

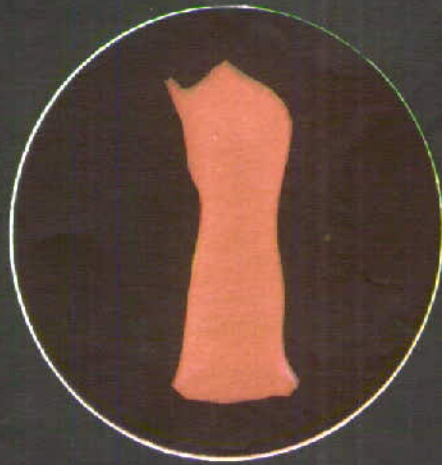
# آموزش شیمی

# انتشار

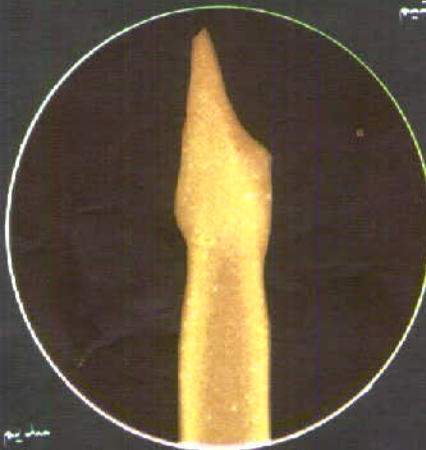
سال دوم شماره ۵ - پاییز ۱۳۶۴ بها: ۱۰۰ ریال



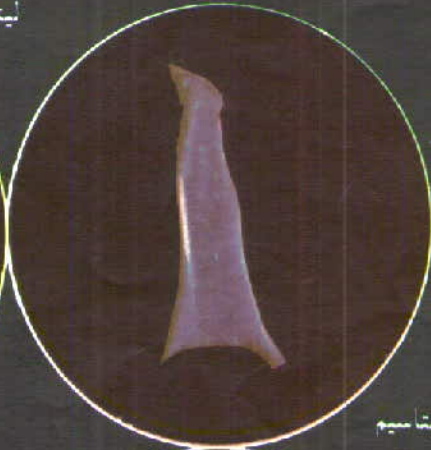
شعله‌های رنگین نمک‌های فلزی



لیتیوم



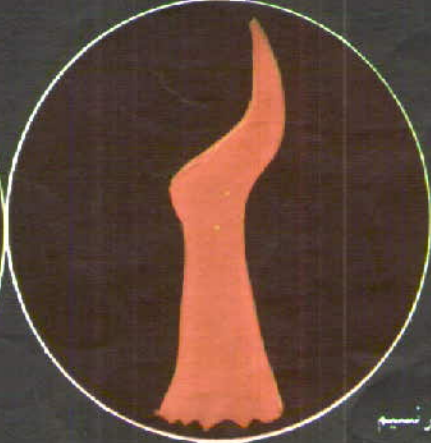
سدیم



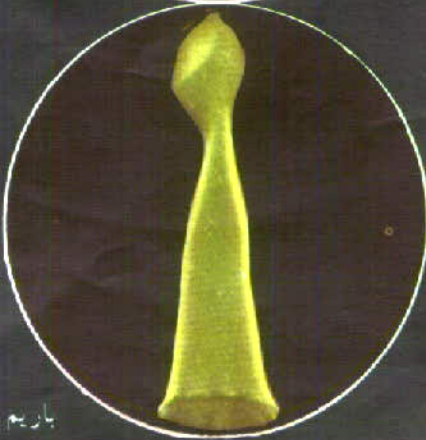
پتاسیم



کلسیم



استرونسیم



باریم



منس

# رشد آموزش شیمی

سال دوم - شماره ۵ - پائیز ۱۳۶۴

نشریه گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف کتابهای درسی پژوهشی.

نشانی: خیابان ایرانشهر شمالی ساختمان شماره ۴ آموزش و پرورش تلفن: ۸۳۹۲۶۱ (داخلی ۴۲)  
سردبیر: سید رضا آقا پور مقدم  
تولید: واحد مجلات رشد تخصصی  
صفحه آرا: محمد پریسای

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



## پیشگفتار

با انتشار پنجمین شماره رشد آموزش شیمی فرصتی به دست آمده تا يك بار دیگر حاصل کار خویش را ارزیابی کنیم و حسن و عیب این مجله علمی و تعلیمی را در آینه نقد و ارزیابی با دیده انصاف بنگریم.

اگر به سرمقاله نخستین شماره رشد آموزش شیمی بازگردیم خواهیم دید که در آن اهداف یازده گانه‌ای به عنوان علت غایی انتشار این مجله مشخص شده است. براساس این اهداف می‌توان چهار شماره قبلی رشد آموزش شیمی را (که عملاً در سه مجله به دست خوانندگان رسیده‌است) مورد ارزیابی قرار داد.

نویسنده این سطور که در طول يك سال گذشته با مسئولان مجله در ارتباط بوده و هر نوبت که شماره جدیدی از مجله منتشر می‌شده با اشتیاق در آن تورق و تصفحی داشته است. برخورد واجب می‌بیند که بگوید «رشد آموزش شیمی» در نیل به اهداف مذکور در آن سرمقاله، تا حدود زیادی موفق بوده است.

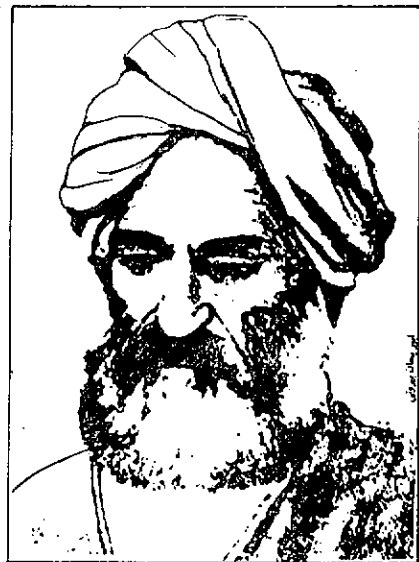
حفظ تعادل میان دو جنبه مهم علمی و تعلیمی از مهمترین خصوصیات وجهات مثبت مجله است. مخصوصاً این نکته که کوشش می‌شود تا معین کنند هر مقاله متناسب با کدام پایه تحصیلی و کدام کتاب و مبحث است بر سودمندی و کارسازی مقالات می‌افزاید. تأکید بر درج مقالات مربوط به تاریخ علوم که به صورت منظم درج و پیگیری می‌شود و مخصوصاً از جنبه اسلامی بسیار قابل توجهی برخوردار است. از جنبه‌های بارز و رشد آموزش شیمی است. درج گزارشهایی از مؤسسات صنعتی و نشریح فعالیت‌های مربوط به علم شیمی در آن مؤسسات، کوششی است که از نخستین شماره آغاز شده و همچنان ادامه دارد. آشنایی با این مؤسسات و نقش علم شیمی در آنها به دبیران امکان می‌دهد تا بتوانند برای دانش‌آموزان خود اهمیت و فایده عملی این علم را بیشتر و بهتر توضیح دهند و آنها را به ادامه تحصیل در این رشته تشویق و ترغیب کنند. مصاحبه با استادان شیمی، درج مقالاتی در زمینه روش تدریس، معرفی نشریات و کتب و درج مسائل و پرسشهای نمونه از خصوصیات دیگر این مجله است، که دقیقاً در راستای اهداف مورد نظر بوده است.

بهترین گواه ما در اینکه رشد آموزش شیمی در نیل به اهداف خویش موفق بوده‌است همانا استقبالی است که دبیران محترم این ماده درسی و دانشجویان این رشته و به طور کلی علاقمندان به علم شیمی از آن کرده‌اند. از گلایه‌هایی که این بقیه در صفحه ۶۵

## فهرست

۳	پیشگفتار دکتر حداد عادل
۶	آراء، عقاید و کارهای ابوریحان بیرونی سیدرضا آقا پورمقدم
۱۰	گفتگو دکتر ملاردی و سردبیر
۱۲	سینتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی دکتر حسین آقایی
۲۲	ارتباط خواص فیزیکی مواد با پیوندهای شیمیایی دکتر محمد رضا ملاردی
۳۲	مطالعه‌ای در زمینه فتوشیمی (نورشیمی) دکتر ابوالقاسم خدادادی
۳۸	ایزومری در شیمی آلی دکتر علی سیدی
۴۵	پاسخ تمرینهای شیمی از شماره قبل حسام امینی
۵۰	کارآزمایشگاهی منوچهر دانشمند
۵۲	آشنایی با سازمان صنایع چوب و کاغذ ایران. ۳. بیلان - چوکا سیدرضا آقا پورمقدم
۵۴	پرسش و پاسخ حسام امینی
۶۴	آشنایی با کتب و مجلات شیمی

# آراء، عقاید و کارهای ابوریحان بیرونی



- عقول ناقص نمی‌تواند رنگ کانیها را درک کند، خدا داند.
- بیرونی پژوهشگر تجربی بود و علوم را با دید تجربی بررسی می‌کرد وی تنها نظر گذشتگان را هنگامی تأیید می‌کرد که مورد تجربه خاص او قرار می‌گرفت.
- سلطان او را پیلواری سیم جایزه فرستاد وی آن را به خزانه بازگرداند.
- یکی از کارهای مهم بیرونی که انقلاب بزرگی در علوم تجربی به وجود آورد، تعیین جرم حجمی جواهر و فلزهاست.

