی هر سه ماه یک بار به منظور اعتلای دانش دبیران و دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر دانش پژوهان در این رشته منتشر می شود. جهت ارتقاء کیفی آن نظرات ارزنده خود را به صندوق پستی تهران ۴۶۳ - ۱۵۸۵۵ ارسال فرمائید.

فهرست

سرمقاله	سیدرضا آقاپورمقدم ۳
آموزش شیمی	دکتر محمدرضا ملاردی ۶
اثر دما روی سرعت واکنشهای ...	دکتر حسین آقایی ۱۴
برندگان جوایز نوبل در شیمی	دکتر علی سیدی ۲۰
کاربرد بیوسرامیکها ...	دکتر فتح الله مضطرزاده ۲۵
لیزرهای دیود	دکتر منصور عابدینی ۳۰
تاریخچه صابون	دکتر علی اکبر سودی و دکتر مختار علی نیا ۴۰
دنباله پرسشهای المپیاد ۱۳۷۱ (۱۹۹۲)	
دکتر رحمت الله رحیمی ۴۶	
جنگ شیمیایی گیاهان	احمد سعادت مند ۵۴
آشنایی با آقای دکتر علی معصومی ۶۲	
آشنایی با کتاب و مجله ۶۴	

روی جلد: این بلورهای یخ از مولکولهای آب تشکیل شده اند. مولکولهای آب قطبی هستند. نیروهای بین مولکولی میان مولکولهای قطبی قوی تر از نیروهای مانند مولکولهای غیرقطبی هستند. نیروی اصلی پیوند دهنده مولکولهای آب ناشی از پیوند هیدروژنی است.

بر اساس رای 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.



توجه به علتهاست و معلّم نیز در کلاس درس به بازگو کردن مطلب بدون هیچگونه بحثی اکتفا کرده است، نادرست است.

● طرح پرسشهای امتحانی سال چهارم همواره آخرین چاپ کتاب درسی مورد استفاده قرارگیرد، برای نمونه اصطلاح قدرت همپوشانی اربیتالها به میزان همپوشانی تغییر یافته و یا در نامگذاری ایزومرهای شاخه‌دار به جای بزرگی و کوچکی گروهها، حق تقدّم بر حسب حروف الفبا منظور شده است. عدم توجه به این نکته سبب پراکندگی، پریشانی و سرگردانی دانش‌آموزان و مصححان (صحیح‌کنندگان) خواهد شد.

● امکان عملی واکنش مورد نظر در نظر گرفته شود، برای نمونه تاکنون شاید بیش از ۳ بار این پرسش مطرح شده است که از الکیلاسیون نیتروبنزن چه چیز حاصل می‌شود. نظر طراح نیز تشکیل متانیترو تولوئن است، در صورتی که چون گروه NO_2 تضعیف‌کننده حلقه بنزن است و کاتیون متیل نیز الکتروفیل ضعیفی است از این رو در عمل، الکیلاسیون نیتروبنزن با اشکال روبه‌رو می‌شود.

● در امتحان نهایی گاه پرسشهایی مشاهده می‌شود که خارج از متن برنامه درسی است به بیان دیگر دانش‌آموز هیچ شاهد و ملاک آشکاری در کتاب درسی برای رسیدن به پاسخ درست آن نمی‌یابد. بجاست از طرح اینگونه پرسشها نیز خودداری شود.

● بسیار مشاهده می‌شود که طراح از پاسخ درست و همه‌جانبه پرسش طرح شده آگاه نیست و از این رو نارساییهایی در ارزشیابی درست پاسخ دانش‌آموزان به چشم می‌خورد لازم است طراح همه‌جانبه‌ای امر را در نظر بگیرد و به چند منبع مطمئن نیز مراجعه کند.

● برخی از طراحان محترم درباره زاویه پیوندی و نوع هیبریداسیون در ترکیبهای گوناگون پرسشهای متفاوت و

گاهی بی‌پایه می‌دهند. این نوع پرسشها دامنه بسیار گسترده‌ای دارند و هنوز در مرحله کاوش‌اند.

● درباره واکنشهای اکسیداسیون و احیا در شیمی سال سوم دبیرستان، هدف، تنها ارائه مفاهیم و مطالب کاملاً اساسی این موضوع بوده است نه تعیین ضریبهای معادله واکنشهای نسبتاً پیچیده که جزء درس الکتروشیمی و یاشیمی عمومی دانشگاه است.

● بودجه و بارم‌بندی درس شیمی کلاسهای اول تا چهارم را به یاد داشته باشند. برای نمونه بودجه و بارم‌بندی درس شیمی کلاس چهارم رشته‌های ریاضی فیزیک و علوم تجربی چنین است:

الف - شیمی معدنی: فصل اول (۲ نمره) و فصل دوم (۴/۵ نمره).

ب - شیمی آلی: فصل اول (۶ نمره)، فصل دوم (۶/۵ نمره) و فصل سوم (۱ نمره).
توضیح:

۱- از ۴/۵ نمره فصل دوم شیمی معدنی در حدود ۱/۵ نمره مربوط به مسأله‌های عددی است و از (۶+۶/۵) نمره فصل اول و دوم شیمی آلی در حدود ۲/۵ نمره مربوط به مسأله‌های عددی است که رویهم ۴ نمره برای مسأله‌های عددی اختصاص می‌یابد.

۲- کوشش شود که از هر دو فصل اول و دوم شیمی آلی پرسش عددی طرح شود.

۳- تا جایی که ممکن باشد از مسأله‌های عددی يك فرضی استفاده شود.

۴- تا جایی که ممکن باشد يك نمره به ریزه‌کاریهای کتاب اختصاص داده شود.

● سهم نمره مسأله‌های عددی از مجموع ۲۰ نمره امتحان درس شیمی برای هریک از سالهای متوسطه، توسط گروه برنامه‌ریزی شیمی دفتر برنامه‌ریزی به صورت زیر ارائه



شده است:

شیمی سال اول متوسطه ۳ نمره
 شیمی سال دوم متوسطه ۳ نمره
 شیمی سال سوم متوسطه ۵ نمره
 شیمی سال چهارم متوسطه ۴ نمره (۱/۵ نمره معدنی و
 ۲/۵ نمره آلی)
 که به صورت بخشنامه به استانها داده شده است و در صفحه
 ۱۹ و ۵ در این شماره آمده است.
 در ضمن، مطالعه مقاله زنگ خطر در شماره ۱۱ و مقاله
 سخنی با همکاران ارجمند در شماره ۱۹ و رعایت محتوی

آنها به همکاران محترم سفارش می شود و به یاد آوریم که
 اگر درست امتحان نگیریم یا ذهن دانش آموزان را به
 پرسشهای بی اساس یا دور از سطح کتاب متوجه کنیم به
 برنامه و هدفهای رسمی آموزش شیمی بی توجهی شده
 است از سویی دیگر به شرایط عاطفی و روحی
 دانش آموزان آسیب می رسانیم.
 امید است که همکاران محترم با پیشنهادهای سازنده
 خود، ما را یاری دهند. تسدرستی و پیروزی همکاران
 محترم را از خدای بزرگ خواهانیم.

سر دبیر

بسمه تعالی



بزرگواران

وزارت آموزش و پرورش

سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی

دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف

دفتر آموزش متوسطه

شماره ۸۱۸۱۸۱۸۱
 تاریخ ۶۶۲۲۲۲
 پست راز.....

احتراما * به پیوست گزارش تطبیقی وجهت دهنده گروه برنامه ریزی آموزش
 شیمی این دفتر جهت اطلاع و اقدام کلیه دبیران شیمی و دست اندرکاران تهیه پرسشهای
 امتحان شیمی سراسر کشور ارسال می شود. ابلاغ این گزارش به گروههای آموزشی شیمی،
 از این جهت ضرورت دارد که همگان را از طی کردن راه و روشهای انحرافی در تهیه سئوال
 مسائل عددی منسوخ در شیمی به دانش آموزان برخوردار داشته و با موافقتی های کلاسی را در
 راستای هدلهای سازنده آموزشی قرار می دهد.

محمد مسعود ابوظفا لیبی

مدیرکل دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف

رونوشت:

- ۱- جهت استحضار اداره کل گزینش دانشجو (بخش تدارک آزمون شیمی) ، با نفعاً م گزارش . . .
- ۲- جهت استحضار و اقدام مناسباً اداره کل امتحانات ، با نفعاً م گزارش . . .
- ۳- گروه درسی علوم تجربی . . .

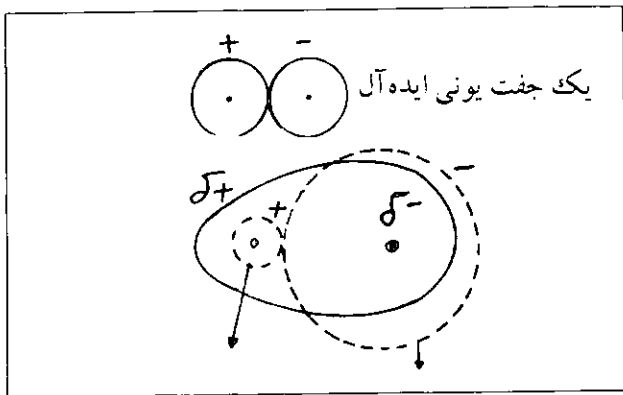
آموزش شیمی

قطبش (پلاریزاسیون: Polarization) یونها
تأثیر آن بر برخی از خواص ترکیبهای یونی

این مقاله به فصل سوم کتاب دوم و فصلهای اول و سوم کتاب سوم مربوط است.

دکتر محمدرضا ملاردی
دانشیار دانشگاه تربیت معلم

کوالانسی پیدا می‌کند و در نهایت، به یک پیوند کووالانسی تبدیل می‌شود که در آن کاتیون و آنیون به ذره‌هایی که دارای کسری از بارهای مثبت و منفی خواهند بود، تبدیل می‌شوند. این پدیده را "پلاریزاسیون" یا قطبش (قطبی شدن) یونها می‌نامند در شکل ۱ وضعیت یک جفت یونی ایده‌آل و پلاریزاسیون شدید یونها که به تشکیل یک پیوند کووالانسی منتهی می‌شود، نشان داده شده است.



شکل ۱ - پلاریزاسیون یونها

شواهد تجربی نشان می‌دهد که در بسیاری از ترکیبها، نمی‌توان یونها را آن طور که گمان می‌رود، کروی، سخت و نفوذناپذیر در نظر گرفت بلکه باید پذیرفت که به ویژه ابر الکترونی آنیونها قابلیت تغییرپذیری دارد و غالباً در مجاورت با کاتیونها (به ویژه کاتیونهای کوچکی که بار الکتریکی زیادتر دارند) تغییر شکل داده، تقارن کروی خود را از دست می‌دهد اگرچه ابر الکترونی آنیونها غالباً و عمدتاً در این فرآیند دستخوش تغییر می‌شود اما به طور کلی نمی‌توان تغییر شکل کاتیونها را در این میان نادیده گرفت. یعنی، در واقع این یک تأثیر متقابل کاتیون - آنیون است که اثر آن بر آنیون چشمگیرتر است. در هر صورت، دیگر آنیون و کاتیونی به صورت دو کره با بارهای مثبت و منفی تماس بر یکدیگر که تنها از راه پیوند یونی (جاذبه الکتروستاتیکی بین یونها) به هم متصل باشند، در شبکه بلور یونی وجود نخواهد داشت. بلکه ابر الکترونی آنیون و کاتیون تا حد مشخصی که به ماهیت آنها بستگی دارد، در هم می‌روند و از مقدار بارهای الکتریکی آنها کاسته می‌شود و پیوند بین آنها تا اندازه‌ای معینی خصلت

قاعده اول فایانس

هر چه بارالکتریکی کاتیون بیشتر و اندازه آن کوچکتر باشد، قدرت قطبی کنندگی آن بیشتر خواهد بود. این مطلب را می توان به این صورت نیز بیان کرد که هر چه مقدار پتانسیل یونی (Ionic Potential) $\Phi = \frac{Z}{r}$ که با Φ نشان داده می شود، بیشتر باشد، قدرت قطبی کنندگی آن کاتیون نیز بیشتر است. Z تعداد واحدهای بار مثبت کاتیون و r شعاع یونی کاتیون است. در جدول ۱ اندازه شعاع یونی (برحسب انگستروم) و اندازه پتانسیل یونی چند کاتیون فلزی داده شده است.

با توجه به داده های این جدول می توان دریافت که در بین فلزهای اصلی هر گروه، کاتیون (با آرایش الکترونی گاز بی اثر) مربوط به اولین فلز آن گروه بالاترین مقدار پتانسیل یونی را دارد. در نتیجه قدرت قطبی کنندگی آن از کاتیونهای مشابه فلزهای همگروه خود بیشتر است. برای نمونه، پتانسیل یونی کاتیونهای Li^+ , Na^+ , K^+ ... به ترتیب برابر $1/51$ ، $1/05$ و $0/76$ است. به همین دلیل، قدرت قطبی کنندگی کاتیون Li^+ نسبت به کاتیونهای Na^+ , K^+ بیشتر است.

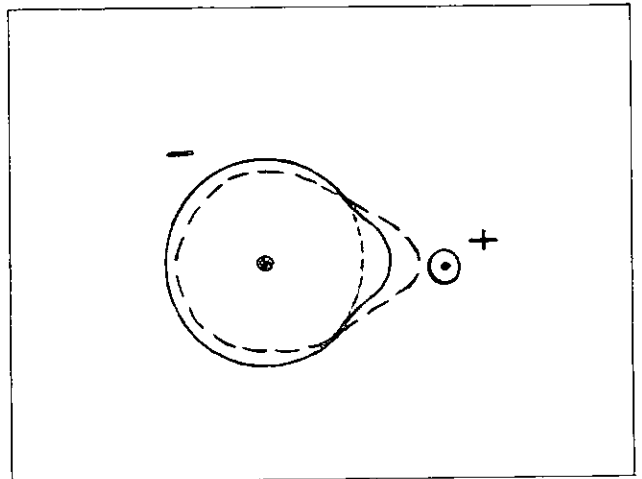
در مورد کاتیونهای هم الکترون هر دوره، با افزایش عدد اتمی، پتانسیل یونی کاتیون به شدت افزایش می یابد. برای نمونه در دوره دوم پتانسیل یونی کاتیونهای Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} به ترتیب برابر $1/51$ ، $6/06$ ، 15 است و یا در دوره سوم پتانسیل یونی کاتیونهای Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} به ترتیب برابر $1/05$ ، $3/08$ و 6 است. از این رو، قدرت قطبی کنندگی این کاتیونها نیز به همین نسبت افزایش می یابد. مثلاً قدرت قطبی کنندگی کاتیون B^{3+} از پنج کاتیون دیگر نامبرده شده بیشتر و قدرت قطبی کنندگی کاتیون Na^+ از آنها کمتر است.

قاعده دوم فایانس

هر چه مقدار بار الکتریکی آنیون بیشتر و یا اندازه آن بزرگتر باشد، چون آن آنیون نرمتر است، یعنی قابلیت تغییر شکل یافتن آن زیادتر است در نتیجه قطبش پذیری آن بیشتر خواهد بود. یعنی در مجاورت کاتیونها، ابر الکترونی آن، بیشتر و آسانتر به سمت هسته کاتیون کشیده می شود و قطبش حاصل می کند.

بر اساس این قاعده در مورد آنیونهایی که بار الکتریکی

در برخی از منابع، همین مطلب را به صورت ساده تری طبق شکل ۲ نشان داده اند.



شکل ۲ - نمایش قطبش پذیری آنیون و تبدیل پیوند یونی به پیوند کووالانسی

توجه

لازم به یاد آوری است که تغییر پیوند بین دو اتم و تبدیل آن به یک پیوند کووالانسی قطبی بر اثر پلاریزاسیون یونها، یکی از راههای تشکیل پیوند قطبی است. البته هنگامی که اتمهای دو عنصر متمایز با یکدیگر پیوند کووالانسی تشکیل می دهند، به دلیل اینکه الکترونگاتیوی آنها با هم تفاوت دارد، اتم الکترونگاتیوتر، جفت الکترون پیوندی را به سمت هسته خود می کشد. به طوری که تقارن در توزیع بار الکتریکی جفت الکترون پیوندی بین دو اتم تشکیل دهنده پیوند از بین می رود و در نتیجه، مرکز بارهای مثبت و منفی پیوند (یا مولکول) از یکدیگر فاصله می گیرند و اتمها دارای بارهای الکتریکی جزئی ($\pm\delta$) می شوند. در این صورت می گوئیم که پیوند بین دو اتم، پیوندی قطبی (یا در واقع یک دو قطبی الکتریکی) است. مانند پیوندهای قطبی $O^{\delta-} - H^{\delta+}$ ، $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ و غیره.

اکنون این پرسشها پیش می آیند که چرا، معمولاً قطبش پذیری آنیون و قطبی کنندگی کاتیون مطرح است؟ میزان قطبش پذیری آنیون و یا قدرت قطبی کنندگی کاتیون به کدام ویژگیهای آنها بستگی دارد؟

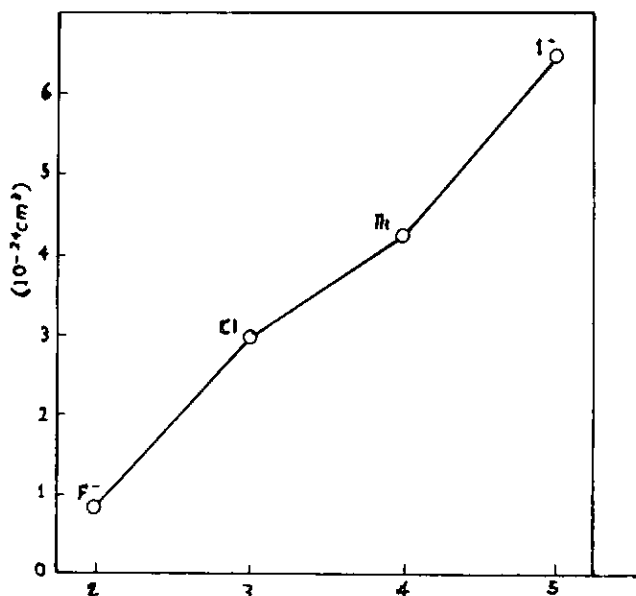
پاسخ این پرسشها اولین بار توسط ک. فایانس^۱ دانشمند آلمانی در سال ۱۹۲۳ با وضع چند قاعده که در زیر به شرح آنها خواهیم پرداخت، داده شد (اخیراً نیز در سال ۱۹۶۷^۲ بحث تازه ای در باره آن ارائه شد).

¹ K. Fayans, naturwissens chaften, 1923, II, 165

جدول ۱ - پتانسیل یونی برخی از کاتیونها

کاتیون	شعاع یونی (Å)	پتانسیل یونی (Z/r)
Li ⁺	۰/۶۶	۱/۵۱
Na ⁺	۰/۹۵	۱/۰۵
K ⁺	۱/۳۰	۰/۷۸
Rb ⁺	۱/۴۵	۰/۶۹
Cs ⁺	۱/۶۵	۰/۶۱
Be ^{۲+}	۰/۳۳	۶/۰۶
Mg ^{۲+}	۰/۶۵	۳/۰۸
Ca ^{۲+}	۰/۹۹	۲/۰۲
Sr ^{۲+}	۱/۱۲	۱/۷۸
Ba ^{۲+}	۱/۳۴	۱/۴۹
B ^{۳+}	۰/۲۰	۱۵/۰۰
Al ^{۳+}	۰/۵۰	۶/۰۰
Sn ^{۲+}	۰/۹۱	۲/۲۰
Pb ^{۲+}	۱/۲۰	۱/۶۷
Sc ^{۳+}	۰/۷۹	۳/۸۰
Ti ^{۳+}	۰/۷۶	۳/۹۵
V ^{۳+}	۰/۷۴	۴/۵۰
Cr ^{۳+}	۰/۶۳	۴/۷۶
Cr ^{۲+}	۰/۸۴	۲/۳۸
Mn ^{۲+}	۰/۸۰	۲/۵۰
Fe ^{۲+}	۰/۷۴	۲/۷۰
Fe ^{۳+}	۰/۶۴	۴/۶۹
Co ^{۲+}	۰/۷۳	۲/۷۴
Ni ^{۲+}	۰/۶۹	۲/۹۰
Cu ^{۲+}	۰/۷۲	۲/۷۸
Zn ^{۲+}	۰/۷۴	۲/۷۰
Ag ⁺	۱/۲۵	۰/۸۰
Hg ^{۲+}	۱/۰۱	۱/۹۸

چشمپوشی است، آنیون کلرید (Cl) قطبش پذیری قابل توجهی دارد. قطبش پذیری آنیون برمید (Br) نسبتاً زیاد و قطبش پذیری آنیون یدید (I) بسیار زیادتر است. در شکل ۲ نمودار روند قطبش پذیری یونهای هالید نشان داده شده است.



شکل ۳ - نمودار روند قطبش پذیری یونهای هالید

به همین منوال در مورد یونهای X^{۲-} غیر فلزهای گروه ششم، با افزایش عدد اتمی عنصر، چون شعاع آنیون مربوط نیز افزایش می‌یابد به موازات آن، قطبش پذیری آنیون نیز افزایش می‌یابد. برای نمونه، قطبش پذیری آنیون سولفید (S^{۲-}) با شعاع (۱/۸۲ آنگستروم) از قطبش پذیری آنیون اکسید (O^{۲-}) با شعاع (۱/۳۶ آنگستروم) بیشتر است. همین طور در بین آنیونهای N^{۳-} (با شعاع ۱/۴۸ آنگستروم)، P^{۳-} (با شعاع ۱/۸۶ آنگستروم) و As^{۳-} (با شعاع ۱/۹۲ آنگستروم) در گروه پنجم، قطبش پذیری آنیون آرسنید (As^{۳-}) از دو آنیون دیگر بیشتر و قطبش پذیری آنیون نیتريد (N^{۳-}) از دو آنیون دیگر کمتر است.

در بک دوره از جدول تناوبی، با افزایش عدد اتمی قطبش پذیری آنیونهای هم الکترون کاهش می‌یابد. برای نمونه در دوره دوم، آنیون نیتريد (N^{۳-}) (۱S^۲۲S^۲۲P^۶) از آنیونهای O^{۲-} (۱S^۲۲S^۲۲P^۶) و F⁻ (۱S^۲۲S^۲۲P^۶) بسیار قطبش پذیرتر است و قطبش پذیری آنیون اکسید (O^{۲-}) از قطبش پذیری آنیون فلوئورید (F⁻) بیشتر است. هر چند که مقایسه قطبش پذیری آنیونهایی که به یک سری مشابه مربوط نباشند، دشوار است و به داده‌های بیشتری نیاز دارد، اما به طور کلی

برابر دارند، آنیونی که شعاع آن بزرگتر است، "نرمی" (Softness) بیشتری دارد و آسانتر قطبش می‌پذیرد. برای نمونه، در گروه هالوژنها شعاع آنیونهای F⁻ و Cl⁻ و Br⁻ و I⁻ به ترتیب برابر ۲/۲۱، ۱/۹۶، ۱/۸۱، ۱/۳۳ آنگستروم است. از این رو، قطبش پذیری آنها نیز به همین ترتیب یعنی به موازات روند افزایش اندازه آنیون آنها افزایش می‌یابد. به طوری که قطبش پذیری آنیون فلوئورید (F⁻) عملاً و عمدتاً قابل

آنیونی با بار الکتریکی بیشتر مانند As^{3-} از آنیونی با بار الکتریکی کمتر مانند O^{2-} یا Cl^- قطبش پذیرتر است.

قاعده سوم فایانس

در مورد کاتیونهای فلزهای واسطه و مقایسه آنها با کاتیونهای فلزهای اصلی، اثر پوششی ترازهای الکترونی داخلی و یا بار موثر هسته کاتیون عامل موثری در افزایش یافتن قدرت قطبی کنندگی کاتیون است. یعنی هر چه بار موثر هسته کاتیون بیشتر باشد، آن کاتیون دارای قدرت قطبی کنندگی بیشتری خواهد بود.

برای نمونه، اگر کاتیون یک فلز اصلی مانند Ca^{2+} و کاتیون یک فلز واسطه مانند Hg^{2+} را در نظر بگیریم، چون شعاع یون Ca^{2+} (۰/۹۹ آنگستروم) با شعاع کاتیون Hg^{2+} (۱/۰ آنگستروم) بسیار نزدیک و بار الکتریکی آنها با هم برابر (۲+) و در نتیجه پتانسیل یونی آنها در حدود هم ($\phi \cong 1$) است، از این رو، انتظار داریم که قدرت قطبی کنندگی آنها با هم برابر باشد. در صورتی که تجربه نشان می دهد کاتیون Hg^{2+} قطبی کننده تراز کاتیون Ca^{2+} است.

برای توجیه این مورد دور از انتظار، باید تاثیر بار موثر هسته اتم را مورد توجه قرار داد که برای کاتیون Hg^{2+} در مقایسه با کاتیون Ca^{2+} بسیار بیشتر است. زیرا جیوه یک عنصر بعد از لاتانیدها است که اثر انقباض لاتانیدی در آن مشهود است وجود ۱۴ الکترون در تراز ۴f که اثر پوششی بسیار ضعیفی دارند، موجب شده است که بار موثر هسته آن بسیار زیاد باشد. به بیان دیگر، جاذبه هسته بر لایه خارجی آن زیاد است و موجب آن می شود که ابر الکترونی آنیون بیشتر به سمت آن کشیده شود و قطبش حاصل کند. در صورتی که در مورد کلسیم چون الکترونها، تنها در ترازهای S و P قرار دارند، اثر پوششی آنها قابل توجه است و موجب کاهش بار موثر هسته بر لایه ظرفیت اتم یا یون آن در نتیجه کمتر بودن قدرت قطبی کنندگی آن نسبت به کاتیون Hg^{2+} (که پتانسیل یونی تقریباً برابر دارند) می شود.

از موردی مشابه دیگر می توان کاتیونهای اصلی K^+ و واسطه Ag^+ را در نظر گرفت که پتانسیل یونی بسیار نزدیک به هم (به ترتیب ۰/۷۸ و ۰/۸۰) دارند. اما قدرت قطبی کنندگی کاتیون Ag^+ از کاتیون K^+ بسیار بیشتر است. به طوری که عملاً کاتیون Ag^+ بر آنیونهای کلرید (Cl^-)، برمید (Br^-) و به ویژه

آنیون یدید (I^-) اثر قطبی کنندگی قابل توجهی دارد. اما چنین اثری در مورد کاتیون K^+ مشهود نمی باشد.

شاید اکنون این پرسش پیش بیاید که پدیده قطبش (پلاریزاسیون) چه اثرهای محسوس، قابل مشاهده و قابل اندازه گیری بر روی خواص مواد یونی باقی می گذارد؟

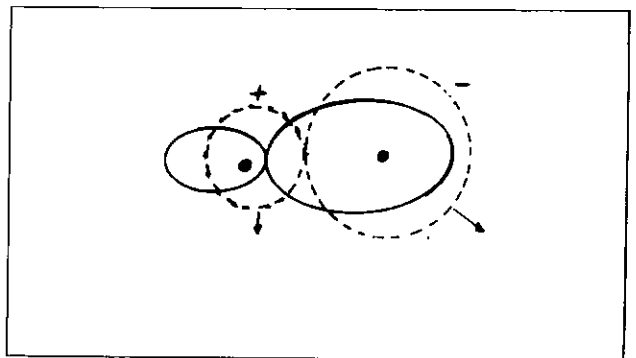
در راستای پاسخ دادن به این پرسش، مهمترین اثرهای حاصل از پدیده قطبش آنیونها به وسیله کاتیونها را در شبکه بلورهای یونی با توجه به آنچه که در بررسی قاعده های سه گانه فایانس گفته شد مورد بحث قرار می دهیم.

به طور کلی اثر قطبش آنیون به وسیله کاتیون به پیدایی خصلت کووالانسی در پیوند یونی بین آنیون و کاتیون منتهی می شود که این خود موجب بروز ویژگیها و یا تغییر خواص ترکیبی که در اصل با پیوند یونی به وجود آمده است، می انجامد. در موردی که این اثر شدت کافی دارد، ترکیب یونی حاصل، سرانجام به صورت یک ماده کووالانسی جلوه گر می شود. مثلاً کلرید آلومینیم ($AlCl_3$) در اصل از ترکیب یونهای Cl^- (که نرمی و قطبش پذیری قابل توجهی دارد) و Al^{3+} (که قدرت قطبی کنندگی شدیدی دارد) تشکیل می شود. اما سرانجام اثر قطبش موجب می شود که به یک ترکیب کووالانسی تبدیل شود به طوری که در حالت مذاب جریان برق را به طور محسوس از خود عبور نمی دهد (رسانایی ویژه آن در حالت مذاب $10^{-5} \times 1/55$ است) و الکترولیز نمی شود. می دانید که همین امر موجب شده است که استخراج فلز آلومینیم و دسترسی به آن با دشواریهایی روبرو شده و با تاخیر مواجه شود. زیرا تهیه آن از راه کاهش دادن اکسید آن (Al_2O_3) که بسیار فراوان است) به دلیل اینکه این اکسید بسیار پایدار است و کمتر احیا کننده ای می توان پیدا کرد که بتواند اکسیژن را از آن جدا کند، عملی نبوده است. از طرفی، دمای ذوب اکسید آلومینیم بسیار بالا است، الکترولیز آن در حالت مذاب برای تهیه آلومینیم مقدور نبوده است.

در اینجا لازم است که به دو نکته اشاره شود. اول این که همان طور که قبلاً اشاره شد، امکان قطبش کاتیونهای بزرگ و دارای بار الکتریکی کم به وسیله آنیونها متفی نیست. اما چنین رویدادی غالباً محسوس و چشمگیر نمی باشد. دلیل آن این است که حتی در مورد کاتیونهای بزرگ، چون یک یا چند الکترون از اتم جدا شده است.

کاتیون حاصل تمایل به نگهداری باقیمانده الکترونیهای خود دارد. به بیان دیگر آن اندازه نرمی و قابلیت انعطاف ندارد که آنیون بتواند ابر الکترونی آن را به اندازه کافی جابجا کند و موجب شود که پیوند یونی بین آنیون و کاتیون به یک پیوند کووالانسی تبدیل شود. بدیهی است که یک آنیون کوچک که بار موثر هسته قابل توجهی داشته باشد، می تواند تا اندازه ای موجب تغییر توزیع متقارن بار الکتریکی در اطراف هسته کاتیون شود. کاتیونهایی که دارای آرایش الکترونی گازهای کمیاب اند، به طور محسوس به وسیله آنیون قطبش حاصل نمی کنند. از این رو قطبش پذیری کاتیونهای فلزهای اصلی که چنین آرایش الکترونی پایداری را دارند، قابل چشمپوشی است. اما کاتیونهای فلزهای واسطه که آرایش الکترونی گازهای کمیاب را نداشته باشند، حتی کاتیونهای واسطه ای که آرایش لایه ظرفیت آنها به d^{10} ختم می شود و ابر الکترونی کروی دارند (آرایش شبه گازهای کمیاب) در مقایسه با کاتیونهای فلزهای اصلی که لایه خارجی آنها ۸ الکترونی است، آسانتر قطبش می پذیرند. به ویژه، قطبش پذیری آنها در مجاورت آنیونهای کوچک قابل توجه است. این رویداد موجب دور شدن نسبی ابر الکترونی کاتیون از هسته آن و افزایش بار هسته کاتیون، موجب شدت یافتن قطبش آنیون نیز می شود.

چنین رویدادی در ترکیبهای کمپلکس فلزهای واسطه مشاهده می شود. مثلاً کاتیونهایی مانند $Pt^{2+}(d^8)$ در یک کمپلکس مربعی (با هشت وجهی)، نخست لیگاندهای آنیونی به ویژه H^- و CH_3^- را قطبی می کنند و سپس، خود به وسیله این آنیونها قطبی شده، قطبش حاصل می کنند (این قطبش دو جانبه آنیون-کاتیون، یکی از روشهای توجیه اثر ترانس در کمپلکسهای مربعی) است. در شکل ۳ قطبش دو جانبه آنیون-کاتیون نشان داده شده است.



شکل ۴- قطبش دو جانبه کاتیون - آنیون

مطلب دوم که باید به آن اشاره شود این است که در برخی از منابع برای بسیاری از عنصرهای غیر فلزی کاتیونهای بارالکتریکی بالا (برابر شماره ترتیب گروه آنها در جدول تناوبی) در نظر می گیرند، مانند کاتیونهای Si^{4+} ، Br^{7+} ، Ci^{7+} ، P^{5+} ، C^{4+} و غیره. جالب توجه است که برخی از ژئوشیمی دانها در گذشته بر این باور بودند که در ترکیبهایی چون کلراتها، یون Ci^{7+} در فسفاتها یون P^{5+} و در سیلیکاتها یون Si^{4+} یا در کربناتها یون C^{4+} وجود دارد. اما امروزه هیچ کسی باور ندارد که چنین یونهایی وجود خارجی داشته باشند و جدا کردن و تشخیص آنها امکان پذیر باشد. بلکه جنبه مجازی دارند.

واقعیت این است که اگر چنین یونهایی ضمن تشکیل ترکیبهای مربوط به وجود بیایند، به دلیل بار الکتریکی بسیار زیاد و شعاع بسیار کوچکی که دارند، قدرت قطبی کنندگی شدیدی دارند. از این رو، به محض تشکیل، بی درنگ آنیونهای مجاور خود را به شدت قطبی کرده و پیوند کووالانسی به وجود می آورند و از این راه، ماهیت یونی خود را از دست می دهند.

اینک پس از این توضیحا به پیامدهای مهم اثر قطبش (پلاریزاسیون) یونها می پردازیم.

الف) - تاثیر قطبش یونها در دمای ذوب و (جوش) مواد

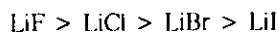
یکی از تاثیرهای مهم قطبش آنیون و پیدایش خصلت کووالانسی در ترکیبهایی که در اصل از راه پیوند یونی تشکیل شده اند، کاهش دمای ذوب آنها است. به طور کلی با پیدایی خصلت کووالانسی در پیوند بین ذره ها در شبکه بلور یک ترکیب یونی، چون امکان تشکیل واحدهای مجزای مولکولی در دماهای بالاتر در آن، به وجود می آید. از این رو، دمای ذوب (و دمای جوش) آن کاهش می یابد. هر چه این خصلت کووالانسی بیشتر باشد، کاهش دمای ذوب (و جوش) آن ترکیب نیز بیشتر خواهد بود.

در جدول ۲، دماهای ذوب و جوش چند ترکیب به منظور مقایسه و نتیجه گیری داده شده است. همان طور که از داده های این جدول برمی آید، دمای ذوب کلرید بریلیم ($405^{\circ}C$) از دمای ذوب فلوئورید بریلیم ($803^{\circ}C$) و یا دمای ذوب کلرید منیزیم ($714^{\circ}C$) از دمای ذوب فلوئورید منیزیم ($1273^{\circ}C$) به مراتب کمتر است. با توجه به قاعده های فایانس می توان این تفاوتها را توجیه کرد. زیرا آنیون کلرید نرمتر و قطبش پذیرتر از آنیون فلوئورید است. در نتیجه کلرید بریلیم خصلت

جدول ۲- دماهای ذوب و جوش برخی از مواد

ترکیب	دمای ذوب (°C)	دمای جوش (°C)
BeF _۲	۸۰۳ (افزایش)	۸۰۳
BeCl _۲	۴۰۵	۵۰۵
MgF _۲	۱۲۶۳	۲۲۳۰
MgCl _۲	۷۱۴	۱۴۱۴
MgBr _۲	۷۰۰	۱۶۰۰
CaCl _۲	۷۷۲	> ۱۶۰۰
AlF _۳	۱۲۷۰	۱۲۷۰
AlCl _۳	۱۸۰	۴۲۳
LiF	۸۷۰	-
LiCl	۶۱۳	-
LiBr	۵۴۷	-
LiI	۴۴۶	-
NaF	۹۸۸	۱۷۰۴
NaCl	۸۰۱	-
NaBr	۷۵۵	-
NaI	۶۵۱	-
KCl	۷۷۲	۱۴۰۷
KI	۶۸۵	۱۳۲۴
CuCl	۴۲۲	-
HgCl _۲	۲۷۲	-
SnCl _۲	-	۶۰۶
SnCl _۴	-	۱۱۴

در مورد هالیدهای لیتیوم و یا هالیدهای پتاسیم نیز روند کاهش دماهای ذوب و جوش را بر اساس افزایش قطبش پذیری آنیون و در نتیجه افزایش خصلت کووالانسی آنها می‌توان توجیه کرد که همان روند مشاهده شده در باره هالیدهای سدیم است. مثلاً در مورد هالیدهای لیتیوم روند کاهش دمای ذوب چنین است:



همان طور که از داده‌های جدول ۲ می‌توان دریافت، دمای ذوب AlF_۳ (حدود ۱۲۷۰°C) از دمای ذوب AlCl_۳ (۱۸۰°C) به مراتب بیشتر است. دلیل این رویداد با توجه به اثر قطبش بسیار روشن است. زیرا F⁻ آنیونی بسیار کوچک و قطبش پذیری آن ناچیز است. به طوری که حتی کاتیون کوچک Al^{۳+} که پتانسیل یونی بسیار بالایی دارد، نمی‌تواند قطبش قابل توجهی در آن به وجود آورد. در نتیجه، AlF_۳ یک ترکیب کاملاً یونی است. اما آنیون نسبتاً حجیم و نرم Cl⁻ در مجاورت کاتیون Al^{۳+} به حدی قطبش می‌پذیرد که پیوند یونی بین آنها به پیوند کووالانسی تبدیل می‌شود. از این رو، دمای ذوب آن بسیار پایین‌تر از دمای ذوب فلئورید آلومینیم است. آنچه که تا اینجا در باره مقایسه دماهای ذوب و جوش

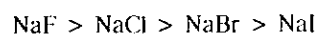
مورد بحث قرار گرفت، درباره ترکیب‌هایی بود که کاتیون یکسان و آنیونهای متفاوت دارند. اما اکنون جا دارد که دو ترکیب متمایز و مشابه که کاتیونهای متفاوت و آنیون یکسان دارند را در نظر بگیریم و تفاوت دماهای ذوب یا جوش آنها را بر اساس اثر قطبش یونها توجیه کنیم.