## سید رضا آقا پور مقدم

اسلامی اطلاع کافی داشت و از اوضاع کشور خود ایران نیز با خبر بود.

هیچگاه از کار کردن با زنی ایستاد، همواره چشم‌ودلش در تحصیل و دستش در نوشتن و زبانش در تقریر بود. شبها به ستاره‌شناسی و روزها به کارهای علمی دیگر می‌پرداخت.

وی دانشمندی معتقد، مؤمن به احکام اسلامی، سخت‌کوش و پرکار بود. با وجودی که شش ماه درس‌لوی زندانی بود، هیچ مانعی نتوانست کوچکترین خللی به ایمان، اراده و تصمیمش وارد کند، گنج هنر و علم را در رنج سفر می‌دانست. در راه کسب علم و ترویج آن بی‌امان می‌کوشید و تلاش می‌کرد. در بیشتر دانشهای زمان، سرآمد عصر خود بود.

همه فعالیت‌هایش بر پایه مشاهده و آزمایش قرار داشت و پژوهشگر تجربی بود و علوم را با دید تجربی بررسی می‌کرد وی تنها نظر گذشتگان را هنگامی تأیید می‌کرد که مورد تجربه خاص او قرار می‌گرفت.

ابداع روش علمی که به فرانسیس بیکن (۲) نسبت داده می‌شود، در حقیقت، شش قرن پیش از این دانشمند، مورد توجه، تأیید و بررسی بیرونی قرار گرفته بود.

بیرونی در ۲۵ سالگی با ابن سینا که در بخارا زندگی می‌کرد، مکاتبات خود را درباره مسائل و قوانین طبیعت آغاز

## ز بیرونی، ابوریحان محمد

### کانی‌شناس و داروشناس جهان اسلام

بیرونی یکی از بزرگترین دانشمندان ایران است که با ریاضی، نجوم، فیزیک، کانی‌شناسی، داروشناسی و اغلب زبانهای زمان خود آشنایی داشته است. نام پدرش احمد بود. این دانشمند در بامداد روز پنجشنبه سوم ذی‌الحجه سال ۳۶۲ ه.ق (۵۳۵۲.ش) در ایالت کات (Kath) از شهر بیرون (۱) خوارزم زاده شد. نیاکانش از خانواده‌های بسیار فقیر و گمنامی بودند و هیچ دانشمندی در بین آنها نبود. همان‌طور که خود در یکی از کتابهایش آورده است، من از نیاکان خود شناسایی ندارم و نمی‌دانم که نیاکان و پدر بزرگم چه می‌کردند.

از کودکی به فراگرفتن دانش شوق فراوان داشت. در خوارزم به تحصیل علوم پرداخت. نخست نزد ماتیرا آلی بون (با هالی بوناس) یونانی که پزشک و گیاه‌شناس مشهوری بود به تحصیل پرداخت. سپس نصر بن علی بن عراق که از سوی استادی بی نظیر در ریاضی و نجوم بود و از سوی دیگر ثروت فراوانی داشت سرپرستی او را به عهده گرفت. بیرونی از وی بسیار آموختنهای بی‌اموخت که در پیشرفت مسیر علمی وی بسیار موثر بود و چندی هم نزد ابو حامد بن خضر خجندی ریاضیدان و منجم به کسب دانش مشغول بود. وی زبانهای یونانی، سریانی، سانسکریت، فارسی و عربی را به خوبی آموخت و از معارف

کرد، که در این نامه‌ها دربارهٔ فیزیک، آسمان، ساختمان جهان، سقوط آزاد اجسام، ذره‌های تجزیه ناپذیر (اتمها)، انتقال گرما و نور بحث می‌کند. در پایان این مکاتبات، کتابی به نام «امثله واجوبه» نوشت.

بیرونی ۳۸ ساله بود که در یک آزمون پذیرفته شد و به جرگه اساتید دارالعلم مأمون که مشابه با دانشگاه امروزی بود پیوست. و در کنار دانشمندانی مانند ابن سینا، ابن مسکویه و... قرار گرفت. وی آنچه را که مسلمانان می‌دانستند به هندیان آموخت. می‌توان گفت که مردم مغرب زمین در شناخت هندوستان و تمدن این سرزمین مدیون اطلاعات و کتابهای بیرونی هستند.

بیرونی در مدت عمر خود کتابهای بسیار نوشت، چندین کتاب را از زبان سانسکریت به زیور زبان عربی بیاراست. و بنا به قولش تا سال ۴۲۷ یکصد و سیزده جلد کتاب و بنا به قول ابن ابی اصیبه ۴۱۷ کتاب نوشته است که چندین نمونه از آن در این مقاله آمده است. دربارهٔ هیئت ۱۸ جلد، دربارهٔ نور ۴ جلد، دربارهٔ کلیات تفاوتیم، اوزان، دوایر، نجوم و غیره ۱۵ جلد. کتاب التفهیم لاوائل صناعه التنجیم را برای ریحانه بنت الحسین نوشت، استاد جلال الدین همائی به زبان فارسی آن را ترجمه کرده است و در سال ۱۳۱۶ تا ۱۳۱۸ چاپ و منتشر شده است.

از کتابهای بیرونی تاکنون بیش از ۳۰ جلد در هند، بیروت قاهره، ایران، روسیه، آلمان و انگلیس چاپ شده است. بهترین شرح که به زبان فارسی دربارهٔ بیرونی نوشته شده است، شرحی است که مرحوم دهخدا نگاشته و در لغتنامه جلد اول چاپ شده است. کتابهایی که مسلمانان دربارهٔ سنگهای کانی نوشته‌اند از نظر علمی در یک سطح نیستند برخی مانند الجواهر تالیف بیرونی است که از نظر علمی برتر از سایرین است. در این کتاب بیرونی جرم حجمی ۱۸ کانی را نیز تعیین کرده که با جرم حجمی امروزی آنها خیلی کم تفاوت دارد و یکی از کارهای مهم وی به شمار می‌رود که در علوم تجربی انقلابی بزرگ به وجود آورد.

کتاب الجواهر فی معرفه الجواهر را به نام ابوالفتح مودود بن مسعود تالیف کرد و موضوع کتاب معرفی مواد کانی به ویژه جواهر گوناگون است. ابوریحان در این کتاب مانند کان‌شناسان امروزی خواص فیزیکی هر یک از سنگها و فلزها را بررسی کرده و نوشته است. در آغاز این کتاب از دو منبع برای کار خود یاد کرده است: ۱- الجواهر الاشیاء الکندی ۲- مقاله ابوسعید نصر بن یعقوب دینوری کاتب.

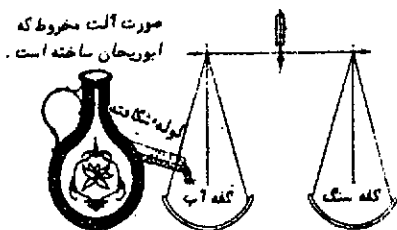
با بهره‌گیری از نظریات و گفته‌های دانشمندانی مانند ارسطو، ارشمیدس، جالینوس، دموکریت، جابر بن حیان، ابوبکر محمد زکریای رازی، ابویعقوب اسحاق الکندی در حدود سیصد نوع ماده کانی را ذکر کرده است.

این کتاب سه کوشش کرنکو (F. Krenkow) در سال ۱۳۵۵ ه. ق در حیدرآباد چاپ شد و همچنین در ۱۹۴۲ میلادی فصل مربوط به مرورید کتاب الجواهر را به انگلیسی ترجمه کرده و در مجلهٔ فرهنگ اسلامی به چاپ رسانده است.

پروفسور کاله (P. Kahle) نیز مقاله‌ای به آلمانی دربارهٔ بلور کوهی و شیشه مستخرج از کتاب الجواهر را در مجلهٔ انجمن شرق آلمان به چاپ رسانده است.<sup>۲</sup>

در ۱۹۶۳ میلادی هم کتاب الجواهر را با شرح و حواشی و مقایسه جامعی از سوی فرهنگستان علوم شوروی به زبان روسی ترجمه و به چاپ رسیده است. در گذشته نیز فصل مربوط به آهن از این کتاب به روسی ترجمه شده بود و همچنین دکتر محمد یحیی هاشمی این کتاب را به زبان آلمانی ترجمه کرده و به چاپ رسانده است.

صورت ترازوی مخترع ابوریحان



در جدول زیر مقدار جرم حجمی پاره‌ای از جواهر و فلزهایی را که بیرونی به دست آورده بود با جرم حجمی صحیح امروزی آنها مقایسه شده است.

نام	ابوریحان	امروزی	تفاوت
طلا	۱۹/۲۶	۱۹/۲۶	۰
	۱۹/۰۵	۱۹/۲۶	۰/۲۱
نقره	۱۰/۶۸	۱۰/۵	۰/۱۸
	۱۳/۷۴	۱۳/۵۹	۰/۱۵
جیوه	۱۳/۵۹	۱۳/۵۹	۰
مس	۸/۹۲	۸/۸۵	۰/۰۷
	۸/۸۳	۸/۸۵	۰/۰۲
برنج	۸/۶۷	۸/۴۰	۰/۲۷



کجا خاک در گاهش از کیمیاست

که یا قوت گردد همی رومدر  
 و باز می نویسد «عامه گمان می کند که جرم یا قوت در اثر  
 تابش آفتاب از کبودی، سفیدی و زردی به سرخی می گراید.  
 عامه مردم آن زمان تغییر رنگ یا قوت را در اثر نور  
 آفتاب می دانستند. ولی بیرونی آن را رد نکرد و نیز عواملی را  
 که سبب ایجاد رنگها می شود مشخص نکرد و درباره علت رنگ  
 کانیها چنین نوشت: «عقول ناقص نمی تواند رنگ کانیها را  
 درک کند، خدا داند».

ابوریحان در مورد کرکهن (کرکهان) یکی از اشیاء  
 یا قوت که تورمالین (tourmalin(e)) باید باشد نوشته است،  
 شعاع آن مانند ابوقلمون و ابوبراقیش است، و اگر آن را حرکت  
 دهند رنگهای گوناگون دیده می شود. این همان خاصیت پلی-  
 کروئیسیم (polychroism) تورمالین است که با چشم هم  
 تشخیص داده می شود، فقط در الجواهر بدان اشاره شده است. و  
 می نویسد عقیق از نزدیک به سفیدی تا خرمایی، زرد، سرخ، سیاه  
 یافت می شود. در الجواهر آمده است «در میان برخی بلور گل و  
 چوب و ریاح دیده می شود و این مطلب را می رساند که بلور  
 به علت سنگ شدن آب به وجود آمده است».

بیرونی در الجواهر نام یونانی کهر با را القطرون نوشته  
 و این کلمه معرب (electrun) یونانی است که نام کهر با بوده و  
 بعداً کلمه الکتروسیسته نیز از آن ریشه گرفته شده است.  
 ابوریحان درباره عناصر طبیعت به هفت عنصر معتقد بود که  
 به نام هفت سیاره آسمانی مشهور است. و دست فلسفی کیمیاگران  
 را که هر انگشتی نشانه یک عنصر است. عنصر جیوه را مؤنث (مادر)  
 و گوگرد را مذکر (پدر) عناصر می شناختند و آنها را پذیرفت  
 دست فلسفی، ماهی را در وسط آتش یعنی جیوه را در گوگرد  
 و در کف دست نشان می دهد. بیرونی ماهیت تضادها عنصرهای  
 تشکیل دهنده اجسام را پذیرفته بود و از راه انتزاع به این ماهیت  
 پی برده بود و تبدیل اجسام را به هم دیگر با مرور زمان پذیرفته  
 بود ولی کار کیمیاگران و روش آنها را نپذیرفته بود.

پس از الجواهر کتاب تنسوق نامه یا تنسوخ نامه خواجه  
 نصیرالدین طوسی است. در این کتاب از اطلاعات بیرونی استفاده  
 شده ولی مطالبی هم دارد که در الجواهر یافت نمی شود.  
 وی فلزها را به دو دسته تقسیم کرد: ۱- طلا و نقره که  
 گرانبهاست و از آن برای زینت استفاده می شود. ۲- سایر فلزها  
 که برای انسان دافع و نافع است که بشر از آنها بهره می گیرد.  
 بیرونی تفاوت جرم مخصوص آب سرد و گرم را محاسبه  
 و مقدار آن را ۵/۵۴۱۶۷۷ تعیین می کند و تا یک میلیونیم آن  
 را اندازه گیری کرده است.

۰	۸/۸۵	۸/۸۵	
۰/۰۳	۷/۷۹	۷/۸۲	آهن
۰/۱۳	۷/۲۹	۷/۴۲	قلع
۰/۰۵	۱۱/۳۵	۱۱/۴	سرب
۰/۰۵	۷/۲۸	۷/۲۳	روی

۴/۰۹ تا ۴/۰۱	۳/۹۷	یا قوت آسمانی
۲/۱۴ تا ۳/۹۵	۳/۸۵	یا قوت سرخ
۳/۷ تا ۳/۵	۳/۵۸	لعل
۲/۷۵ تا ۲/۶۵	۲/۷۵	زرد
۲/۸ تا ۲/۵	۲/۵۶	عقیق سرخ
۲/۸ تا ۲/۴	۲/۶۰	لاجورد

بیرونی چگالی سنج (pycnometer; Pycnometer) را برای تعیین جرم حجمی کانیها به ویژه جواهر و فلزها نوآوری کرد که در آزمایشگاه امروزی کاربرد دارد.

ناگفته نماند که پیش از او به خصوص سایر دانشمندان ایرانی توجه ویژه ای به تعیین جرم حجمی اجسام داشته اند. مثلاً رازی و ابن سینا در این باره مطالعات زیادی کرده بودند و برای تعیین جرم حجمی اجسام کوشش فراوانی نموده بودند مهمترین آنها خیام، ابوحاتم مظفر اسفرازی است. کسی که در این زمینه اهتمام بیشتری کرده، ابوالفتح عبدالرحمن خازنی است که کتابی به نام میزان الحکمه در او اواخر قرن پنجم ه.ق تالیف کرده و در آن جرم حجمی پاره ای از جامدها و مایعها را که به دست آورده است، درباره یا قوت سرخ می گوید: به طوری که طبیعیون گفته اند، یا قوت سرخ بالغ است و به غایت کمال رسیده مانند طلای خالص که در غایت اعتدال است و گمان کرده اند رنگ یا قوت عوض می شود و به تدریج به سرخی می گراید و طلا نیز که پدر و مادرش زینق (جیوه) و گوگرد است از حالت قلمی، مسی، سربی و نقرگی رفته رفته به حالت طلائی می رسد و متوقف می شود. چون از مرحله کمال نمی تواند بگذرد، همچنانکه درباره انسان می گویند در مرحله کمال است. نسبت به حیوان، اگر منظور این است که سنگی که استعداد یا قوت شدن دارد و در اثر آفتاب یا قوت می شود این حرفی است و لسی اگر منظور این باشد که سنگ در اثر تابش آفتاب یا قوت می شود، درست به نظر نمی رسد. و این شعر را مثال می آورد:

سودان یافت می‌شود که سیاهان سودان جنوبی آن را پیدا می‌کنند و نیز درباره خواص جیوه، طلا، نقره، مس، آهن، سرب به مطالعه پرداخت.

شناوری در دریای دانش و بینش بیرونی، چندان دشوار است که جویندگان را در موج خیز عظیم این دریا، غرقه حیرت و شگفتی می‌کند، از این رو در این مقاله از عظمت بیرونی به اختصار یاد شده است، سخن در این زمینه، البته مجال فراخ می‌خواهد که به همین مقدار بسنده می‌کنم.

این دانشمند بزرگ در جمعه روز دوم رجب ۴۴۲ ه. ق (۴۳۲ ه. ش) در غزنه افغانستان درگذشت.



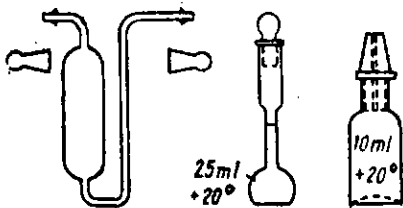
### پانوشتها:

۱- اکنون شهر کوچکی در ازبکستان شوروی است و در سرزمین خوارزم در شمال شرقی اورگنج و در سمت راست رودخانه جیحون قرار دارد.

۲- Bacon Francis (۱۶۲۶-۱۵۶۱) فیلسوف انگلیسی  
 ۳- نقل از مقاله کلمان موله (Clément Mullet, J.)  
 مندرج در جلد ۱۱ مجله آسیایی.