برای این منظور چهار نمونه زیر را در نظر می‌گیریم:

I	{	BeCl _۲	(دمای ذوب ۷۰۵°C)
		MgCl _۲	(دمای ذوب ۷۱۴°C)
II	{	LiBr	(دمای ذوب ۵۴۷°C)
		NaBr	(دمای ذوب ۷۵۵°C)
III	{	CaCl _۲	(دمای ذوب ۷۷۲°C)
		HgCl _۲	(دمای ذوب ۲۷۲°C)
IV	{	NaCl	(دمای ذوب ۸۰۰°C)
		CuCl	(دمای ذوب ۴۲۲°C)

در مورد نمونه‌های اول و دوم توجه تفاوت دماهای ذوب بسیار ساده است. زیرا در هر مورد آنیون یکسان است. در مورد اول کاتیون Be^{۲+} نسبت به کاتیون حجیم‌تر Mg^{۲+} پتانسیل

کووالانسی بیشتری نسبت به فلئورید برلیم دارد و طبق آنچه که در بالا بحث شده، دماهای ذوب و جوش پایین‌تری دارد. همچنین خصلت کووالانسی کلرید منیزیم از فلئورید منیزیم بیشتر است. از این رو، دمای ذوب و جوش آن از فلئورید منیزیم پایین‌تر است. روند کاهش دماهای ذوب و یا جوش هالیدهای سدیم را که به ترتیب زیر است:



نیز می‌توان بر همین اساس توضیح داد. زیرا، کاتیون Na⁺ در همه آنها یکسان اما آنیون متفاوت است. چون قطبش پذیری این آنیونها به ترتیب: F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ تغییر می‌کند، خصلت کووالانسی این چهار ترکیب یونی به ترتیب از NaF تا NaI افزایش می‌یابد. در نتیجه، دماهای ذوب و جوش آنها نیز در همین جهت، کاهش می‌یابد.

یونی بیشتر و در نتیجه قدرت قطبی کنندگی بیشتری دارد. بنابراین، خصلت کووالانسی کلرید برلیم بیشتر است و انتظار داریم که دمای ذوب آن پایین تر باشد. در مورد دوم نیز پتانسیل یونی کاتیون Li^+ از پتانسیل یونی کاتیون حجیمتر Na^+ بیشتر و در نتیجه قدرت قطبی کنندگی آن بیشتر است و از این رو، خصلت کووالانسی $LiBr$ از خصلت کووالانسی $NaBr$ بیشتر است و دمای ذوب آن باید کمتر باشد.

اما در مورد نمونه سوم، یعنی پایین تر بودن دمای ذوب کلرید جیوه (II) نسبت به دمای ذوب کلرید کلسیم بر اساس پتانسیل یونی کاتیونها، توجیه اندکی دشوار به نظر می رسد. زیرا شعاع دو کاتیون متفاوت Ca^{2+} و Hg^{2+} تقریباً یکسان (حدود ۱ آنگستروم) و بار آنها نیز یکسان ($2+$) و در نتیجه پتانسیل یونی آنها نیز تقریباً با هم برابر است. چون آنیون آنها یکسان است، پس بر اساس پتانسیل یونی انتظار می رود که دمای ذوب آنها تفاوت چندانی با یکدیگر نداشته باشد. دلیل تفاوت نسبتاً زیاد بین دماهای ذوب این دو ماده را باید بر اساس قاعده سوم فایانس جستجو کرد. همان طور که قبلاً اشاره شد، به علت اثر انقباض لانتانیدی و ناچیز بودن اثر پوششی الکترونیهای ترازهای داخلی به ویژه تراز $4f$ ، بار موثر هسته کاتیون واسطه Hg^{2+} در مقایسه با بار موثر هسته کاتیون اصلی Ca^{2+} زیادتر است و موجب می شود که جاذبه بیشتر هسته کاتیون اصلی Ca^{2+} زیادتر است و موجب می شود که جاذبه بیشتر هسته کاتیون Hg^{2+} بر لایه ظرفیت آن، قطبش بیشتری در آنیون Cl^- به وجود آورد. در نتیجه خصلت کووالانسی $HgCl_4$ از $CaCl_4$ بیشتر و دمای ذوب آن پایین است.

در مورد نمونه چهارم یعنی $NaCl$ و $CuCl$ نیز وضعیت و توجیه مشابهی می توان ارائه داد که در مورد کلریدهای کلسیم و جیوه (II) گفته شد. یعنی با وجود اینکه شعاع یونی کاتیون Na^+ (0.95 آنگستروم) با شعاع کاتیون Cu^+ (0.96 آنگستروم) تقریباً برابر و در نتیجه پتانسیل یونی آنها با هم برابر است. اما چون بار موثر هسته کاتیون واسطه Cu^+ بیشتر است، تاثیر بار هسته بر لایه ظرفیت و قدرت قطبی کنندگی آن از کاتیون اصلی Na^+ بیشتر است. از این رو، میزان خصلت کووالانسی کلرید مس (I) از کلرید سدیم بیشتر و در نتیجه، دمای ذوب آن ($422^\circ C$) از دمای ذوب کلرید سدیم ($800^\circ C$) کمتر است. همین وضعیت در مورد کلریدهای پتاسیم و نقره و یا کلرید کلسیم و کلرید کادمیم مشاهده می شود. زیرا با وجود اینکه شعاع کاتیون اصلی K^+ (1.33 آنگستروم) به شعاع کاتیون

واسطه Ag^+ (1.26 آنگستروم) نزدیک است و پتانسیل یونی آنها تفاوت چشمگیری با یکدیگر ندارند، اما KCl در دمای $776^\circ C$ و $AgCl$ در دمای $455^\circ C$ ذوب می شود. همچنین شعاع کاتیون اصلی Ca^{2+} (0.99 آنگستروم) با شعاع کاتیون واسطه Cd^{2+} (0.97 آنگستروم) بسیار نزدیک و پتانسیل یونی آنها نیز تقریباً با هم برابرند. با وجود این، مشاهده می شود که کلرید کلسیم در $772^\circ C$ اما کلرید کادمیم در $568^\circ C$ یعنی در دمای بسیار پایین تر ذوب می شود.

توجه

آنچه که در اینجا در باره تفاوت دماهای ذوب و یا جوش جامدهای یونی مشابه مورد بحث قرار گرفت، بر اساس اثر قطبش یونها بود. بدیهی است که اثر قطبش یونها و پدیدایی خصلت کووالانسی تنها عامل تعیین کننده دمای ذوب و جوش این مولد نیست. بلکه عاملهای دیگری، از جمله انرژی شبکه یونی، سیستم تبلور و ساختار سلول واحد شبکه بلور و... نیز در کاهش یا افزایش یافتن دمای ذوب جامدهای بلوری موثرند که از محدوده این بحث ما خارج است.

ب) تاثیر قطبش پذیری یونها در رسانایی الکتریکی جامدهای یونی
 قطبش پذیری آنیون و پدیدایی خصلت کووالانسی علاوه بر تاثیر بر دماهای ذوب و جوش ترکیبهای یونی، موجب کاهش مقدار رسانایی الکتریکی آنها نیز می شود. اصولاً کاهش میزان رسانایی الکتریکی ترکیبهای یونی در حالت مذاب، معیاری از میزان خصلت کووالانسی آنها است. در جدول ۳، مقدار رسانایی الکتریکی کلرید چند فلز اصلی و واسطه در حالت مذاب با هم مقایسه شده است.

جدول ۳ - مقایسه رسانایی الکتریکی کلرید مذاب چند فلز

رسانایی در حالت مذاب	توکبب
۱۳۳	NaCl
۵۱/۹	CaCl _۲
۲۸/۸	MgCl _۲
۱/۵۰۱۰	AlCl _۳
۱۵	SeCl _۴
۰/۰۶۶	BeCl _۲
۲۱/۹	SnCl _۲
.	SnCl _۴

همان طور که از داده‌های این جدول برمی‌آید. خصلت کووالانسی کلرید سدیم از ترکیبهای دیگر داده شده در این جدول کمتر است. این به دلیل کمتر بودن پتانسیل یونی کاتیون Na^+ نسبت به کاتیونهای دیگر در این ترکیبها است.

در مقابل کلرید قلع (IV) کاملاً کووالانسی است. زیرا حتی در حالت مذاب رسانایی جریان برق نیست. این بدان دلیل است که بار الکتریکی کاتیون Sn^{4+} زیاد و شعاع آن بسیار کوچک و در نتیجه پتانسیل یونی آن بسیار زیاد است. به طوری که تا حد تشکیل پیوند کووالانسی آنیون Cl^- را قطبی می‌کند. کلرید بریلیم و کلرید آلومینیم که در حالت مذاب رسانایی الکتریکی بسیار ناچیزی دارند نیز کاملاً کووالانسی در نظر گرفته می‌شوند. به طور کلی، روند کاهش میزان رسانایی الکتریکی این ترکیبها با روند افزایش میزان خصلت کووالانسی این ترکیبها همسو است. قابل توجه است که در مقابل کلرید قلع (IV) که یک ترکیب صدد کووالانسی است، کلرید قلع (II) رسانایی الکتریکی قابل توجهی (۲۱/۹) دارد. چون آنیون کلرید در دو ترکیب مشترک است، علت این تفاوت خصوصاً، کمتر بودن پتانسیل یونی کاتیون Sn^{2+} نسبت به کاتیون Sn^{4+} است که در نتیجه کمتر می‌تواند آنیون Cl^- را قطبی کند. از این رو، میزان خصلت کووالانسی SnCl_4 به مراتب از میزان خصلت کووالانسی SnCl_2 کمتر و در مقابل دماهای ذوب و جوش آن از دمای ذوب و جوش SnCl_4 بالاتر و مقدار رسانایی الکتریکی آن نیز از SnCl_4 بیشتر است.

ج) تاثیر قطبش یونها در رنگ ترکیبهای یونی

یکی از پیامدهای مهم و جالب توجه اثر قطبش یونها و پیدایی خصلت کووالانسی در جامدهای یونی، ظاهر شدن و یا شدت یافتن رنگ این ترکیبها است..

اگر چه اکسید کاتیونهای بیرنگ معمولاً سفید رنگ به نظر می‌آیند، سولفید همین کاتیونها به شرط اینکه کاتیون مربوط پتانسیل یونی بالا و قدرت قطبی کنندگی قابل توجهی داشته باشد، معمولاً رنگی (غالباً دارای رنگ تند) می‌باشند. دلیل این رویداد آن است که آنیون سولفید (S^{2-}) در مقایسه با آنیون اکسید (O^{2-}) بسیار نرمتر و قطبش پذیرتر است و پیوند آن با کاتیون فلزی خصلت کووالانسی بیشتری دارد که این خود امکان همپوشانی بیشتر اوربیتالهای لایه ظرفیت کاتیون را با اوربیتالهای لایه ظرفیت آنیون فراهم می‌سازد و موجب می‌شود که جذب انرژی از نور سفید از راه جذب مربوط به

انتقال بار (Charge transfer) یعنی جهش الکترون بین ترازهای انرژی الکترونی آنیون و کاتیون انجام پذیرد. می‌دانیم که این نوع جذب می‌تواند به ظاهر شدن رنگ در این نوع ترکیبها منتهی شود.

بر این اساس است که مثلاً چون کاتیونهای فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی که پتانسیل یونی پایین دارند و نمی‌توانند آنیونهای بیرنگی چون هالیدها، سولفید و اکسید را به اندازه کافی قطبی کنند، با آنها ترکیبهای بیرنگی تولید می‌کنند. از این رو، سولفیدها، اکسیدها، هالیدها، نیتراها، کربناتها، سولفاتها (آنیونهای بیرنگ) فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی بیرنگ‌اند.

همچنین، در بین هالیدهای نقره، چون کاتیون Ag^+ (بیرنگ) نمی‌تواند به اندازه کافی آنیونهای F^- و Br^- را قطبی کند، و AgF و AgCl بیرنگ (یاسفید) اند. اما چون همین کاتیونها می‌تواند آنیون Br^- را نسبتاً و آنیون I^- را کاملاً قطبی کند، AgBr دارای رنگ زرد (پریده) و AgI دارای رنگ زرد تند است.

رنگی بودن ترکیبهایی که در آنها یک فلز با دو نوع کاتیون که عدد اکسیداسیون متفاوتی دارند، شرکت می‌کند، نیز به این دلیل است که آنیون می‌تواند در نقش یک گروه پلساز (Bridging group) دو نوع کاتیون فلز (از راه همپوشانی اوربیتالها) ارتباط دهد و امکان جهش و انتقال الکترون را که با جذب انرژی نور سفید همراه خواهد بود، فراهم سازد. از نمونه‌های این دسته از ترکیبهای رنگی، می‌توان Fe_3O_4 ، Co_3O_4 ، Mn_3O_4 ، pb_3O_4 و $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ را برشمرد.

به طور کلی رنگ شدید بسیاری از ترکیبهای فلزهای واسطه، از جمله اکسید و سولفیدهای آنها را می‌توان به بالا بودن پتانسیل یونی کاتیون این فلزها به ویژه در حالت اکسیداسیون بالای آنها نسبت داد که موجب قطبش کافی آنیون و تشکیل پیوند کووالانسی و فراهم آوردن امکان پدیده جذب مربوط به انتقال بار می‌شود.

ادامه دارد

اثر دما روی سرعت واکنشهای شیمیایی و

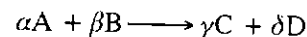
چگونگی تکامل یافتن

معادله آرنیوس

دکتر حسین آقایی
دانشیار دانشگاه تربیت معلم

۱ - مقدمه

دما یکی از عاملهای مؤثر در سرعت واکنشهای شیمیایی است، به طوری که سرعت بیشتر واکنشهای شیمیایی با دما افزایش می‌یابد. برای تجزیه و تحلیل اثر دما روی سرعت، نخست به واکنشی مانند واکنش زیر توجه کنید



سرعت چنین واکنشی در حجم و دمای ثابت، از معادله‌ای مانند معادله

$$v = k[A]^n [B]^m \quad (1)$$

پیروی می‌کند. در این معادله k ثابت سرعت واکنش^۱ نام دارد، مقدار آن تابع دما و برخی ویژگیهای واکنش است. هر واکنش در هر دمای ثابت دارای ثابت سرعت مخصوص به خود است. نماهای n_1 و n_2 به ترتیب مرتبه واکنش^۲ را نسبت به واکنش دهنده A و واکنش دهنده B می‌رسانند و به مجموع آنها، m

$$n = n_1 + n_2 \quad (2)$$

مرتبه واکنش می‌گویند. $[A]$ و $[B]$ به ترتیب غلظت مولاری واکنش دهنده‌های A و B را می‌رسانند.

با تغییر دما، ثابت سرعت واکنش، k ، تغییر می‌کند و از آنجا است که سرعت واکنش نیز با تغییر دما تغییر می‌کند. در واقع وقتی می‌گوییم دما سرعت واکنشهای شیمیایی را تغییر می‌دهد، معنای دقیق آن آن است که دما ثابت سرعت آن واکنشها، k ، را تغییر می‌دهد و به پیروی از آن و با در نظر گرفتن معادله (۱)، سرعت آن واکنشها نیز تغییر می‌نماید.

۲ - معادله آرنیوس

امروزه برای مطالعه و تجزیه و تحلیل اثر دما روی سرعت واکنشهای شیمیایی، بیشتر از معادله‌ای به نام معادله آرنیوس^۳ استفاده می‌شود. این معادله به طور بسیار ساده‌ای چگونگی بستگی ثابت سرعت واکنش، k ، با دما، T ، را نشان می‌دهد

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

همانطور که از معادله یاد شده (معادله آرنیوس) پیدا است، ثابت k برابر با حاصلضرب دو قسمت است، یکی A که به آن فاکتور جلوی نما یا فاکتور فرکانس^۴ می‌گویند و دیگری جمله نمایی $e^{-\frac{E_a}{RT}}$. در گام نخست، A برای هر واکنش مقدار ثابتی است که مستقل از دما در نظر گرفته می‌شود، اما مقدار آن از یک واکنش به واکنش دیگر متفاوت است. E_p در جمله نمایی، انرژی فعالسازی^۵ واکنش را می‌رساند، مقدار آن نیز برای هر واکنش ثابت است و با تقریب رضایتبخشی مستقل از دما است. R ثابت همگانی گازها است، T دما در مقیاس کلونین می‌باشد و e عدد نپر^۱ را می‌رساند که مقدار آن در حدود 2.718 است. از معادله (۳) به خوبی پیدا است که با ثابت ماندن دما، ثابت سرعت واکنش، k ، نیز ثابت می‌ماند و از آنجا سرعت واکنش مطابق معادله (۱) تابع غلظت واکنش دهنده‌های A و B خواهد بود.

معادله (۳) در حالتی که به نتیجه‌هایی نسبتاً تقریبی نیاز است، و یا آنکه محدوده تغییر دما کوچک است (در حد چند $10^\circ C$)، به نحو رضایتبخشی می‌تواند برای بیان اثر دما روی سرعت واکنشهای شیمیایی به کار رود. برعکس، در حالتی که به یک تجزیه و تحلیل بسیار دقیق نیاز است و یا آنکه محدوده تغییر دما وسیع است، باید از معادله دیگری که در آن

فاکتور جلوی نما، A ، به صورت تابعی از دما در نظر گرفته می‌شود، استفاده شود. یکی از این نوع معادله‌ها عبارت است از

$$k = A T^m e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

در این معادله، A' فاکتوری مستقل از دما است که مقدار آن از یک واکنش به واکنش دیگر تفاوت خواهد کرد و T^m بستگی فاکتور فرکانس با دما را نشان می‌دهد.

۳- میزان تغییر ثابت سرعت واکنش با دما

میزان تغییر ثابت سرعت یک واکنش، k ، با دما، تابع انرژی فعالسازی واکنش، E_a ، دمای اولیه T و تغییر دما ΔT است. برای آشکار ساختن این مطلب، می‌توان معادله (۳) را در دو دمای T_1 و T_2 نوشت و آنگاه از تقسیم کردن آنها به هم به رابطه مورد نظر دست یافت

$$\begin{aligned} k_1 &= A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 &= A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \\ \frac{k_2}{k_1} &= e^{\left[\frac{E_a}{R} \times \frac{\Delta T}{T_1 T_2} \right]} \\ &= 10^{\left[\frac{E_a}{2.303R} \times \frac{\Delta T}{T_1 T_2} \right]} \end{aligned}$$

(۵)

در حالی که ΔT برابر است با

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

معادله (۵) به خوبی نشان می‌دهد که میزان تغییر ثابت سرعت یک واکنش با دما، به انرژی فعالسازی، E_a ، تغییر دما، ΔT ، و دماهای T_1 و T_2 بستگی دارد.

مثال ۱

سرعت یک واکنش با انرژی فعالسازی

$$E_a = 13/0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

در موقعی که دما از 27°C به 37°C افزایش یابد، چند برابر می‌شود؟

پاسخ

در بخشهای پیش از این گفتیم که منظور از چند برابر شدن سرعت یک واکنش با دما به منزله چند برابر شدن ثابت سرعت آن واکنش با دما است. بنابراین در این مثال باید نسبت k_2/k_1 را حساب نماییم. برای این کار از معادله (۵) کمک می‌گیریم. مقدار ثابت همگانی گازها، R ، تابع واحد انرژی فعالسازی است. در موقعی که انرژی فعالسازی بر حسب کیلوکالری بر مول باشد، مقدار R برابر با $1/987 \times 10^{-3} \text{ kcal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ است.

$$\frac{k_2}{k_1} = 10^{\left[\frac{13/0}{2.303 \times 1/987 \times 10^{-3}} \times \frac{10}{310 \times 300} \right]} = 2/02 \approx 2/0$$

به این ترتیب، در این مثال ثابت سرعت واکنش با افزایش 10°C دما، تقریباً دو برابر می‌شود و از آنجا سرعت واکنش نیز در نتیجه 10°C افزایش در دما، ۲ برابر می‌شود.

تذکر

به یاد داشته باشید که دما در معادله‌های (۳) تا (۵) بر حسب مقیاس دمای کلوین است. ارتباط میان دمای کلوین TK با دمای سلسیوس $\theta^\circ\text{C}$ به صورت زیر است

$$TK = \theta^\circ\text{C} + 273/15^\circ \quad (6)$$

و یا به طور تقریب

$$TK = \theta^\circ\text{C} + 273^\circ \quad (7)$$

مثال ۲

هرگاه در مثال ۱، دما از 227°C به 237°C افزایش یابد، سرعت واکنش چند برابر خواهد شد؟

پاسخ

مقدارهای عددی داده شده را در معادله (۵) جایگزین می‌کنیم

$$\frac{k_2}{k_1} = 10^{\left[\frac{13/0}{2.303 \times 1/987 \times 10^{-3}} \times \frac{10}{510 \times 500} \right]} = 1/3$$

در این معادله، A ، F و G ثابتهایی هستند و θ دما را در مقیاس سلسیوس می‌رساند. می‌توان معادله بالا را بر حسب دمای کلوین، T ، نوشت

$$k = A'F^T(1+G'T) \quad (9)$$

در حالی که A' و G' ثابتهای جدیدی هستند.

برتلو^۸ در سال ۱۸۶۲ معادله دیگری را در شکل

$$\begin{aligned} \ln k &= A' + DT \\ k &= A e^{DT} \end{aligned} \quad \text{یا} \quad (10)$$

برای بیان بستگی ثابت سرعت واکنش با دما بیان داشت. این معادله در حد زیادی مورد قبول پژوهندگان دیگر واقع شد و دست کم تا سال ۱۹۰۸ از یک پذیرش همگانی برخوردار بود،

(A و D مقادیر ثابتی هستند)

در سال ۱۸۸۱ وارد^۹ معادله دیگری در شکل

$$(a+k)(b-T)=c \quad (11)$$

را برای بیان بستگی ثابت سرعت واکنش با دما اعلام داشت. a ، b و c در این معادله مقادیر ثابتی هستند. اندکی بعد، پژوهنده‌ای به نام ملور^{۱۰} استدلال نمود که می‌توان معادله (۱۱) را با تقریب رضایتبخشی در شکل

$$k = a' + b' T^2 \quad (12)$$

نوشت. این دو معادله اخیر، هرچند که برای بیان برخی بستگیهای سرعت - دما مناسب هستند، اما حوزه عمل آنها محدود است و برخوردار از جنبه همگانی نیستند.

در سال ۱۸۸۳، محقق^{۱۱} به نام شواب^{۱۱} که در آمستردام در آزمایشگاه ویلهمی مشغول تحقیق بود، معادله دیگری به شرح زیر را برای بیان بستگی ثابت سرعت واکنش با دما پیشنهاد کرد

$$\begin{aligned} \ln k &= A' - \frac{B}{T} + DT \\ k &= A e^{-(B-DT^2)/T} \end{aligned} \quad \text{و یا} \quad (13)$$

در حالی که A ، B و D مقادیر ثابتی هستند. پیدا است که این معادله بستگیهای سرعت - دما را بهتر بیان می‌کند.

در سال ۱۸۸۴، وان ت هف^{۱۲} کتاب مشهور خود را درباره

تذکر

در این مثال، ثابت سرعت واکنش با 10°C افزایش در دما، تنها $1/3$ برابر می‌شود، در حالی که در مثال ۱ در ازای همین 10°C افزایش در دما، ۲ برابر شد. دلیل این اختلاف آن است که دمای اولیه T_1 در مثال ۱ برابر با 27°C انتخاب شده است، در حالی که در مثال ۲ برابر با 27°C انتخاب گردیده است.

مثال ۳

هرگاه در مثال ۱، انرژی فعالسازی واکنش به جای $13/00$ کیلوکالری بر مول، $39/00$ کیلوکالری بر مول انتخاب شود، سرعت واکنش با افزایش دما از 27°C به 37°C چند برابر خواهد شد؟

پاسخ

با استفاده از معادله (۵) به دست می‌آید

$$\frac{k_2}{k_1} = 10^{\left[\frac{39/00}{2/30 \times 1/987 \times 10^{-3}} \times \frac{10}{310 \times 300} \right]} \approx 8$$

تذکر

در حالی که انرژی فعالسازی در این مثال سه برابر انرژی فعالسازی به کار رفته در مثال ۱ است، اما ثابت سرعت واکنش با 10°C افزایش در دما ۸ برابر شده است.

۴ - مروری تاریخی بر اثر دما روی سرعت واکنش

بحث اثر دما روی سرعت واکنشهای شیمیایی و بستگی ثابت سرعت واکنش با دما به سده‌های پیش برمی‌گردد. به نظر می‌رسد ویلهمی^۷ اولین پژوهنده‌ای باشد که در سال ۱۸۵۰ برای نخستین بار به مطالعه اثر دما روی ثابت سرعت واکنشهای شیمیایی پرداخته باشد. وی در آن سال معادله‌ای را به شرح زیر در مورد بستگی ثابت سرعت واکنش با دما پیشنهاد کرد

$$k = AF^\theta(1+G\theta) \quad (8)$$

دینامیک شیمیایی منتشر نمود و در آن، موضوع بستگی ثابت تعادل واکنش، K_c ، با دما را به تفصیل مورد گفتگو قرار داد. وان ت هف معادله‌ای دیفرانسیلی به شرح زیر را برای بستگی ثابت تعادل واکنش با دما پیشنهاد کرد

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \quad (14)$$

در این معادله، K_c ثابت تعادل واکنش را می‌رساند و ΔU° تغییر انرژی درونی واکنش در شرایط استاندارد را نشان می‌دهد. وان ت هف در نوشته‌های خود استدلال کرد که ثابت تعادل واکنش، K_c ، خود برابر با نسبت ثابت سرعت واکنش مستقیم k_1 به ثابت سرعت واکنش معکوس k_{-1} است

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (15)$$

و از آنجا نتیجه گرفت که از راه قیاس با معادله (۱۴)، برای هر یک از ثابتهای سرعت به کار رفته در معادله (۱۵) می‌توان نوشت

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (16)$$

در حالی که E یک جمله بر حسب انرژی است که در ارتباط با واکنش مورد نظر قرار می‌گیرد. وان ت هف در خصوص ΔU° و E دو اظهار نظر متمایز را بیان کرد؛ نخست اینکه آن دو مستقل از دما در نظر گرفته شوند. در این شرایط، از انتگرال‌گیری از معادله (۱۶) به دست می‌آید

$$\ln k = A' - \frac{B}{T} \quad \text{و یا} \quad k = A e^{-\frac{B}{T}} \quad (17)$$

دوم، آنکه ΔU° و E هر یک تابع دما باشد، برای مثال داشته باشیم

$$E = D + \frac{B}{T^2}$$

که در این صورت از انتگرال‌گیری از معادله (۱۶) به دست خواهد آمد

$$\ln k = A' - \frac{B}{T} + DT$$

و یا

$$k = A e^{-(B-DT^2)/T} \quad (13 \text{ تکراری})$$

در همین ایام، موضوع بستگی سرعت واکنشهای شیمیایی با دما به طور بنیادی مورد توجه آرنیوس واقع شد. او با نگرشی متفاوت از هم عصران خود به این مسأله پرداخت و در این پهنه دیدگاههای نوی را اعلام کرد. آرنیوس اظهار نمود که میزان اثر دما روی سرعت واکنشهای شیمیایی بسیار فراتر از میزان اثر دما روی انرژیهای انتقالی مولکولهای واکنش دهنده یا روی ویسکوزیته محیط است. او این دیدگاه را عنوان کرد که مولکولهای واکنش دهنده در محیط واکنش با دریافت انرژی انرژری یافته و فعال می‌شوند و آنگاه به محصول واکنش تبدیل می‌شوند. گذشته از آن، آرنیوس این نظریه را پیشنهاد نمود که در محیط واکنش، میان مولکولهای واکنش دهنده معمولی و مولکولهای فعال شده تعادلی برقرار است و چگونگی جابه‌جا شدن این تعادل می‌تواند بر پایه معادله وان ت هف (معادله ۱۴) پیشگویی شود. چنین نگرشی، امروزه تا حدود زیادی پذیرفته شده است.

آرنیوس در سال ۱۸۸۵ با شروع از معادله وان ت هف

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

معادله ساده‌ای را برای چگونگی بستگی ثابت سرعت واکنش با دما پیشنهاد کرد، و این معادله همان است که امروزه آن را به نام معادله آرنیوس می‌شناسیم

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3 \text{ تکراری}), \text{ معادله آرنیوس}$$

در واقع آرنیوس به مسأله بستگی انرژی فعالسازی با دما توجه چندانی نکرد و از آنجا به معادله ساده (۳) دست یافت که حتی در حال حاضر هم تا حدود زیادی از پشتوانه‌های تجربی و نظری برخوردار است.

علاوه بر کارهای آرنیوس، پژوهنده دیگری به نام Kooij در سال ۱۸۹۳ به وابستگی فاکتور جلوی نما با دما توجه کرد و از آنجا معادله‌ای به شرح زیر در مورد بستگی ثابت سرعت واکنش با دما پیشنهاد کرد

$$\ln k = A' - \frac{B}{T} + C \ln T$$

طرف دوم تساوی بالا در موقع تعادل همان ثابت تعادل، K_c ،
رامی‌رساند، پس
 $\frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$ (۱۵ تکراری)

از لگاریتم‌گیری از دو طرف تساوی بالا به دست می‌آید

$$\ln k_1 - \ln k_{-1} = \ln K_c$$

اکنون اگر از دو طرف این تساوی آخری نسبت به دما مشتق بگیریم، به دست می‌آوریم

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT}$$

اکنون به جای طرف دوم تساوی به دست آمده، مقدار مساویش را از معادله دیفرانسیلی وان ت هف (معادله ۱۴) جایگزین می‌کنیم تا به دست آید

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

می‌توان ΔU° را با تفاوت میان دو جمله بر حسب انرژی یکی گرفت و نوشت

$$\Delta U^\circ = E_1^\circ - E_{-1}^\circ$$

با توجه به آن به دست خواهد آمد

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1^\circ}{RT^2} - \frac{E_{-1}^\circ}{RT^2}$$

بر اساس برخی پایه‌های ریاضی و داده‌های تجربی آشکار شده است که می‌توان از تساوی بالا، دو تساوی به شرح زیر را پیشنهاد کرد

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}^\circ}{RT^2}$$

و

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

ویا به طور کلی

این تساوی با معادله (۱۶) یکی است. هرگاه از آن با رعایت مستقل بودن جمله E نسبت به دما انتگرال بگیریم، به همان معادله آرنیوس می‌رسیم

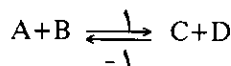
$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{معادله آرنیوس})$$

و یا
(۱۸) $k = AT^C e^{-\frac{B}{T}}$

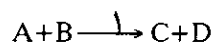
امروزه این معادله از دید نظری و تجربی از دقت بیشتری برخوردار است و اعتبار بیشتری دارد.

۵- به دست آوردن معادله آرنیوس از معادله وانت هف

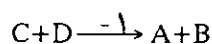
به دست آوردن معادله آرنیوس از معادله وان ت هف نسبتاً ساده است. برای این منظور واکنش دو طرفه زیر را در نظر بگیرید



این واکنش خود شامل دو واکنش است، یکی واکنش مستقیم



و دیگری واکنش معکوس یا واکنش برگشت



سرعت واکنش مستقیم در هر لحظه از معادله

$$= k_1 [A] [B]$$

به دست می‌آید. در حالی که k_1 ثابت سرعت واکنش مستقیم را می‌رساند. به همین ترتیب، سرعت واکنش معکوس نیز در هر لحظه از معادله

$$= k_{-1} [C] [D]$$

حساب می‌شود. همانطور که می‌دانید دو سرعت یاد شده در موقع تعادل با هم برابر هستند، یعنی برای آن دو داریم
سرعت واکنش معکوس = سرعت واکنش مستقیم

(در موقع تعادل)

شکل دیگری از این تساوی عبارت است از

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C][D] \quad (\text{در موقع تعادل})$$

می‌توان این تساوی را به صورت زیر نیز مرتب کرد

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (\text{در موقع تعادل})$$

به عنوان نتیجه نهایی این بحث می توان بیان داشت که در بیشتر مطالعات مربوط به اثر دما روی سرعت واکنشهای شیمیایی می توان از معادله (۳) برای تجزیه و تحلیل داده های تجربی استفاده کرد. این معادله در موردهایی که به یک تجزیه و تحلیل بسیار دقیق نتایج تجربی نیاز نیست و یا آنکه میزان دقت خود آن نتایج تجربی بسیار بالا نیست و به ویژه اگر گستره تغییر دما چندان وسیع نباشد، به خوبی می تواند برای بیان بستگی ثابت سرعت واکنش، k ، با دما به کار رود. برعکس، در موردهایی که یک تجزیه و تحلیل دقیق از داده های تجربی مورد نظر است و یا آنکه گستره تغییر دما وسیع و قابل توجه است، معادله (۳) دیگر به عنوان ملاک مناسبی برای بیان بستگی k با دما نخواهد بود، بلکه در چنین شرایطی باید از معادله ای مانند معادله (۴) که برای این منظور بسیار مناسب تر است، استفاده کرد.

زیر نویس:

- ۱- rate constant
- ۲- order of reaction
- ۳- Arrhenius equation
- ۴- pre-exponential or frequency factor
- ۵- activation energy
- ۶- Neper's number
- ۷- Wilhelmy
- ۸- Berthelot
- ۹- Warder
- ۱۰- Mellor
- ۱۱- Schwab
- ۱۲- Van't Hoff

مراجع

- 1- Keith J. Laidler; J. Chem. Educ.; 61, 494; 1984
- 2- J.I. Steinfeld, J.S. Francisco and W.L. Hase; Chemical Kinetics and Dynamics; 1989
- 3- Logan, S.R., J. Chem. Educ.; 59, 279; 1982
- 4- K.A. Connors; Chemical Kinetics; 1990

تأليف
کبير كاشف
پوست كلكتا، باري

بسم تعالی

بمیری اسلامی ایران
وزارت آموزش پرورش
معاونت امور آموزشی

از معاونت امور آموزش (گروه های آموزشی)
به ادارات کل آموزش پرورش استانهای کشور
موضوع: گروه آموزشی شیمی

بخدمت بخشنامه شماره ۱۰/آموز-۱۶۸/۸۸ ضمن اعلام تشکیل گروه آموزشی شیمی در این معاونت
نظر به کاروان اجزای و امکانات درج ذیل میباشد:

- ۱- بخشنامه شماره ۲۴/۶۸۱/۸۸ ب-۲/۱۶۸/۸۸ در خصوص تحقیقات و برنامه ریزی دروس و ضایعات آن وادار به آموزش و پرورش و در صورت لزوم تا تکمیل قرارداد و در تمام رشته های متوسطه لازم الاجراست
- ۲- مستوفیان اجزای و گروه های آموزشی پس از برگزاری امتحانات از طریق بررسی مقولات - امتحانی، اجرای دقیق بخشنامه فوق را به گویا نمایند. بدیهی است گروه آموزشی مرکز به سهم خود در این کار را انجام خواهد داد.
- ۳- چنانچه تا بحال بخشنامه فوق الذکر با اطلاع گروه های آموزشی و مدیران شیمی نرسیده است در امر و نتایج آن از لزوم بعمل آید. ضمناً جهت اطلاع بیشتر به ادارات آموزش پرورش در کل این بخشنامه و ضایعات آن در سطح رشته شیمی شماره ۱۱ تحت عنوان زندگیدار در آموزش شیمی چاپ شده است.
- ۴- از نظر نبودن مقولات خارج از برنامه درسی که دانش آموزان را رسیدن به جواب درست آن هم ملایک در متن کتاب درسی نماید خود داری شود.
- ۵- به نمونه از سوالات امتحانی پایه ها و نصابهای مختلف درسی که در سطح امتحان طرح خواهد کرد بد این مرکز ارسال فرماید.

علی اصغر فرانسس

معاونت امور آموزش

رونوشت: به اداره کل امتحانات جهت رعایت در امتحانات علمی و
سایر مقامات مرتبط به علم
درستی

برندگان جوایز نوبل در شیمی

بر روی تمبرهای پست

قسمت سوم: ۱۹۲۰ - ۱۹۳۴

نرست^(۱) (۱۹۲۰)

نرست نظریه گرمایی خود را که معمولاً از آن به عنوان سومین قانون ترمودینامیک نام می‌برند، در سال ۱۹۰۶ اعلام کرد. این نظریه می‌گوید که آنتروپی جامدهای منظم، وقتی دما به صفر مطلق میل می‌کند، به صفر نزدیک می‌شود. او نشان داد که به صفر مطلق نمی‌توان دست یافت و امکان اندازه‌گیری تغییر آنتروپی یک واکنش شیمیایی را با اندازه‌گیری آنتروپی‌های مطلق به کمک اندازه‌گیری‌های گنجایش گرمایی فراهم آورد. این قانون نشان می‌داد که بیشترین کار انجام شده به وسیله یک فرایند را می‌توان از روی گرمای آزاد شده در دماهای نزدیک به صفر مطلق محاسبه کرد و اینکه، شرایط تعادل برای واکنشهای شیمیایی با دقت قابل محاسبه است.

این قانون، افزون بر کاربردهای تئوری، موارد کاربردی نیز در حل مشکلات صنعتی از جمله محاسبات مربوط به سنتز آمونیاک هابر، برنده جایزه نوبل سال ۱۹۱۸، پیدا کرد.

در سال ۱۹۱۸، بررسیهای نرست در زمینه فتوشیمی، او را به ارائه نظریه واکنشهای زنجیری رهنمون شد که بسیاری از واکنشها نظیر سوختن انفجاری هیدروژن و کلر در برابر نور و تشکیل پلیمرها را توجیه کرد. نرست در جنگ جهانی اول

هفدهمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۲۰) به فیزیک‌دان و بعد شیمی‌دان آلمانی والتر نرست (۱۸۶۴ - ۱۹۴۱) استاد شیمی فیزیک و بعد فیزیک در دانشگاه برلین «پاس کارهایش در زمینه ترموشیمی» اعطاء شد. (تمبر شماره ۱۹، منتشر شده به مناسبت شصتمین سالگرد اعطاء جایزه به او). کارهای نخستین نرست در زمینه الکتروشیمی، یونش ترکیبها در آب را که به وسیله برنده جایزه نوبل سال ۱۹۰۳ آرنیوس^(۲)، بر مبنای ثابت دی الکتریک بالای آب پیشنهاد شده بود، توجیه کرد و معادله مشهور او، یعنی معادله نرست پیشنهاد شده در سال ۱۸۸۹، که اثر غلظت را بر پتانسیل پیل‌های گالوانی،
$$E = E_0 - (2/30.3RT/nF) \log(c_1/c_2)$$
 توصیف می‌کند، امکان اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری (E) پیل ساخته شده از الکترودهای غیر استاندارد یا محاسبه پتانسیل الکترودیوک نیم-پیل که در آن فعالیت تمام گونه‌های موجود واحد نیست، فراهم می‌کند. چون E پیل با انرژی آزاد (G) واکنش پیل نسبت مستقیم دارد، معادله نرست تئوری محلول الکترو شیمیایی و ترمودینامیک را یکدیگر مرتبط می‌سازد.

سال ۱۹۰۴ و ویلیام رامسی^(۵) در کالج دانشگاهی لندن شروع به کار کرد. این دو دانشمند، همانطور که رادرفورد و سادی پیش‌بینی کرده بودند، بطریق طیف بینی ثابت کردند که در جریان تجزیه رادیوآکتیوی خودبخود اورانیم، هلیوم تولید می‌شود. و این نخستین دلیل تجربی تبدیل طبیعی عناصرها به یکدیگر بود.

در جریان تجزیه رادیوآکتیوی، حدود ۴۰ - ۵۰ عنصر مختلف تشخیص داده شد، ولی برای جای دادن آنها در جدول تناوبی بیش از ۱۰ تا ۱۲ محل خالی وجود نداشت. در سال ۱۹۱۰، سادی پیشنهاد کرد که عنصرهای گوناگون می‌توانند در جدول تناوبی محل‌های یکسانی اشغال کنند و به این ترتیب، مفهوم، و نه واژه ایزوتوپی، را ارائه داد. در سال ۱۹۱۳ سادی واژه «ایزوتوپ» (یونانی، جای یکسان) را پیشنهاد کرد:

جمع جبری یکسان بارهای مثبت و منفی در هسته، هنگامی که جمع هندسی آنها متفاوت است، چیزی به دست می‌دهد که من آن را «ایزوتوپ» یا «عناصرهای ایزوتوپی» می‌نامم زیرا این عناصرها جای یکسانی در جدول تناوبی اشغال می‌کنند. این عناصرها از دیدگاه شیمیایی مانند هم هستند و به استثنای چند خاصیت فیزیکی که مستقیماً به جرم اتمی مربوط می‌شود، از دیدگاه فیزیکی نیز یکسان عمل می‌کنند.

همانطور که در بالا دیدیم، وجود ایزوتوپها از طریق تجربی به وسیله برنده جایزه نوبل سال ۱۹۱۴، تئودور ویلیام ریچاردز و دیگران، از جمله سادی و هایمن^(۶) تأیید شد. در سال ۱۹۱۹، موجودیت ایزوتوپهای بسیاری از عناصرها، که نه رادیوآکتیو بودند و نه از تجزیه رادیوآکتیوی به دست می‌آمدند، به وسیله برنده جایزه نوبل سال ۱۹۰۶ در فیزیک، تامسون^(۷) (۱۸۵۶ - ۱۹۴۰) و به ویژه به وسیله شاگردش فرانسیس ویلیام آستون^(۸) (۱۸۸۷ - ۱۹۴۵) به اثبات رسید. نوزدهمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۲۲) به آستون، همکار کالج تری‌نیتی در کامبریج «پاس کشف ایزوتوپهای شمار زیادی عنصر غیر رادیوآکتیو، به کمک طیف نگار جرمی خود به خاطر اعلام قاعدهٔ عدد کامل» اعطاء شد. آستون نخستین برنده جایزه نوبل در شیمی است که هنوز بر روی تمبر پست چاپ شده است.

پروگل^(۹) (۱۹۲۳)

بیستمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۲۳) به شیمی تجزیه‌دان



دکتر علی سیدی
دانشیار دانشگاه تهران

صادقانه به کشور زادگاهش خدمت کرد و دو پسر خود را در این کشمکش از دست داد. افزون بر این، او در سالهای آخر عمر خود، مورد خشم دستگاه بود زیرا دو تا از دخترهایش با یهودی ازدواج کرده بودند.

سادی^(۳) (۱۹۲۱)

هجدهمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۲۱) به فردریک سادی (۱۸۷۷ - ۱۹۵۵)، استاد شیمی در دانشگاه آکسفورد «پاس مشارکت در بالا بردن دانش ما در زمینه شیمی اجسام رادیوآکتیو و بررسیهایش در زمینه مبداء و ماهیت ایزوتوپها» اعطاء شد. (تمبر شماره ۲۰، منتشر شده به مناسبت شصتمین سالگرد اعطاء جایزه به او). سادی در سال ۱۸۹۹ با برنده جایزه نوبل سال ۱۹۰۸ ارنست رادرفورد^(۴) در دانشگاه ملک گیل آغاز بکار کرد. این دو دانشمند نظریه‌ای ارائه دادند که تجزیه رادیوآکتیوی عناصرهای رادیوآکتیو را همراه با انتشار پرتوهای α ، β یا γ توضیح می‌داد. سادی بعداً نظریه تجزیه رادیوآکتیوی را به سربهای شاخه گسترش داد. سادی، وقتی دوباره در سال ۱۹۰۲ به انگلستان بازگشت، با برنده جایزه نوبل

اطریشی فریتس پرگل (۱۸۶۹-۱۹۳۰)، استاد شیمی پزشکی در انستیتو شیمی پزشکی دانشگاه فنی کراز «پاس اختراع روش میکروآنالیز اجسام آلی» اعطاء شد. (در سال ۱۹۷۳ کشور زادگاهش، اطریش، تمبر شماره ۲۱ را به مناسبت پنجاهمین سالگرد اعطاء جایزه به او منتشر کرد. پرگل درجه دکتری پزشکی خود را در سال ۱۸۹۴ از دانشگاه کراز دریافت کرد و در سال ۱۹۰۴ شیمی را زیر نظر برنده جایزه نوبل سال ۱۹۰۲، امیل فیشر، در برلین و برنده جایزه نوبل سال ۱۹۰۹، ویلهلم استوالد در لایپزیک فراگرفت.

گرچه پرگل به کار پزشکی، به ویژه جراحی چشم، اشتغال داشت، لیکن دلبستگی اصلی او پژوهش بود. در سال ۱۹۰۷ مطالعه تجزیه اسیدهای صغری را، ابتدا از دیدگاه پزشکی آغاز کرد ولی بزودی شیمی آنها مورد توجه او قرار گرفت. چون کار او به خاطر نبودن مواد اولیه کافی به کندی پیش می‌رفت، او شروع به ابداع روشهای تجزیه برای مقادیر کم اجسام کرد که تا آن زمان وجود نداشت تا با استفاده از دستهای جراحی کارهایی دقیق انجام دهد. در سال ۱۹۱۲ او توانست میکرو آنالیزهای کمتی کرین، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و هالوژنها را با استفاده از فقط ۵-۱۳ میلی‌گرم نمونه به انجام برساند و نتایجی با دقت نتایج به دست آمده از ماکروآنالیزهای معمولی کسب کند. بعدها او توانست از نمونه‌هایی به کوچکی ۳-۵ میلی‌گرم استفاده کند. میکرو آنالیزهای امروزی می‌توانند با نمونه‌هایی به کوچکی چند دهم میلی‌گرم کار کنند. پرگل همچنین تعدادی روش میکرو برای گروههای عاملی طرأحی کرد و یک ترازوی دقیق و حساس و قطعات دیگری برای تجهیزات میکرو ارائه داد. در سال ۱۹۱۷، جولوس اسپرینگر^(۱۱) کتاب پرگل «میکرو آنالیز کمتی آلی» را که شاخه کاملاً جدیدی در شیمی تجزیه به‌سود و بسد فعات چاپ شده، منتشر کرد. به عقیده یکی از استادان کمیته جوایز نوبل در شیمی، وابسته به آکادمی علوم سلطنتی سوئد، روشی که موجب شد پرگل جایزه نوبل دریافت کند، یک کشف جدید نیست. این روش در اصل یک نوع بازنگری و بهبود روشهای قدیمی است.^(۱۲)

بعد از دریافت جایزه نوبل به وسیله پرگل، شیمی‌دانها از سراسر جهان به کراز آمدند تا روشهای جدید را زیر نظر و راهنمایی او مطالعه کنند. تئودور لون^(۱۳) (۱۸۶۹-۱۹۴۰) روشهای پرگل را به ایالات متحده برد. پرگل، همسر نداشت و کمی پیش از مرگش وصیت کرد که مبلغ قابل ملاحظه‌ای پول به آکادمی علوم وین اهدا شود تا به مصرف پژوهش در زمینه

میکرو آنالیز برسد. او خواست که سود این سرمایه به صورت یک جایزه سالیانه (که اکنون به جایزه فریتس پرگل مشهور است) به شیمی‌دانهای میکرو آنالیز اطریشی اعطاء شود. امروز، تجزیه عنصری آلی تنها زمینه‌ای از تجزیه است که در آن روشهای میکرو جای روشهای ماکرو می‌مربوط را که اکنون به ندرت مورد استفاده‌اند، گرفته است. در سال ۱۹۲۴، جایزه نوبل در شیمی اعطاء نشد.

زیگموندی^(۱۲) (۱۹۲۵)

بیست و یکمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۲۵) به شیمی‌دان مجارستانی متولد اطریش، ریچارد آدلف زیگموندی (۱۸۶۵-۱۹۲۵)، استاد شیمی معدنی در دانشگاه گوتینگن «پاس اثبات ماهیت ناهمگن محلولهای کلوییدی و نیز به خاطر روشهای مورد استفاده او، که از آن پس در شیمی کلویید مدرن اساس و پایه قرار گرفته است» اعطاء شد. (در سال ۱۹۷۹، اطریش به مناسبت پنجاهمین سال مرگ زیگموندی، تمبر شماره ۲۲ را منتشر کرد). دریافت جایزه نوبل به وسیله زیگموندی، برای نخستین بار، دانش نسبتاً جدید کلویید را بسیار مفتخر ساخت. گرچه در سال ۱۹۲۶ ژان بابتیست پرن^(۱۳) (۱۸۷۰-۱۹۴۲) و سود برگ^(۱۴) به ترتیب جوایز نوبل را در فیزیک و شیمی، به خاطر کارهایی که مستقیماً با کار موفقیت آمیز زیگموندی در ارتباط بود، دریافت داشتند، از آن پس هیچ جایزه نوبلی به خاطر انجام کاری در زمینه علوم کلویید اعطاء نشده است. در روزگار زیگموندی، این دانش بخوبی درک نشده بود و کار پیشاهنگ او افق‌های تازه‌ای در زمینه‌ای از پژوهش‌گشود که دسترسی به آن نسبتاً مشکل بود ولی اهمیت بسیار داشت. (تظاهرات گوناگون زندگی آلی، با محیط کلوییدی پروتو پلاسم رابطه‌ای تنگاتنگ دارند).

در زمان تصدی شرکت سازنده شیشه آلات اسکات درینا (۱۸۹۷-۱۹۰۰) که شهرت جهانی داشت، زیگموندی با شیشه‌های رنگی و مات کار می‌کرد و شیشه شیر مشهور درینا را اختراع کرد. کار او بر روی شیشه‌هایی که رنگ و مات بودن آنها به سبب داخل کردن مواد کلوییدی بود، او را به سوی پژوهش در زمینه شیمی کلویید سوق داد. زیگموندی دریافت که سول‌های سرخ تهیه شده نخستین به وسیله مایکل فاراده^(۱۵) (۱۷۹۱-۱۸۶۷) شیشه‌های یاقوتی است و برای تهیه این سول‌های طلایی روشهایی تکرار شونده ابداع کرد که به عنوان سیستمهای الگو در بیشتر کارهایش مورد استفاده بودند. زیگموندی، همراه با فیزیک‌دان شرکت شیشه زایس‌ینا،

ویلهم سایدنتف^(۱۱) (۱۸۷۲-۱۹۴۰) با استفاده از اثر تندال شکست نور ناشی از ذرات با ابعاد کلوییدی، یک اولترا میکروسکپ طرح کرد و ساخت که می توانست برای مشاهده ذرات کلوییدی مورد استفاده قرار گیرد. او همچنین تغییر رنگ سول های طلایی را در اثر افزودن نمکها مطالعه کرد و جلوگیری از این اثرها را با افزودن عوامل محافظ نظیر صمغ عربی و ژلاتین مورد بررسی قرار داد. او با استفاده از اولترا میکروسکپ نشان داد که تغییر رنگ به علت تغییر اندازه ذرات، بر اثر بهم چسبیدن است و عوامل محافظ از بهم چسبیدن آنها جلوگیری می کنند. زیگموندی همچنین فن فراصافی* را برای بررسی سیستمهای کلوییدی کامل کرد و در زمینه جنبه های گوناگون شیمی کلویید چندین کتاب نوشت.

سودبرگ (۱۹۲۶)

بیست و دومین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۲۶) به تئودور سودبرگ (۱۸۸۴-۱۹۷۱) استاد شیمی فیزیک در دانشگاه اوپسالا «پاس کارهایش در زمینه سیستمهای معلق» اعطاء شد. (تمبر شماره ۲۳، طرز کار اولترا سانتریفوژ او را نشان می دهد). همطور که زیگموندی، شیمی کلوییدان، جایزه نوبل سال ۱۹۲۵ را بخاطر اولترا میکروسکپ خود دریافت کرد و در بالا به آن اشاره کردیم، سودبرگ نیز جایزه نوبل خود را به خاطر اختراع دستگاهی برای مطالعه کلوییدها و ترکیبهای ماکرو مولکول، یعنی اولترا سانتریفوژ، دریافت داشت.

در سال ۱۹۰۸، سودبرگ در رساله دکتری خود روش تازه ای برای تولید ذرات کلوییدی و همچنین دلیلی بر تأیید تئوری انیشتن - فون اسمولوشوویسکی^(۱۷) در زمینه حرکات برونی که وجود مولکولها را تأیید می کرد، گزارش کرد. او و شمار زیادی از شاگردانش خواص فیزیکی کلوییدها، نظیر انتشار، جذب نور و سدیماتاسیون آنها را بررسی کردند. او از این بررسیها نتیجه گرفت که قوانین گازها در مورد دستگاههای معلق نیز دارای اعتبارند. برای مطالعه سدیماتاسیون مولکولهای بزرگ نظیر پروتئینها، کربوهیدراتها و پلیمرها در محلول - او اولترا سانتریفوژ را اختراع کرد که نیروهای سانتریفوژی تا یک میلیون مرتبه بیشتر از نیروی سنگینی ایجاد می کرد. او از روی سرعت سدیماتاسیون موفق شد برای نخستین بار وزنهای مولکولی (و گاهی شکل) پروتئینها را تعیین کند. از این دستگاه می توان برای جداسازی مخلوط ذرات، از انواع گوناگون، استفاده کرد.

هنریخ اوتو ویلند^(۱۸) (۱۸۷۷-۱۹۵۷) و آدولف اوتو

رنهولد ویندوس^(۱۹) (۱۸۷۶-۱۹۵۹) به ترتیب بیست و سومین (۱۹۲۷۰) و بیست و چهارمین (۱۹۲۸) برندگان جوایز نوبل در شیمی هستند که به افتخار آنان هنوز تمبر پستی چاپ نشده است.

فون اولر - چلپین^(۲۰) (۱۹۲۹)

بیست و پنجمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۲۹) مشترکاً بین بیوشیمی دان انگلیسی آرتور هاردن^(۲۱) (۱۸۶۵-۱۹۴۰)، رئیس گروه بیوشیمی انستیتو طب پیشگیری و استاد افتخاری شیمی در دانشگاه لندن و شیمی دان آلمانی - سوئدی فون اولر - چلپین (۱۸۷۳-۱۹۶۴)، استاد شیمی عمومی و آلی در دانشگاه سلطنتی استکهلم و مدیر انستیتو ویتامین استکهلم و انستیتو بیوشیمی «پاس بررسیهایشان در زمینه تخمیر قند و آنزیمهای تخمیری» اعطاء شد. گرچه کشفهای این دو دانشمند کاملاً با یکدیگر مرتبط بودند، فقط کار فون اولر - چلپین بر روی تمبر پست مفتخر شده است (تمبر شماره ۲۴ تخمیر گلوکز به اتانول را نشان می دهد). به گفته اچ - جی سادریوم^(۲۲)، استاد کمیته جوایز نوبل در شیمی، آکادمی علوم سلطنتی سوئد: از یکطرف، کشفهای بنیادی هاردن، پیش شرط و نقطه آغاز کارهای گوناگون فون اولر را تشکیل می دادند و از طرف دیگر، تنها کار اولر بود که اهمیت کشف هاردن را کاملاً آشکار می ساخت.

هاردن، با استفاده از دیالیز، نشان داد که آنزیم مخمر، یعنی زیماز، که پیش از آن به وسیله برنده جایزه نوبل سال ۱۹۰۷، ادوارد بوخنر^(۲۳) مطالعه شده بود، از یک آنزیم بزرگ با وزن مولکولی زیاد با ماهیت پروتئینی و یک کو آنزیم که مولکول کوچکی است و ماهیت پروتئینی ندارد و برای کار آنزیم ضروری است، تشکیل شده است. هاردن همچنین نقش اسید فسفریک را در تخمیر، که پیش از آن نادیده انگاشته شده بود، نشان داد.

مکانیسم اسید فسفریک تا حد زیادی توسط فون اولر و شاگردانش که ماهیت شیمیایی کو آنزیم را نیز مورد بررسی قرار دادند، روشن شد. بر اثر بررسیهای گسترده فون اولر معلوم شد که ویتامینها برای زندگی ضروری می باشند زیرا خود بخشهایی از کو آنزیم را تشکیل می دهند. و چون آنزیمها کاتالیزور به شمار می آیند و در نتیجه، فقط با مقادیر کم ضرورت پیدامی کنند، کو آنزیمها و در نتیجه ویتامینها نیز با مقادیر کم

* ultrafiltration

ضروری می‌باشد.

فون اولر نشان داد که نخستین نقش اسیدفسفریک در تخمیر، واکنش دادن با آنزیم و تولید گلوکز مونوفسفات، همانند مونوفسفات کشف شده به وسیله هاردن و رابرت رابینسون^(۲۴) است. این فسفات در مرحله بعد در مجاورت کوزیماز به گلوکز دی فسفات و یک گلوکز فعال تبدیل می‌شود. گلوکز فعال در مرحله بعد، ماده اولیه ضروری برای مراحل بعدی تخمیر را فراهم می‌سازد. اثبات شباهت کوزیماز و کوموناز نقش پراهمیت آنزیم مکمل در فرایند تخمیر را آشکار کرد.

کارهای فون اولر و شاگردانش همچنین به تغلیظ کوانزیماز و مطالعه دقیق تر خواص آن منجر شد. وزن مولکولی تقریبی آن را (۴۰۰ ~) تعیین کردند و نتیجه گرفتند که احتمالاً یک پتوز نوکلئوزید است. بررسیهای آنها در زمینه مکانیسم پیچیده واکنش تخمیر قند به نتایج ارزنده‌ای در مورد متابولیسم کربوهیدراتی در اورگانسیمهای گیاهی و حیوانی منتهی گردید. هانس فیشر^(۲۵) (۱۸۸۱-۱۹۴۵) برنده بیست و ششمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۳۰) بر روی تمبر پست مفتخر نشده است.

بوش^(۲۶) (۱۹۳۱)

بیست و هفتمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۳۱) به شیمی‌دانهای صنعتی آلمانی کارل بوش (۱۸۷۴-۱۹۴۰) و فردریک برگیوس^(۲۷) (۱۸۸۴-۱۹۴۹) «پاس مشارکت آنها در اختراع و گسترش روشهای شیمیایی در فشار بالا» اعطاء شد. فقط بوش بر روی تمبر پست مفتخر شده است.

بوش، نخست در ابتدای قرن به مسئله تثبیت نیتروژن جلب شد، ولی نخستین فرصت مناسب برای دست زدن به یک کار صنعتی در مقیاس گسترده در سال ۱۹۰۸، هنگامی پیش آمد که بادیش انیلین اند سودافابریک^(۲۸) (BASF) به فرایند سنتزی آمونیاک در فشار بالا، طراحی شده به وسیله برنده جایزه نوبل سال ۱۹۱۸، فریتس هابر دست یافت. بوش و همکارانش در کوشش به منظور طراحی فرایندی با مقیاس گسترده، کارخانه و دستگاهی ساختند که می‌توانست در فشار گازی بالا و دماهای بالا کار کند و همچنین توانستند کاتالیزورهای اوسمیم و اورانیم هابر را با کاتالیزور مجاورتی (آهن خالص با چند افزودنی) که هم ارزان تر و هم دسترسی به آن آسان بود، جانشین سازند. آنها کوره‌های انفجاری مطمئن تحت فشار بالا

ساختند و روشی ارزان برای تولید و خالص کردن گازهای ضروری برای ستر آمونیاک را کشف کردند. بوش بیش از پیش از واحدهای صنعتی گسترده تر استفاده می‌کرد که گاهی آنها را فرایند هابر-بوش می‌نامند. او صنعتی به وجود آورد که آمونیاک سنتزی را برای مصرف در صنعت و کشاورزی فراهم می‌آورد. او روشهایی برای تولید صنعتی کودهای نیتروژندار ابداع کرد و به این ترتیب کودهای کشاورزی ارزان در اختیار تمام کشورهای جهان قرار گرفت.

شیمی‌دانهای امریکایی ایروینگ لانگمیر^(۲۹) (۱۸۸۱-۱۹۵۷) و هارولد کلیتون^(۳۰) (۱۸۹۳-۱۹۸۱)، برندگان بیست و هشتمین (۱۹۳۲) و بیست و نهمین (۱۹۳۴) جوایز نوبل بر روی تمبر پست مفتخر نشده‌اند. در سال ۱۹۳۳، جایزه نوبل اعطاء شد.

۱) Walther Nernst	۱۶) Wilhelm Siedentopf
۲) Arrhenius	۱۷) Einstein - von Smoluchowski
۳) Frederick Soddy	۱۸) Heinrich Otto Wieland
۴) Ernest Rutherford	۱۹) Adolf Otto Reinhold Windaus
۵) William Ramsay	۲۰) Von Euler - Chelpin
۶) Hyman	۲۱) Arthur Harden
۷) J. J. Thomson	۲۲) H. G. Soderbaum
۸) Francis William Aston	۲۳) Eduard Buchner
۹) Fritz Pregl	۲۴) Robert Robinson
۱۰) Julius Springer	۲۵) Hans Fischer
۱۱) Theodor Levene	۲۶) Carl Bosch
۱۲) Richard Adolf Zsigmondy	۲۷) Friedrich Bergius
۱۳) Jean Baptiste Perrin	۲۸) Badische Anilin - und Sodafabrik
۱۴) Svedberg	۲۹) Irving Langmuir
۱۵) Michael Faraday	۳۰) Harold Clayton

در طول قرن‌های متمادی تلاش‌های بسیاری در جهت بکارگیری مواد مناسبی که بتواند به عنوان جایگزین اعضای طبیعی بدن، عملکرد مناسبی از خود نشان دهد، صورت گرفته است. اگر چه تا کنون از فلزها و آلیاژها و همچنین از پلیمرها و سرامیکها به این منظور استفاده شده است، اما تا دستیابی به مواد مطلوب هنوز فاصله زیادی موجود است. نگاهی به تحقیقاتی که خصوصاً در دو دهه گذشته در زمینه بیومتریال‌ها انجام گرفته، می‌تواند مبین اهمیت اینگونه مواد و نقش روزافزون آنها در مهندسی پزشکی باشد.

بیومتریالها (ایمپلانت)، ویژگی و انواع آنها

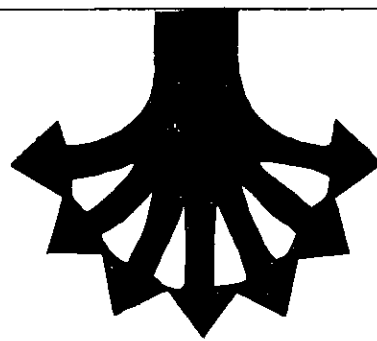
بیومتریال عبارت از ماده و یا مجموعه‌ای از مواد طبیعی یا مصنوعی - غیر از دارو - می‌باشند که به منظور ترمیم، تقویت و یا تعویض قسمت و یا قسمتهایی از بافت، اعضاء و عملکردهای بدن انسان به مدت محدود و یا نامحدود به کار برده می‌شوند. هر چند امروز خود ترکیبهای فلزی، پلیمری و سرامیکی زیادی وجود دارند که می‌توانند مطابق با تعریف فوق و در حد قابل قبولی مورد استفاده قرار بگیرند اما هنوز ماده‌ای که لزوم نظر با یک بیومتریال ایده آل مشابهت داشته باشد و با ویژگیهای آن تا حد زیادی تطبیق کند، شناخته نشده است.

ماده‌ای که قرار است در بدن جاندار بکار گرفته شود باید دارای ویژگیهای زیر باشد:

الف: یک بیومتریال باید پیش از هر چیز با بدن از نظر بیولوژیکی سازگار باشد. ماده نباید موجب تحریک سیستم ایمنی بدن شده، و در نهایت پس زده شود. افزون بر این مناسب است تا ماده مزبور در صورت لزوم بتواند به اجزای تشکیل دهنده تجزیه و توسط بدن جذب شود و تنها در این صورت است که ایمپلانت یک تعادل مطلوب با بدن جاندار ایجاد می‌کند.

ب: ماده‌ای که از آن ایمپلانت ساخته می‌شود باید دارای ساختار مناسبی باشد تا بافت استخوانی بتواند در درون حفره‌های ایمپلانت رشد کند. این امر سبب به وجود آمدن یک اتصال محکم و پایدار بین استخوان و ایمپلانت خواهد شد. در این صورت حفره‌ها باید دارای اندازه مشخص و کنترل شده باشند.

پ: بیومتریال باید دارای خواص مکانیکی مناسب باشد. تقریباً در همه موارد کاربردی، ایمپلانت به کار گرفته شده



کاربرد

بیوسرامیکها

در مهندسی پزشکی

دکتر فتح‌آبادی ۰۰۰ مضرزاده: مرکز پژوهش‌های مواد و انرژی

چکیده:

در این مقاله ضمن معرفی بیومتریال‌ها، انواع واکنش آنها با محیط فیزیولوژیک توضیح داده شده است. مقایسه‌ای بین بیومتریال‌ها بعمل آمده و به ویژگیهای مهم بیوسرامیکها و نقش روزافزون آنها در مهندسی پزشکی اشاره شده است. آنگاه سوابق مطالعه و ساخت بیوسرامیکها و امکانات موجود برای تولید آنها در جمهوری اسلامی ایران مورد مطالعه قرار گرفته است.

۱- مقدمه:

جستجو برای یافتن موادی که بتواند جایگزین اعضای ناسالم یا از دست رفته بدن انسان بشود به روزهای آغازین جراحی برمی‌گردد.

باید استحکامی نزدیک به استحکام استخوانی داشته باشد، که جایگزین آن شده است. این ویژگی عموماً با وجود حفره‌ها در قطعه مورد نظر که در بالا به آن اشاره شد، در تضاد قرار می‌گیرد و حفره‌ها سبب کاهش استحکام قطعه می‌شوند استحکام بیومتریالها با افزایش تخلخل کاهش می‌یابد و رسیدن به تخلخل مناسب سبب کاهش در خواص مکانیکی ایمپلانت می‌شود.

با توجه به موارد بالا می‌توان از مواد مختلفی به عنوان بیومتریال استفاده کرد.

هم اکنون به طور گسترده‌ای از فلزها به عنوان جایگزین بافت‌های مختلف در بدن انسان استفاده می‌شود. میله‌های پلاتینی که به منظور حمایت و یا اتصال دادن استخوان‌های شکسته در بدن قرار می‌دهند مثال آشنایی در این زمینه است.

همچنین پیشرفتهایی که در سالهای اخیر در زمینه علم و تکنولوژی پلیمرها صورت گرفته است، امکان استفاده از قطعه‌های پلیمری را در بدن انسان فراهم آورده است. به عنوان مثال در پیوند بافت‌های شریانی ترجیحاً از پلیمرها استفاده شده است و در دریچه‌های مصنوعی قلب را از دیسکهای پلاستیکی می‌سازند. اما مواد گوناگون وقتی در بدن جاندار قرار گیرند، دشواریهایی را به وجود می‌آورند که عمدتاً ناشی از ناسازگاری فیزیولوژیک بین آنها و بافت زنده است.

برای غلبه بر این دشواریها، دسته‌ای دیگر از مواد موسوم به بیوسرامیکها مورد توجه قرار گرفته‌اند و لذا یک بیوسرامیک بیومتریالی است که از جنس سرامیک باشد.

پیش از ادامه بحث در مورد بیوسرامیکها، لازم است به انواع واکنشهایی که در بافت زنده در مقابله با ورود یک ماده خارجی پدید می‌آید اشاره کنیم.

واکنشهای بدن در مقابل بیومتریالها

به طور کلی هر ماده‌ای که در محیط فیزیولوژیک قرار گیرد، می‌تواند از جمله واکنشهای زیر را در بافت زنده ایجاد کند:

الف: ماده سمی است و سبب نابودی محیط زنده اطراف خود می‌شود. آشکار است که چنین ماده‌ای را نمی‌توان به عنوان بیومتریال به کار برد.

ب: ماده از نوع غیر سمی اما از نظر بیولوژیکی غیر فعال است. در این صورت یک بافت فیبری با ضخامتهای مختلف در اطراف آن ایجاد خواهد شد یا در صورتی که ماده به عنوان استخوان در بدن قرار داده شده باشد، می‌توان مرز جدایی

استخوان طبیعی و مصنوعی را با میکروسکوپ به خوبی تشخیص داد. به چنین موادی بیومتریالهای تقریباً خنثی^۲ گویند.

پ: احتمال سوم آن است که ماده غیر سمی اما از نظر بیولوژیکی فعال باشد، در نتیجه بین ماده و بافت زنده نوعی پیوند به وجود خواهد آمد. این گونه مواد بیومتریالهای دارای سطح فعال^۳ نامیده می‌شوند.

ت: حالت چهارم زمانی است که ماده غیر سمی و توسط محیط فیزیولوژیک قابل جذب باشد. به گونه‌ای که پس از مدتی ماده تجزیه شده و بافت زنده جای آن را بگیرد. این دسته از مواد بیومتریالهای قابل جذب نامیده می‌شوند.

بیوسرامیکها

با توجه به ویژگیهای سرامیکها، کاربرد بیوسرامیکها خصوصاً از دهه هفتاد تا کنون با رشد روزافزونی همراه بوده است. پیش بینی می‌شود که در دهه نود، بیوسرامیکها در بسیاری از موارد جایگزین مواد فلزی و پلیمری شوند.

برتری سرامیکها در مقایسه با سایر بیومتریالها، در وحله اول در سازگاری بسیار خوب این مواد با ساز و کارهای موجود زنده نهفته است. این سازگاری ناشی از آن است که سرامیکها عمدتاً از همان عنصرهای تشکیل شده‌اند که تشکیل دهنده محیط فیزیولوژیک نیز می‌باشند و سرانجام انسان را از خاک آفریده‌اند و سرامیکها هم نوعی خاک محسوب می‌شوند.

بعنوان مثال می‌توان به کلسیم، پتاسیم، منیزیم، سدیم، فسفر و غیره اشاره کرد. عنصرهای دیگری نظیر آلومینیم و یتانیم نیز در سرامیکها وجود دارند که خاصیت سمی آنها در مقابل بافت زنده بسیار محدود و ناچیز است.

بیوسرامیکها حتی پس از قرار گرفتن به مدت طولانی در معرض محیط بیولوژیک دچار تغییرهای شیمیایی شدید نمی‌شوند حتی هنگامی که در دراز مدت تخریب شیمیایی یا مکانیکی رخ دهد، غلظت محصولات ناشی از تخریب در همسایگی بافت زنده به آسانی توسط مکانیزم‌های طبیعی جذب در بدن قابل کنترل است.

افزون بر این سرامیکها عموماً "فاقد الکترون آزاد هستند، در نتیجه در محیط بافت زنده که به علت وجود انواع یونهای نوعی الکتروولت محسوب می‌شود - دچار خوردگی ناشی از تشکیل پیل الکترو شیمیایی نمی‌شوند.

بافت زنده در پاسخ به یک بیوسرامیک خنثی، غشای فیبری بسیار نازکی به ضخامت چند میکرون و کمتر روی آن به

وجود می‌آورد. بعنوان مثال امروز اصلی‌ترین کاربرد بیوسرامیک‌های آلومینایی در زمینه ساخت قطعه‌های ارتوپدیک و ایمپلنت‌های دندان است. کربنهای LTI را عمدتاً برای ساخت افزارها و قطعات مربوط به قلب و عروق به کار می‌برند.

ترکیب بیوسرامیک‌های فعال در سطح را طوری انتخاب می‌کنند که سطح آنها با محیط فیزیولوژیک وارد واکنش شود و پیوند شیمیایی بین بافت زنده و سطح ایمپلنت به وجود آید. سرامیک‌های از جنس هیدروکسیل آپاتیت از جمله این نوع بیوسرامیک‌ها هستند.

ترکیب بیوسرامیک‌های قابل جذب فقط شامل عناصری است که از طریق سازوکار طبیعی بدن به سهولت قابل جذب باشد. بنابراین ترکیب‌های دارای کلسیم، فسفات و سدیم در این موارد انتخاب‌های بهتری هستند.

در شکل‌های (۱) و (۲) شاخص سایش و ضریب اصطکاک دو نوع ایمپلنت سرامیک - سرامیک و فلز - پلیمر با هم مقایسه شده است. همان‌گونه که مشهود است ایمپلنت سرامیکی خواص مکانیکی مناسبتری را از خود نشان می‌دهد.

تهیه و ساخت بیوسرامیک‌ها

تهیه و ساخت بیوسرامیک‌ها را می‌توان به سه مرحله تقسیم‌بندی کرد:

الف: تخلیص و آماده‌سازی مواد اولیه

در این مرحله پس از اعمال روش‌های مختلف تخلیص، باید مواد اولیه را به خلوص بسیار بالایی که برای این گونه مواد پیش‌بینی شده رسانید. این روش‌ها شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و استفاده از روش (ذوب منطقه‌ای) می‌باشند.

در دست داشتن مواد اولیه با خلوص بالا اساسی‌ترین شرط برای تهیه بیوسرامیک‌ها می‌باشد. زیرا فیزیولوژی موجود زنده به‌یچوجه ناخالصی را تحمل نخواهد کرد.

ب: شکل دادن ایمپلنت‌ها نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار

است. شکل دادن قطعه‌ها باید به نحوی صورت پذیرد که عیوب ایجاد شده در قطعه به حداقل برسد و علاوه بر این باید شکل دادن را بروشی انجام داد که به عملیات پرداخت، یا نیازی نباشد و یا این عملیات به حداقل برسد. افزون بر این چون قطعه‌های مورد نیاز عموماً دارای شکل پیچیده و نامنظم هستند، نمی‌توان هر نوع روش شکل دادن را انتخاب کرد. در هر حال با توجه به مراتب بالا باید بهترین روش شکل دادن مشخص شود.

پ: اغلب سرامیک‌های مورد استفاده در مهندسی پزشکی دارای ذوب بالا هستند و لذا باید شرایط پخت آنها در درجه حرارت و اتمسفر کنترل شده صورت پذیرد. برای نمونه آلومینا دارای نقطه ذوبی در حدود 2050°C می‌باشد و برای پخت آن دماهایی در حدود 1800°C مورد نیاز است.

از سوی دیگر عواملی که موجب تسریع در امر زیترینگ می‌گردند مانند ناخالصی‌ها نمی‌توانند بطور نامحدود مورد استفاده قرار گیرند، زیرا همان‌گونه که در فوق اشاره شد خلوص نقش مهمی را ایفاء می‌کند.