### منابع:

- ۱- لغتنامه دهخدا
- ۲- بیرونی نامه تألیف ابوالقاسم قربانی
- ۳- الجماهر فی معرفة الجواهر تألیف ابوریحان بیرونی، قسمت دوم ترجمه دکتر محمدعلی نجفی و دکتر مهیار خلیلی
- ۴- سکنی شناسی در ایران قدیم تألیف مهندس محمد زاوش
- 5- Grand Larousse encyclopédique (2)



پیگنومتر

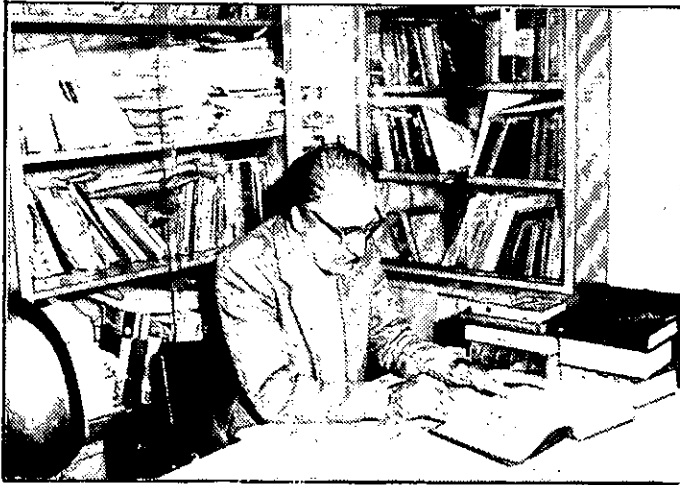
اصل کتاب الجماهر فی معرفة الجواهر ابوریحان بیرونی مرکب از سه قسمت به شرح زیر است:  
 - ترویحات: گفتگوها، در پیچه‌ها، که مختصری درباره عقاید و آراء است و نیز درباره اخلاق عملی گفتگو می‌کند.  
 - جواهرات: درباره انواع جواهر و احجار کریهه شرح مفصلی می‌دهد.  
 - فلزها: درباره فلزها و شبه فلزها، آلیاژهای فلزی گفتگو می‌کند.

قسمت مهم این کتاب که از نظر کانی شناسی حائز اهمیت است به فارسی ترجمه شده است.  
 در کتاب الجماهر فی معرفة الجواهر علاوه بر بحث درباره فلزها، ابوریحان نظریات و عقاید گوناگونی را که درباره اشیاء ساخته شده از آن فلزات است، گردآوری کرده است، به طور مثال در باب آهن، بحث مفصلی درباره شمشیر و انواع آن و طرز ساختن و آب دادن آن کرده و در این کتاب، بیرونی اشعار زیادی از شعرا و گفته‌های ادبای عرب را نیز آورده است.  
 ابواسحاق صابی به عربی یعنی سروده است که بر گردان آن چنین است:

به آتش اندوه گداخته شدم و زردیم فزون گردید، همچنانکه زرخالص با گداختن درخشان ترمی‌شود. و نیز جمله‌هایی در این کتاب به زبان عربی آمده است که بر گردان آن چنین است:  
 مرد پارسی که از طلای سرخ بی‌نیاز باشد از خود طلا گرانبها تر است.

وی در این کتاب درباره به دست آوردن طلا چنین آورده است. برای به دست آوردن طلای خالص مانند سایر فلزها نیاز به ذوب کردن آن نیست. طلا به شکل گلوله یا مهره‌ها در بیا بانهای

# گفتگو با برادر دکتر محمد رضا ملاردی



دانشیار محترم شیمی دانشکده علوم دانشگاه تربیت معلم و عضو گروه شیمی دفتر تحقیقات و پسر نامه ریزی درسی و از مؤلفان کتابهای شیمی وزارت.

برادر ملاردی در سال ۱۳۱۳ در شهر آمل متولد شد. تحصیلات دوره ابتدایی را در آمل و تحصیلات دوره دبیرستان (رشته علوم طبیعی) را در آمل و تهران گذرانیده و در سال ۱۳۳۴ به آموزگاری در حومه تهران مشغول شد. در سال ۱۳۳۹ در کنکور دوره شبانه دانشسرای عالی با احراز رتبه اول پذیرفته شده و در ۱۳۴۳ به اخذ درجه لیسانس شیمی با احراز رتبه اول نایل آمد. از آنرو، پس از یکسال تدریس در شهر آبادان، به همکاری با گروه شیمی دانشسرای عالی دعوت و مشغول به کار شد. در سال ۱۳۵۳ از طرف دانشگاه تربیت معلم جهت ادامه تحصیل به کشور فرانسه اعزام شده، به اخذ درجات فوق لیسانس، دکترای سیکل سوم و دکترای دولتی در رشته شیمی معدنی از آن کشور نایل آمد. دکتر ملاردی هم اکنون در دانشگاه تربیت معلم به امر تدریس اشتغال داشته؛ ضمناً تدریس دروس شیمی معدنی را در چند دانشگاه دیگر، همکاری با وزارت علوم و آموزش عالی و دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف کتب درسی وزارت آموزش و پرورش را نیز به عهده دارد. ایشان همچنین در تألیف، ترجمه و ویراستاری چند جلد کتاب درسی دانشگاهی مشارکت داشته که تعدادی از آنها منتشر شده است.

**در مورد محتوای فعلی شیمی در دوره دبیرستان و هماهنگی با برنامه شیمی در دانشگاهها چه نظریاتی دارید؟**  
همانطور که می دانید، کمیت و کیفیت مطالب کتابهای درسی شیمی دوره دبیرستان بسیار مطلوب است و به نحو رضایتبخشی به عنوان پایه ای برای شیمی دوره دانشگاه، با دروس شیمی عمومی ۱ و ۲ سال اول دانشگاهها هماهنگی دارد به طوری که در تدریس مطالب نسبتاً مفصل و سنگین این دروس عملاً مشکل عمده ای احساس نمی شود.

**در حال حاضر محتوای برنامه درسی شیمی دوره دبیرستان چگونگی به نظر می رسد؟**

همان طور که می دانید در گذشته، در کتابهای درسی شیمی دوره دبیرستان، غالباً به جنبه های توصیفی با تکیه بر قوه حافظه و بازگویی ساده مطالب، توجه می شد. ولی در کتابهای فعلی، مطالب درسی به کلی تغییر یافته، و دارای محتوایی غنی از موضوعات و مباحث جدید شده است که سطح آنها با مطالب کتابهای درسی شیمی پیشرفته ترین کشورها، هماهنگی دارد.

البته مواردی از افراط و تفریط در محتوای این کتابها وجود داشته است که به تدریج در دفتر تحقیقات و تألیف کتب درسی مورد جرح و تعدیل قرار گرفته است. برای نمونه، در فصل دوم کتاب سال دوم در زمینه انرژی بونیزاسیون و یا در فصل دوم کتاب سوم در زمینه الکترو-شیمی، جنبه افراط در پیش گرفته شده،

در صورتی که از الکترونیخواهی اتم (Electron affinity) که اهمیت آن از بونیزاسیون و یا الکترونگاتیوی اتم کمتر نیست، بحثی به میان نیامده است. به نظر استاد چه عامل یا عواملی در سبب شده است که کیفیت آموزش شیمی در دبیرستان چشمگیر نباشد؟

سأله است که کتابهای درسی دوره دبیرستان، از جمله شیمی، در جهت بهبود کمیت و کیفیت محتوا و نوآوری مطالب، دگرگونی و تغییرات اساسی حاصل کرده است. تدریس و تفهیم این مطالب تا حدی نا آشنا که عمدتاً جنبه تئوری دارد تنها از عهده افرادی با تجربه و آشنا با تئوریهای جدید علم شیمی برمی آید. حال آنکه به مقتضای زمان و شرایط سالهای اول انقلاب اسلامی ایران، تعداد کمی از معلمان با تجربه بر سر کار باقی مانده اند که تجربه و مهارت آنها نیز عمدتاً در زمینه های مربوط به نظام آموزشی قدیم است. در میان معلمان تازه کار، به ویژه در شهرستانها و نقاط دور دست، تحصیلاتی پایین تر از سطح لیسانس دارند و عمده ای دیگر که دارای تحصیلات لیسانس و یا بالاتر از آن هستند، ممکن است دارای لیسانس در رشته های محض و یا کاربردی باشند که از دانشگاه تربیت معلم و یا مراکز وابسته به آن فارغ التحصیل نشده، دروس ویژه ای را که برای گرایش دبیری منظور شده است، نگذرانیده باشند. از اینرو نمی توانند آنطور که باید و شاید از عهده انجام این امر مهم برآیند. زیرا امر تدریس، نوعی



فن و هنر محسوب می‌شود. یعنی داشتن معلومات، شرطی لازم برای آن است ولی کافی نیست بلکه نیاز به آموزشهای فنی و عملی ویژه، تجربه، کسب مهارت در تفهیم مطالب و قدرت انتقال آنها به غیر ... دارد.