امکان ساخت بیوسرامیک‌ها در ایران

تاکنون فعالیت‌های زیادی در زمینه تخلیص، روش‌های شکل دادن و پخت سرامیک‌ها در کشور صورت گرفته است.

هم اکنون در زمینه ساخت چینی دندان، نمونه‌هایی ساخته شده است و در مورد آزمایش قرار گرفته‌اند و بنظر می‌رسد که در این زمینه مشکل چندانی وجود نداشته باشد.

در رابطه با ساخت بیوسرامیک‌ها از نوع Al_2O_3 و LTI هنوز موانعی وجود دارند که این مشکلات در زمینه عدم دسترسی به دماهای بالاتر و مشکلات ناشی از عدم اعمال روش‌های نوین تخلیص مواد می‌باشد. با وجود اقداماتی که در این زمینه صورت گرفته است و خصوصاً با ساخت قطعه‌هایی از نوع Al_2O_3 تجربه‌های ارزنده‌ای وجود دارد. اخیراً اقداماتی در

PRESENT USES OF BIOCERAMICS

ORTHOPEDIC LOAD-BEARING APPLICATIONS

Al_2O_3

LTI - Carbon

ARTIFICIAL HEART VALVES

LTI - Carbon

ULTI - Carbon

HA	COATINGS FOR TISSUE INGROWTH (Cardiovascular, Orthopedic, Dental & Maxillofacial Prosthetics)
HA - Autogenous Bone Composite	
HA - PLA Composite	
Surface - Active Glasses	Al_2O_3
	ULTI - Carbon
HAXILLOFACIAL RECONSTRUCTION	HA
	COATINGS FOR CHEMICAL BONDING (Orthopedic, Dental & Maxillofacial Prosthetics)
Al_2O_3	
HA	
HA - PLA Composite	HA
Surface - Active Glasses	Surface - Active Glasses
	Surface - Active Glass Ceramics
OTOLARYNGOLOGICAL	
	TEMPORARY BONE SPACE FILLERS
Al_2O_3	Trisodium Phosphate
HA	Calcium and Phosphate Salts
Surface - Active Glasses	
Surface - Active Glass Ceramics	
PERCUTANEOUS ACCESS DEVICES	DENTAL IMPLANTS
ULTI - Carbon	Al_2O_3
LTI - Carbon	LTI - Carbon
	HA
ARTIFICIAL TENDON AND LIGAMENT	Surface - Active Glasses
	PERIODONTAL POCKET OBLITERATION
PLA - Carbon Fiber Composite	
	HA
ORTHOPEDIC FIXATION DEVICES	HA - PLA Composite
	Trisodium Phosphate
PLA - Carbon Fibers	Calcium and Phosphate Salts
PLA - Calcium/Phosphorus - Base Glass Fibers	Surface Active Glasses
	ALVEOLAR RIDGE AUGMENTATIONS
STIMULATIONS ELECTRODES	
ULTI - Carbon	Al_2O_3
LTI - Carbon	

1. P.Vincenzini, " Ceramics In Clinical Applications"
2. S.F. Hulbert, R.S. Young, J.J. Klawitter, C.D. Talbert and F.H. Stelling, J.Biomed. Mater. Res. 4, (1970) 433-456.
3. P. Griss, B. Krempien, H.V.Andrian - Werburg, G.Heimke, R. Fleiner and R. & Th. Diehm, J.Biomed. Mater. Res. Symp. 5.(1974) 36-48.
4. P.M. Boutin, Orthopaedic Ceramic Implants 1, (1981) 11-18.
5. H. Kawahara, Orthopaedic Ceramic Implants 1, (1981) 1-10.
6. P. Griss, R. Silber, B. Merkle, K. Haehner, G. Heimke, B.Krempien, J.Biomed. Mater. Res. Symposium, No.7, (1976) 519-528.
7. C.M. Busing, W. Schulte, B. D'Hoedt, G. Heimke, Dental Implants, Carl Hanser Verlag, (1980) 21-26.
8. J.C. Bokros, Chemistry and Physics of Carbon, Vol.5, Marcel Dekker, New York (1969) 1-18.
9. J.C. Bokros, Ceramics in Surgery, Elsevier, New York, (1983).
10. A. Haubald, H.S. Shim and J.C. Bokros Biocompatibility of Clinical Implant Materials, Vol.II, CRC Press (1981) 3-42.
11. R.F. Debski, et al, Surgical Forum, 32. (1981) 242-244.
12. G. Piotrowski, L.L. Hench, W.C. Allen and G.J. Miller, J.Biomed Mater. Res., 9(6), (1975) 47-61.
13. A.E. Clark, L.L. Hench and H.A. Paschall, J.Biomed. Mater. Res.,10, (1976) 161-174.
14. L.L. Hench, R.J. Splinter, T.K. Greenlee and W.C. Allen, J. Biomedical Mater. Res. No. 2, Part 1, (Nov.1971) 117-141.
15. L.M. Sheppard, Advanced Materials & Processes 2(5), (1986) 26-31.
16. Mclean J.W., " The Science and Art of Dental Ceramics", Volume I, Quintessence publ. Co. Chicago, 1979.
17. Mclean J.W., "The Science and Art of Dental Ceramics". Volume II, Quintessence Publ. Co. Chicago 1980.

زمینه ساخت قطعه‌های کربنی به عمل آمده است که این اقدامات هنوز در مراحل اولیه هستند.
آنچه که هم اکنون ضروری بنظر می‌رسد، تشکیل گروهی منسجم از متخصصین مواد، پزشکی و مهندسی پزشکی است تا با هماهنگی آنها پژوهشهای جهت‌دار و مشخصی در رابطه با ساخت بیوسرامیکها انجام پذیرد.

- EVOLUTION OF ALUMINA CERAMIC IMPLANTS

- 1932 First suggestion of application of Al_2O_3 - Ceramics in medicine (Rock, 1933)
- 1963 First orthopaedic Bone substitute application (Smith, 7 1963)
- 1964 First dental implant of alumina - Ceramics (Sandhaus, 1967)
- 1968 Tissue ingrowth studies using porous alumina ceramics (Hulbert, et al, 1970)
- 1970 French hip prosthesis: Alumina ceramic ball and (cemented) cup (Boutin, 1971)
- 1970 Biological and biomechanical studies for cement-free alumina - ceramic hip joint replacement. (Boutin 1972, Heimke, Griss, et al, 1973)
- 1974 German alumina hip prosthesis with cement-free screw type cup and ball (Mittelmeier 1974, Griss, Heimke, et al, 1975)
- 1981 Alumina ceramic total knee prostheses (Oonishi, et al, 1981)
- 1982 FDA approval in U.S. for non-cemented alumina ceramic cup and ball and CoCrMo-stem of Mittelmeier type.

جدول شماره (۲)

پانویس

- 1) ماده‌ای است که آن را به طور طبیعی، مصنوعی در Implant بافت جاسازی کنند) جا دادن، نشانیدن، غرس کردن
- 2) Nearly Inert biomaterials
- 3) surface active biomaterials
- 4) resorbable biomaterials
- 5) Zone melting
- 6) sintering

لیزرها و مکانیک کوانتومی

کلمه لیزر (laser) حروف اول

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

تقویت نور به وسیله نشر تهییجی تابش است. تولید یک چنین تابش الکترومغناطیس همدوس (Coherent) مستلزم وارونه شدن جمعیت و نشر تهییجی است. برای توضیح این واژه‌ها لازم است بحث ساده‌ای از مکانیک کوانتومی داشته باشیم.

طبق اصل بنیادی مکانیک کوانتومی به هر چیزی یک موج وابسته است. مثلاً، الکترونها در اتمها حول هسته امواج یا اوربیتالهای معینی با انرژیهای مشخص دارند. موج وابسته به یک الکترون می‌تواند تغییر شکل دهد و به صورت اوربیتال متفاوتی با یک انرژی متفاوت درآید (به طوری که مرسوم است به جای اوربیتال از واژه "تراز انرژی" استفاده می‌شود).

چنانچه اوربیتال جدید انرژی پایین‌تری داشته باشد، اتلاف انرژی ممکن است به صورت نور ظاهر شود (شکل الف) این فرایند متداول را نشر خودبه‌خودی می‌نامند. این نوع نشر بسته به ماده و انواع اوربیتالها همچنین فلئورسانس، فسفرسانس و لومینسانس نامیده می‌شود. مثالهایی از این نوع نشر چراغهای نئون و لامپهای بخار سدیم یا جیوه است که از آنها در خیابانها استفاده می‌شود و در آنها بر اثر انرژی الکتریکی الکترون به تراز انرژی بالاتر ارتقا می‌یابد و سپس با سقوط الکترون به تراز انرژی پایین‌تر نور منتشر می‌شود.

جذب و نشر نور

نور که خود یک میدان الکتریکی نوسان‌کننده است می‌تواند تغییرهایی را در اوربیتالهای الکترون القا کند. در تصویر ایستای شکل ۲، دو بار الکتریکی نشان داده شده بر روی الکترونی که از آنها فاصله دارد نیروی خالصی به سمت بالا وارد می‌کند. چنانچه این دو بار الکتریکی به سرعت نوسان کنند نیروی وارد شده بر الکترون نیز نوسان می‌کند. در این تصویر، زوج نوسان‌کننده بارها همان منبع نور است و نیرویی که از درون فضای خالی منتقل می‌شود موج نور است. چنانچه انرژی مربوط به موج نور دقیقاً برابر اختلاف انرژی بین دو اوربیتال الکترون باشد، این نور می‌تواند سبب شود که الکترون از یک اوربیتال به اوربیتال دیگر تغییر شکل دهد. در صورتی که انرژی اوربیتال دوم بیشتر از اوربیتال اول باشد چنین فرایندی "جذب" نامیده می‌شود (شکل ب) و چنانچه انرژی اوربیتال دوم کمتر باشد و اختلاف انرژی به صورت نور

لیزرهای دیود

دکتر منصور عابدینی

استاد دانشگاه تهران

ترجمه از Chemical Education

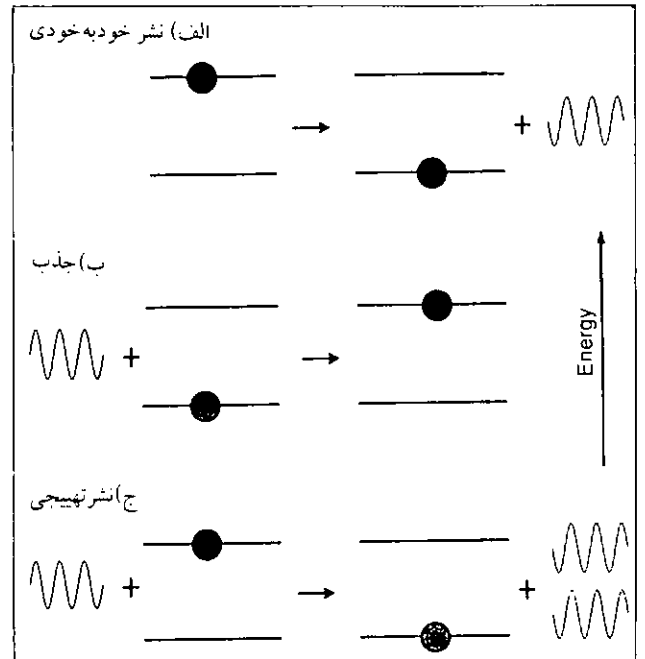
Feb 1992

لیزر که در سال ۱۹۶۰ کشف شد در علوم و تکنولوژی از جمله در زمینه‌های جراحی، رشد مواد، اندازه‌گیری شیمیایی و خواندن و ثبت بهای کالاها، مصرفی تحول‌شگرفی ایجاد کرده است. با به بازار آمدن لیزرهای دیود که جمع‌وجور و ارزان‌اند و با باتری کار می‌کنند، گستره کاربردهای ممکن لیزر بیشتر خواهد شد.

لیزرهای متداول به خاطر بزرگ بودن اندازه و گران بودن قیمت آنها، در زمینه‌های تحقیقاتی و کاربردهای تجاری به‌طور محدودی در اختیار بودند اما با توسعه لیزرهای دیود کوچک که در چند سال اخیر انجام گرفته است، این منبع نور مانند لامپ روشنایی متداول خواهد شد. هم‌اکنون پیدایش سریع صفحه‌های کوچک که فرکانسها و دامنه‌های ثبت شده روی آنها با لیزر به صدا تبدیل می‌شود، چاپ لیزری، و رشته‌های نوری برای ارتباط تلفنی، گوشه‌ای از کاربردهایی را که ممکن است شامل لیزرهای حالت جامد باشد، نشان می‌دهد. در این مقاله اصول کار این لیزرها را به اختصار مطرح می‌کنیم.

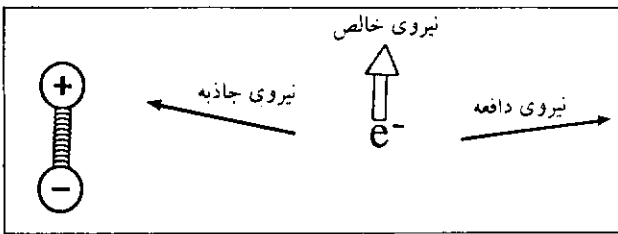
نشر شود چنین فرایندی "نشر تهییجی" خوانده می‌شود (شکل ج). جهت و فرکانس نور منتشر شده همانند نوری است که محرک آن بوده است.

با توجه به اینکه نور همچنین ماهیت ذره‌ای دارد گفته می‌شود که به ازای فوتونی که وارد ماده شده دو فوتون با فرکانس، قطبش، جهت و فاز یکسان خارج می‌شوند. و از آنجا که همه این فوتونها یکسان‌اند آنها را همدوس می‌نامند و این خاصیت است که نور لیزر را از نور ناهمدوس معمولی متمایز می‌سازد.



شکل ۱ برهم کنش بین نور و الکترون در یک ترکیب. دایره‌های پر نمایشگر الکترونهاست و نور هم به صورت امواج نشان داده شده است. الف) نشر خودبه‌خودی. وقتی الکترون از یک حالت انرژی برانگیخته به حالت انرژی پایینی سقوط کند نور منتشر می‌شود. ب) جذب. الکترون با جذب فوتون به تراز انرژی بالاتری می‌رود. ج) نشر تهییجی. وقتی نور با انرژی مناسب به نمونه برخورد می‌کند موجب می‌شود که الکترون موجود در یک حالت برانگیخته به یک حالت پایینی سقوط کند و در این فرایند نور نشر شود.

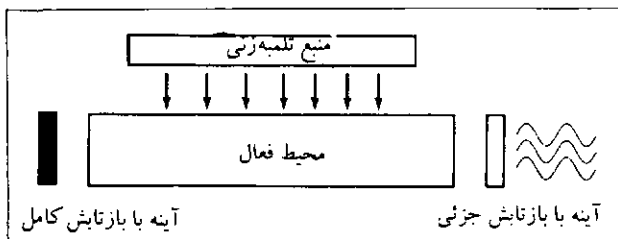
وقتی که تعداد الکترونها در حالت پایه و حالت برانگیخته مساوی باشد احتمال وقوع جذب و احتمال نشر تهییجی یکسان است و از آنجا که به طور معمول تعداد الکترونها در حالت پایه بیشتر است در اکثر مواد برتری با عمل جذب است. پس برای دستیابی به تقویت نور که در لیزرها دیده می‌شود تعداد الکترونها در ترازهای انرژی بالاتر باید بیشتر از تعداد آنها در ترازهای انرژی پایینی باشد و چنین وضعی را وارونه‌شدن جمعیت می‌نامند.



شکل ۲ دو ذره با بار مخالف بر روی الکترونی که از آنها فاصله دارد نیروی خالصی به سمت بالا وارد می‌کند. چنانچه این دو بار الکتریکی نوسان داشته باشند نیروی وارد شده بر الکترون نیز نوسان خواهد داشت.

ساخت لیزر

شرایط ساخت لیزر که در شکل ۳ طراحی شده است از یک سیستم به سیستم دیگر تفاوت چندانی ندارد. در ساخت لیزر به یک محیط فعال برای تولید لیزر و سیستمی برای "تلمبه‌زنی" این محیط فعال برای وارونه شدن جمعیت نیاز است. به‌طور کلی برای برانگیختن الکترونها این محیط به ترازهای انرژی بالاتر از زندهای الکتریکی یا نوری استفاده می‌شود.



شکل ۳ طراحی از یک سیستم لیزر. منبع تلمبه‌زنی وارونه شدن جمعیت را تأمین می‌کند. نور پیش از عبور از آینه با بازتابش جزئی، چندین بار بین دوسر این محفظه رفت و برگشت می‌کند.

سرانجام برای تقویت نور یک محفظه لیزر لازم است که در دو انتهای آن برای رفت و برگشت نور دو آینه تعبیه شده است یکی از آینه‌ها دارای بازتابش جزئی است و امکان می‌دهد که نور لیزر از محفظه خارج شود. «شیوه‌های» مجاز برای این نور به وسیله محفظه تعیین می‌شود.

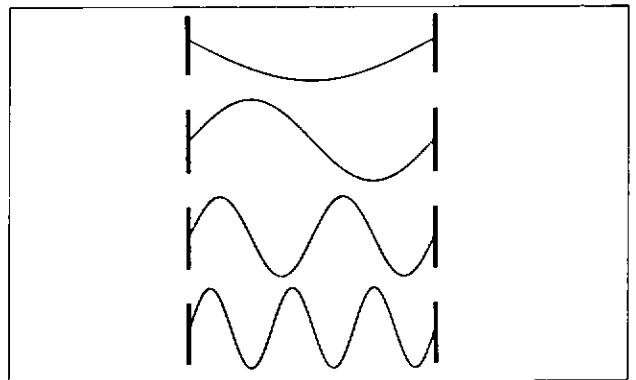
موجی که در یک محفظه آینه‌بندی شده به دام افتاده است وضعی مشابه سیمی دارد که بین دو ستون کشیده شده باشد. برای چنین رشته سیمی هر طول موجی مجاز نیست زیرا دامنه موج در محل اتصال رشته سیم به این دو ستون باید صفر باشد. در شکل ۴ چندین وضعیت ممکن برای شکل‌های امواج تولید شده با این رشته سیم نشان داده شده است.

به همین ترتیب برای نور هم به علت شرایط مرزی که همان

وجود آینه‌ها در دو انتهای محفظه باشد و الزاماً دامنه موج نور در آنجا صفر است، هر شیوه ارتعاشی مجاز نیست و فقط آن شیوه‌هایی که در آنها تعداد طول موجها بین دو انتها یک دوم یک عدد صحیح باشد مجاز است.

خواص نور لیزر

نور منتشر شده از یک لیزر به طور قابل ملاحظه‌ای با نور منتشر شده از یک لامپ معمولی از نظر رنگ، جهت دار بودن و یکنواختی باریکه نور تفاوت دارد. چنانکه در بالا اشاره شد نور تولید شده در نشر تهییجی تمامی یک فرکانس دارند و در نتیجه تکفام‌اند. نور لیزر برعکس نور خورشید یا نور لامپ روشنایی با عبور از درون منشور به رنگهای مختلف تفکیک نمی‌شود.



شکل ۴ "شیوه‌های" ممکن ارتعاش برای رشته سیمی که بین دیوارهای متقابل در یک جعبه صلب کشیده شده باشد.

منظور از «جهت دار» بودن نور لیزر اشاره به این موضوع است که باریکه نور در مسیر خود چه اندازه پخش می‌شود. نور نشر شده به وسیله لامپ معمولی در کلیه جهات پخش می‌شود. برای یک لیزر، شیوه‌های ارتعاشی آن به وسیله محفظه لیزر معین می‌شود و جهت دار بودن این شیوه‌ها نیز به وسیله رفت و برگشت‌های مکرر در درون محفظه تعریف می‌شود. وجود آینه‌های موازی در دو انتهای این محفظه ایجاب می‌کند که فقط امواجی که جبهه‌های موج موازی دارند تقویت شوند و بنابراین لیزر خروجی نوری با جبهه‌های موج موازی است. این نوع نور طی مسافت‌های زیاد به طور قابل توجهی پخش نمی‌شود.

الگوی خال خال

الگوی خال خالی را که به هنگام برخورد یک باریکه لیزر با یک سطح ناصاف مشاهده می‌کنیم وجه بارز دیگری است که

خاص نور لیزر است. همچنانکه که امواج نور لیزر به سطح نزدیک می‌شوند با یکدیگر همفازند: تمامی قله‌های موج و فرورفتگیهای موج باهم‌اند به طوری که یکدیگر را تقویت می‌کنند.

اما با برخورد این امواج به یک سطح ناصاف قبل از اینکه بازتاب پیدا کنند مسافت‌های متفاوتی را پیموده‌اند و از این رو با فازهای متفاوتی به چشم شما برخورد می‌کنند فرورفتگیهای بعضی از امواج با قله‌های امواج دیگر منطبق شده و به این ترتیب ممکن است یکدیگر را حذف کنند. امواج دیگر باز هم نسبت به هم همفازند و یکدیگر را تقویت می‌کنند وقتی که امواج نور روی شبکه چشم همفاز باشند، روشن به نظر می‌رسند اما، همچنانکه امواج نور به طور فزاینده‌ای ناهمفاز شوند، تاریکتر به نظر می‌رسند و نتیجه نهایی الگوی خال خالی است که مشاهده می‌کنیم.

حال باید ببینیم که چگونه وارونه شدن جمعیت که برای ایجاد نور لیزر لازم است در یک نیم‌رسانا به دست می‌آید و محفظه یک لیزر حالت جامد چگونه ساخته می‌شود.

ساختار بلور نیم‌رسانا

رسانندگی الکتریکی بر اساس حرکت الکترون‌ها از درون یک ماده استوار است. در یک فلز تعداد زیادی الکترون‌های متحرک وجود دارند که به رسانندگی زیاد منتهی می‌شود. برعکس، نارساناها یا عایقها تعداد کمی الکترون متحرک دارند. نیم رساناها همان‌طور که از نام آنها برمی‌آید، مکانی حدواسط بین دو وضعیت بالا را دارند.

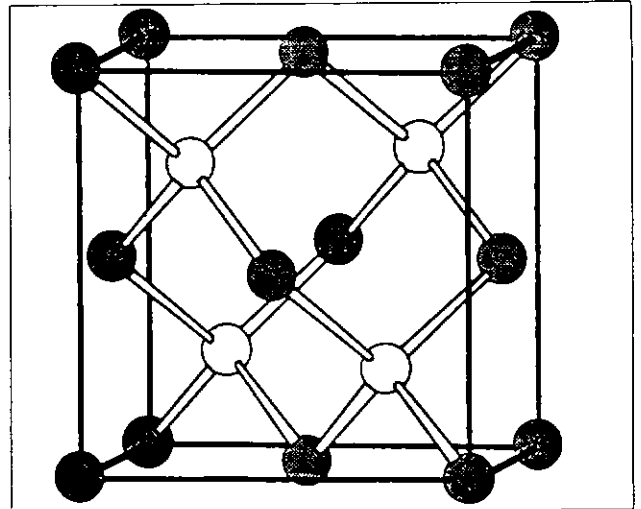
سیلیسیم

سیلیسیم که یک نیم‌رساناست ساختاری همانند الماس دارد که در شکل ۵ نشان داده شده است. اتمهای Si در گوشه‌های مکعب، در مرکز هر وجه مکعب و همچنین در چهار حفره از هشت حفره چهاروجهی در درون مکعب قرار دارند. هر اتم Si در یک آرایش هندسی چهار وجهی به چهار اتم Si دیگر متصل است.

این تصویر یک سلول واحد را نشان می‌دهد که واحد تکرار شونده در جسم جامد است با بسط این سلول واحد در سه جهت متقابلاً عمود بر یکدیگر می‌توان تمامی ساختار سه بعدی بلور را به وجود آورد. اگرچه Si خواص مطلوب زیادی دارد ولی خواص نوری آن برای اینکه از سیلیسیم به عنوان یک ماده لیزری استفاده شود نامطلوب است.

جامدهای بلاندروی

بسیاری از خواص الکتریکی Si نیم رسانا در چند ساختار دوتایی ساده با فرمول عمومی AZ که در آنها A عضوی از گروه ۱۳ (گروه ۳A) و اتم Z هم عضوی از گروه ۱۵ (گروه ۵A) است محفوظ می ماند. مثلاً تعداد کلی الکترونها و الانس سیلیسیم و AZ یکسان است.



شکل ۵ سلول واحد ساختار بلور الماس که Si هم همین ساختار را دارد. برای پاره‌ای ترکیبهای دوتایی AZ آن را ساختار بلاندروی می نامند اتمهای با رنگ روشن در داخل مکعباند و اتمهای تیره تر در گوشه‌ها یا در مراکز وجوه مکعباند. برای سیلیسیم، تمام اتمها Si هستند و برای ساختارهای دوتایی گویبای تیره نماینده اتمهای A، و گویبای روشنتر نماینده اتمهای Z یا برعکس است.

ساختار بلور این جامدها ساختار بلاندروی است که در شکل ۵ نشان داده شده است. این ساختار شبیه الماس است بجز اینکه دو عنصر متفاوت دارد. همه اتمهای A به وسیله چهار اتم Z و همه اتمهای Z نیز به وسیله چهار اتم A کوئوردینانس شده‌اند. نیم رساناهای نوع AZ غالباً به عنوان مواد لیزری مورد استفاده قرار می گیرند. نمونه‌های نیم رساناهایی که این نوع ساختار را دارند GaAs، AlAs، GaP، InP است.

محلولهای جامد

تنوع شیمیایی جامدهای بلاندروی را می توان به وسیله توانایی آنها برای تشکیل «محلولهای جامد» که در آنها دو جامد در یکدیگر حل شده‌اند گسترش داد. برای مثال، GaAs و GaP می توانند موادی با ترکیب عمومی $GaAs_xP_{(1-x)}$ که در آنها x هر مقداری بین ۰ و یک دارد تشکیل دهند. برای وجود چنین محلولهایی با ترکیب متغیر دو شرط لازم است: دو جامدی که با

هم ترکیب می شوند باید مانند GaAs و GaP ساختار یکسان داشته باشند؛ و اتمهای مبادله شونده باید شیمی مشابهی داشته باشند مثلاً با As و P در این دو بلور وضع چنین است.

از نظر ساختاری چنین جامدهایی مانند تصویر بلاندروی که در شکل ۵ نشان داده شده است به نظر می رسند، اما در حالی که هر اتم نوع A اتم Ga است، هر اتم نوع Z یکی از دو عنصر As یا P است و احتمال هر یک از آن دو تابع ترکیب محلول جامد است. برای مثال، با $P_{0.31}As_{0.69}$ ، عنصرهای گروه ۱۵ به طور کاتوره‌ای توزیع شده‌اند. در هر محل Z شانس پیدا کردن هر یک از دو اتم As و P به ترتیب ۶۹٪ و ۳۱٪ است.

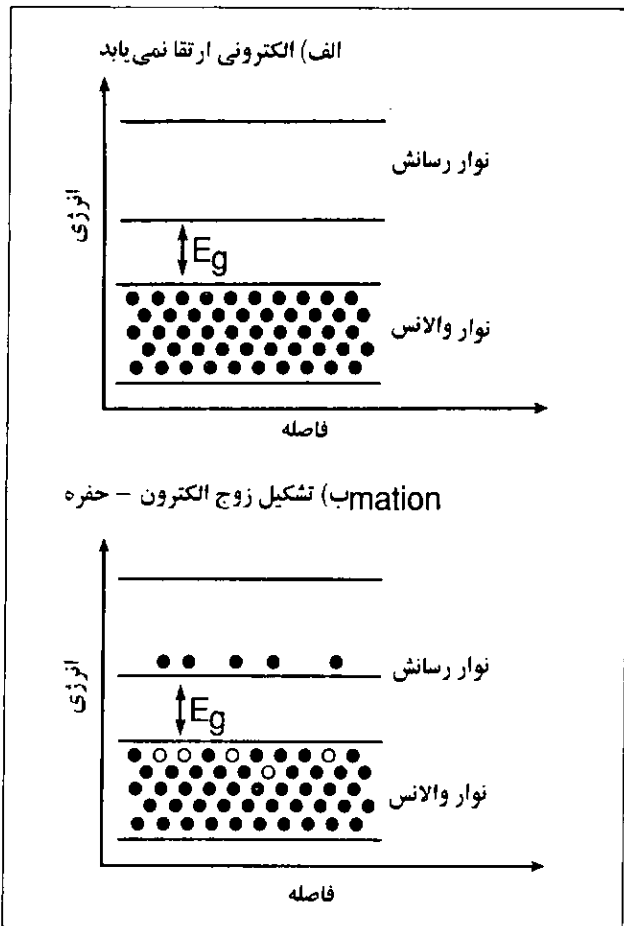
این محلولهای جامد سه عنصری یا سه تایی را می توان به محلولهای جامد چهار عنصری یا چهار تایی مثل $In_xGa_{(1-x)}P_yAs_{(1-y)}$ که در آنها $0 < x < 1$ و $0 < y < 1$ است گسترش داد. تغییرات مستقل دو مقدار x و y حتی انعطاف پذیری بیشتری را در خواص مواد امکان پذیر می سازد.

ساختار الکترونی نیم رسانا

اوربیتالهای الکترون اتمها در ساختارهای جامد به طور گسترده‌ای همپوشانی می کنند و نتیجه آن به وجود آمدن نوارهایی است متشکل از ترازهای انرژی الکترونی که فاصله آنها به یکدیگر بسیار نزدیک است. این نوار در شکل ۶ نشان داده شده است. نوارها برای رسانندگی الکتریکی لازم است و همپوشانی اوربیتالهای اتمی در سرتاسر جامد مسیری برای حرکت الکترون که لازمه رسانندگی الکتریکی است فراهم می کند.

نظریه نوار

رسانندگی همچنین به وسیله تعداد الکترونها موجود در نوارها تعیین می شود. چنانچه نواری خالی باشد الکترونی برای حمل جریان برق وجود ندارد. و چنانچه الکترونها تمام ترازهای انرژی موجود در یک نوار را پر کنند در آن صورت اوربیتال خالی برای جابه‌جا شدن الکترون در آن وجود ندارد. پس برای رسانندگی لازم است که نوارهای به طور جزئی اشغال شده داشته باشیم. در آن صورت الکترونها می توانند به آسانی با جذب انرژی از میدان الکتریکی به کار رفته به اوربیتالهای خالی نوار که از نظر انرژی در دسترس‌اند ارتقا یابند. در فلزها نوارهایی که بین ۱۰ تا ۹۰٪ به وسیله الکترونها اشغال شده‌اند وجود دارند و از این رو رسانندگی الکتریکی بالای فلزها قابل توجه است.

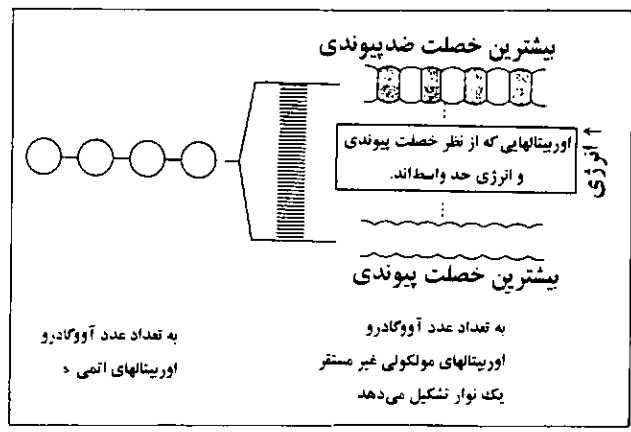


شکل ۶ نمایش نواررسانش و نواروالانس در یک نیم رسانا. برای یک نیم رسانا فاصله دو نوار E_g در حدود $3eV$ یا کمتر است. چنانکه در قسمت ب نشان داده شده است الکترونها (دایره‌های پر) می‌توانند به آسانی به نواررسانش ارتقا یابند. هر الکترونی که ارتقا یابد در جای خود در نواروالانس یک حفره (دایره توخالی) بر جای می‌گذارد.

نوارهای رسانش و والانس در دو جهت مخالف حرکت می‌کنند، اما این دو کمک یکدیگر را به رسانندگی الکتریکی کلی تقویت می‌کنند. غلظت الکترونها متحرک را در نواررسانش با n و غلظت حفره‌های متحرک را در نواروالانس با p نشان می‌دهند.

فاصله نوار

اختلاف انرژی بین بالای نوار والانس و پایین نواررسانش فاصله نوار نامیده می‌شود و آن را با E_g مشخص می‌کنند. این فاصله حداقل مقدار انرژی لازم برای ارتقای الکترونهاست و می‌تواند در بین مواد تغییرات قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. در مواد عایق فاصله نوار خیلی بزرگ است و انرژی آن بیش از $300 kJ/mol$ (حدود $3eV$) است. به این ترتیب مقدار انرژی



شکل ۶ اوربیتالهای اتمی در یک نمونه جامد ممکن است با هم ترکیب شوند و تعداد زیادی اوربیتالهای غیر مستقر بدهند که انرژی آنها به یکدیگر نزدیک است. مجموعه این اوربیتالها یک مجموعه پیوسته از حالت‌های انرژی به وجود می‌آورد که یک نوار نامیده می‌شود. بالای این نوار ترکیب کاملاً ضد پیوندی است که با قسمتهای سایه‌روشن نشان داده شده است و از اوربیتالهای اتمی با علامتهای متفاوت به وجود می‌آید. پایین نوار ترکیب کاملاً پیوندی است و از اوربیتالهای اتمی با علامتهای یکسان به وجود می‌آید. برای مثال، در عنصر سدیم، همپوشانی اوربیتالهای اتمی $3s$ یک نوار نیم پر با خواص فلزی می‌دهد.

در سیلیسیم و در GaAs اوربیتالهای اتمی والانس s و p مربوط به اتمهای سازنده جسم جامد چنانکه در طرح شکل ۷ الف نشان داده شده است دو نوار مهم می‌دهند. این نیم رساناها نواری دارند که تقریباً با الکترونها والانس اشغال شده است و نوار والانس نامیده می‌شود. نوار دیگری نیز در سطح انرژی بالاتر به نام نوار رسانش وجود دارد که تعداد کمی الکترون دارد. هیچ یک از این دو نوار برای انجام رسانندگی ایده‌آل نیست چونکه نوار والانس تقریباً پُر است و نوار رسانش هم تقریباً خالی است.

الکترونها و حفره‌ها

الکترونها می‌توانند با جذب انرژی از نواروالانس به نواررسانش ارتقا یابند. با این عمل تعداد حاملها در هر دو نوار و از این رو رسانندگی افزایش می‌یابد، چونکه با ارتقای الکترونها چنانکه در شکل ۷ ب نشان داده شده است میزان اشغال نواروالانس کمتر و نواررسانش بیشتر می‌شود. جای خالی الکترونها را که از نوار والانس به نوار رسانش رفته‌اند، "حفره" می‌نامیم. این حفره‌ها را می‌توان به طور قراردادی در مقابل الکترونها که بار منفی دارند، حاملهای مثبت الکتریسته در نظر گرفت. تحت ولتاژ اعمال شده الکترونها و حفره‌ها به ترتیب در

نیم رساناها را می توان برای دستیابی به اضافی حفره ها یا الکترونها با عنصر دیگری "دوپه" کرد. در فرایند دوپه کردن می توان اتمهای شبکه میزبان را با اتمهای دیگری که الکترونهای والانس بیشتری دارند (الکترون ده) یا تعداد الکترونهای والانس کمتری دارند (پذیرنده) جانشین کرد. P و n را در نیم رساناها می توان با H^+ و OH^- در محلول آبی تشبیه کرد.

دوپه کردن با یک الکترون ده

دوپه کردن می تواند مقدار n یا p را افزایش دهد. برای مثال، اتمهای گروه ۱۵ مثل P می توانند جانشین تعدادی از اتمهای Si شوند. اتم فسفر پنج الکترون والانس دارد، اما برای تشکیل چهار پیوند چهاروجهی با چهار اتم Si مجاور فقط به چهار الکترون نیاز دارد. الکترون پنجم فسفر در یک فرایند یونش به آسانی اتم P را ترک می کند و این الکترون آزاد شده به غلظت الکترونها در نوار رسانش اضافه می شود (شکل ۸ الف). این عمل موجب افزایش n می شود به طوری که $n > p$ است و این ماده را نیم رسانای نوع n- می نامند.