از طرفی، به موازات نوشدن محتوا و بالارفتن سطح مطالب درس شیمی، به استفاده از آزمایشگاههای موجود و توسعه هر چه بیشتر آزمایشگاه و به کار گرفتن وسایل کمک آموزشی که در آسانتر کردن امر تدریس و تفهیم مطالب، معلمان را یاری می‌دهد، توجه کافی و فراگیر مبذول نشده است.

بالاخره، وقته‌ای که در چند سال اول انقلاب اسلامی در کار دانشگاهها پیش آمده بود، ممکن است در پیشرفت آموزش دوره دبیرستان بی تأثیر نبوده باشد.

همه این عوامل و شاید عوامل دیگری، دست به دست هم داده و موجبات پایین آمدن نسبی کیفیت آموزشی در سالهای گذشته را فراهم آوردند که خوشبختانه در یکی دو سال اخیر، به طور کاملاً محسوسی رو به بهبود گذاشته است.

**آیا به نظر شما نحوه امتحان گرفتن از دانش آموزان با روش متداول، درست است؟**

به نظر اینجانب، گرچه امتحان به روش طرح پرسشهای تستی از نظر سرعت در اعلام نتایج و تا حدی یکنواخت شدن تصحیح بر امتحان به روش تشریحی برتری دارد و از اینرو، برای آزمون سراسری ورود به دانشگاهها مناسب تر است، ولی با توجه به جهات دیگر، نمی‌تواند ملاک دقیقی برای سنجش معلومات باشد. با توجه به این توضیح به ویژه در مواردی که مسئله مقایسه افراد و یا لزوم تسریع در اعلام نتایج مورد نظر نباشد، امتحان به روش تشریحی از امتحان به روش تستی مناسبتر است. بر همین اساس می‌توان نتیجه گرفت که روش امتحان تشریحی که در دوره دبیرستان متداول است، روش مناسبتری است. به ویژه، سراسری بودن آن در امتحان نهایی سال چهارم و دبیرستان که باید بر

حفظ و با برجا ماندن آن نساکید داشت. زیرا، عامل مهم و اساسی در ترغیب معلمان به بالاتر بردن هر چه بیشتر کیفیت و کمیت تدریس و بهبود و یکنواختی آن در سراسر کشور محسوب می‌شود.

به نظر اینجانب، اگر این کار در مورد امتحان پایان سالهای اول، دوم و سوم دوره دبیرستان نیز در سطح هر شهرستان، با هر شهر و یا لاقلاً در هر ناحیه آموزشی (در شهرهای بزرگ) متداول شود نتایج بسیار ثمر بخشی در پی خواهد داشت.

**به نظر شما در مجله رشد آموزش شیمی چه کمبودهایی وجود دارد؟**

مجله رشد آموزش شیمی، نشریه‌ای نوپاست و هنوز مراحل اولیه و آزمایشی خود را طی می‌کند، از اینرو دوران انتظار نیست که با نارسایی‌هایی همراه باشد، ولی بر اساس استقبال همکاران و اظهار نظرهای آنان و اضافه شدن عناوین تازه‌ای به آن، به نظر اینجانب، در حال حاضر از نظر تنوع عناوین، کمیت و کیفیت مطالب، در سطحی مناسب با اهداف آموزشی مورد نظر دفتر تحقیقات، قرار دارد.

**چگونه می‌توان دبیران با سابقه و یا کم سابقه‌ای را که از روشهای سنتی در تعلیم شیمی پیروی می‌کنند، آگاه کرد که روش آنها سبب می‌شود که دانش آموزان به مفاهیم اساسی شیمی توجه کمتری پیدا کنند؟**

به نظر نمی‌رسد که در حال حاضر معلمانی داشته باشیم که هنوز به روش سنتی و به سلیقه شخصی و با تکیه بر جزوه نویسی تدریس کنند. در هر حال، به نظر اینجانب، چنانچه در سطح هر شهر و یا ناحیه آموزشی، شورایی جهت رسیدگی به این امر و یکنواخت کردن روش تدریس وجود داشته باشد، کتابهای معلم (راهنمای تدریس) از طریق دفتر تحقیقات و تألیف کتب درسی، تهیه و در اختیار معلمان قرار گیرد، امتحانات به صورت سراسری در هر شهر و یا در ناحیه آموزشی برگزار شود و پرسشها با توجه و تکیه بر سطوح بالاتر ارزشیابی طرح شود، می‌توان انتظار داشت که روش سنتی خود به خود کنار گذاشته خواهد شد.

**آیا بخش مخصوص دانش آموز در مجله رشد، می‌تواند سودمند باشد یا خیر، لطفاً توضیح بدهید؟**

به نظر اینجانب، اضافه شدن بخش دانش آموز در مجله رشد آموزش شیمی، به دلایل زیر، نمی‌تواند سودمند باشد:

۱- ناهمگنی فاحشی بین سطوح مطالب در مجله به وجود می‌آورد.

۲- با توجه به سطح مطالبی که برای همکاران ما در این مجله در نظر گرفته شده قسمت عمده مطالب، شاید بیش از ۹۰ درصد آن برای دانش آموزان قابل استفاده نخواهد بود.

۳- هدف اصلی از انتشار این مجله، کمک به معلمان شیمی است تا با بهره‌گیری از مطالب آن بتوانند امر یادگیری را برای دانش آموزان آسانتر کنند. به عبارت دیگر نقش این مجله کمک غیر مستقیم به دانش آموز می‌باشد، حال اگر در این مجله مستقیماً با دانش آموزان طرف شویم اصالت مجله نادیده گرفته می‌شود و از هدف اصلی خود دور خواهیم شد.

از طرفی بالاترین حد معلومات که حتی برای قبولی در آزمون سراسری از دانش آموز انتظار داریم، همانطور که بارها در رسانه‌های عمومی و رسمی اعلام شده است، همان مندرجات کتابهای درسی است. به عبارت دیگر، مطالب کتب درسی مناسبترین منبع برای فراگیری دانش-آموزان است. حال چنانچه تصور شود که این منبع کفایت نمی‌کند (که این طور نیست و یکی از غنی‌ترین کتب درسی شیمی دوره دبیرستان را در دنیا در اختیار داریم) باید به تجدید نظر اساسی در کتابهای درسی دست بزنیم و یا چنانچه قصد این باشد که باید به تفهیم بهتر محتوای کتابهای درسی به دانش آموز کمک کرد، بدیهی است که این کار باید توسط معلمان در کلاس درس صورت گیرد نه در صفحات مجله رشد زیرا مجله رشد یکی از وسایل یاری رسانیدن به معلمان در انجام این مهم است، و در غیر این صورت رسالت معلمی در معرض سؤال قرار خواهد گرفت.

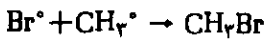
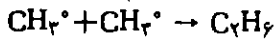
## قسمت نخست

### مروری بر سینتیک شیمیایی

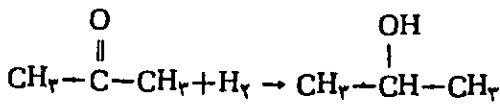
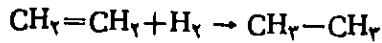
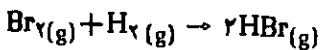
در قسمت نخست این مقاله پیرامون برخی نکات اساسی مربوط به سینتیک واکنشهای شیمیایی از قبیل سرعت واکنش، مراحل و مکانیسم يك واکنش و عوامل مؤثر در سرعت واکنش گفتگو می‌نماییم:

# سینتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی

دکتر حسین آقایی



در مقابل واکنش بین مولکولهایی که دارای پیوندهای کووالانسی بوده و واکنش نیز با شکستن و تشکیل پیوندهای کووالانسی همراه است، غالباً کند یا نسبتاً کند هستند. مثالهای زیر از این نمونه است:



واکنشهایی مانند سوختن متان، خنثی شدن محلول سود با محلول اسید کلریدریک و بی‌رنگ شدن محلول پرمنگنات توسط محلول آب اکسیژنه در محیط اسیدی که در آنها مواد شرکت کننده در يك فاز قرار دارند، واکنشهای همگن<sup>۳</sup> نامیده می‌شوند. در مقابل، واکنشهایی مانند حل شدن فلز روی در محلول اسید کلریدریک، تشکیل رسوب سولفات باریم و تجزیه سنگ آهک توسط محلول يك اسید که در آنها مواد شرکت کننده در واکنش، در دو یا چند فاز قرار دارند، واکنشهای ناهمگن<sup>۴</sup> می‌نامند.