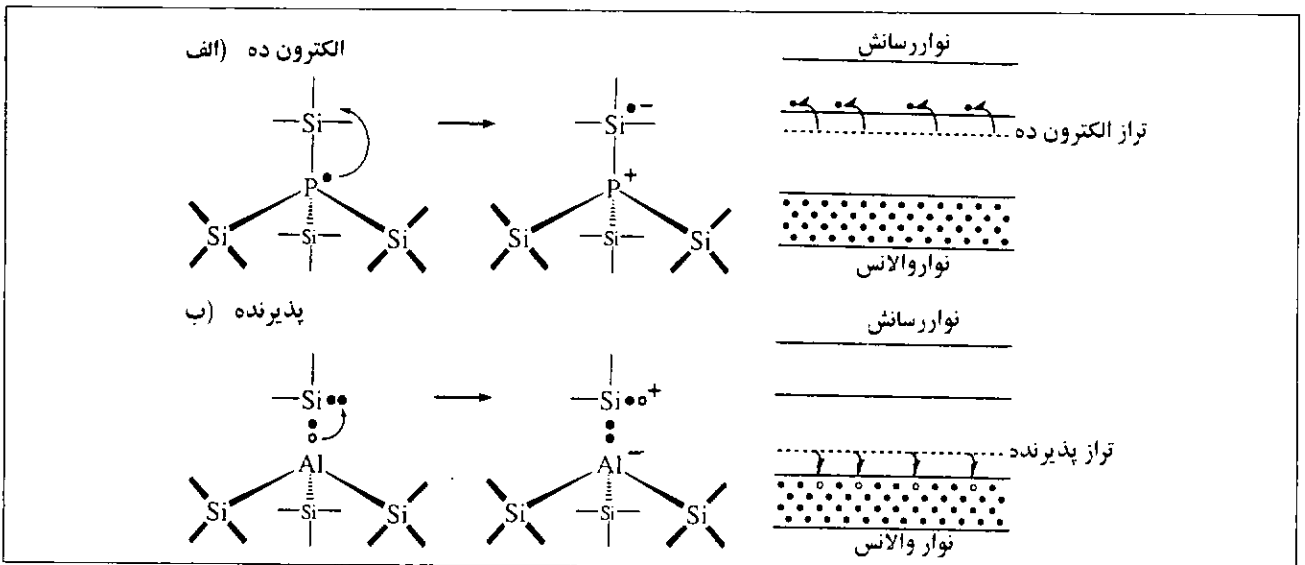
الکترونها در نوار رسانش حاملهای اکثریت، و حفره ها در نوار والانس حاملهای اقلیت می شوند یک نیم رسانای ترکیبی مانند GaAs را می توان با جانشین کردن یک عنصر گروه ۱۴ مثل

گرمایی که برای ارتقای الکترونها لازم است خیلی زیاد است و در مواد عایق تعداد الکترونهايي که از این فاصله عبور می کنند خیلی کم است. برای مثال در الماس به عنوان یک نمونه ماده عایق فاصله نوار بزرگتر از ۵eV است.

در نیم رساناها که فاصله نوار کوچکی دارند مثلاً ۱/۱eV در Si یا ۱/۴eV در GaAs تعداد الکترونهای بیشتری می توانند از فاصله نوار عبور کنند. به این ترتیب، رسانندگی الکتریکی در نیم رساناها در مقایسه با مواد عایق بیشتر است. محلولهای جامد نیم رساناها طریقه مناسبی برای گزینش یا تنظیم فاصله نوار است. برای مثال، فاصله نوار آلیاژهای $Al_xGa_{(1-x)}As$ با افزایش مقدار Al از مقدار حداقل ۱/۴eV در GaAs تا مقدار ماکسیمم ۲/۲eV در AlAs ترقی می کند. فاصله نوار در آلیاژهای $GaAs_xP_{(1-x)}$ با افزایش مقدار P از ۱/۴eV تا ۲/۳eV افزایش می یابد.

دوپه کردن برای تغییر ساختار الکترونی

از آنجا که به ازای هر الکترون که از نوار والانس به نوار رسانش ارتقا می یابد یک حفره در نوار والانس بر جای می ماند مقادیر n و p در یک نمونه از Si یا GaAs خالص یکسان و کوچک اند. برای مثال، مقادیر n و p برای Si در دمای اتاق حدود 10^{10} حاملهای بار در سانتیمتر مکعب است.



حفره متحرک در شبکه به وجود می آید. افزایش آلومینیم به شبکه سیلیسیم یک تراز انرژی در نزدیکی بالای نوار والانس وارد می کند و از نوار والانس الکترون می پذیرد. این پذیرش الکترون با به وجود آمدن حفره در نوار والانس هم ارز است.

شکل ۸ الف) افزایش یک اتم الکترون ده مانند فسفر به یک بلور سیلیسیم الکترونی می دهد که به راحتی در شبکه بلور حرکت می کند. در نمودار نوار، اتم الکترون ده با وارد کردن یک تراز انرژی جدید در نزدیکی قسمت پایینی نوار رسانش به این نوار الکترون می دهد. ب) یک اتم پذیرنده مثل آلومینیم یک الکترون از اتم سیلیسیم کمتر دارد و به این ترتیب یک الکترون می پذیرد و یک

Si به جای Ga یا با جانشین کردن یک عنصر گروه ۱۶ مثل Se به جای As به صورت نیم رسانای نوع n- در آورده. در هر دو مورد الکترونها اضافی والانس به نوار رسانش وارد می شوند.

دوپه کردن با یک پذیرنده

وارد کردن یک پذیرنده نمایشگر طریقه ای برای افزایش غلظت حفره است. آلومینیم یا هر عنصر دیگر گروه ۱۳ که جانشین یک اتم Si شود فقط سه الکترون برای اتصال با چهار اتم Si مجاور در شبکه تأمین می کند (شکل ۸ ب). یک الکترون از یک پیوند مجاور Si-Si که دو الکترونی است می تواند پیوند Al-Si را تکمیل کند اما با این عمل یک حفره متحرک به وجود می آید که در شبکه رها می شود. در این فرایند غلظت حفره، p، در نوار والانس افزایش می یابد.

موادی که در آنها $p > n$ باشد نیم رسانای نوع p- نامیده می شوند. نمودار نوار در شکل ۸ ب نشان می دهد که در یک نیم رسانای نوع p- حفره ها در نوار والانس حاملهای اکثریت و الکترونها در نوار رسانش حاملهای اقلیت می باشند. در نیم رساناهای ترکیبی مانند GaAs برای تشکیل مواد نوع p باید اتم Ga را با یک عنصر گروه ۱۲ مانند Zn یا اتم As را با یک عنصر گروه ۱۴ مانند C جانشین کرد.

اثر دوپه کردن

توجه کنید که این جانشینها فقط باید در سطح ppm (قسمت در میلیون قسمت) صورت گیرد تا اثر فوق العاده ای روی رسانندگی الکتریکی داشته باشد - برای مثال، جانشینی تنها یک اتم در یک میلیون اتم در شبکه سیلیسیم با مقدار n را به حدود $10^{17}/\text{cm}^3$ می رساند و به این ترتیب رسانندگی در مقایسه با Si خالص حدود 10^7 برابر می شود.

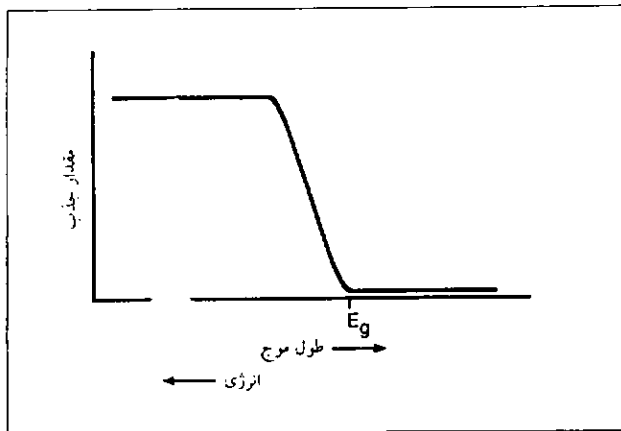
جذب و نشر نور در نیم رساناها

ساختار نوار الکترونی نیم رساناها همچنین خواص نوری آن ماده را تعیین می کند. براساس نمودار شکل ۷ پیش بینی می شود که الکترون می تواند با جذب فوتونی که انرژی آن حداقل به اندازه انرژی فاصله نوار باشد ($h\nu > E_g$) از نوار والانس به نوار رسانش ارتقا یابد و به این ترتیب حفره ای در نوار والانس برجای می گذارد. پس به ازای هر فوتون جذب شده یک زوج الکترون - حفره به وجود می آید.

طرحی از طیف جذبی نوعی نیم رساناها که برای دیودهای لیزر مناسب اند در شکل ۹ داده شده است. این طیف جذبی در

انرژی فاصله نوار با یک افزایش تیز در جذب مشخص می شود. این نوع رفتار جذب مربوط به جهشهای الکترونی از یکی از حالت های انرژی بیشمار در نوار والانس به یکی از حالت های انرژی بیشمار در نوار رسانش است.

نور با انرژی E_p وقتی که در نیم رساناها این زوجهای حفره - الکترون مجدداً از طریق فاصله نوار ترکیب شوند منتشر می شود. با استفاده از محلولهای جامد یا نیم رساناهای آلیاژی که انرژی فاصله نوار در آنها متغیر است می توان رنگ نور منتشر شده را تنظیم کرد. با فرایند ترکیب مجدد می توان نشر ساده از یک نیم رسانا را توضیح داد، اما در این فرایند راهی برای دستیابی به وارونه شدن جمعیت که لازمه مشاهده نشر تهییجی است تأمین نمی شود. برای دستیابی به وارونه شدن جمعیت اتصالهای نیم رسانا مورد نیاز است.

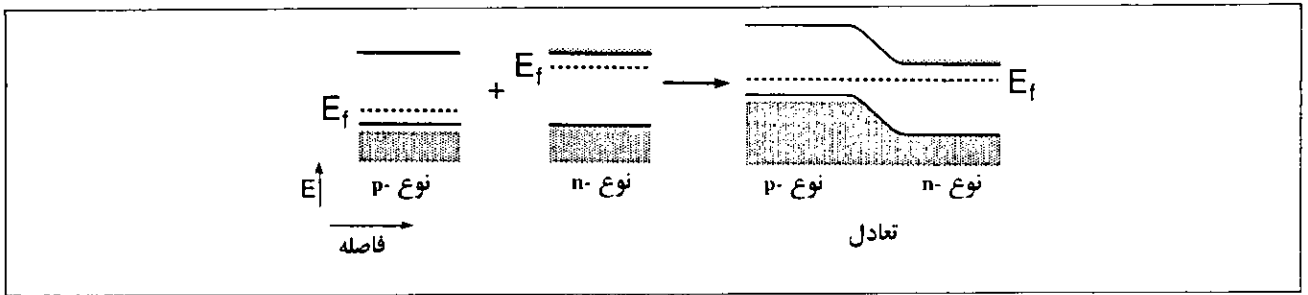


شکل ۹ یک طرح کلی از طیف جذبی یک نیم رسانا. توجه کنید که مقدار جذب وقتی که انرژی نور به انرژی فاصله نوار در نیم رسانا نزدیک می شود به سرعت افزایش می یابد. نور با انرژی بیشتر از فاصله نوار جذب می شود زیرا این جذب با جهشی از یک اوربیتال جداگانه در نوار والانس به اوربیتال دیگری در نوار رسانش مطابقت می کند.

اتصالهای نیم رسانا

پتانسیل شیمیایی یا تراز فرمی

پتانسیل شیمیایی الکترونها در نیم رسانا که تراز فرمی (E_f) نامیده می شود، میزانی از متوسط انرژی الکترون در آن جامد است. پس، این پتانسیل شیمیایی به غلظت الکترون در آن جامد بستگی دارد. پتانسیل شیمیایی در یک ماده نوع n- از نظر انرژی نزدیک به لبه نوار رسانش قرار دارد زیرا غلظت الکترون در این نوار زیاد است. یک نیم رسانای نوع p- که غلظت الکترونها در آن کمتر است پتانسیل شیمیایی کمتری دارد و تراز فرمی از نظر انرژی نزدیک به نوار والانس قرار دارد. در شکل ۱۰ این روابط نشان داده شده است.

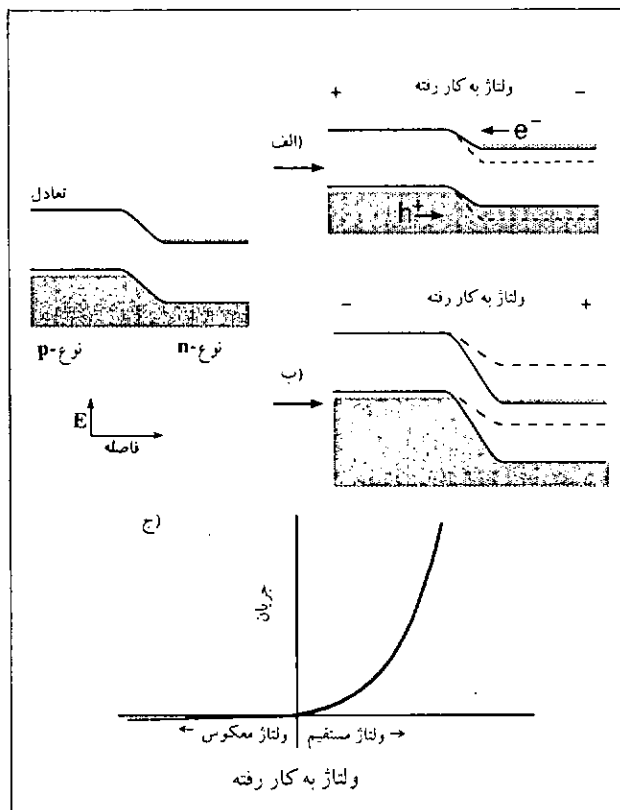


شکل ۱۰ تشکیل اتصال p-n. دو نیم رسانایی که با یکدیگر در تعادل اند ترازهای فرمی آنها باید انرژی یکسان داشته باشد. توجه کنید که انرژی فاصله نوار در سرتاسر جامد تغییر نمی‌کند.

وقتی که بین یک نیم رسانای نوع n- و نوع p- اتصال برقرار می‌شود، الکترون‌ها از نیم رسانای نوع n- به نیم رسانای نوع p- جاری می‌شوند تا اینکه پتانسیل شیمیایی در این دو ماده برابر شود. انتقال بار در محل اتصال ناحیه کوچکی از بار مثبت در سمت نوع n- و ناحیه کوچکی از بار منفی در سمت نوع p- باقی می‌گذارد و به این ترتیب در امتداد محل اتصال ولتاژی به وجود می‌آید.

خم شدن لبه‌های نوار در طرح تعادلی شکل ۱۰ بازتابی از توزیع ولتاژ درونی از طریق اتصال است. پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها در ماده دوپه شده با اتم الکترون ده پایین می‌آید در حالی که پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها در ماده دوپه شده با پذیرنده بالا می‌رود تا اینکه این دو پتانسیل به وضعیت تعادلی خود برسند. در این وضعیت دیگر انتقال بار بین فصل مشترک این دو نوع ماده صورت نمی‌گیرد.

خیم شدن لبه‌های نوار در طرح تعادلی شکل ۱۰ بازتابی از توزیع ولتاژ درونی از طریق اتصال است. پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها در ماده دوپه شده با اتم الکترون ده پایین می‌آید در حالی که پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها در ماده دوپه شده با پذیرنده بالا می‌رود تا اینکه این دو پتانسیل به وضعیت تعادلی خود برسند. در این وضعیت دیگر انتقال بار بین فصل مشترک این دو نوع ماده صورت نمی‌گیرد.

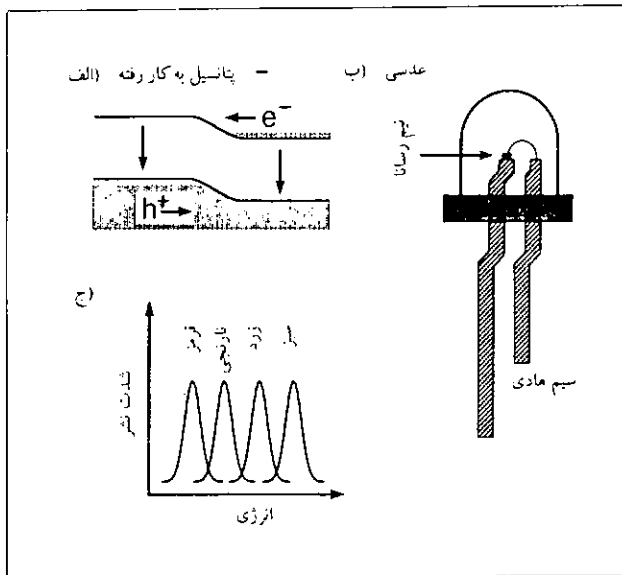


اعمال ولتاژ

کاربرد یک منبع ولتاژ خارجی برای القای یک جریان موجب برهم زدن وضعیت تعادل می‌شود. عبور جریان از درون اتصال ایجاد می‌کند که الکترون‌ها در نوار رسانش از سمتی که تعداد الکترون‌های بیشتری دارد به سمت با تعداد الکترون‌های کمتر جابه‌جا شوند. به همین ترتیب، حفره‌ها در نوار والانس باید از سمتی که تعداد حفره‌های بیشتری دارد به سمت با تعداد حفره‌های کمتر حرکت کنند. پس باید به الکترون‌ها برای عبور از سد انرژی پتانسیل از سمت نوع n- به سمت نوع p- انرژی کافی داده شود، در حالی که حفره‌ها را باید مجبور کرد که به هنگام عبور جریان از سمت نوع p- به سمت نوع n- بروند.

چنانچه ولتاژ برقرار شده در سمت نوع n- نسبت به ولتاژ برقرار شده در سمت نوع p-، منفی باشد، آن را ولتاژ مستقیم می‌نامند و سد انرژی برای عبور الکترون‌ها و حفره‌ها از درون

شکل ۱۱ الف) یک اتصال p-n تحت شرایط ولتاژ مستقیم. ب) یک اتصال p-n تحت شرایط ولتاژ معکوس. خطوط بریده در الف و ب خمیده شدن نوار تعادل را در غیاب ولتاژ نشان می‌دهند. ج) وضعیت جریان از درون اتصال p-n به صورت تابعی از ولتاژ به کار رفته.



شکل ۱۲ الف) یک اتصال p-n که تحت شرایط ولتاژ مستقیم به صورت یک دیود نشر کننده نور (LED) عمل می کند. ب) طرحی از یک LED تجاری. ج) طیف نشری LEDهای مختلف. با تغییر دادن نیم رسانا می توان رنگ نور منتشر شده را تغییر داد.

شیمیایی از فاز بخار است. لایه در حال رشد در فضای یک گاز جاری تشکیل می شود. در این فضا مواد شیمیایی واکنش پذیر مثل تری متیل گالیم، $(CH_3)_3Ga$ و آرسین، AsH_3 که عنصرهای مورد نظر را در بر دارند از روی ویفر نیم رسانا جریان دارند و روی سطح ویفر تجزیه می شوند. این تجزیه شیمیایی موجب رسوب کردن نیم رسانا می شود. با تغییر دادن ترکیب گاز جاری به وسیله اضافه کردن عنصرها یا دوپه کننده های جدید می توان ساختارهای چند لایه ای را رشد داد. در هر دو فن می توان لایه هایی با ضخامت تقریباً اتمی که ساختار درونی لیزر دیود را تشکیل می دهد تولید کرد.

لیزرهای دیود

تولید نور از یک لیزر دیود به روشی مشابه آنچه که برای LED در بالا بحث شد صورت می گیرد. اگرچه LED نور منتشر می کند، اما تقویت نور با نشر تهییجی انجام نمی دهد زیرا در آن محفظه ای برای تقویت نور وجود ندارد و وارونه شدن جمعیت هم به قدر کافی نیست.

محفظه لیزر در یک لیزر دیود نوعاً با به وجود آوردن دو وجه تخت که به موازات یکدیگر باشند ساخته می شود. وجه های موازی را می توان به آسانی به وسیله گسستگی مکانیکی که به طور طبیعی در جهت بلورشناسی خاصی صورت می گیرد به وجود آورد. به علت تغییر ضریب شکست

p- می رسند و حفره هایی که به سمت نوع n- می رسند حاملهای اقلیت در این دو ناحیه محسوب می شوند. این حاملها می توانند مجدداً با حاملهای اکثریت که به وفور یافت می شوند ترکیب شوند (شکل ۱۲ الف). این ترکیب مجدد به نشر نور منتهی می شود. رنگ این لومینانس را می توان با تغییر دادن فاصله نوار مواد به کار رفته در اتصال کنترل کرد (شکل ۱۲ ج). یک اتصال p-n که به این طریق به کار برده شده باشد یک دیود نشر کننده نور یا LED (light-emitting diode) نامیده می شود و نور ناهمدوس منتشر می کند. در این فرایند نشر تهییجی دخالت ندارد. طرح یک LED تجاری در شکل ۱۲ ب نشان داده شده است.

سنتر نیم رسانا: رشد اپی تاکسیال*

نیم رساناها باید به شکل کاملاً خالص تهیه شوند زیرا مقادیر کم ناخالصی می تواند به شدت بر خواص الکتریکی آنها اثر بگذارد.

فناهی که معمولاً برای تهیه و دوپه کردن نیم رساناهای بلاندری در دیودهای لیزر به کار می رود اپی تاکسی باریکه مولکولی (Molecular Beam Epitaxy) (MBE) و اپی تاکسی فاز بخار آلی فلزی (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) (MOVPE) است. در هر دو فن می توان ساختارهای نیم رساناهای لایه ای را به طور قابل کنترل رسوب یا رشد داد.

اپی تاکسی به ماهیت فیزیکی فرایند رشد اشاره دارد. رشد اپی تاکسیال مربوط به در امتداد قرار گرفتن اتم در لایه در حال رشد با اتمهای زیر آن است. ساختار بلور و بایگانی اتمی آنها در لایه در حال رشد نیز محفوظ مانده و ادامه می یابد. لایه های رشد یافته درجه بالایی از تکامل بلوری را به نمایش می گذارند و از هر گونه نقصی که موجب تنزل کارایی لیزر باشد عاری اند.

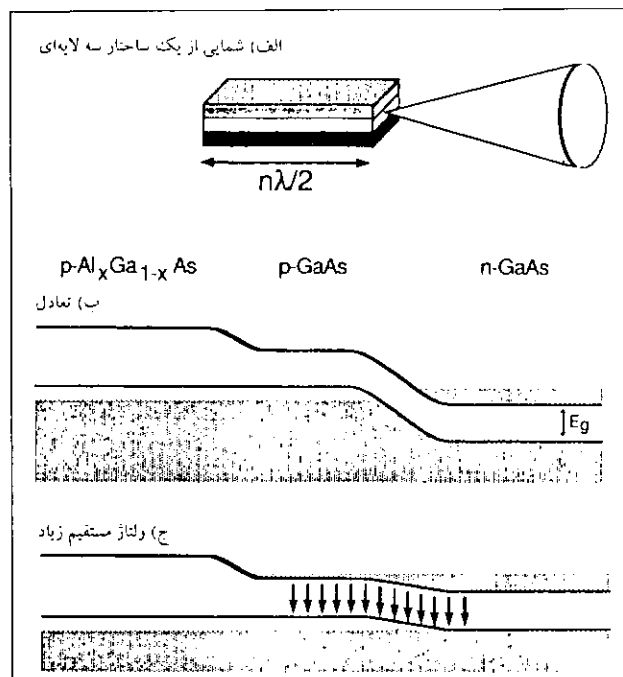
این دو فن رشد بلور یعنی MBE و MOVPE کاملاً با هم فرق دارند. در فن MBE لایه های در حال رشد در درون یک محفظه کاملاً تخلیه شده تشکیل می شوند. برای مثال در رشد GaAs باریکه های Ga و As به کار رفته به وسیله گرم کردن این عنصرها تا دمای بسیار بالا تا حد تبخیر آنها تشکیل می شوند و جزء مورد عمل (سوبسترا) را در مقابل این باریکه ها قرار می دهند و لایه در حال رشد به وسیله متراکم کردن این عنصرها بر روی ویفر (wafer) نیم رسانا به وجود می آید. ساختارهای چند لایه ای به وسیله قطع و وصل کردن باریکه های عنصرهای مورد نظر در لحظه های مناسب رشد داده می شوند.

MOVPE صورتی از یک فن عمومی به نام رسوب دادن

در فصل مشترک بین بلور و هوای اطراف آن، این سطوح موازی به صورت آینه‌هایی که محفظه لیزر دیود را محصور می‌کنند ایفای نقش می‌نمایند. همان‌طور که در بحث راجع به رشته سیم ملاحظه شد، یک اتصال p-n که به این روش ساخته شده است می‌تواند نشر تهییجی را به شرط اینکه طول محفظه لیزر برابر با تعداد صحیح طول موجها باشد، تأمین کند.

ساختار چند لایه‌ای

تشکیل یک لیزر نیم‌رسانا در عمل مستلزم ساختارهای چند لایه‌ای پیچیده است (شکل ۱۳ الف) لایه فعال یک اتصال p-n خواهد داشت. اما، در بالا و پایین این اتصال، لایه‌های نیم‌رسانای دیگری که اغلب در ساخت و غلظت حامل متفاوت‌اند وجود دارد. این لایه‌های اضافی برای منظورهای مختلفی به کار برده می‌شوند. دو نقش عمده آنها یکی بهتر کردن تحدید نوری نور منتشر شده و دیگری بهبود ترکیب



شکل ۱۳ طرح شیمیایی لیزر دیود. نور از ناحیه اتصال p-n منتشر می‌شود. طول محفظه باید با تعداد صحیح طول موجها باشد. تحدید زوجهای الکترون - حفره در درون ناحیه فعال جامد با محدود کردن ناحیه فعال با نیم‌رسانای دیگری که فاصله نوار آن بزرگتر از نیم رسانای اول باشد عملی می‌شود. در این مورد محلول جامد $Al_xGa_{(1-x)}As$ به عنوان ماده‌ای با فاصله نوار بزرگتر و $GaAs$ به عنوان ماده‌ای با فاصله نوار کوچکتر به کار برده می‌شود. (ج) تحت ولتاژ مستقیم زیاد در چنین ساختاری الکترونها اجباراً در درون ناحیه $GaAs$ باقی می‌مانند و در آنجا با حفره‌های موجود مجدداً ترکیب می‌شوند و در این فرایند نور منتشر می‌شود.

مجدد حاملهاست.

با قرار دادن لایه‌هایی با ضریب شکست کمتر در مجاورت ناحیه فعال، نور به ناحیه فعال محدود می‌شود. این ساختار مکانیسمی برای هدایت نور از طریق ناحیه فعال و به این ترتیب بالا رفتن شانس نشر تهییجی فراهم می‌کند.

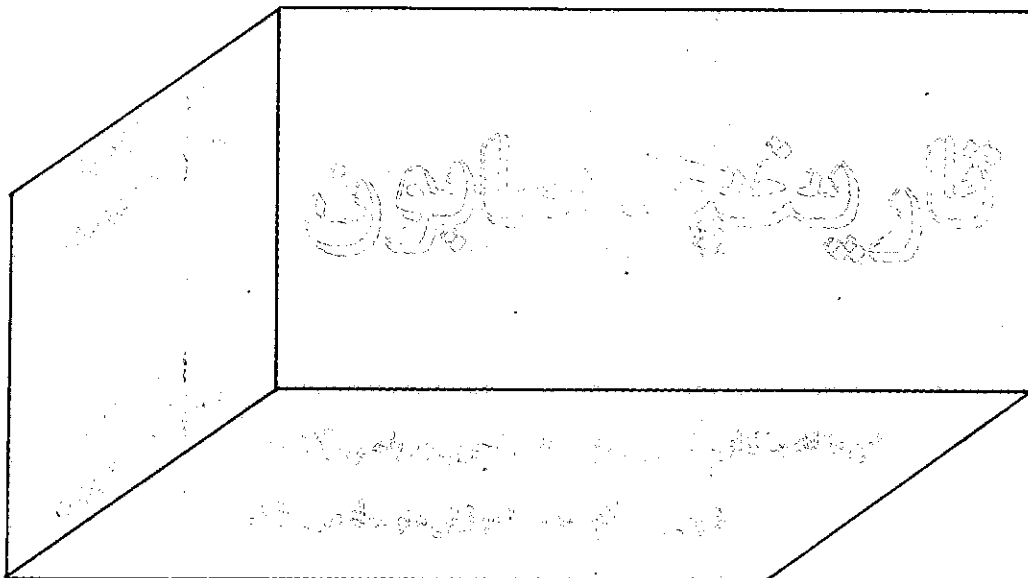
با قرار دادن موادی با فاصله نوار بیشتر نزدیک ناحیه فعال یا ناحیه نشر کننده نور لیزر می‌توان تحدید جریان یا حامل را بهبود بخشید. فاصله نوار بیشتر چنانکه در شکل ۱۳ ب نشان داده شده است می‌تواند موجب تشکیل سد پتانسیل بین مواد گردد. الکترونها تزریق شده به ناحیه فعال به وسیله این سد پتانسیل محدود می‌شوند و این امر موجب بالا رفتن غلظت الکترون و حفره‌ها شانس نشر تهییجی را بالا می‌برد. تحدید نوری و الکتریکی هر دو برای تولید لیزرهای دیود با کارآیی زیاد حائز اهمیت‌اند.

دستیابی به وارونه شدن جمعیت

اگر چه ساخت محفظه بخش مهمی از لیزر دیود را تشکیل می‌دهد ولی تقویت نور انجام نمی‌گیرد مگر اینکه وارونه شدن جمعیت قابل حصول باشد. وارونه شدن جمعیت برای نشر تهییجی را در صورتی می‌توان بدست آورد که مقادیر بسیار زیادی از حاملهای اقلیت را از این سو به آن سوی اتصال تزریق کنیم و این کار با استفاده از یک ولتاژ بسیار زیاد در دو سراتصال عملی می‌شود. به این ترتیب تعداد زیادی الکترون در نوار سانش به سمت نیم رسانای نوع p و تعداد زیادی حفره در نواروالانس به سمت نیم رسانای نوع n جریان می‌یابند (شکل ۱۳ ج).

با به کار بردن یک ولتاژ مستقیم زیاد، سد پتانسیل بین $GaAs$ نوع n و $GaAs$ نوع p به اندازه‌ای کاهش می‌یابد که تعداد زیادی الکترون می‌توانند از این سو به آن سوی اتصال جریان یابند. زمانی که این الکترونها به سمت نیم رسانای نوع p برسند با فاصله نوار بزرگتر ماده $p-Al_xGa_{(1-x)}As$ روبه‌رو شده و از پخش آنها در جامد جلوگیری می‌شود و به این ترتیب تجمع الکترون در نوار سانش $GaAs$ نوع p افزایش می‌یابد. در آن صورت نشر تهییجی می‌تواند به طور مؤثری با جذب فوتونهای موجود رقابت کند و تقویت نور مشاهده می‌شود.

* اپی تاکسیس (epitaxis) رشد جهت‌دار بلور بین دو سطح جامد متبلور که ترکیب شیمیایی آنها متفاوت می‌باشد و سطح یک بلور موقعیتهای مناسبی برای رسوب کردن بلور دوم فراهم می‌کند.



در حدیث آمده است "نظافت جزء ایمان است" از آنجایی که مادر جامعه‌ای زندگی می‌کنیم که پاکیزگی نقشی بنیادین در زندگی ما دارد، مثلاً بدن خود را با صابون، اغلب موی سر را با شامپو و لباسها و ظروف را با پاک‌کننده‌ها می‌شوئیم. در پیرامون ما از کف اتاق گرفته تا دیوارها و پنجره‌ها و پرده‌ها همگی به مرور زمان کثیف می‌شوند. پس ناگزیر در طول سال هر خانواده‌ای مقداری صابون و مواد پاک‌کننده دیگر مصرف می‌کند. لذا شناخت آن بی‌فایده نخواهد بود. تولید صابون پس از تولید الکل در دنیا از بیشترین قدمت برخوردار است و یکی از قدیمی‌ترین سنتزهای آلی به شمار می‌رود. کسی دقیقاً نمی‌داند که صابون برای اولین بار کی؟ و کجا؟ در جامعه بشری پدید آمده است. [1] اما از حدود پنج‌هزار سال قبل از خاکستر چوب و چربی جانوران صابون تهیه می‌شده است. [2] فنیقی‌ها در حدود ۶۰۰ سال قبل از میلاد صابون را از چربی بز و خاکستر چوب تهیه می‌کردند. در دوران حکومت امپراتوران روم، صابون کاملاً شناخته شده بود و خرابه‌های یک کارگاه صابون سازی که قدمت آن به ۲۰۰۰ سال قبل می‌رسد از خاکبرداری‌های پمپی ایتالیا کشف شده است [3]. اسپانیایی‌ها روغن زیتون و انگلیسی‌ها روغن نهنگ را برای ساختن صابون کاستیل بکار می‌برند. تا اوایل قرن هجدهم صنعت صابون سازی در مقیاس وسیع هنوز شروع نشده بود و قبل از آن زمان صابون‌سازی به صورت صنعت روستایی و با وسایل ابتدایی و تولید اندک در دنیا رواج داشت. تا سال ۱۹۳۸ همه‌گونه

صابون بوسیله فرآیند کتری تولید می‌شد، که این فرایند مستلزم جوشانیدن چربیها و روغن‌ها با سودسوزآور بود. پس از آن چند سیستم تجاری جهت تهیه صابون توسعه یافته است. روشی که لوبلان برای تولید سود سوز آور از آب نمک ابداع کرد، تولید صابون را از یک صنعت دستی به یک صنعت کارخانه‌ای تبدیل ساخت. این روش باعث شد که صابون به قیمتی فروخته شود که اکثر مردم بتوانند آنرا بخرند و در واقع این کار شروع صنعت صابون‌سازی مدرن در عصر حاضر بود.

۲- صابون چیست؟

صابون‌ها، نمک‌های فلر قلیایی اسیدهای تک کربوکسیلیک با زنجیر بلند هستند به عنوان مثال پالمیتات سدیم $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{Na}$ [4,5] یک صابون بشمار می‌رود. سدیم بعنوان کاتیون عادی صابونهای جامد، با اسیدهای چرب کربوکسیلیک حاصل از چربی حیوانی و روغنهای گیاهی ترکیب می‌شود. فعالیت سطحی مولکول صابون از داشتن یک گروه «آب‌گریز» (زنجیر هیدروکربن) و یک گروه آبدوست (کربوکسیلات) در دو طرف مقابل زنجیر حاصل می‌شود. لازمه ساختن صابون هیدرولیز قلیایی یا صابونی شدن یک چربی یا روغن است که به صابون و گلیسرین منجر می‌شود. چربی شامل مخلوطی از مولکولهای آلی به نام تری‌گلیسرید است که استرهای اسیدهای چرب با زنجیر بلند، به طور معمول دارای ۱۲ تا ۱۸ کربن در یک زنجیر مستقیم می‌باشد. صابون شامل

طریق اولیه تمیز می‌کند و فرمول شیمیایی آن نیز همان است که در رابطه (۱-۲) دیده می‌شود. منابع تامین کننده اسیدهای چرب چربی های حیوانی و روغن های مخصوصی هستند که شامل استرهایی با زنجیر بلند به نام تری گلیسرید می‌باشند. صابونها بوسیله حرارت دادن این چربی ها و روغن ها با هیدروکسید سدیم ساخته می‌شوند. این فرایند را صابونی کردن می‌نامند.

۱-۳- منابع چربی و روغن برای صابونسازی

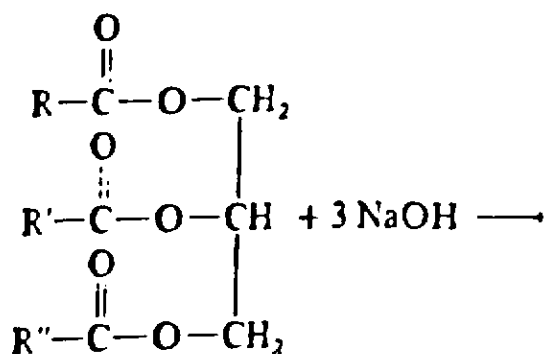
الف- پیه: پیه چربی اصلی حیوانی در صابونسازی است. پیه یک محصول فرعی در صنعت تولید گوشت است که باعمل جداسازی چربی بدن دام بدست می‌آید. پیه حاصل شده از منابع مختلف ممکن است بطور چشمگیری در رنگ (قبل و بعد از رنگ زدایی)، نقطه انجماد، مقدار اسید چرب آزاد، ارزش صابونی شدن (مقدار قلیای لازم برای صابونی شدن) و عدد ید (اندازه سیرناشدگی) بایکدیگر تفاوت داشته باشند. بهترین نوع پیه، از نقطه نظر تیر و رنگ، پس از رنگ زدایی در آزمایشگاه برای تهیه صابونهای مرغوب آرایشی بکار می‌رود، و انواع نامرغوب آن برای تولید صابونهای رختشویی مصرف می‌شود. چربی گوسفند با دمای انجماد کمتر یا مساوی ۴/۴C عموماً در ردیف پیه قرار می‌گیرد [6] (به جدول ۱-۳ رجوع شود).

ب- روغن نارگیل - روغن نارگیل مهمترین روغن گیاهی است که در صابونسازی به کار میرود. این روغن از کوبیدن میوه خشک شده درخت نارگیل به دست می‌آید.

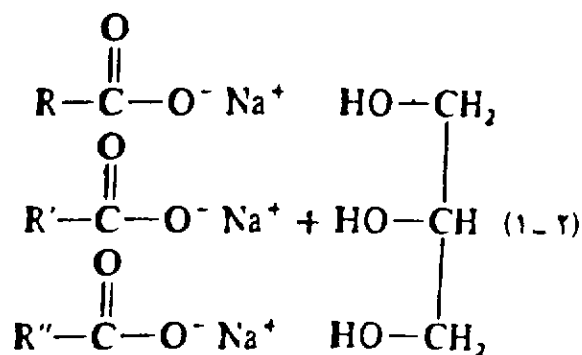
ج- روغن نخل: روغن نخل اغلب به صورت یک جایگزین فرعی برای پیه به کار میرود این روغن از خمیر قسمت گوشتی میوه درخت نخل استوایی به دست می‌آید. روغن نخل خام به رنگ قرمز پرتقالی بوده و معمولاً قبل از صابونی کردن بوسیله هوا بیرنگ می‌شود، و صابون بدست آمده از آن رنگی تیره دارد. از استخراج حلال، محصول جنبی مفید یعنی کاروتن و یک روغن حاصل می‌شود که صابون کمرنگ محصول آنست.

د- روغن هسته خرما: روغن هسته خرما از هسته میوه خرما استخراج می‌شود. به دلیل اینکه اجزای اسیدهای چرب آن از نظر نوع و مقدار شبیه اجزای اسیدهای چرب روغن نارگیل هستند، روغن هسته خرما را می‌توان به صورت جایگزین فرعی برای روغن نارگیل بکار برد. تفاوت اصلی بین دو نوع روغن این است که روغن هسته خرما حدود ده درصد بیشتر از روغن نارگیل اسید اولئیک دارد.

مخلوطی از نمکهای اسیدهای کربوکسیلیک با زنجیر بلند است و هنگامی که یون هیدروکسید مولکول تری گلیسرید را می‌شکند، ساخته می‌شود.



تری گلیسرید (چربی)



صابون

گلیسرین

اگر چه این واکنش برای صدها سال بدون تغییر باقی مانده است، اما صابون برای یک مصرف کننده، جذاب تر و پر طرفدارتر از آن چیزی است که حتی پنجاه سال قبل بوده است، رنگها، عطرها، میکروب کشها و لوسیونها را به صابون اضافه می‌کنند تا از طرفی صابون معمولی را به یک محصول رنگین، نرم و خوشبو تبدیل کنند و از سویی بتواند با میکروبها و بوی بدن مبارزه کند. همچنین اجزای تشکیل دهنده و روش تهیه صابون ممکن است متفاوت باشد. با دمیدن هوا به صابون می‌توان آنرا شناور ساخت، و با افزودن الکل می‌توان آنرا شفاف کرد. اگر بجای نمک سدیم، از نمک پتاسیم استفاده شود، صابون مایع به دست می‌آید.

۳- روش تهیه صابون

با تمام تغییرات اشاره شده، از گذشته دور تاکنون، از نقطه نظر شیمیایی هنوز صابون همان ماده قدیمی است و به همان

۳-۲- مواد دیگری که در صابونسازی مصرف می‌شوند

الف - اسیدهای چرب طبیعی: در یک روش جدید، بویژه در برخی از اعمال صابونی کردن، پیوسته قبل از عمل صابونی کردن، هیدرولیز روغن‌ها (در جدول ۳-۱) به اسیدهای چرب و گلیسرین صورت می‌گیرد. سپس اسیدهای چرب را می‌توان در خلاء بخار کرد تا کیفیت صابون حاصل از آن را بهبود بخشید. صابونی کردن یا خنثی کردن به نحوی انجام می‌گیرد که می‌توان کربنات سدیم را به‌طور کامل یا بخشی جایگزین سود سوزآور کرد.

ب - ذخایر غیر چربی صابون: روزین (قسمت غیر فزّار روزین‌ها) و تا حدود کمتری روغن طلق و اسیدهای پارافینی حلقه‌ای (نفتانیک) در تهیه صابونهای رختشویی بکار می‌روند.

ج - قلیایی‌ها: محلول آبی هیدروکسید سدیم (پنجاه درصد وزنی) به‌طور معمول جهت صابونی کردن چربی‌ها، روغن‌ها و اسیدهای چرب در تهیه صابونهای سفت که به صورت قالب به کار می‌روند مصرف می‌شود، به واسطه اینکه صابونهای پتاسیم از صابونهای سدیم در آب محلول‌تر هستند، محلول هیدروکسید پتاسیم آبی برای تهیه صابونهای نرم به حالت مایع یا خمیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. مخلوط‌هایی از نوع قلیا (هیدروکسید سدیم و پتاسیم) گاهی برای دست یافتن به خواص ویژه مصرف می‌شوند.

د - روغن‌های متفرقه: در مقایسه، مقادیر اندکی از روغن زیتون، کرچک و غیره را ممکن است در صابونسازی بکار برد.

ه - ضایعات تصفیه روغن: در کارخانه‌های روغن نباتی از ضایعات دانه‌های روغنی مانند دانه‌های سویا، آفتابگردان یا پنبه دانه که برای تهیه روغن نباتی قابل استفاده نیستند، روغنی به دست می‌آورند که در صابونسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در جدول شماره ۳-۱ اسیدهای چربی که اهمیت اقتصادی دارند طبقه بندی شده‌اند.

۴- مکانیسم چرکبری صابون

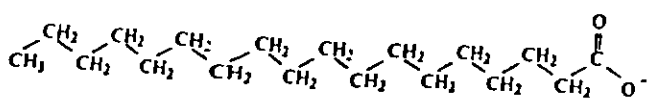
نکته جالب و عجیب این است که آب برای اشیاء خیس بویژه چرب تمیز کننده خوبی نیست. می‌توان این عمل را با خیس کردن یک بشقاب چرب یا لباس چرب در آب عملاً مشاهده کرد. هنگامی که از استخر شنا خارج می‌شوید تمام پوست شما به‌طور یکنواخت خیس نمی‌شوند. و آب به صورت قطره‌هایی در پوست بدن مشاهده می‌شود. این عمل بواسطه

کشش سطحی زیاد آب و چربی پوست بدن انجام می‌گیرد. پیوند هیدروژنی آب از پخش آن در سطوح اشیایی از قبیل پارچه، پوست یا ظروف چرب جلوگیری می‌کند و باز به همین ترتیب آب لکه چربی لباس را خیس نمی‌کند و شستن لباس چرب در آب برای زدودن لکه‌های چرب آن به نتیجه مطلوبی منجر نمی‌شود.

اغلب ترکیبهای عمل کننده در سطح دارای یونهایی با ساختمان ویژه هستند:

یک انتها دارای بار الکتریکی است که شدت بوسیله مولکولهای آب جذب می‌شود. به این انتها "آب دوست" گفته می‌شود که معمولاً "سر" یون می‌نامند.

انتهای دیگر یک زنجیر هیدروکربن بلندی است که غیر قطبی است و از این رو جذب مولکولهای آب نمی‌شود. این انتها "آب گریز" و اغلب "دم" یون نامیده می‌شود.



۴-۱: آنیون صابون

این یونها را می‌توان به شکل زیر نشان داد.



دم هیدروکربن

۴-۲: شکل مختصر یک مولکول عمل کننده در سطح

به واسطه وجود گروه غیر قطبی بزرگ در آنیونهای صابون، محلول بودن صابون در آب ممکن است جالب به نظر برسد. حل شدن صابون را می‌توان با تشکیل گویچه‌های خیلی کوچک آنیون معلق در آب توضیح داد. در این گویچه‌ها:

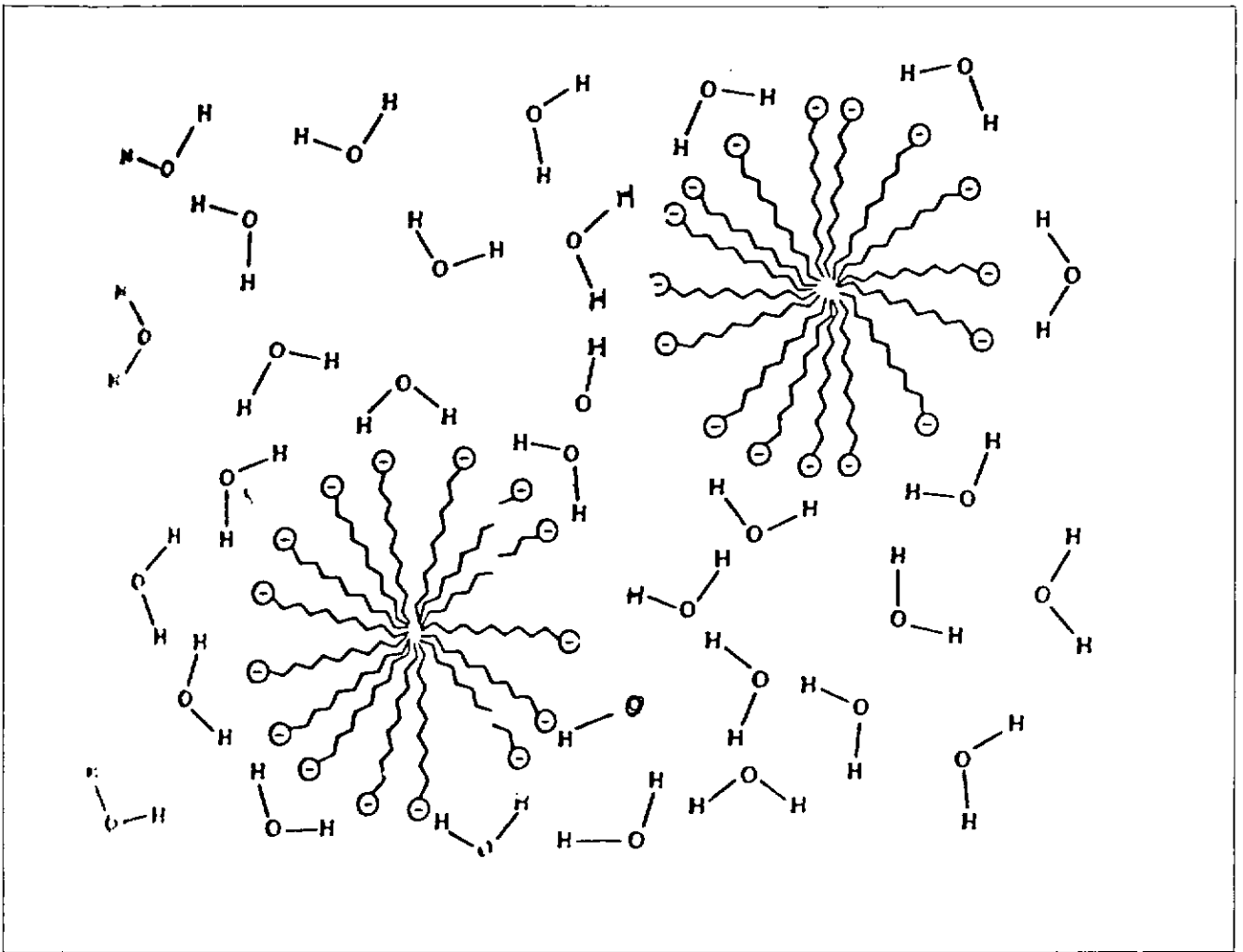
الف: "دم"‌های غیرقطبی هیدروکربن به سوی مرکز گویچه و به دور از آب متوجه هستند.

ب: "سر"‌های دارای بار الکتریکی که در سطح هر گویچه قرار گرفته، با آب در تماس می‌باشند.

گویچه‌های آنیونهای صابون را "میسل" می‌گویند.

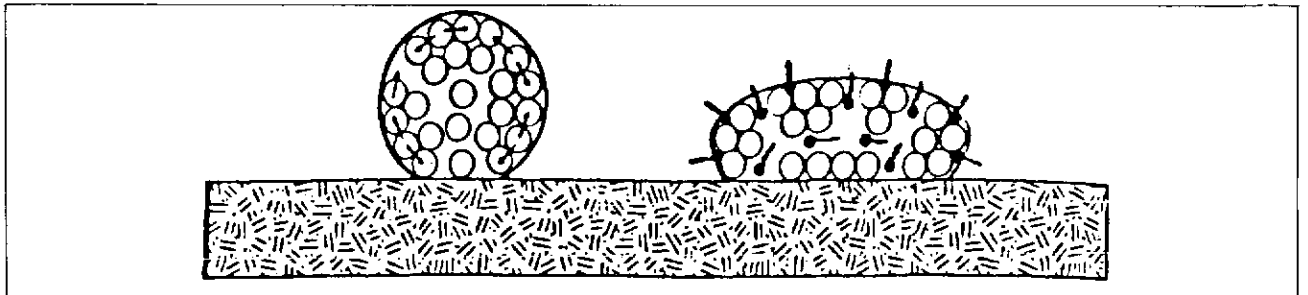
- صابونها عمل پاک کنندگی آب را بطریق زیر اصلاح می‌کنند:

الف: آنها کشش سطحی آب را کم کرده، قابلیت خیس کردن



شکل ۴-۳: گویچه‌های ظریف آنیونهای صابون در آب حل می‌شوند، زیرا آنها به صورت مولکولی با بار زیاد عمل می‌کنند. در بین هر گویچه "دم‌ها در یکدیگر حل می‌شوند. هر گویچه شامل حدود یکصد آنیون است. یونهای سدیم چرک آنرا اصلاح می‌کنند.

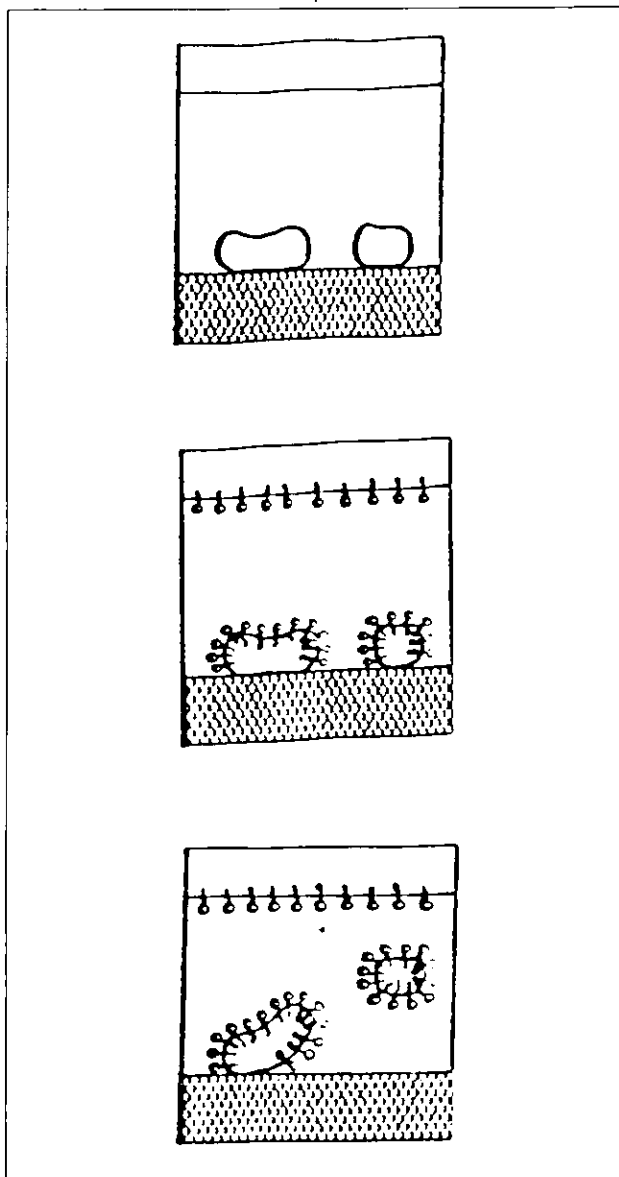
ب: صابونها به جابجا کردن چربی و چرک کمک می‌کنند.
 ج: آنها به وسیله چرک و چربی کنده شده به حالت معلق در آب، از چرک شدن مجدد جلوگیری می‌کنند.
 ۴-۱: خیس شدن سطوح چرک: شکل قطره آب به سبب کشش



شکل ۴-۳: هنگامی که صابون به یک قطره آب اضافه می‌شود، شکل کروی قطره آب فرو می‌ریزد، زیرا شبکه پیوندهای هیدروژنی بین مولکولهای آب در سطح آن به هم می‌خورد.

صابون‌ها به آب کمک می‌کنند تا مواد دیگر را به طور یکسان بخش و خیس کنند.

۴-۲: جدا شدن چرک هنگامی که آب صابون با چربی غیر قطبی روی پارچه‌ای تماس پیدا کند، چربی توسط آنیونهای صابون احاطه می‌شود. "دم" هیدروکربن با چربی در تماس است و "سر"های باردار با آب تماس دارند. با چنگ زدن و یاب‌کار بردن ماشین لباسشویی، چربی روی لباس از جا کنده شده و در آب معلق می‌شود.



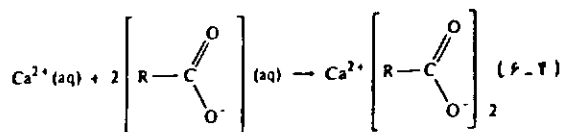
شکل ۴-۵: الف - چربی روی لباس در آب حل نمی‌شود، روی الیاف پارچه می‌ماند.

ب - هنگامی که صابون اضافه شود، یونهای صابون با "سر"های باردار خود که به طرف آب جهت گرفته اند، چربی را احاطه می‌کنند.

ج - در طول چنگ زدن و یاب‌همزدن در یک ماشین لباس شویی، چربی غیر قطبی در "دم" هیدروکربن آنیونهای گویچه‌های صابون حل می‌شود. سطح گویچه‌ها شامل "سر"های باردار آنیونهای صابون است و آنها به وسیله مولکولهای آب جذب می‌شوند. و بالاخره گویچه‌های دارای چربی حل شده و از روی پارچه جدا می‌شوند.

۴-۳ - جلوگیری از دوباره چرک شدن: اگر قرار باشد گویچه‌های دارای چربی با هم متحد شوند، توده‌های نامحلول نسبتاً بزرگی از چربی تشکیل می‌شود که ممکن است دوباره روی لباس‌های تمیز قرار گیرد. البته این عمل اتفاق نمی‌افتد. زیرا گویچه‌ها بخاطر دارا بودن سطح‌هایی با بار منفی یکدیگر را می‌رانند. بنابراین چربی به صورت معلق می‌ماند.

۴-۴ - صابون‌ها در آب سخت: آب سخت آبی است که دارای یونهای کلسیم و منیزیم به حالت محلول است که معمولاً به صورت هیدروکربنات‌ها وجود دارند. نمک‌های محلول کلسیم قابلیت آب صابون را جهت تولید کف کم می‌کنند و ترکیبی خاکستری رنگ در سطح آب بوجود می‌آورند. این ترکیب یک رسوب نامحلول است که از آنیونهای صابون و یونهای کلسیم تشکیل شده است.



یونهای منیزیم نیز با آنیونهای صابون رسوب تشکیل می‌دهند.

امروز صابون آن چیزی نیست که قبلاً بوده است. بلکه یک محصول بیش از پیش پالایش شده است. چربی‌ها و روغن‌ها اغلب با به کار بردن بخار یا حرارت زیاد هیدرولیز می‌شوند و سپس اسیدهای چرب خنثی می‌شوند. بعد مواد شیمیایی متعددی اضافه می‌شوند تا صابون دلخواه بدست آید. صابونهای مخصوص در حال حاضر به قرار زیر هستند:

الف - صابونهای بوبر: عوامل جدید ضد باکتری در فرمول بندی قالب‌های صابون جانشین فئول و اسید کبرسی لیک شده‌اند و طرفداران زیادی در بین مصرف کنندگان دارند. صابونهای بوبر (دثودرانت) پنجاه درصد صابونهای مصرفی جهان را تشکیل می‌دهند. عوامل ضد باکتری که در قالب‌های صابونی مصرف می‌شوند عبارتند از ۳، ۴، ۴ - تری کلرو کربانلید (TCC) (۱-۵) و ۲ - تیدروکسی ۲، ۴، ۴ - تری کلرودی فیل

اثر (۳۰۰ - Irgassan Dp) (۵-۲). خاصیت موجود در این عوامل این است که در غلظتهای پایین از رشد باکتریهای پوست که باعث بوی بدن هستند جلوگیری می کنند. بدون اینکه صدمه ای به پوست بزنند.

ب- صابونهای مایع: صابونهای مایعی که عموماً در دستشویی ها و شامپوها یافت می شوند با صابونهای محلولتر پتاسیم، آمونیم یا تری اتانل آمین، روغن های نارگیل، زیتون و سایر روغن های روغن هایی با دمای انجماد پایین فرمول بندی شده اند. پاک کننده های سنتزی در فرمول بندی اکثر شامپوها جایگزین صابون مایع شده است و صابونهای مایع برای مصارف خانگی خریداری می شوند.

ج- صابونهای شناور: صابونهای شناور اولیه باعمل میدن هوا به داخل صابون مذاب در یک ظرف تخته ای روباز تهیه می شدند که این عمل با جامد کردن در قالب هایی ادامه می یافت این روش ابتدایی میدن هوا به طور موثری با روش های جدیدتر باهمراه کردن هوای فشرده در واحدهای بهمزن بسته اصلاح شده است [11,12]. علاوه بر این صابونهای جدید با دارا بودن آب کمتر (تقریباً ۲۰ درصد به جای ۳۰ درصد) استحکام بیشتری دارند، که پس از فرایند سرد شدن، قالب گیری، برش و علامت زدن را امکان پذیر می سازد.

د- صابونهای شفاف: افزودن الکل، محلول شکر و گلیسرین به صابون داغ در روش نیم جوش از رشد بلورهای ریز صابون در دوره سرد شدن شبکه جلوگیری و یک وضعیت شیشه ای شفاف را تشدید می کند. صابونهای "نیمه شفاف" نیز بدون بهره گیری از این مواد افزودنی با کارهای مکانیکی بر روی صابون در دماهای کنترل شده ساخته می شوند.

مراجع

1. A. Sherman and S.J. Sherman and our, Chemistry and our Changing World 2nd Ed., Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey. P.P. 463-65, (1989).
2. Kirk - Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" Jhon Wiley & Sons New York Vol. 21 P 162, (19800).
3. D.C. Eaton "Laboratory Investigation In" Organic Chemistry by McGraw Hill, Inc. P 533, (1989).
4. J.W. Mcbain, R.D. vold, and K. Gardiner, "Oil Soap" 20. 221 (1943).
5. Brit. pat. 1,148.273 (Apr.10,1969), R.E. Comepa and M.L. Liebowitz (to Colgate Palmolive Company).

6. Kirk- Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" Jhon Wiley & Sons, New York, Voll. 9 PP. 698-99 (1980).
7. R.B. Bucat "Elements of Chemistry" Australin Academy of Science, vol. 2 PP. 648-54 (1984).
8. E. Jungermann. J. brown, Jr., F. Yackovich, and D. Taber, J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 232 (1967).
9. U.S. Pat. 3,598,746 (Aug. 10, 1971), T.J. Kanicki, T.J. Hassapis, and T. Liebman (to Armour-Dial, Inc).
10. D. Osteroth and W. Heers, "Sefen Oele Fette Wachse" 97, 495 (1971).
11. U.S. Pat. 2,215,539 (Sept. 24, 1940), J.W. Bodman (tolever Brothers co., Inc.).
12. U.S. Pats. 2,295.594; 2,295; 2,295,596 (Sept, 15, 1942), V. Mills (to Proter & Gaamble).
13. Ital. Pat. 790,992 (Nov. 2, 1967), A. Busto (to Costruzioni Miche G. Mazzoni).
14. U.S. Pat. 3,673.294 (June 27, 1972). R.G. Matthaei (to Unilever, Ltd.).
15. U.S. Pat. 3,663,671 (May 16, 1972), R.W. Meye and G. Thor (to Henkel and Cie.).
16. Ger. Pat. 2,210,385 (Sept. 14, 1972), E.H. Evans, P.F. Humphreys. E. Schoenige, and H. Brucket (to Unilever, N.V.).
17. U.S. Pat. 3,485,905 (Dec. 23, 1969), R.E. Compa and M. Liebowitz (to Colgatepalmolive Company).
18. U.S. Pat. 3,676,538 (July 11, 1972), C.B. Patterson (to Purex Company).
19. Ger. Pat. 2,206.221 (May 23, 1972), R.G. Matthaei (to Unilever, N.V.).
20. U.S. Pat. 3,769,225 (Oct. 30, 1973), R.G. Matthaei (to Lever Brothers Co., Inc.).
21. Ger. Offen. 2,054,865 (June 24, 1971), R.G. Matthaei (to unilver, Ltd.).
22. USDA, Foriegn Agriculture Circular FOP 25-77 Washington DC Dec. 1977.

زیرنویس

۱- لویلان، نیکولا (Nicolas Le Blane) شیمیدان فرانسوی (۱۸۰۶-۱۷۴۲)

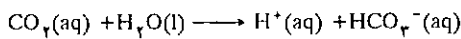


مسئله ۶. (۱۱ نمره)

(c) آنتالپی واکنش بین $\text{CO}_2(\text{aq})$ و H_2O را حساب کنید.
 (d) اگر دمای یک محلول متعادل CO_2 در آب افزایش یابد و غلظت دی اکسید کربن حل شده ثابت بماند، PH محلول ممکن است تغییر کند. پیش بینی کنید که آیا PH افزایش یا کاهش خواهد کرد؟ به دور پاسخ درست دایره بکشید.
 کاهش افزایش

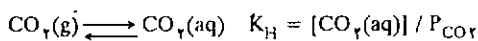
حل مسئله ۶

(a)



$$\Delta G = 36/3 \text{ KJ mol}^{-1}$$

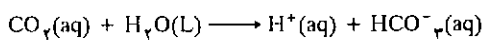
$$\log k = -6/36 \quad K = 4/37 \times 10^{-7}$$



$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_H P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1/51 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(b)



$$\Delta G^\circ = 36/3 \text{ KJ mol}^{-1}; K = 4/33 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = \frac{X^2}{X}$$

$$X = [\text{H}^+]; X = 2/57 \times 10^{-6}; \text{PH} = 5/59$$

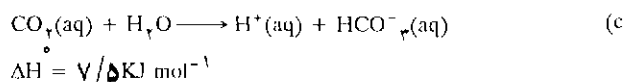
در طی این قرن غلظت دی اکسید کربن در جو به مقدار فراوان افزایش یافته و انتظار می رود که بیشتر از این نیز خواهد بود. تا سال ۲۰۲۰، غلظت دی اکسید کربن $[\text{CO}_2]$ به مقدار حدود ۴۴۰ PPM ($440 \times 10^{-6} \text{ atm}$) پیش بینی شده است. برای این پرسش داده های (Data) لازم به قرار زیر است. ثابت قانون هنری برای CO_2 در دمای ۲۵C برابر 0.0343 Matm ارزشهای ترمودینامیکی به KJ mol^{-1} در دمای ۲۵C به قرار زیر است:

	ΔG_f°	ΔH_f°
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-۳۸۶/۲	-۴۱۲/۹
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-۲۳۷/۲	-۲۸۵/۸
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-۵۸۷/۱	-۶۹۱/۲
$\text{H}^+(\text{aq})$	۰/۰۰	۰/۰۰

برای این پرسشها از دمای ۲۵C و فشار کلی ۱atm (10^5 Pa) استفاده کنید.

(a) غلظت دی اکسید کربن را در سال ۲۰۲۰ به mol^{-1} حساب کنید با توجه به اینکه CO_2 در آب متعادل با هوا حل شده باشد.

(b) PH محلول را در (a) حساب کنید.

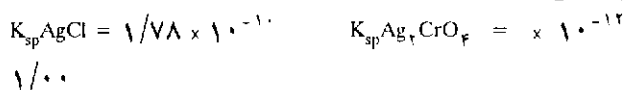


(d) از اینکه واکنش گرماگیر است، انتظار می‌رود که ثابت تعادل با افزایش دما افزایش یابد. بنابراین $[\text{H}^+]$ افزایش می‌یابد و PH کاهش پیدا می‌کند.

مسئله ۷. (۱۲ نمره)

در فصل بهار هنگامی که باران شدیدی می‌آید آب تازه رودخانه وارد خلیج چسپیک (Chesapeake) شده سبب مدّ می‌شود افزایش آب تازه در خلیج، کاهش کشتیرانی در منطقه شده جایی که صدف رشد می‌کند. حداقل غلظت یون کلرید لازم در پرورشگاه صدف برای رشد عادی (APPm) (Amg L^{-1}) است.

(a) پس از یک هفته باران شدید، آب خلیج به طریق زیر تجزیه شد. به یک نمونه ۵۰ mL آب خلیج، چند قطره محلول K_2CrO_4 اضافه شد. سپس این نمونه با ۱۶/۱۶ mL $(0/00164\text{M}) \text{AgNO}_3$ سنجیده شد. پس از اینکه محلول AgNO_3 به نمونه افزوده شد، رسوب قرمز روشن پرتقالی حاصل شد.



(i) غلظت مولی یون کلرید در نمونه چیست؟

(ii) آیا آب برای رشد صدف مقدار کافی یون کلرید دارد؟ دایره بکشید بر روی کلمه بله یا خیر. محاسبه خودتان را نشان دهید. خیر بله

(iii) معادله تعادل را بنویسید که واکنش سنجش کننده را با ماده تجزیه پذیر توضیح دهد.

(iv) معادله نهایی یون (net-ionic equation) را بنویسید تا واکنشی که عامل تغییر رنگ در نقطه نهایی (end Point) سنجش هست وصف کند. ترکیبی که در معادله به رنگ قرمز آجری است با کشیدن دایره بر دور آن مشخص کنید.

(v) غلظت یون کرومات در نقطه نهایی $0/020\text{M}$ هست. حساب کنید غلظت یون کلرید را در محلول هنگامی که تشکیل رسوب می‌دهد.

(vi) برای اینکه این سنجش مؤثر عمل کند، محلولی که سنجیده می‌شود باید خنثی یا کمی بازی باشد.

معادله تعادل را بنویسید تا واکنش رقیب را که در محیط

اسیدی انجام می‌گیرد و بر نقطه نهایی سنجش تأثیر دارد وصف کند.

(b) بطور نمونه اگر محلول اولیه اسیدی باشد. برای کنترل PH به هنگام سنجش بافر افزوده می‌شود. چنانچه PH نمونه‌ای از آب خلیج ۵/۱۰ باشد تجزیه انجام نمی‌گیرد به خاطر اسیدی بودن نمونه.

(i) در سباهه زیر بافرهایی را برگزینید که بتوانند محلول را در PH ۷/۲۰ نگهدارند

دور شماره‌هایی را که انتخاب کردید دایره بکشید. محاسبه ای را نشان دهید که منجر به انتخاب شما می‌شود.

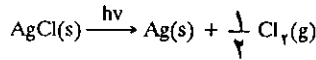
۱. K_2HPO_4 اسید ضعیف	سیستمهای بافر
$1/4 \times 10^{-4}$	لاکتات سدیم $0/10\text{M}$
	اسید لاکتیک $0/10\text{M}$
۲. $1/8 \times 10^{-5}$	لاکتات سدیم $0/10\text{M}$
	اسید استیک $0/10\text{M}$
۳. $6/2 \times 10^{-8}$	$0/10\text{M NaH}_2\text{PO}_4$
	$0/01\text{M Na}_2\text{HPO}_4$
۴. $5/6 \times 10^{-10}$	آمونیم $0/10\text{M}$
	کلرید آمونیم $0/10\text{M}$

(ii) با استفاده از سیستم بافری که شما انتخاب کردید. حساب کنید وزن اسید ضعیف و باز مزدوج را که شما نیاز دارید در آب مقطر حل کنید تا ۵۰۰ میلی لیتر محلول ذخیره بافر شده با PH ۷/۲ بدست آرید.

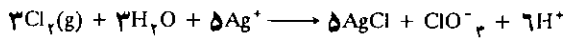
(c) غلظت یون کلرید در ۵۰ میلی لیتر دیگر از آب خلیج به روش ولهارد (Volhard) مشخص شد. در این متد مقدار زیاد AgNO_3 به نمونه افزوده شد. Ag^+ اضافی با KSCN استاندارد شده سنجیده شده و رسوب AgSCN به وجود آمد. نقطه نهایی با تشکیل کمپلکس قهوه‌ای قرمز FeSCN^{2+} اخطار می‌شود. تشکیل این کمپلکس هنگامی انجام می‌گیرد که Ag^+ تخلیه شده باشد. اگر Ag^+ اضافی موجود از افزایش ۵۰/۰۰ mL AgNO_3 $0/0129\text{M}$ در آب به دست آمده باشد برای سنجش باید ۲۷/۴۶ mL از $1/41 \times 10^{-3}\text{M KSCN}$ استفاده شود. حساب کنید غلظت یون کلرید را در نمونه آب خلیج.

(d) در آبهای طبیعی، Cl^- با غلظت خیلی زیادی وجود دارد، وجود Cl^- به روش سنجش وزنی (gravimetrically) به صورت

رسوب AgCl معلوم می‌شود. پیچیدگی این روش این است که AgCl مستعد به تجزیه نوری هست، همانطور که در واکنش زیر نشان داده شده:



دیگر اینکه، اگر این تجزیه نوری در مجاورت Ag^+ اضافی انجام گیرد، واکنش دیگری نیز انجام می‌گیرد.



اگر ۰/۰۱۰ گرم از ۳/۰۰۰g نمونه از AgCl با Ag^+ اضافی تحت تجزیه نوری قرار گیرد همانطوریکه در بالا نشان داده شد. (i) آیا وزن موجود AgCl بسیار زیاد یا بسیار کم خواهد شد. دور یکی از پاسخ‌های زیر دایره بکشید.

بسیار کم بسیار زیاد
(ii) تا چند گرم؟

حل مسئله ۷

۷. a. (i) (۱نمره)

$\text{mol} = \text{Cl}^-$ حاضر $\text{mol} = \text{Ag}^+$ اضافه شده

$$(0.01616L)(0.0166M) = 2/65 \times 10^{-5} \text{Cl}^- \text{mol}$$

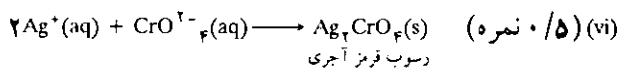
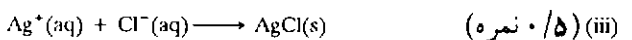
$$[\text{Cl}^-] = \frac{2/65 \times 10^{-5} \text{mol}}{0.05000L} = 5/30 \times 10^{-4} M$$

(ii) (۵/نمره)

$$\text{Cl}^- \text{mgL}^{-1} = (5/30 \times 10^{-4} \text{molL}^{-1}) (35/5 \text{g mol}^{-1})$$

$$(1 \times 10^{-2} \text{mg}^{-1})$$

$$= 18/8 \text{mgL}^{-1} \text{ یا } 18/8 \text{ PPM} \text{ — کافی } \text{Cl}^-$$



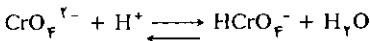
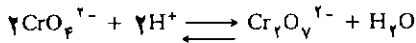
(v) (۱نمره)

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1/0.0 \times 10^{-12}, [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{0.7 \times 10^{-11}}$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{sp} / [\text{Ag}^+]$$

(vi) (۵/نمره)



(i)(b) (۵/نمره) سیستم ۳ بهترین بافر است با -

$$\text{PK}_a = -\log k_a, \text{PK}_a = 7/2$$

قدرت بافری دارد که $\text{PH} = \text{PK}_a$ باشد.

(ii) (۲نمره)

$$0.10M \text{NaH}_2\text{PO}_4 (0.500L) (119/98 \text{mol}^{-1}) =$$

$$6/0g \text{NaH}_2\text{PO}_4$$

$$0.10M \text{NaHPO}_4 (0.500L) (141/96 \text{mol}^{-1}) =$$

$$7/1g \text{Na}_2\text{HPO}_4$$

مسئله ۸

سه نمودار پوربیز (Pourbaix diagram) تهیه شده، یکی برای

آب، یکی برای نیتروژن و یکی برای منگنز

(a) فرمول گونه‌های نیتروژن را که غالب هستند بنویسید

(i) در دریاچه‌های غنی از O_2 با PH متعارف (۶/۰- PH)

(ii) در دریاچه‌های تهی از O_2 که به شدت با باران اسیدی

آلوده شده‌اند (۳/۰- PH)

(b) فرمول گونه‌های منگنز را که غالب هستند بنویسید.

(i) در دریاچه‌های غنی از O_2 با PH متعارف (۶/۰- PH)

(ii) در دریاچه‌های تهی از اکسیژن که به شدت با بازهای

آلوده شده‌اند (۱۲/۰- PH)

(c) مردم اغلب در می‌یابند که آب چاه، صاف کمی اسیدی

(۵/۰- PH)، جامد سیاه رنگ دارای منگنز ته نشین می‌کند

(i) فرمول شیمیایی را برای جامد سیاه رنگ بنویسید -

(ii) فرمول گونه‌های منگنز را که در آب چاه وجود دارد

بنویسید

(d) طبق نمودار پوربیز (Pourbaix diagram)، دوگونه نیتروژن،

$\text{Mn}(s)$ را به $\text{Mn}^{2+}(aq)$ اکسید می‌کنند

(i,ii) فرمول دوگونه نیتروژن را بنویسید

(iii) در دمای اتاق کدامیک از دوگونه نیتروژن در عمل

$\text{Mn}(s)$ را اکسید نمی‌کند؟

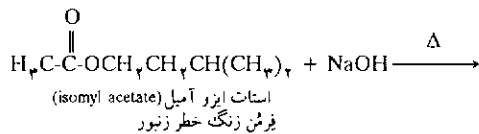
(e) طبق نمودار پوربیز، بعضی از فرمهای شیمیایی منگنز

$\text{NH}_4^+(aq)$ یا $\text{NH}_3(aq)$ را به $\text{NH}_4^+(aq)$ اکسید می‌کنند. در لیست زیر

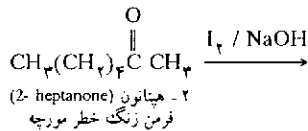
فرمهای شیمیایی منگنز را که این کار انجام می‌دهند دور آنها

مسئله ۹

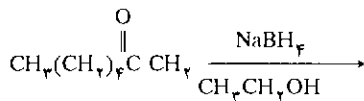
۹. فرمونها (Pheromones) مواد شیمی یا مخلوطی از مواد خاص شیمیایی هستند که برای انتقال بوسیله حشره‌ها و بعضی از جانوران ترشح می‌شود. آنها پاسخ متقابل موجودات دیگر از یک نوع را فراهم می‌کنند. در مسئله زیر شما تعدادی فرمونها را خواهید دید که در مرحله واکنش ساختار آنها مشخص خواهد شد. در هر مرحله، ساختار و یا ساختارهای محصولات تولید شده را بدهید. ایزومرهای هندسی (geometric isomers) (سیس و ترانس) جایی که مناسب است در قسمت (e) نشان دهید. شما می‌توانید شکل‌های دیگر ایزومرهای فضایی را نادیده بگیرید.