سرعت يك واکنش در موقعی که کلیه مواد واکنش دهنده در آن در يك فاز باشد، معمولاً بیشتر است. وقتی مواد واکنش دهنده در دو فاز قرار داشته باشند، تغییر شیمیایی در سطوح مشترك بین آنها صورت می‌گیرد. از این رو هر اندازه میزان این سطوح مشترك بیشتر باشد، واکنش نیز سریع‌تر انجام می‌شود. برای

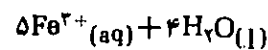
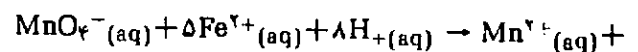
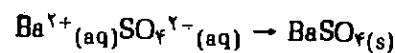
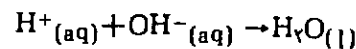
## ۱- مشخصات کلی واکنشهای شیمیایی

يك واکنش شیمیایی شامل تأثیر متقابل شدید مواد واکنش دهنده (۱) آن برهم و تولید محصولات (۲) مورد نظر می‌باشد. در برخی از واکنشها، تأثیر متقابل مواد واکنش دهنده برهم و تشکیل محصول سریع یا بسیار سریع می‌باشد. برای مثال واکنش تشکیل رسوب  $\text{AgCl}$  از یونهای  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  و  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ، واکنش خنثی شدن محلول سود با محلول اسید کلریدریک، واکنش سوختن الکل در هوا و مانند آنها در ردیف واکنشهای سریع می‌باشند.

برعکس این واکنشها، بسیاری از واکنشهای دیگر کند یا بسیار کند هستند. زنگ زدن آهن، تخمیر مواد قندی به الکل، بسیاری از واکنشهای فتوسنتزی، و مانند آنها در ردیف واکنشهای کند هستند.

زمان انجام واکنشهای سریع بسیار کوتاه است و ممکن است که از چند میکروثانیه هم کوچکتر باشد. در مقابل، زمان انجام واکنشهای کند طولانی است و می‌توان آن تابع واکنش مورد نظر است.

بسیاری از واکنشهایی که بین یونها، به ویژه در محلول، صورت می‌گیرند، بسیار سریع می‌باشند. واکنشهای زیر به عنوان واکنشهای سریع یا بسیار سریع در نظر گرفته می‌شوند.



واکنشهای میان رادیکالهای آزاد نیز سریع می‌باشند:

$$2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{Au}} 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$

برای تجزیه مذکور مراحل زیر پیشنهاد شده است. در مرحله اول  $\text{N}_2\text{O}$  جذب سطح طلا می‌شود.

(۱)  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$  (جذب‌شده روی طلا)

در مرحله دوم  $\text{N}_2\text{O}$  جذب شده به کندی تجزیه می‌گردد:

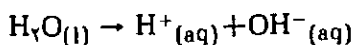
(۲)  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}$   
(جذب‌شده روی طلا)

در مرحله سوم اتمهای  $\text{O}$  به سرعت با هم ترکیب شده و گاز اکسیژن را می‌دهند:

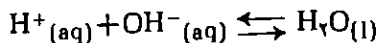
(۳)  $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$

سرعت کلی تجزیه  $\text{N}_2\text{O}$  تابع سرعت مرحله (۲) که کندترین مرحله است، می‌باشد. این مرحله مانند دهانه بطری است که سرعت خارج شدن مایع از بطری تابع آن خواهد بود. هر واکنش شیمیایی در شرایط آزمایش ممکن است تا حدودی برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر باشد. واکنش برگشت‌ناپذیر یا یک‌طرفه آن است که سرعت واکنش برگشت آن در شرایط آزمایش قابل توجه نباشد. در مقابل، یک واکنش برگشت‌پذیر آن است که سرعت واکنش برگشت آن در مقایسه با سرعت واکنش مستقیم قابل توجه باشد.

برگشت‌پذیری یا برگشت‌ناپذیری واکنش تا حدودی نسبی است. برای مثال، خنثی شدن محلول سود با محلول اسید کلریدریک را طبق معمول برگشت‌ناپذیر در نظر می‌گیریم. اما همانطور که می‌دانید آب نیز به مقدار بسیار کمی طی واکنش برگشت به یون تفکیک می‌شود.



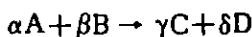
از این رو می‌توان آن دو را به صورت واکنشهای مستقیم و معکوس در نظر گرفت. البته باید توجه داشت که در مثال بالا،



وقتی که دما و غلظت در دو واکنش یکسان باشد، سرعت واکنش مستقیم چندین میلیون برابر سرعت واکنش معکوس است. اما در موقعی که میان  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$ ، تعادل برقرار شود، سرعت واکنش مستقیم و معکوس الزاماً باهم مساوی خواهند شد.

## ۲- تعریف سرعت واکنش

واکنش برگشت‌ناپذیری مانند،

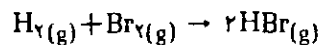


را در نظر می‌گیریم. در شروع آزمایش فقط واکنش‌دهنده‌های A و B در ظرف آزمایش موجودند. با گذشت زمان مقدار A

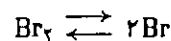
مثال پودر روی سریع‌تر از دانه‌های ریز روی با محلول اسید واکنش می‌دهد.

زیرا وقتی روی به صورت پودر باشد، سطوح مشترک آن با محلول اسید بیشتر است.

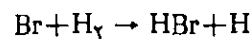
هر واکنش شیمیایی توسط یک معادله موازنه شده نشان داده می‌شود. برای مثال واکنش میان هیدروژن و بخار برم به صورت زیر نوشته می‌شود:



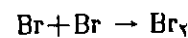
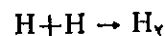
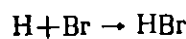
این معادله توازن جرم مواد را در دو طرف واکنش نشان می‌دهد و به آن معادله وزنی (۵) گفته می‌شود. اغلب واکنشهای شیمیایی برخلاف آنچه را که از معادله وزنی آنها فهمیده می‌شود، دارای چند مرحله می‌باشند. واکنش بالایکی از این نمونه‌هاست. از معادله وزنی نوشته شده برای واکنش  $\text{Br}_2 + \text{H}_2$  ممکن است بتوان این‌طور نتیجه گرفت که از تأثیر مستقیم مولکول  $\text{H}_2$  با مولکول  $\text{Br}_2$  و در یک مرحله، دو مولکول  $\text{HBr}$  به دست می‌آید. اما تجربه این نتیجه‌گیری را تأیید نمی‌کند. نتایج سینتیکی به دست آمده برای این واکنش از آن حکایت دارند که این واکنش از مرحله‌ای چند درست شده است. در اولین مرحله آن، مولکولهای برم به اتمهای برم تفکیک می‌شوند.



پس از آن، اتمهای برم با مولکولهای هیدروژن واکنش می‌دهند.



اتمهای H به نوبه خود با مولکولهای برم واکنش می‌دهند. و واکنش به این ترتیب انتشار می‌یابد. در دوره پایانی واکنش، اتمها با هم واکنش می‌دهند.



واکنشهایی مانند واکنش  $\text{H}_2 + \text{Br}_2$  که دارای چند مرحله‌اند، واکنشهای کلی<sup>۶</sup> نامیده می‌شوند. در مقابل، واکنشهایی مانند  $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \dots$  و  $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \dots$  و  $\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \dots$  که فقط دارای یک مرحله‌اند، واکنشهای بنیادی<sup>۷</sup> خوانده می‌شوند. اکثر واکنشهایی که شما در کتابها می‌خوانید غیر بنیادی هستند و هر کدام از چند مرحله بنیادی درست شده‌اند.

در واکنشهایی که دارای چند مرحله‌اند، ممکن است سرعت برخی از مرحله‌های آن از برخی دیگر کندتر باشد. در این صورت سرعت کلی واکنش تابع سرعت کندترین مرحله آن خواهد بود. در واقع، یک واکنش در مجموع نمی‌تواند از کندترین مرحله خود سریع‌تر انجام شود. برای مثال، واکنش تجزیه  $\text{N}_2\text{O}$  را در حضور کاتالیزور طلا در نظر می‌گیریم.

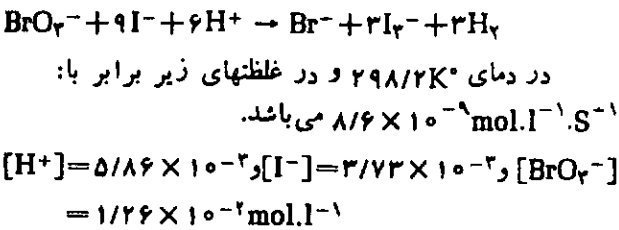
وقتی فاصله زمان  $t_2 - t_1 = \Delta t$  بسیار اندک باشد، می توان آنرا با  $dt$  نشان داد ( $dt = t_2 - t_1$ ). در این شرایط تغییر غلظت هر یک از شرکت کننده ها نیز بسیار ناچیز خواهد بود که آنها را با  $d[A]$ ،  $d[B]$ ،  $d[C]$  و  $d[D]$  نشان می دهند. حال سرعت واکنش  $R$  (سرعت لحظه ای واکنش) را به صورت زیر قرارداد می کنیم.

$$R = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

مقدار این سرعت ( $R$ ) با زمان تغییر می کند. زیرا سرعت یک واکنش ( $R$ )، در دمای ثابت، تابع غلظت مواد واکنش دهنده آن است و چون غلظت مواد واکنش دهنده با گذشت زمان کم می شود، پس سرعت نیز با آن کم می شود.