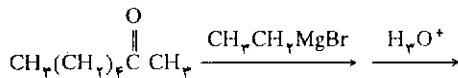
(a)



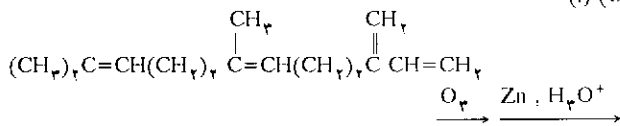
(i) (b)



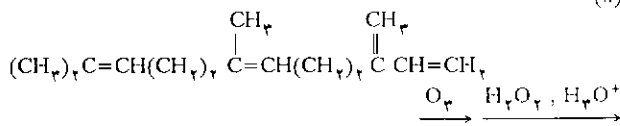
(ii)



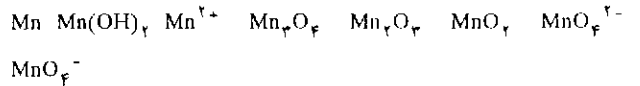
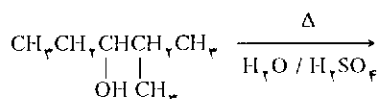
(iii)



(i) (c)



(i) (d)



(f) پرمنگنات آمونیم، NH_4MnO_4 ، یک نمک شناخته شده اما مگنات آمونیم $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ شناخته شده نیست.

(i) آیا انتظار می‌رود که NH_4MnO_4 بلحاظ ترمودینامیک پایدار باشد؟ (بله یا خیر)

(ii) آیا انتظار می‌رود که $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ بلحاظ ترمودینامیک پایدار باشد؟ (بله یا خیر)

(iii) معادله واکنش تجزیه NH_4MnO_4 را به MnO_2 و N_2 بنویسید و موازنه کنید

(iv) معادله واکنش تجزیه $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ را به لحاظ N_2 و Mn بنویسید و موازنه کنید

(g) طبق نمودار پوریز آیا ساییدن و نرم کردن اقلام زیر در هاونگ خطرناک است

(i) نیترات پتاسیم و فلز منگنز؟ بله یا خیر—

(ii) نیترات پتاسیم و دی اکسید منگنز؟ بله یا خیر

(h) پتانسیل احیای استاندارد (Standard redvetion Potential) E° احیای MnO_4^- به MnO_2 هست $1/6927 + 0$ با استفاده از معادله نرنست (Nernst equation) که دارای ثابت تعادل $0/591$ است، پتانسیل احیاء، E را برای احیای $0/0100 \text{M}$ MnO_4^- / $0/0100 \text{M}$ MnO_2 حساب کنید.

حل مسئله ۸

(a) ۸. (۵/۰) نمره NO_3^- یا N_2

(b) (۵/۰) نمره $\text{Mn}(\text{OH})_2$

(c) (۵/۰) نمره MnO_2

(ii) (۵/۰) نمره Mn^{2+}

(d) (۱ نمره) $\text{Mn}_2\text{O}_7, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2, \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}$

(e) (۵/۱) نمره $2\text{NH}_4\text{MnO}_4 \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + \text{N}_2$

(ii) (۵/۱) نمره $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4 \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mn} + \text{N}_2$

(f) (۵/۰) نمره بله

(ii) (۵/۰) نمره خیر

(g) $E = + 0/591/3 \log[\text{MnO}_4^-] + 0/591/3 \log[\text{H}^+]^4$

E

$E = 1/6927 + 0/197 \log 0/01 - 0/788 \text{PH}$

$= 1/633 - 0/788 \text{PH} = 1/37$

$$\text{Cl}_r \text{ mol} = \left(\frac{1}{2}\right)(6/98 \times 10^{-5} \text{ mol})$$

$$= 3/49 \times 10^{-5} \text{ mol Cl}_r$$

$$\text{AgCl mol} \left(\frac{5}{3}\right) = (3/49 \times 10^{-5} \text{ mol})$$

$$= 5/82 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{gAgCl} = (5/82 \times 10^{-5} \text{ mol})(143/35 \text{ gmol}^{-1})$$

$$= 0/00834 \text{ gAgCl}$$

$$\text{gAg} = (6/98 \times 10^{-5} \text{ mol})(107/9 \text{ gmol}^{-1})$$

$$= 7/53 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{وزن نمونه} = 3/00 - 0/010 \text{ g} + 0/00834 + 0/00753 \text{ g}$$

$$= 3/00 \text{ g}$$

کل وزن جامد (AgCl + Ag) زیاد خواهد شد
به مقدار 0/006 گرم

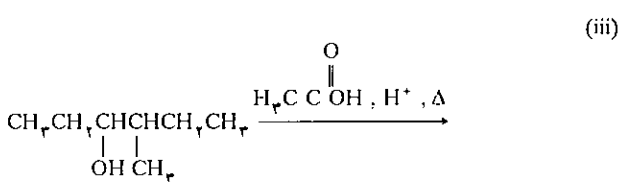
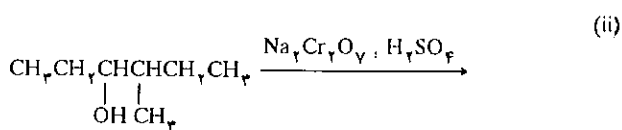
امتحان عملی

لطفاً کل روش کار و ورقه‌های پیوست را پیش از شروع بخوانید
احتیاط: شما باید از عینک آزمایشگاهی محافظ (Safety goggles)
و افشانه پی‌پت (Pipet bulbs) که در آزمایشگاه تهیه شده استفاده
کنید.

اگر شما عینک محافظ را به دلیلی بردارید یا محلول را
بوسیله پی‌پت با دهان بکشید، احتیاط داده می‌شود.
احتیاط دوم باعث خواهد شد که پنج نمره جریمه شوید. در
احتیاط سوم شما را از آزمایشگاه بیرون خواهند کرد.
اخراج از آزمایشگاه بمثابة گرفتن نمره صفر از قسمت
عملی امتحان است.

اثر CO₂ در انحلال پذیری

کربنات کلسیم ماده حل پذیر جزئی است که به عنوان سنگ
آهک، مرمر، گچ، یا کلسیت (Calcite) معروف است. در آب
زمین غنی از CO₂، کربنات کلسیم که به شکل سنگ آهک است
حل شده، حفره‌ها و غارها به وجود می‌آیند. در این عمل
آزمایشگاهی حل پذیری کربنات کلسیم را در محلول اشباع
شده از دی‌اکسید کربن و در محلول بدون دی‌اکسید کربن
ملاحظه می‌کنید. غلظت Ca²⁺، [Ca²⁺] با عمل سنجش به وسیله



ایزومرهای هندسی (سیس و ترانس) را نشان دهید که در
قسمت (e) مناسب هست. شما می‌توانید شکل‌های دیگر
ایزومرهای فضایی را نادیده بگیرید.

(a) ۹ (۲ نمره)

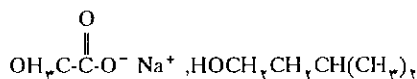
(b) ۹ (۲ نمره)

(c) ۹ (۲ نمره)

(d) ۹ (۲/۵ نمره)

(e) ۹ (۳/۵ نمره)

(a) ۹



$$\text{mol Ag}^+ = (0/05001)(0/00129 \text{ mol L}^{-1})$$

$$= 6/45 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{mol AgSCN} = (0/02746 \text{ L})(1/41 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$$

$$= 3/87 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{mol Cl}^- = 6/45 \times 10^{-5} \text{ mol} - 3/87 \times 10^{-5} \text{ mol} =$$

$$= 2/58 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2/58 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0/5000 \text{ L}} = 5/16 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\frac{0/010 \text{ g AgCl}}{143/35 \text{ g/mol}} = 6/98 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl}$$

EDTA معین می شود.

اخطار: شما باید در آزمایشگاه به هنگام آزمایش عینک آزمایشگاهی را بزنید و از افشان پی پت (bulb) استفاده کنید اگر عینک آزمایشگاهی را بردارید و یا بادهان پی پت کنید تنها یکبار اخطار خواهد شد پیش از اینکه با نمره جریمه شوید و یا از آزمایشگاه بیرون رانده شوید.

روش کار برای تعیین $[Ca^{2+}]$

۱. با پیروی از دستورهای زیر، PH متر خودتان را مدرج کنید (Calibrate)
۲. PH نمونه را که با جامد $CaCO_3$ و CO_2 به تعادل رسیده اندازه گرفته و ثبت کنید.
۳. کل نمونه خود را داخل یک شیشه بطری ۲۵۰ ml صافی کنید تا اینکه همه $CaCO_3$ معلق برداشته شود.
۴. در این شیشه بطری را به هنگامی که PH را اندازه می گیرید باز کنید و سپس ببندید تا اینکه آماده باشید برای مرحله بعدی.
۵. با سرعت هر چه ممکن سه تا ۲۵ ml از این نمونه را به سه بالن ارلن مایر (Erlenmeyer flasks) منتقل کنید.
۶. ۱۵ قطره از ۶M HCl به هریک از این سه بالن مایر اضافه کرده و آن را هم بزنید؛ همه $CaCO_3$ موجود حل می شود. پیش از ادامه به مرحله بعد، مطمئن باشید که دیگر هیچ $CaCO_3$ در ارلن مایر وجود ندارد. اگر در بالن مقداری جامد هست، آنرا بیشتر هم زنید.
۷. تنها و تنها به یک بالن، ۵ میلی لیتر از محلول بافر NH_3 با $PH = 10$ اضافه کنید. بلافاصله ادامه داده مراحل ۱۰-۸ را انجام دهید.
۸. ۲۰ قطره از محلول $Mg^{2+} / EDTA^{4-}$ با $0.01M$ به بالن بیفزایید تا اینکه شناساگر در ست عمل کند.
۹. پنج قطره از شناساگر کالماگایت (Calmagite) به نمونه بیفزایید.

۱۰. نمونه را با محلول $EDTA$ $0.01M$ سنجش کنید (البته روش استاندارد کردن در زیر خواهد آمد) تا رنگ از قرمز به آبی تغییر کند. شما ممکن است برای معرف رنگ از آب، بافر، دو قطره $EDTA$ و شناساگر استفاده کنید.

۱۱. مراحل ۱۰-۷ را با سرعت برای بالنهای باقیمانده یک به یک انجام دهید.

۱۲. پس از اینکه مراحل ۱۱-۱ به طور کامل با رضایت خاطر خودتان انجام شد. محلول اشباع شده و صافی شده باقیمانده از

مرحله ۳ را به یک بشر مناسب منتقل کنید. این محلول را تا $99.0-96.0$ گرما دهید و بگذارید در آن دما برای ۵ دقیقه به همراه همزن مغناطیسی باقی بماند. در ابتدا به همراه همزن مغناطیسی گرمای زیاد نیز ضروری است. شما خروج CO_2 و رسوب $CaCO_3$ را می بینید.

۱۳. پس از پنج دقیقه گرما، از انبر بشر استفاده کرده، بشر را از روی اجاق داغ (Hot Plate) بردارید و در آب یخ قرار دهید که محلول سرد شده تا به دمای اتاق برسد.

۱۴. PH محلول سرد شد را اندازه گرفته یادداشت کنید.

۱۵. محلول را صاف کرده تا $CaCO_3$ معلق برداشته شود.

۱۶. سه تا ۲۵ ml از این محلول صافی شده را به سه بالن ارلن مایر انتقال کنید به هریک از این بالنها ۲۵ ml آب مقطر بیفزایید به دنبال آن ۱۵ قطره نیز از 6M HCl بدانها بیفزایید.

۱۷. هریک از نمونه ها را طبق مراحل ۱۱-۷ سنجش کنید.

روش کار برای استاندارد کردن EDTA

۱. به مقدار $0.35g$ از $CaCO_3$ استاندارد و خشک را وزن کنید، (وزن مولی $100.09g$)؛ این ماده در ظرف توزین در دسیکاتور (desiccator) موجود است. توجه داشته باشید: $CaCO_3$ نمگیر است.

۲. ۲۵ ml آب مقطر به $CaCO_3$ بریزید سپس ۵ ml از 6M HCl به آنها بیفزایید. به سرعت بایک شیشه ساعت (Watch glass) آنرا بپوشانید.

۳. هنگامی که $CaCO_3$ حل شد. به طور کلی محلول را به یک بالن ژوژه (volumetric flask) ۲۵۰ ml منتقل کنید و تا جای علامت آن را دقیق کنید.

۴. سه تا ۲۵ ml از این محلول را به بالن ارلن مایر انتقال دهید.

۵. هریک از این نمونه ها را طبق مراحل ۱۱-۷ بسنجید. توجه داشته باشید که مراحل را به ترتیب انجام دهید.

دستور کار برای PH متر

برای مدرج کردن PH متر:

۱. در کنترل عمل (Function)، دکمه را روی PH قرار دهید.

۲. الکتروود را در بافر $PH = 7$ قرار دهید و کنترل دما (temperature) را با دمای بافر منظم کنید اگر حباب هوا در نوک الکتروود هست آنرا با تکان دادن خارج کنید. دقت کنید که الکتروود در این عمل از محلول بافر خارج نشود.

۳. دکمه کنترل استاندارد (standardeze) را طوری منظم کنید که عدد 7.00 ظاهر شود.

دگمه کنترل عمل (Function)، را به مقرر استند بای (stand by) برگردانید.

۴. الکتروود را با آب مقطر بشوید و آن را در بافر PH₄ قرار دهید.

۵. در کنترل عمل (Function)، دگمه را روی PH قرار دهید.

دگمه کنترل شیب (Slope) را طوری منظم کنید که عدد ۴/۰۰ ظاهر شود.

۶. الکتروود را با آب مقطر بشوید و دگمه کنترل عمل (Function) را به حالت استند بای (Stand by) قرار دهید.

اندازه گیری PH

۷. دگمه کنترل عمل را روی PH قرار دهید.

۸. الکتروود را در نمونه قرار دهید و کنترل دما را با دمای نمونه تنظیم کنید.

۹. عددی که ظاهر شد هنگامی که ثابت ماند بنویسید.

۱۰. برای هر نمونه جدید گامهای ۹ و ۸ را تکرار کنید.

۱. (a) (نمره ۸) PH نمونه در مرحله ۲ چیست؟

۵/۹۶ ± ۰/۱۰ پاسخ متوسط محصل

نمره ۴ ۶/۰۰ - ۵/۹۲ (با انحراف معیار کمتر از ۰/۵)

نمره ۳ ۶/۰۵ - ۵/۸۷ (انحراف معیار < ۰/۵ تا ۱)

نمره ۲ ۶/۱۰ - ۵/۸۲ (انحراف معیار < ۱ - ۱/۵)

نمره ۱ ۶/۱۵ - ۵/۷۷ (انحراف معیار < ۱/۵ - ۲)

نمره ۰ ۶/۲۰ - ۵/۷۲ (انحراف معیار < ۲ - ۲/۵)

(b) PH نمونه در مرحله شماره چهارم چیست (نمره ۰)

(c) PH محلول سرد شماره ۱۳ چیست (نمره ۴)

نمره ۴ ۷/۹۸ - ۸/۷۰

نمره ۳ ۷/۶۰ - ۹/۰۸

نمره ۲ ۷/۲۴ - ۹/۴۴

نمره ۱ ۶/۸۵ - ۹/۸۳

نمره ۰ < ۶/۸۵, > ۹/۸۳

۲. (۱۶ نمره)

(a) وزن CaCO₃ استفاده شده برای استاندارد کردن EDTA

چيست؟ (۲ نمره)

نمره ۱ رقم بامعنی

نمره ۰ بزرگتر از ۴ رقم بامعنی

(b) حجم متوسط EDTA که برای سنجش محلول Ca²⁺ استفاده می شود بنویسید. در جاهای تهیه شده لیست حجمهای سنجش را بنویسید و همینطور حجم متوسط را حساب کنید.

متوسط _____

محدوده مقادیر

تمام نمره برای پاسخ کمتر یا مساوی ۰/۱ mL

نمره ۲ - ۰/۱ - ۰/۱۵ mL

نمره ۳ - > ۰/۱۵ mL

نمره ۱ - برای خواندن بورت کمتر از ۲ ممیز اعشار

نمره ۱ - تنها دو سنجش

نمره ۲ - تنها یک سنجش

(c) غلظت محلول EDTA استاندارد شده چیست؟ لطفاً همه محاسبات را روی ورقه های پیوست بنویسید.

EDTA = ۰/۰۱۰۴۳M ۲۴ - ۱ محصل

EDTA = ۰/۰۱۰۳۹M ۵۶ - ۲۵ محصل

EDTA = ۰/۰۱۰۴۵M ۸۸ - ۵۷ محصل

EDTA = ۰/۰۱۰۴۷M ۱۲۰ - ۸۹ محصل

EDTA = ۰/۰۱۰۵۲M ۱۳۶ - ۱۲۱ محصل

انحراف معیار متوسط $\geq ۰/۰۰۰۱۱$

نمره ۴ انحراف معیار $\leq ۰/۵$

نمره ۳ انحراف معیار $\geq ۱/۰, < ۰/۵$

نمره ۲ انحراف معیار $\geq ۱/۵, < ۱/۰$

نمره ۱ انحراف معیار $\geq ۲/۵, < ۱/۵$

نمره ۰ انحراف معیار $\geq ۲/۵$

نمره ۱ - برای خطای ساده ریاضی

نمره ۱ - رقم بامعنی نادرست

نمره ۲ - استوکیومتری (stoichiometry) نادرست

۳. (۱۰ نمره)

(a) حجم متوسط EDTA را برای سنجش نمونه که از CaCO₃ و CO₂ اشباع شده بنویسید. لیست حجمها را در جاهای مقرر

بنویسید و حجم متوسط را محاسبه کنید. (۲ نمره)

متوسط _____

لیست حجمها را در جاهای مقرر بنویسید و حجم متوسط را محاسبه کنید.

متوسط _____

نمره ۱ - تنها برای ۲ سنجش

نمره ۲ - تنها برای یک سنجش

(b) حلالیت کربنات کلسیم (را به ملاریتی) در یک محلول اشباع شده از CaCO_3 و CO_2 حساب کنید. همه محاسبه‌ها را در ورقه‌های پیوست نشان دهید

مقادیر متوسط محصل 0.00038 ± 0.01284

نمره ۴ $0.01266 - 0.01302$

نمره ۳ $0.01247 - 0.01321$

نمره ۲ $0.01228 - 0.01340$

نمره ۱ $0.01257 - 0.01359$

نمره ۰ $0.01360 > \text{یا} < 0.01208$

نمره ۱ - خطای ساده ریاضی

نمره ۱ - ارقام بامعنی نادرست

نمره ۲ - استوکیومتری نادرست

نمونه محاسبه:

$25/0.0 \text{ mL}$ از محلول Ca^{2+} و 0.00994 M [EDTA]

حجم آزمایش

۱ $30/81 \text{ mL}$

۲ $30/70$

۳ $30/73$

۵. (a) همه گونه‌های یونی را که بخاطر حل شدن CaCO_3 در آب

غلظتشان افزایش می‌یابد بنویسید (۴ نمره)

Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^-

۱ نمره برای هر کدام ۱ - نمره برای هر نادرست

(b) در زیر توضیح مختصری از دو محلول داده شده بر روی یکی که دارای بالاترین غلظت CO_3^{2-} است دایره بکشید (۲ نمره)

این محلول از حل CaCO_3 در آب اشباع از CO_2 بدست آمده است.

(c) آیا حلالیت CaCO_3 در یک محلول بدون CO_2 افزایش و کاهش می‌یابد؟ بر روی پاسخ درست دایره بکشید. کاهش

$\text{mol EDTA} = (0.00994 \text{ M})(0.03075 \text{ L})$

$= 3.056 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$3.056 \times 10^{-4} \text{ mol Ca}^{2+}$ در محلول اشباع از CO_2

$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{3.056 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.02500 \text{ L}} = 0.01223 \text{ M}$

(a) حجم متوسط محلول EDTA را برای سنجش نمونه که از CaCO_3 اشباع شده و بدون CO_2 است بنویسید.



جنگ شیمیایی گیاهان

احمد سعادت‌مندی، دانشگاه تهران - دانشکده علوم

میکروارگانسیم‌ها (باکتریها، قارچها و اکتینومایستها Actinomycetes) و همینطور گیاهان عالی بوده است. این نوع تعبیر از لغت توسط اکثر دانشمندان اجراء می‌شود. لغت Allelopathy به معنی تحت‌اللفظی آن یعنی ضرر و صدمه دو طرفه می‌باشد. درحقیقت گیاه نشرکننده معمولاً برتری بیشتری تا گیاه دریافت‌کننده دارد و معمولاً گیاه دریافت‌کننده آسیب می‌بیند.

انسان در طول سالیان متمادی مشاهده کرده است که گونه‌های گیاهی تمایل به تسلط و فزونی در کشتزارها و طبیعت دارند. اگر چه گیاهان دراستفاده از آب، مواد مغذی و نور ظرفیتهای گوناگون دارند، مکانیزم دیگری نیز هست که ظاهراً به حالت تعرضی آنها کمک می‌کند. و آن Allelopathy می‌باشد که در نتیجه آزاد سازی یک سری مواد شیمیایی بازدارنده که اثر معکوس بر روی گیاهان دریافت‌کننده همسایه دارد می‌باشد. این ترکیبات شیمیایی Allelo ممکن است تاثیر خود را بر روی گیاهان مجاور بطور مستقیم و غیر مستقیم یا به روش دیگری مثل اثر گذاشتن بر روی موجودات وابسته (اورگانیزم‌های مفید) گیاه بگذارد.

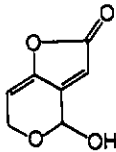
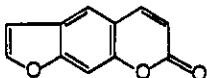
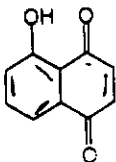
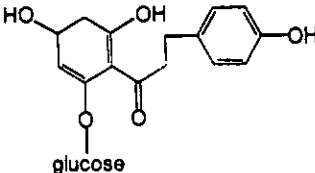
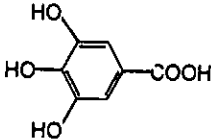
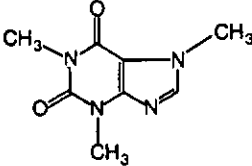
Allelopathy ممکن است از طریق تراوش ترکیباتی از

جنگ شیمیایی بین گیاهان را Allelopathy نامیده‌اند. اگر چه این جنگ بی‌صداست، ولی تاکتیکهای استفاده شده در آن بسیار ماهرانه و نتیجه آن اغلب اوقات تعیین‌کننده سرنوشت میباشند در این جنگ شکست و پیروزی بدین نحو نمایان است که پیروزمندان اغلب کنترل‌کننده قلمرو می‌شوند.

امروزه کوشش دانشمندان درکشف عوامل Allelopathic برای استفاده درکشاورزی می‌باشد. ترکیبهای شیمیایی Allelo بسیار جالب توجه هستند بخاطر اینکه آنها محصول طبیعی ساخته شده توسط گیاهان و میکروبها هستند. دانشمندان می‌توانند با مهارت تمام اورگانیزم‌های سازنده را دستکاری و از آنها به عنوان کارخانه‌های تولیدی قابل برداشت در فصول گوناگون استفاده کنند. خیلی‌ها فکر می‌کنند که محصولهای تولیدی طبیعت از نظر بهداشت محیط زیست خیلی بی‌خطرتر هستند. اما تحقیقات نشان داده است که چندین قلم از اینگونه مواد شیمیایی می‌توانند برای جانوران اگر خورده شوند بسیار سمی باشند.

گیاه شناس اتریشی Hansmolisch، به وجود آورنده لغت آل‌لوپاتی در سال ۱۹۳۷ بود، وی اشاره کرده بود که منظور در استفاده از این لغت توجه به سم تولید شده توسط

ترکیبهای اللوپاتی که قابل جدا کردن از خاک، گیاه و میکروبیها است.			
منبع طبیعی	فرمول ساختمانی	طبقه (گروه)	نام شیمیایی
گیاه ذرت خوشه‌ای (ارزن هندی)			دورین
گیاه خردل	$CH_2 = CHCH_2NCS$	تیوسیانات	Allylthiocyanate
			کافور Comphor
	CH_3COOH	اسید الیفاتیک	اسید استیک
		اسید آروماتیک	Cinamic acid
		ترکیبهای فنلی	Arbutin
میکروارگانیزم‌ها	$CH_3 - \overset{O}{\parallel} P - CH_2CH_2 - \underset{NH_2}{\underset{ }{C}} - \overset{H}{\overset{ }{C}} - \overset{O}{\parallel} C - NH - \underset{H}{\underset{ }{C}}(\overset{CH_3}{ }) - \overset{O}{\parallel} C - NH - \underset{H}{\underset{ }{C}}(\overset{CH_3}{ }) - COOH$	مشتقات آمینو اسید	Bialaphos

ترکیبهای اللوباتی که قابل جدا کردن از خاک، گیاه و میکروبیها است.			
منبع طبیعی	فرمول ساختمانی	طبقه (گروه)	نام شیمیایی
			Patolin
			Psoralen
		Quinone کینون	Juglone
			
		Tannin	اسید گالیک
گیاه فهوه		آلکالوئید	کافئین

گیاه در مقابل گیاه است که در آن تمامی ارگانیزمها تمایل به پاسخ و یا خنثی کردن یکدیگر با تولید مواد شیمیایی جذاب، محرکها و یا بازدارندهها دارند. برای مثال حشرهها یا کرمها ممکن است از حمله به گیاه خاصی بخاطر داشتن مواد شیمیایی دفع کننده خودداری کنند. گیاهان همچنین ممکن است در پاسخ به حمله قارچهای بیماریزا یا باکتریها مواد شیمیایی دفع

ریشه ها، برگها یا میوه های زنده و یا اصولاً از طریق تصعید باقیمانده گیاهان مرده بوجود آید. در این مورد آخر میکروبیهای خاک (از قبیل آکتینوماستها، جلبکها، قارچها و باکتریها) نقش مهمی را در ترکیب یا آزاد سازی مواد سمی بازی می کنند.

Allelopathy فقط نشان دهنده یک جنبه فعالیت شیمیایی

موارد خاصی از ترکیبهای Allelopathy در مزارع کشاورزی، جنگلها، مراتع، بیابانها و حتی سیستمهای آلی مشاهده شده است. انواع گوناگونی از مواد شیمیایی با خاصیت علف کشی از گیاهان، میکروبیها، خاکها، آب و هوا جدا شده است. اکثر دانشمندان معتقدند که فقط بخش بسیار کوچکی از ترکیبهای شیمیایی Allelo از جنس گیاهی و میکروبی شناخته شده اند.

بیشتر جریانهای مهیج در مورد Allelopathy را شخصی بنام (Elroy.L. Rize) از دانشگاه اوکلاهامای آمریکا برآه انداخته است. او مثالهای متعددی را در این باره نوشته و دانشمندان زیادی را در این زمینه تعلیم داده است. او خیلی از دانشمندان را تشویق به کار روی این پدیده طبیعی و بکارگیری نتایج آن برای طراحی علف کشهای مصنوعی کرده است.

اگر چه تا به امروز بیش از هزار مثال در این زمینه به چاپ رسیده است، بعضی از شک گرایان در جامعه علمی هنوز بر این باورند که وجود Allelopathy هنوز بخوبی به اثبات نرسیده است. یک انتقاد بجایی که آنها دارند این است که محققین هنوز بخوبی به جداسازی و شناخت همه عوامل سمی برنیامده اند. بهرحال مدارک زیاد دیگری دال بر Allelopathy وجود دارد و اعتقاد نداشتن به این موضوع فقط بخاطر اینکه همه ترکیبهای شیمیایی آن شناخته نشده اند بنظر نویسنده مثل نداشتن اعتقاد به توارث قبل از کشف ساختمان DNA می باشد.

ما قادر بوده ایم در مزارع آزمایشی با نشان دادن تاثیر مشخص گل داوودی، ذرت خوشه ای و باقی مانده گردو بر روی رشد گیاهان حساس ناباوران را متقاعد سازیم. مشکل حقیقی، تعیین کردن اهمیت نسبی Allelopathy در محدوده آزمایشگاه و در محیط گیاهی پیچیده ایی که مکانیزمهای زیادی بر روی هم اثر میگذارند میباشد. چونگک. شن. تنگک و چین. چونگک. یانگک از دانشگاه هاوایی اخیراً یک سیستم ساده و زیرکانه ای را بوجود آوردند که اجازه استخراج ترشحات سمی ریشه گیاهان را میدهد. در حالیکه مواد شیمیایی مترشحه و محلول قندی از میان رزین عبور می کنند. رزین به طور انتخابی مواد سمی را جذب و مواد مغذی را از خود عبور می دهد.

در یک سیستم پیچیده خاکی مواد طبیعی ممکن است عمر بسیار کوتاهی داشته باشند. ممکن است تاثیر خود را در نقاط بسیار کوچک برای مدت کوتاهی و وقتی که مقدار آنها بحد کافی باشد نشان دهند. در خاک ممکن است به تعداد یک

دوجین یا بیشتر مواد بازدارنده (inhibitor) در یک زمان وجود داشته باشند و حتی ممکن است به طور مجموع و یا توأم عمل کنند. برای مثال وقتی که ترکیبهای فنولی با ترکیبهای Allelopathy مخلوط می شوند ترکیبهای شیمیایی پیچیده ایی که با هم شباهت نزدیکی دارند حاصل می شود و تمامی آنها ممکن است با هم حتی ترکیب شوند.

با توسعه دستگاههای پیچیده، روشهای جدیدی برای شناخت بیشتر محصولات طبیعی از قبیل مواد Allelopathy بوجود آمده است. البته هیچ روش خاصی بر روی همه سلولها و مواد شیمیایی کار نمی کند.

به طور خلاصه شناسایی محلول مستلزم گرفتن عصاره گیاه یا خاک یا جمع آوری آنها در یک محل مناسب و یا جاذب است. محلولهای معمولی که برای گرفتن عصاره به کار می روند آب سرد و یا الکل هستند که گیاهان خشک شده یا قسمت های زنده گیاه در آنها خیس می شود. پس از اینکه عصاره خام برای یک مدت زمان مشخص گرفته شد، محصول طبیعی حل شده در عصاره تصفیه یا تفکیک و سپس جهت تعیین سمی بودن روی سلولهای گیاهان زنده آزمایش می شود. گرفتن عصاره با آب سعی در تقلید آزاد سازی طبیعی ماده توسط باران که بر روی گیاه ایستاده و یا قسمت های جدا شده آن می ریزد، انجام می گیرد.

از دیگر روشهایی که برای استخراج مواد گیاهی استفاده می شود به کارگیری آبجوش، اتوکلاو و حلالهای آلی است. آبجوش یا استفاده از اتوکلاو سبب افزایش انتشار مواد شیمیایی محلول در فاز آبی می شود. در ضمن این عمل باعث حذف باقیمانده های میکروبی می شود. با حلالهای آلی می توان عصاره تعداد زیادی از مواد آلی دیگر را استخراج کرد که بسیاری از اینگونه مواد برای گیاهان سمی می باشند. خطر عصاره گیری و جداسازی این گونه مواد به این صورت ممکن است در حالت طبیعی اصلاً رخ ندهد.

چند روش سنجش برای تعیین وجود بازدارنده های گیاهی در عصاره ریشه ها به کار گرفته شده است که عبارتند از:

- استفاده از یک نوع علف دریایی (agar) به عنوان محیطی برای رشد گیاه و بررسی آن برای وجود مواد شیمیایی بیولوژیکی باقیمانده در اینگونه علف های دریایی.
- پرورش گیاهان دهنده و دریافت کننده با هم در ماسه و ارزیابی آثار آن هنگامی که گیاه هنوز جوان است و رقابتی را آغاز نکرده.
- پرورش گیاهان دهنده در ماسه در زمانهای مشخص و سپس

گیاهی و سپس ارزیابی محصول جنبی سوخت و ساز قارچ روی گیاه در حال رشد است. همچنین که آقای رایس اشاره کرده در مطالعات مربوط به تفاله‌های گیاهی در خاک خیلی مشکل می‌شود این موضوع را به اثبات رساند که مواد سمی از گیاه است یا از موجودات ذره بینی یا از نتیجه مجموع یا همیاری و یا هر دو آنها.

روش علمی زیست‌سنجی (bioassaying) محصولات Allelopathic فرار، توجه زیاد آقای مولر و همکارانش در دانشگاه کالیفرنیا در سانتا باربارا را به خود جلب کرده است. آنها دانه‌های شاهد را که در بین یا روی کاغذ صافی نصب شده بر روی یک اسفنج سلولزی که در یک ظرف بزرگتر کنار بشر محتوی گیاهان دهنده قرار داشت سبز کرده‌اند. که تنها تماس بین مواد ایجاد شده از گیاه دهنده و دانه از طریق هواست. این تکنیک نتایجی مشابه به آن چیزی که در شرایط طبیعی مشاهده شده است می‌دهد.

جداسازی‌های شیمیایی بر پایه مشخصاتی مانند پولاریتی و اندازه مولکولی، بار و یا جذب سطحی انجام می‌گیرد و روشهای گوناگون کروماتوگرافی به کار برده شده عبارتند از کروماتوگرافی روی ستون، کروماتوگرافی نازک لایه (T.L.C.)، کروماتوگرافی گاز - مایع (G.L.C.) و نوع جدیدش کروماتوگرافی H.P.L.C. کاربرد روش اخیر در جداسازی ترکیبهای محلول در آب از عصاره‌های گیاهی به اثبات رسیده است.

زمانی شناسائی جسم مرکب به آزمایشهای شیمیایی متعددی جهت تعیین گروه‌ها نیاز داشت. در حال حاضر اینگونه شناسایی‌ها به وسیله یک سری تجزیه‌های طیف‌بینی صورت می‌گیرد. ابتدا طیف‌بینی فرا بنفش همراه با تجزیه انکسار پرتوهای ایکس قابل قبول بود. اخیراً طیف‌بینی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (^1H) و کربن (^{13}C) و طیف‌سنجی جرمی کمک شایانی در تعیین ساختارهای پیچیده مواد طبیعی کرده‌اند. طیف‌سنجی جرمی متصل به دستگاههای کروماتوگرافی (Tandom) یک پدیده جدیدی است که تجزیه مخلوطهای ترکیبهای مرکب را آسان می‌کند. این روش احتمالاً در شناسایی ترکیبهای موجود در عصاره‌های گیاهی بسیار مفید خواهد بود.

دانشمندان مدتها مجذوب این پرش بوده‌اند که چطور مواد شیمیایی گیاهان را از بین می‌برند. پاسخها می‌تواند به دانشمندان در ساخت مواد دیگر یا در پیشگویی اینکه چطور ارگانیزم‌های دیگر را از گزند اینگونه مواد شیمیایی حفظ کنند



شتن ماسه و ارزیابی ماده بدست آمده بر روی گیاهان دریافت کنند.

پرورش گیاهان دهنده و دریافت کننده در ظرفهایی که به صورت پلکان در کنار هم مرتب شده‌اند. ظرفهای گیاهان دهنده و دریافت کننده به صورت یک در میان طوری قرار گرفته‌اند که محلول گرفته شده (معمولاً محلول مغذی) از گیاه دهنده عبور و به گیاه دریافت کننده رسیده و دوباره به مخزن باز می‌شود و این کار چندین بار در زمانهای متفاوتی در روز انجام می‌گیرد.

بررسیهای به عمل آمده بر روی آزادسازی مواد آلی از تجزیه ماده آلی قبل از مرحله سنجش بیولوژیکی با گیاهان گیرنده اجزای خشک شده و زنده گیاهی را در زیر و روی خاک برای مدتی مشخص قرار می‌دهند. بعضی از مطالعات ابتدا شامل جداسازی قارچهای مخصوص عامل تجزیه اجزای

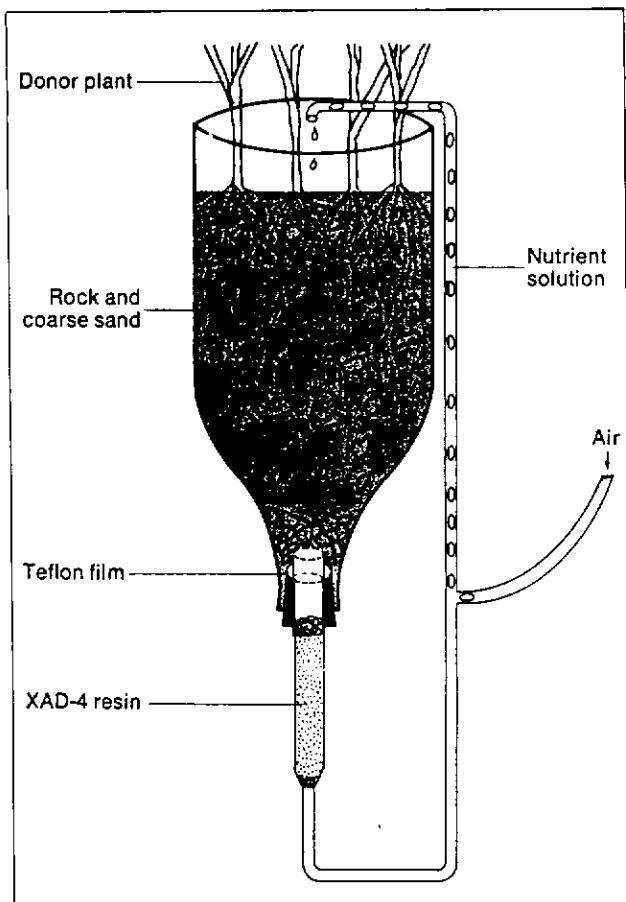
کمک می‌کند.