### ۳- عبارت سرعت واکنش

مقدار سرعت واکنش ( $R$ ) تابع عوامل گوناگونی است. نوع واکنش، دما، غلظت و کاتالیزور از جمله عوامل مهمی هستند که در مقدار  $R$  موثرند. مقدار  $R$  معمولاً در واکنشهایی که مواد واکنش دهنده آنها به آسانی با هم واکنش می دهند، بالا است. مثلاً سرعت واکنش خنثی شدن محلول سود با محلول اسید کلریدریک، ممکن است در حدود چند میلیون مول در هر لیتر محلول و در هر ثانیه باشد. در مقابل، واکنشهایی هم هستند که سرعت آنها اندک یا بسیار اندک است. مثلاً سرعت واکنش



در یک واکنش معین، وقتی دما و شرایط دیگر به غیر از غلظت ثابت بمانند، سرعت واکنش فقط تابع غلظت مواد واکنش دهنده خواهد بود. مطالعه چگونگی بستگی سرعت با غلظت مواد واکنش دهنده، یکی از مسایل بسیار جالب سینتیک شیمیایی است. از داده های تجربی گوناگون برمی آید که بستگی سرعت واکنشی مانند،  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$  با غلظت مواد واکنش دهنده آن در دمای ثابت، عبارت است از:  $R = k[A]^\alpha[B]^\beta$

این رابطه نتیجه قانونی را به نام قانون اثر جرم (A) بیان می کند. و به آن عبارت سرعت گفته می شود.  $K$  در آن یک مقدار ثابت می باشد. در اینجا ذکر این نکته ضروری است که نماهای  $\alpha$  و  $\beta$  الزاماً با ضریبهای  $\alpha$  و  $\beta$  یکی نیستند. اگر واکنش بنیادی باشد، یعنی فقط از یک مرحله درست شده باشد، در آن صورت

$B$  کم می شود و در مقابل مقدار  $C$  و  $D$  که محصولات واکنش هستند، افزایش می یابد. برای تعریف سرعت واکنش از میزان کم شدن مقدار  $A$  و  $B$  بر حسب زمان یا میزان افزایش مقدار  $C$  و  $D$  بر حسب زمان استفاده می شود. در حقیقت سرعت متوسط واکنش، همان میزان کم شدن مقدار  $A$  یا  $B$  در واحد زمان را می رساند. این سرعت ممکن است به صورت میزان افزایش مقدار  $C$  یا  $D$  در واحد زمان نیز در نظر گرفته شود.

برای آنکه سرعت واکنش را به طور دقیق تر معرفی کنیم، فرض می کنیم که تعداد مولهای  $A$  موجود در ظرف آزمایش در زمان  $t_1$  مساوی  $n_1(A)$  باشد و در زمانی پس از آن ( $t_2$ ) برابر با  $n_2(A)$  گردد. با توجه به آن سرعت متوسط از میان رفتن  $A$  در جریان واکنش و در فاصله زمان یاد شده، بنا به قرارداد، عبارت است از:

$$\bar{R}'_A = -\frac{n_2(A) - n_1(A)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$$

چون  $\Delta n_A$  خود یک مقدار منفی است، یک علامت منفی را در جلوی آن می گذاریم تا برای سرعت مقدار مثبتی به دست آید. با قیاس از رابطه بالا خواهیم داشت:

$$\bar{R}'_B = -\frac{\Delta n_B}{\Delta t} \quad \bar{R}'_C = +\frac{\Delta n_C}{\Delta t} \quad \bar{R}'_D = +\frac{\Delta n_D}{\Delta t}$$

وقتی مواد شرکت کننده در واکنش تشکیل یک فاز همگن دهند، سرعت واکنش را بر حسب تغییر غلظت بر حسب زمان بیان می کنند.

$$\bar{R}_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \bar{R}_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \bar{R}_C = +\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

$$\bar{R}_D = +\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

همانطور که می دانید غلظت بر حسب  $\text{mol.l}^{-1}$  (مول بر لیتر) بیان می شود. اگر زمان به واحد ثانیه ( $S$ ) باشد، سرعت بر حسب  $\text{mol.l}^{-1}.S^{-1}$  خواهد شد.

در حالت کلی  $\bar{R}_A$ ،  $\bar{R}_B$ ،  $\bar{R}_C$  و  $\bar{R}_D$  با هم یکی نیستند. اما اگر ضرایب  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$  و  $\delta$  با هم مساوی باشند، سرعتهای مذکور نیز با هم مساوی خواهند شد.

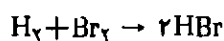
اکنون سرعت متوسط واکنش ( $\bar{R}$ ) را به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$\bar{R} = \bar{R}_A \times \frac{1}{\alpha} = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

مقدار این سرعت از رابطه های زیر نیز به دست می آید، چرا؟

$$\bar{R} = \frac{1}{\alpha} \bar{R}_A = \frac{1}{\beta} \bar{R}_B = \frac{1}{\gamma} \bar{R}_C = \frac{1}{\delta} \bar{R}_D$$

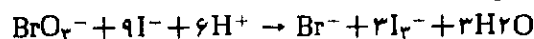
برای آن داریم  $n_1 = \alpha$  و  $n_2 = \beta$  اما اگر واکنش بنیادی نباشد، یعنی دارای چند مرحله باشد، بایستی نماهای  $n_1$  و  $n_2$  را از راه تجربه تعیین نمود و نه از روی ضریبهای  $\alpha$  و  $\beta$ . مثالهای زیر گواهی بر این گفته‌اند. عبارت تجربی سرعت در واکنش،



عبارت است از:

$$R = k [Br_2]^{1/2} [H_2]$$

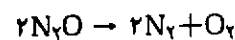
برای واکنش



داریم،

$$R = k [BrO_3^-] [I^-] [H^+]$$

و یا برای سرعت واکنش تجزیه،



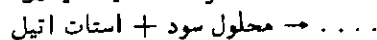
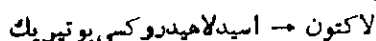
در دمای  $858^\circ K$  داریم،

$$R = k [N_2O]$$

ثابت  $k$  به کار رفته در عبارت سرعت، ثابت سرعت نام دارد. این ثابت یکی از مشخصه‌های مهم سنتیکی واکنش است. از روی مقدار آن می‌توان حدود و مقدار سرعت یک واکنش را تخمین زد. هر اندازه مقدار  $k$  بزرگتر باشد، سرعت واکنش نیز زیادتر خواهد بود. مقدار  $k$  تابع طبیعت و نوع واکنش و دما و کاتالیزور است. مقدار  $k$  معمولاً با افزایش دما افزایش می‌یابد. تغییر غلظت مواد کاهش دهنده در آن بی‌تأثیر است.

مقدار  $k$  در واکنشهایی که مواد واکنش دهنده آنها به آسانی با هم ترکیب می‌شوند، بسیار بزرگ می‌باشد. برای مثال ثابت سرعت واکنش خنثی شدن محلول یک باز با محلول یک اسید در دمای اتاق، در حدود  $k = 1/3 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  می‌باشد و یا ثابت سرعت به هم پیوستن یونهای استات و یونهای  $H^+$  در محلول و در دمای اتاق، در حدود  $4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  است. در مقابل، ثابت سرعت واکنشهای کند کوچک هستند. نتایج زیر که در دمای اتاق به دست آمده اند گویای این مطلب می‌باشند.

$$^{14}_6C \rightarrow k = 1/2094 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1} = 3/8319 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 1/567 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

#### ۴- تعیین سرعت واکنش در یک شرایط معین

از دو راه می‌توان مقدار سرعت یک واکنش را تعیین نمود. یک راه آن است که تغییر غلظت یکی از مواد شرکت کننده در واکنش را در یک فاصله زمان مناسب اندازه گرفت و

سرعت واکنش را از روی آن به دست آورد. البته سرعت به دست آمده به عنوان متوسط سرعت در فاصله زمانی به کار رفته می‌باشد. مثلاً اگر تغییر غلظت واکنش دهنده  $A$  در فاصله زمان  $\Delta t$  مساوی  $\Delta[A]$  باشد، سرعت متوسط واکنش در آن فاصله

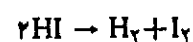
$$\bar{R} = \frac{-1}{\alpha} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

زمان برابر خواهد شد با، هر چه  $\Delta t$  کوچکتر باشد سرعت متوسط  $\bar{R}$  به سرعت لحظه‌ای ( $R$ ) نزدیکتر خواهد شد. البته در عمل نمی‌توان مقدار  $\Delta t$  را خیلی کوچک گرفت. زیرا اشتباه در اندازه گیری زمان و غلظت باعث بسی اعتباری نتایج اندازه گیری می‌شود.