تحقیق بر روی طرز عمل بازدارنده‌ها موجب پیش آمدن مسائل زیادی برای هر دو مورد علف‌کشهای مصنوعی یا طبیعی برای محققین علاقه‌مند شده است. مشکل بزرگ جداسازی آثار ثانوی از علل اصلی است. اگر چه آثار بیولوژیکی را می‌توان در سیستم‌های بسته اندازه گرفت، همیشه این پرسش حساس پیش می‌آید که آیا بازدارنده حقیقتاً در نقطه ویژه‌ای در گیاه به اندازه کافی جمع شده تا عکس‌العمل مشخصی را تحت تاثیر قرار بدهد و آیا فرایندهای دیگری ممکن است سریع‌تر تحت تاثیر قرار بگیرند.

شواهد گویایی دال بر این است که مواد Allelopathic می‌توانند سرعت جذب یون در گیاه را تغییر دهند. در حقیقت این امر ممکن است مکانیزم زیربنای خیلی از رفتارهای تداخلی گیاهان که رقابت نامیده شده است باشد. برای مثال: ترکیب فنولی اسید سالیسیلیک می‌تواند از جذب یونهای فسفات توسط جلبکها جلوگیری نماید. اخیراً کاهش جذب یون پتاسیم توسط ریشه‌های جو وقتی که آنها آلوده به ترکیبهای فنولی مختلف بودند توسط تیم تحقیقاتی نلسون ای بالک در دانشگاه ویسکانسین نشان داده شد. این تیم متوجه شد که اسید سالیسیلیک و اسید فرولیک از جذب یون پتاسیم توسط ریشه‌های جو در PH پایین به ویژه وقتی که مقدار مصرف این اسیدها توسط گیاه بالا می‌رود جلوگیری می‌کند. مطالعات زیاد دیگری با گیاهان کامل و سلولهای کشت شده نشان داده است که در حضور ترکیب اسید فرولیک جذب مواد مغذی ماکرو و میکرو از قبیل منیزیم، کلسیم، آهن و منگنز کاهش می‌یابد.

نوکهای ریشه گیاهان از یک ناحیه رشد تشکیل شده و سلولهای این ناحیه خیلی سریع تقسیم می‌شوند. خیلی از ترکیبهای شیمیایی Allelopathic از مرحله میتوز (تقسیم سلولی) ریشه‌های گیاه جلوگیری می‌کنند. برای مثال کومارین مرحله میتوز را به طور کامل در ریشه‌های پیاز در حدود چند ساعت بعد از آلوده سازی متوقف می‌سازد. ترپنهای فرار حاصل از گونه‌های مریم گلی شدیداً از مرحله میتوز در جوانه‌های خیار جلوگیری می‌نماید. این ترکیبهای مرکب همچنین از تقسیمات گونه‌های زیادی از باکتریهای بدست آمده از خاک جلوگیری می‌کنند.

هورمونهای رشد گیاهی مثل ایندول استیک اسید (IAA) و گیرلین‌ها (G.A) توسعه یا رشد سلولی در گیاهان را تنظیم می‌کند. IAA به دو صورت فعال و غیر فعال در گیاهان موجود است و توسط آنزیم ایندول استیک اسید اکسیداز مولکولهایش



شکسته می‌شود. ترکیبهای گوناگون Allelopathic فعالیت یا تجزیه IAA را تشدید می‌کنند. برای مثال مونوهیدروکسی نیتروئیک اسیدها ایندول استیک اسید اکسیداز را فعال می‌کنند که این عمل سرعت تجزیه IAA را افزایش می‌دهد. به بیان دیگر ۴،۳ - دای هیدروکسی بنزوئیک اسید و فرولیک اسید قویاً از عمل IAA اکسیداز جلوگیری کرده و نتیجتاً از تجزیه IAA جلوگیری می‌شود. مطالعات گوناگون این عقیده را قوت می‌بخشد که هر دو ترکیب فنولیک و گلوکوزیت‌های فلاونوئید نقش حساسی را در تنظیم فعالیت IAA در گیاهان بازی می‌کنند، خیلی از علف‌کشهای صنعتی از عمل حیاتی فتوسنتز در شروع زندگی دانه‌های علف‌های هرز جلوگیری میکنند. در حقیقت به محض اینکه نور به جوانه‌ها برسد آنها کشته می‌شوند. بازدارنده‌های فتوسنتزی ممکن است بصورت بازدارنده‌های انتقال الکترونی مانع کوپل شدن مواد و بازدارنده‌های انتقال انرژی یا دریافت کننده الکترونی عمل کنند. تاکنون گزارشهای معدودی در مورد اثر مواد طبیعی در واکنش فتوسنتزی به چاپ رسیده است. فرانک . ای . آینهالینگ F.A. Einhelling و همکارانش از دانشگاه دا کوتای جنوبی نشان داده‌اند که به محض اینکه برخی از گونه‌های گیاهی



در تحقیقات به عمل آمده برای آشنایی با تاثیر مواد شیمیایی Allelo بر روی سترز پروتئین‌ها با نشانه‌دار کردن کربن‌های موجود در قندها یا آمینو اسیدها با کربن ۱۴ عمل سترز پروتئین را دنبال کرده و رد پای کربن ۱۴ را در پروتئین یافته‌اند. در عمل متوجه شده‌اند که اسیدهای فرولیک و سینامیک از شرکت پذیری کربن ۱۴ موجود در گلوکز در ساختار پروتئین جلوگیری می‌کنند. اسید فرولیک و کومارین از شرکت پذیری فنیل آلانین نشانه‌دار شده در ساختار پروتئین دانه‌ها و گیاهان جوان جلوگیری می‌کنند. یکی از گروه‌های مهمتر در علف‌کشهای مصنوعی آسپل اینلیدها هستند که در سترز پروتئین گیاهان مساله پذیرش یا حساس مزاحمت ایجاد می‌کنند.

عقیده براین است که بعضی از ترکیبهای بیولوژیکی فعال عمل نفوذ پذیری غشاءها را تغییر می‌دهند. متاسفانه کار بر روی غشاءهای گیاهی آسان نیست اگر چه ترشح ترکیبهای شیمیایی از ریشه‌ها یا تکه‌های ریشه در درجه‌بندی نفوذ پذیری غشاء بکار برده شوند. داده‌های به دست آمده توسط آقای بالک و همکارانش در دانشگاه ویسکانسین پیشنهاد می‌دهد که ترکیبهای فنولیک مثل اسید سالیسیلیک پخش بخارج یونهای پتاسیم از بافتهای گیاهی را توسط تغییر در نفوذ پذیری پلاسما (غشای سلولی) را بالا می‌برد. در PH پایین هر دو پلاسما و تونوپلاست (غشاء واکوئلی) به بیرون نشت می‌کنند. که این عمل باعث از دست دادن تعداد زیادی از

به سکوپولتین یک ترکیب از خانواده کومارین آلوده شدند عمل فتوستتوز در آنها کاهش یافت. آنها همچنان نشان دادند که این ترکیب باعث بسته شدن روزنه‌های گیاه می‌شود. اما این مسئله هنوز به درستی روشن نیست که عمل بازدارنده‌ای فتوستتوزی موجب این عمل می‌شود.

مواد شیمیایی ممکن است عمل تنفس در گیاه را تشدید یا کند نمایند به هر حال هر دوی این اعمال ممکن است به فرایند تنفسی تولیدکننده انرژی ضرر برسانند. در مورد بالابری جذب اکسیژن از ترتیب انتقال الکترونی در فسفریلاسیون اکسیداتیو ممکن است جلوگیری شود که سبب کاهش تشکیل آدنوزین تری فسفات می‌شود. ژاگلون نفتاکوئینونی است که از درخت گردو به دست می‌آید و مشخص شده است که از عمل فسفریلاسیون اکسیداتیو جلوگیری میکند همینطور که بعضی از اسیدهای آروماتیک، آلدئیدها، فلاونوئیدها و کومارینها این کار را انجام می‌دهند فی الواقع همه آنها انتشار انرژی را کاهش می‌دهند.

بعضی از ترکیبهای جدا شده از خاک عمل تنفسی در ریشه‌های گیاه را کند می‌کنند. که در این رابطه ژاگلون خیلی قوی است چون پس از یکساعت آلوده سازی ریشه‌های ذرت به این ماده بیش از ۹۰٪ کاهش تنفسی در این گیاه مشاهده می‌شود. افزون بر این، ترپن‌های فرار به طور مشخصی سبب کاهش تنفسی در میتوکندریهای جدا شده از جو و خیار می‌شوند.

یونهای پتاسیم می‌شود. این افزایش نفوذپذیری غشاء سرانجام منجر به صدمه دیدن گیاه می‌شود. بیماریهای گیاهی که سبب پژمردگی می‌شوند معلوم شده است که با تولید سم این کار صورت می‌پذیرد همانند اسید فوساریک (Fusaric acid) و اسید آلفایکولینیک که سبب نشت دادن غشاءهای گیاهی می‌شوند.

با کاربرد ترکیبهای شیمیایی Allelo می‌توان عمل آنزیمهای گیاهی را کند نمود. برای مثال عمل فسفریلاز سبب زمینی توسط اسیدهای کلروژنیک، کافئیک و کشبکول کند شده و احتمالاً این ترکیبات با غلظتهای بالا در پوست سبب زمینی برای خنثی کردن عمل آنزیم کافی است. گزارش شده است که تانینها فعالیت پراکسیداز، کاتالاز، سلولاز، پلی‌گالاکتورفاز، آمیلاز و آنزیمهای دیگر را کند می‌کنند. همچنین بعضی از مواد طبیعی مثل علف‌کشاها با جلوگیری از کار آنزیمهای کلیدی و ضروری برای رویش دانه عمل می‌کنند.

«فاکتورهایی که بر تولید مواد شیمیایی Allelo اثر می‌کنند»

تولید مواد شیمیایی Allelo در گیاهان بسته به محیطی که در آن رشد می‌کنند و فشارهایی که تحمل می‌کنند متغیر است. یکی از مشکلاتی که پژوهشگران با آن روبه‌رو هستند این است که گیاهانی که در گلخانه رشد می‌کنند مقدار تولید بازدارنده‌هایشان محدود است و با توجه به اینکه نور فرابنفش توسط شیشه جذب می‌شود و مقدار آن به گلخانه کمتر از حد طبیعی می‌رسد بر رسیهای به عمل آمده حاکی از آن است که این نور تولید مواد شیمیایی Allelo را بیشتر می‌کند. برای مثال وقتی که کمبود نور فرابنفش گلخانه جبران شود، اسید کلروژنیک موجود در تنباکو تا شش برابر افزایش یافته و میزان آن تقریباً برابر با تولید آن توسط گیاه در بیرون از گلخانه می‌شود. تولید اسیدهای کلروژنیک و اسکوپولین در گیاه آفتاب‌گردان با دریافت پرتوهای فرابنفش اضافی افزایش چشمگیر می‌یابد.

ستز مواد شیمیایی Allelo در گیاهان بستگی به مقدار، شدت و مدت نور تأییده شده دارد. گیاهان تنباکوئی که در پایان روز تحت تاثیر نور قرمز قرار گرفته‌اند در مقایسه با گیاهانی که تحت تاثیر نور ماوراء قرمز قرار گرفته‌اند تولید الکلونید آنها افزایش و ترکیبات فنولی آنها کاهش می‌یابد. نور قرمز موثرتر از نور سفید در تشدید ایجاد لیگنین در چشمه‌های سبب زمینی است در روزهای طولانی مقدار اسیدهای فنولی و

ترین‌ها در تعدادی از گیاهان بیشتر می‌شود.

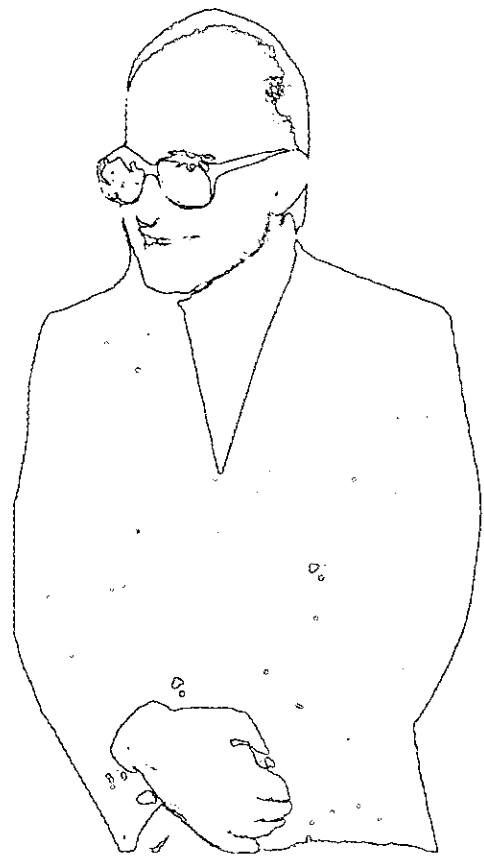
فقدان مواد معدنی بر تولید مواد شیمیایی Allelo تاثیر می‌گذارد. به ویژه بر تولید مواد شیمیایی فنولی و خانواده اسکوپولین‌ها، فقدان بُر، کلسیم، منیزیم، نیتروژن، فسفر، پتاسیم و گوگرد در گیاهان مختلف تمرکز اسیدهای کلروژنیک و اسکوپولین‌ها را افزایش می‌دهد. ناگفته نماند که در بعضی از گیاهان فقدان منیزیم یا پتاسیم و مقدار اسیدهای کلروژنیک را کاهش می‌دهد.

کمبود آب به تنهایی یا همراه با سختیهای دیگر می‌تواند غلظت اسیدهای کلروژنیک و ایزوکلروژنیک را در گیاهان افزایش دهد. برای مثال در آفتاب‌گردان همراه بودن خشکسالی و فقدان نیتروژن تولید اینگونه ترکیبها را پانزده برابر افزایش می‌دهد. گرما و سرما نیز تولید و آزاد سازی مواد شیمیایی Allelo را افزایش می‌دهد.

خیلی از عوامل دیگر نیز می‌توانند بر روی ستز یا آزادسازی مواد شیمیایی اثر بگذارند. آلوده شدن به علف‌کشاها و یا بازدارنده‌های طبیعی می‌تواند تولید ترکیبات خانواده اسکوپولین را افزایش دهد. نوع و سن بافتهای گیاهی خیلی مهم هستند بخاطر اینکه ترکیبات شیمیایی ممکن است به طور ترجیحی در بافتهای به ویژه ذخیره شده و یا در مقطعی از زندگی گیاه تولید شده باشند.

در میان یک گونه گیاهی مقدار تولید سم بستگی به نوع گیاه دارد برای مثال پیتیر. ک. فی و ویلیام. ب. دوک در دانشگاه کورنل فهمیدند که توانائی ترشح اسکوپولتین و ترکیبهای مشابه در تیره‌های مختلف جو متفاوت است. آقای آلن پوتنم نیز دریافت که برخی از نمونه‌های جوانه‌ای خیار می‌توانند از سبز شدن علف جلوگیری کنند اما بعضی از نمونه‌ها نه تنها اثری در بازداشتن از رشد علف نداشتند بلکه رشد آنها را نیز تشدید کردند. اخیراً هنگام کار در دانشگاه کالیفرنیا نامبرده فهمید که بعضی از گونه‌های یونجه دارای غلظت‌های زیادتری از بازدارنده‌های رشد دانه نسبت به گونه‌های دیگر می‌باشند. این اطلاعات گویای این است که می‌توان نمونه‌های گیاهی را بر اساس راندمان تولید بازدارنده‌ها انتخاب کرد یا اینکه با ایجاد شرایط سخت گیاه را وادار به تولید بازدارنده بیشتر کرد.

ادامه دارد



آشنایی

با آقای دکتر

علی معصومی

دکتر علی معصومی در سال ۱۳۱۱ در اراک زاده شد، تحصیلات دوره ابتدایی و متوسطه را در اراک گذراند و در سال ۱۳۳۲ در دانشکده علوم دانشگاه تهران و دانشسرای عالی (دانشگاه تربیت معلم کنونی) به طور همزمان پذیرفته شد. تحصیلات دانشگاهی، فعالیتهای آموزشی، پژوهشی و اداری وی چنین است:

تحصیلات دانشگاهی

مدارک	محل تحصیل	سال
۱- کارشناسی (لیسانس) شیمی در دانشکده علوم و کارشناسی علوم تربیتی از دانشسرای عالی (شاگرد اول)	دانشگاه تهران	۱۳۳۵

۲- دیپلم عضویت دانشکده سلطنتی انگلستان دیپلم کالج سلطنتی (D.I.C) امپریال کالج ۱۳۳۷ دانشگاه لندن

۳- کارشناسی ارشد (فوق لیسانس) دانشگاه لندن ۱۳۳۸ شیمی (M.Sc)

۴- دکترای (Ph.D.) دانشگاه لندن ۱۳۴۱

طی دوره‌های آموزشی و پژوهشی فوق دکترای:

دانشگاه	کشور	سال	سمت
۱- اُرگان	آمریکا	تابستان ۱۳۴۵	کادر آموزشی
۲- پنسیلوانیا	آمریکا	۱۳۴۵-۱۳۴۶	پژوهشگر
۳- سارلند	آلمان	تابستان ۱۳۴۹	پژوهشگر
۴- اُسلو	نروژ	۱۳۵۱-۱۳۵۲	پژوهشگر
۵- فلوریدا	آمریکا	۱۳۵۶-۱۳۵۷	استاد مدعو
۶- برکلی	آمریکا	تابستان‌های ۶۳ و ۶۴ و ۶۵	پژوهشگر
۷- سارلند	آلمان	۱۳۶۷-۱۳۶۸	استاد مدعو
وماینز			
۸- ماینز	آلمان	تابستان ۱۳۶۹	استاد مدعو
۹- برکلی	آمریکا	تابستان ۱۳۷۰	پژوهشگر

عضویت در مجامع علمی جهان و ایران:

عضو کمیته‌های تخصصی شیمی تجزیه جمعیت شیمی دانان انگلستان و آمریکا، و عضو جامعه شیمی و مهندسی شیمی ایران.

عضویت شوراها و کمیته‌ها:

عضو شورای دانشگاه شیراز و عضویت کلیه کمیته‌های دانشگاهی از قبیل کمیته مقررات دانشگاه، برنامه، انتصابات، هماهنگی، پژوهشی و انتشارات در سطح دانشکده و دانشگاه و عضو شورای عالی برنامه‌ریزی وزارت فرهنگ و آموزش عالی.

مشاورت علمی:

مشاور کارخانه‌های روغن نباتی نرگس شیراز، کارخانه



۲- به انگلیسی بیش از ۵۰ مقاله علمی در مجله‌های بین‌المللی.

سابقه کار:

آموزشی: در سمت‌های استادیاری، دانشیاری و استادی در دانشگاه شیراز و دانشگاه شهید بهشتی.
اداری: رئیس بخش شیمی (۵۴ - ۱۳۴۹) و بخشی از سال (۱۳۵۷)، معاون اداری دانشکده.
رئیس دانشکده ادبیات و علوم (۵۸ - ۱۳۵۷) در دانشگاه شیراز.

هم‌اکنون نیز بعنوان رئیس دانشکده علوم در دانشگاه شهید بهشتی ضمن تدریس دروس مختلف شیمی تجزیه در مقاطع مختلف به فعالیتهای دانشگاهی خویش ادامه می‌دهند.
همچنین در بهمن ماه ۱۳۷۱ بعنوان استاد نمونه دانشگاه شهید بهشتی (و در اردیبهشت ماه ۱۳۷۲ به عنوان استاد نمونه آموزش عالی کشور) معرفی شدند.

علاقه ویژه ایشان از یک سو بهبود در روشهای آموزشی و پژوهشی در محیط‌های علمی و از سوی دیگر توسعه و بسط تکنیکهای دستگاهی است. ساخت انواع لیزرها به ویژه لیزرهای رنگی و کاربرد آنها در سنجشهای شیمیایی از جمله مهمترین فعالیتهای تحقیقاتی وی را شامل می‌شوند.

شیرین بیان و بیسکویت تینا، مشاور علمی انجمن شهر شیراز و مرکز بهداشت مواد غذایی، مشاور در مورد مسائل تصفیه آب و کنترل کیفیت صنعتی.

پروژه‌های علمی:

سرپرستی بیش از سی پروژه علمی (برنده جایزه خوارزمی سال ۱۳۶۹)، و سرپرستی بیش از بیست رساله کارشناسی ارشد و سه رساله دکترای شیمی.

انتشارات:

۱- به فارسی

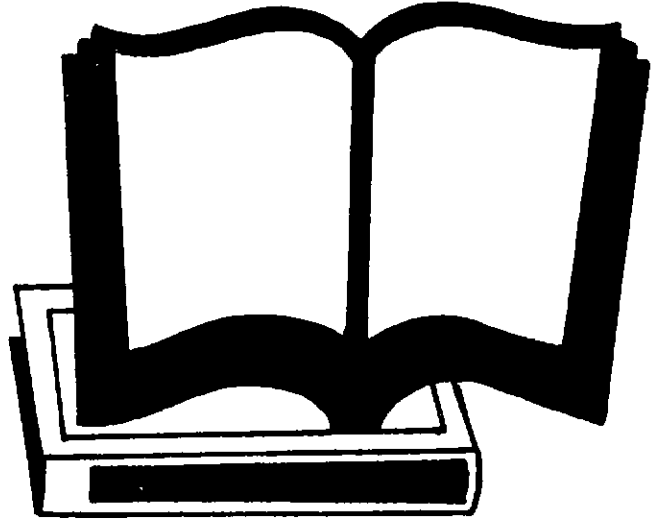
الف: کتاب:

- ۱- محاسبه و حل مسئله در شیمی آنالیتیک جلد اول و دوم انتشارات دانشگاه شیراز.
- ۲- روشهای دستگاهی در تجزیه شیمیایی جلد اول و دوم انتشارات دانشگاه شیراز.
- ۳- تجزیه آب انتشارات دانشگاه شیراز.
- ۴- نقش اشعه لیزر در تجزیه شیمیایی.

ب: مقاله؛

- ۱- بیش از ده مقاله علمی و آموزشی در مجله‌های علمی فارسی.

آشنایی با کتاب و مجله



نقش اشعه لیزر در تجزیه شیمیایی

زیر نظر: دکتر علی معصومی

ناشر: دانشگاه آزاد اسلامی واحد شمال تهران

تاریخ نشر: چاپ اول ۱۳۷۱

مطالب این کتاب: فصل اول (طیف الکترو مغناطیسی و گسیل القائی)، فصل دوم (چگونگی کارکرد لیزر و انواع آن)، فصل سوم (روشهای ایجاد وارونگی جمعیت و ضربان در لیزر)، فصل چهارم (کلیاتی در مورد کاربرد لیزر در شیمی)، فصل پنجم (طیف سنجی پیکو ثانیه)، فصل ششم (نقش لیزر در تشخیص غلظت حد)، فصل هفتم (لیزر در طیف سنجی رامان)، فصل هشتم (کاربرد لیزر در تولید یون و طیف سنجی جرمی)، فصل نهم (لیزر و پدیده نور گرمایی در تجزیه شیمیایی)، فصل دهم (کاربرد لیزر در اندازه گیریهای سنجش از راه دور)، فصل یازدهم (فمتوشیمی لیزر)، فصل دوازدهم (کاربرد لیزر در فرآوردهای شیمیایی).

نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

سال یازدهم. شماره یک تابستان ۷۱

در این شماره آمده است: زنگ خطر (محمدنبی

سربلوکی)، اهداف و معیارهای طراحی سیستم حذف و تبدیل تک مرحله‌ای سولفید هیدروژن به گوگرد (مجید عابدین زادگان) محمدرضا جعفری نصر، الکترو و آنزیمی تعیین یون سولفیت (محمدعلم، نبی رهنی)، تعیین مقدار بالا ریم به وسیله تترابوتیل آمونیم یدید با روش استخراج - طیف سنجی (شایسته داد زیتا، مجتبی شمس پور)، دوفلا و نیدپری نیل شده جدید از گیاه Panacalyt seaniosa (غلامعباس پارسافر، فخری کرمانپور)، سنتز و بررسی کنفورماسیون ۲، ۴، ۶، ۸- تترابنزیل - ۲، ۴، ۶، ۸- تترآزایی سیکلو [۳۰۳۰] اکتان از تراکم گلی اکسال، بنزیل آمین و فرمالدئید (سیدمرتضی فریا، علی کا کاژدای فر)، الگوی فیزیکو ریاضی عملکرد الکترودهای غشایی متکی بر آنزیمهای دوسود بسترایی (محمود رضا پیشوایی، شهلا مظفری، هدایتا... قورچیان، محمدنبی سربلوکی، سیستمهای حلال موثر بر جداسازی اسیدهای آمینه PTH موجود بر روی لایه پلی آمید (غزالله مصطفی، عطیه عباسی، ظفر زیدی)، گزارش و یادداشتهای علمی و ترویجی یون کروماتوگرافی (کاظم کارگشا، فرشته گل محمد سلیمان آباد)، بررسی الگوهای جریانهای دوفازی گاز - مایع در مجراها (اسماعیل اسماعیل زاده)، روش تعیین آرایش فضایی مطلق مراکز «قاعده تغییر» (عبدالرحیم بزاز)، موقیتهای طراحی مولکولها با کمک کامپیوتر (پرویز رشیدی رنجبر، عمادالدین تاج خورشید) و...

شیمی ترکیبات هتروسیکل

نویسندگان: دکتر محمد رئوف درویش، مهندس جواد پیرزاده

ناشر: انتشارات معلم

تاریخ نشر: چاپ اول ۱۳۷۱

مطالب این کتاب در ۲۸۴ صفحه: حلقه‌های سه گوش با یک اتم ناجور؛ حلقه‌های سه گوش با دو اتم ناجور؛ حلقه‌های چهارگوش با اتم ناجور؛ فوران؛ پیروول و تیوفن؛ هتروسیکلهای پنج گوش متراکم؛ آزولها؛ گروه پیریدین؛ کینولین و ایزوکینولین؛ دی آزینها و تری آزینها؛ حلقه‌های شش گوش شامل اکسیژن؛ نامگذاری ترکیبات هتروسیکل

شیمی آلی فلزی جلد اول (رشته شیمی)

مؤلفین: Lonel Haiduc و J.J. Zukerman

مترجمین: منصور عابدینی، دکتر سیداحمد میرشکرایی

چاپ اول: فروردین ۱۳۷۲

ناشر: دانشگاه پیام نور

مباحثی در شیمی به صورت پرسش و پاسخ

تألیف: حسام امینی، سید رضا آقا پور مقدم

ناشر: مبتکران

چاپ اول: بهار ۱۳۷۲

این کتاب ۲۰۸ صفحه دارد. در پیشگفتار آن آمده است: علم شیمی، علم آزمایشها، علم چراها، علم پرسشها و... است کشورهای که در آموزش علم شیمی موفقیتی داشته‌اند، کتابهای جنبی متعددی در این زمینه منتشر کرده‌اند که به فراگیری مفاهیم این علم کمک شایانی می‌کند. پرسش درست، راه رسیدن به پاسخ و زمان فراگیری را کوتاه می‌کند، ضمن آن که مطالبهای علمی بیشتری به طالبان علم می‌آموزد.

عناصر شیمیایی چگونه کشف شدند

مؤلفان: د. ان. تری فونف و د. تری فونف

مترجمین: دکتر محمدرضا ملاردی، دکتر احمد نصیراحمدی

ناشر: مبتکران

چاپ اول: بهار ۱۳۷۲

مطالب این کتاب در ۲۵۶ صفحه:

بخش اول - عنصرهای کشف شده در طبیعت:

فصل اول (عنصرهای کشف شده در طبیعت)، فصل دوم (عنصرهای کشف شده در قرون وسطی)، فصل سوم (عنصرهای تشکیل دهنده هوا و آب)، فصل چهارم (عنصرهای کشف شده از راه تجزیه شیمیایی)، فصل پنجم (عنصرهای شناخته شده به روش طیف‌نمایی)، فصل ششم (عنصرهای شناخته شده به روش طیف‌نمایی)، فصل هفتم (خاکهای کمیاب)، فصل هشتم (هلیوم و گازهای بی‌اثر دیگر)، فصل نهم (عنصرهایی که از روی سیستم تناوبی پیشگویی شدند)، فصل دهم (هافنیم و رنیم، دو عنصر پایداری که دیرتر از همه کشف شدند)، فصل یازدهم (عنصرهای رادیواکتیو).

بخش دوم - عنصرهای سنتز شده

فصل دوازدهم (کشف عنصرهای سنتز شده در محدوده قدیمی سیستم تناوبی) و فصل سیزدهم (عنصرهای ترانس اورانیم).

مطالب این کتاب (جلد اول) در ۲۶۲ صفحه: فصل اول (حوزه مطالب شیمی آلی فلزی، نکات تاریخی، طبقه‌بندی ترکیبات آلی فلزی)؛ فصل دوم (پیوند کربن - فلز)؛ فصل سوم (فناهی آزمایشگاهی در شیمی آلی فلزی)؛ فصل چهارم (ترکیبهای آلی فلزی فلزات قلیایی)؛ فصل پنجم (ترکیبهای آلی فلزی عنصرهای گروه II)؛ فصل ششم (ترکیبهای آلی فلزی عناصر گروه IIIA)؛ فصل هفتم (ترکیبهای آلی فلزی عناصر گروه IVA). از فصل هشتم مربوط به جلد دوم است.

شیمی آلی فلزی جلد دوم (رشته شیمی)

مؤلفین: Lonel Haiduc و J.J. Zukerman

مترجمین: منصور عابدینی، سید احمد میرشکرایی

چاپ اول: اردیبهشت ۱۳۷۲

ناشر: دانشگاه پیام نور

مطالب این کتاب (جلد دوم) در ۳۲۰ صفحه: فصل هشتم (ترکیبهای آلی فلزی عناصر گروه VA)

آلی فلزی عناصر گروه VA)

آشنایی با مبانی شیمی (معدنی - آلی)

تألیف: حسام امینی، دکتر محمدرضا ملاردی

ناشر: مبتکران

چاپ دوم: بهار ۱۳۷۲

مطالب این کتاب، شیمی معدنی: فصل اول (مفهوم ماده -

صورت‌های ماده و...)؛ فصل دوم (انواع پیوندهای شیمیایی

و...)؛ فصل سوم (عنصرهای گروه هفتم هالوژنها و...)

شیمی آلی: فصل اول، بخش اول (تقسیم بندی ترکیبهای معدنی

و آلی)؛ بخش دوم (نامگذاری هیدروکربنها و...)، بخش سوم

(هیدروکربنهای اتیلنی و...)، بخش چهارم (آلکینها و...)،

بخش پنجم (سیکلوآلکانها و...)، بخش ششم (بررسی

واکنشهای جانشینی بنزن و...).

فصل دوم: بخش اول (الکلها و...)؛ بخش دوم (آلدئیدها...)

بخش سوم (اسیدهای کربوکسیلیک و...)؛ بخش چهارم (انواع

آمینها و...).

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:

۳۳ - رشد آموزش زبان	۳۷ - رشد آموزش ریاضی
۲۸ - رشد آموزش زمین شناسی	۳۴ - رشد آموزش شیمی
۳۱ - رشد آموزش فیزیک	۳۲ - رشد آموزش جغرافیا
۱۸ - رشد آموزش معارف اسلامی	۳۱ - رشد آموزش ادب فارسی
۱۴ - رشد آموزش علوم اجتماعی	۲۸ - رشد آموزش زیست شناسی
۱۱ - رشد آموزش راهنمایی ۳	

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 آبلعی - 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:

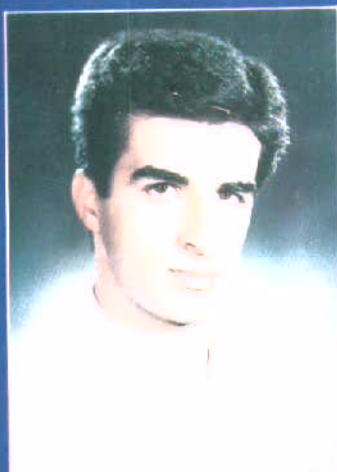
- ۱ - به اطلاع مشترکین و علاقه مندان مجلات رشد تخصصی می رساند، چنانچه فرم اشتراک به طور کامل تنظیم و همراه حواله بانکی ارسال نشود، مرکز توزیع از ارسال مجله مورد درخواست معذور است.
- ۲ - متقاضیانی که احتمالاً به دلیل نقص درخواست به تقاضای آنان پاسخ داده نشده است، می توانند جهت روشن شدن موضوع با مرکز توزیع 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:

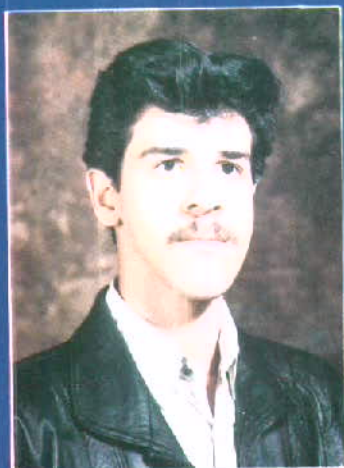
برگزیدگان المپیاد جهانی شیمی (روم - ایتالیا)



محمد رضا اکبری احمد آبادی



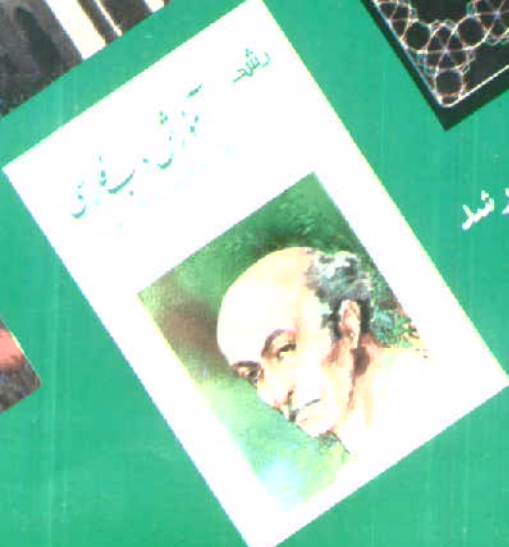
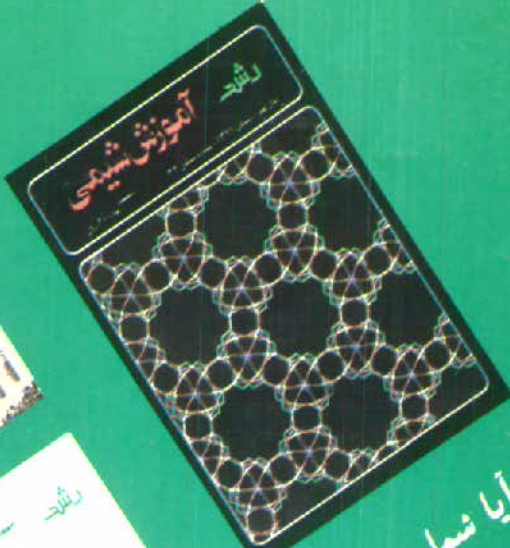
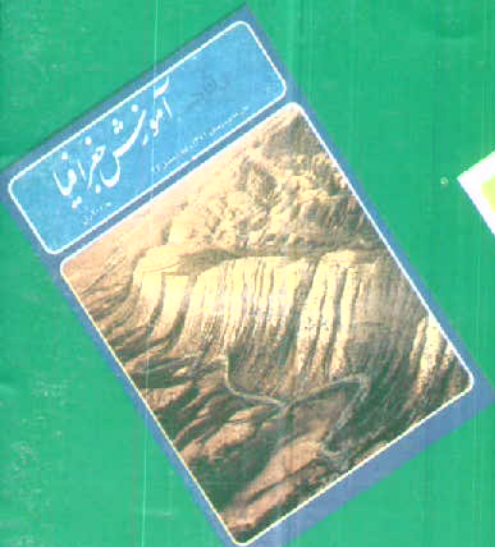
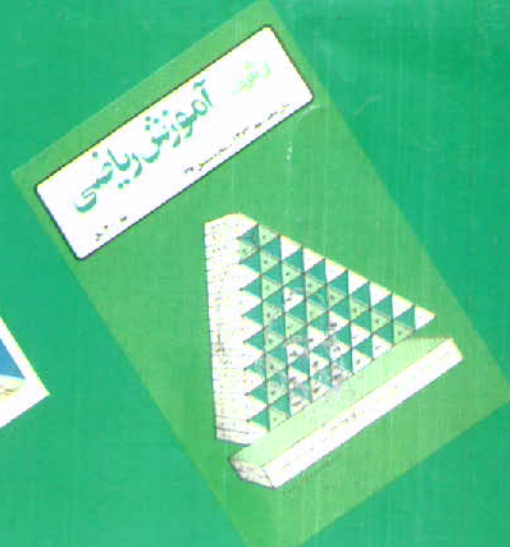
علیرضا حریری



محمد شعاری



بابک فنوریان



آیا شما مجلات رشد
مخصوص دبیران
را می‌خوانید؟

مجلات رشد تخصصی
مرسه ماه یکبار، برای استفاده دبیران
دانشجویان رشته‌های مختلف و دانش‌آموزان
علاقه‌مند دبیرستانها از سوی سازمان پژوهش
و برنامه‌ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش
منتشر می‌شود.