در راه دوم، با در دست داشتن مقدار ثابت و غلظتهای به کار رفته در عبارت سرعت، می‌توان سرعت واکنش را از روی عبارت سرعت به دست آورد:

$$R = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}$$

برای مثال عبارت سرعت واکنش



عبارت است از:

$$R = k[HI]^2$$

با توجه به اینکه مقدار  $k$  برابر است با،

$$k = 3/75 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

سرعت واکنش را در موقعی که غلظت  $HI$  مساوی  $0/002$  مول بر لیتر می‌باشد، محاسبه می‌کنیم.

$$R = 3/75 \times 10^{-4} \times (0/002)^2 \\ = 1/5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

#### ۵- مرتبه واکنش و دیمانسیون ثابت سرعت

یک بار دیگر به عبارت سرعت واکنش  $\alpha A + \beta B$  نگاه می‌کنیم.

$$R = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}$$

مجموع نماهای  $n_1$  و  $n_2$  که با  $n$  نشان داده می‌شود مرتبه واکنش ( $n$ ) نام دارد.

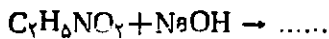
$$n = n_1 + n_2$$

پس واکنش مرتبه اول واکنشی که در آن  $n$  مساوی یک باشد. به همین ترتیب  $n$  در واکنش مرتبه دوم و سوم به ترتیب ۲ و ۳ خواهد بود.

اکنون برای سادگی فرض می‌کنیم که غلظتها  $[A]$  و  $[B]$  با هم مساوی باشند. در نتیجه،

$$R = k[A]^n = k[B]^n$$

از آنجا،



معادله شیمیایی واکنشهای مرتبه سوم نیز با قیاس از نتیجه‌های بالا می‌توان نوشت:

ب - رابطه دیفرانسیلی سرعت

برای واکنش مرتبه اول:

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

برای واکنش مرتبه دوم:

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

و یا،

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

برای واکنش مرتبه سوم:

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]$$

در صورتی که غلظت‌ها مساوی باشند،

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

ج - روابط انتگرال‌گیری شده سرعت

هرگاه از روابط دیفرانسیلی بالا، طبق قواعد انتگرال‌گیری، انتگرال بگیریم، به دست خواهیم آورد:

$$\ln \frac{[A]^0}{[A]} = akt \quad \text{در مورد واکنشهای مرتبه اول:}$$

$[A]^0$  غلظت اولیه واکنش‌دهنده A را می‌رساند و  $[A]$  غلظت آنرا در زمان t نشان می‌دهد. t زمانی است پس از شروع واکنش. زمان نظیر شروع واکنش را مساوی صفر می‌گیرند (ln) علامت لگاریتم نبری است) می‌توان رابطه بالا را بر حسب لگاریتم اعشاری (Log) نیز نوشت.

$$\text{Log} \frac{[A]^0}{[A]} = \frac{ak}{2.303} t$$

در مورد واکنشهای مرتبه دوم از نوع  $A+B \rightarrow \dots$  و با غلظتهای اولیه مساوی و یا از نوع  $\alpha A \rightarrow \dots$  به دست می‌آوریم،

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^0} = akt$$

برای واکنشهای مرتبه سوم از نوع  $A+B+C \rightarrow \dots$  و با غلظتهای اولیه مساوی به دست می‌آوریم،

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]^0^2} = 2kt$$

$$k = \frac{R}{[A]^n} = R[A]^{-n}$$

با توجه به اینکه سرعت (R) بر حسب  $\text{mol.l}^{-1}.\text{S}^{-1}$  و غلظت بر حسب  $\text{mol.l}^{-1}$  بیان می‌شود، دیمانسیون یا واحدهای به کار رفته در مقدار k عبارت خواهد شد از:

$$|k| = \text{mol.l}^{-1}.\text{S}^{-1} (\text{mol.l}^{-1})^{-n} = \text{mol}^{(1-n)}.\text{S}^{-1}$$

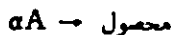
پس دیمانسیون k در واکنش مرتبه اول به صورت  $\text{S}^{-1}$  یا معکوس هر واحد دیگری که برای زمان به کار رود، می‌باشد. مثلا ممکن است به صورت  $\text{minut}^{-1}$  یا  $\text{year}^{-1}$  هم باشد. به همین ترتیب دیمانسیون k در واکنش مرتبه دوم و سوم به ترتیب برابر با  $\text{mol}^{-1}.\text{S}^{-1}$  و  $\text{mol}^{-2}.\text{S}^{-1}$  خواهد شد.

### ۶- برخی روابط سینتیکی لازم برای واکنشهای برگشت ناپذیر

در مطالعه سینتیکی هر واکنش، دست کم بایستی معادله شیمیایی آن، روابط دیفرانسیلی و انتگرال‌گیری شده سرعت آن، عبارت مربوط به زمان نیم عمر آن و برخی نکات دیگر معلوم باشد.

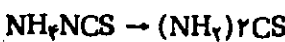
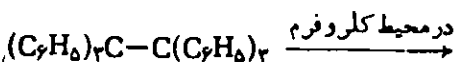
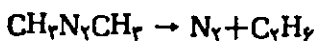
#### الف - معادله شیمیایی واکنش

معادله شیمیایی واکنشهای مرتبه اول معمولا به صورت زیر است:

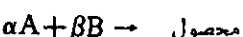


یا

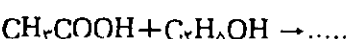
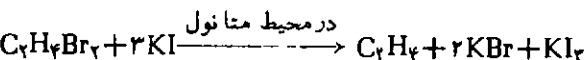
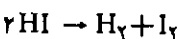
مثال:



معادله واکنشهای مرتبه دوم معمولا به صورت زیر می‌باشد:



مثال:



د - زمان نیم عمر

هر گاه در روابط انتگرال گیری شده سرعت، به جای [A]

نصف غلظت اولیه یعنی  $\frac{1}{2} [A]^0$  قرار دهیم، به عبارت زمان نیم عمر واکنش می‌رسیم.

- زمان نیم عمر در واکنش مرتبه اول:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak}$$

- زمان نیم عمر در واکنش مرتبه دوم:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]^0}$$

- زمان نیم عمر در واکنش مرتبه سوم:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k[A]^0}$$

ه - چند مورد کاربرد از روابط بالا

۱- زمان نیم عمر فروپاشی  $^{14}C$  در حدود ۵۷۳۰ سال

است. هر گاه ذخیره  $^{14}C$  در یک نمونه چوب قدیمی ۷۲٪ کربن ۱۴ در چوب درختان سبز باشد. عمر این نمونه چوب قدیمی را حساب کنید.

حل:

مقدار کربن ۱۴ موجود در درختان سبز از راه فرایند فتوسنتزی که در آنها صورت می‌گیرد، ثابت می‌ماند. در مقابل ذخیره کربن ۱۴ چوب خشک با گذشت کم‌تر و کم‌تر می‌شود. فروپاشی کربن ۱۴ و سایر هسته‌های ناپایدار در ردیف واکنشهای مرتبه اول است. در نتیجه

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} \rightarrow k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{5730} = 1.2094 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

حال با استفاده از رابطه انتگرال گیری شده سرعت واکنشهای مرتبه اول،

$$\ln = \frac{[A]^0}{[A]} = kt$$

$$\ln \frac{[A]^0}{0.72[A]^0} = 1.2094 \times 10^{-4} t$$

$$t = \frac{\ln \frac{100}{72}}{1.2094 \times 10^{-4}} = 2716/256 \text{ سال}$$

۲- ثابت سرعت واکنش صابونی شدن استات اتیل با محلول

سود، در دمای ۲۵°C برابر است با

$$k = 0.64 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{minut}^{-1}$$

الف - زمان نیم عمر این واکنش را در موقعی که هر یک از غلظتهای اولیه ۰/۱ مول برلیتر می‌باشد حساب کنید.

ب - پس از چند دقیقه ۱۰٪ از واکنش انجام می‌شود؟

ج - سرعت واکنش را در موقعی از غلظت هر یک از واکنش دهنده‌ها ۰/۱ مول برلیتر است حساب کنید.

د - سرعت واکنش در موقعی که هر یک از غلظتها ۰/۰۱ لیتر است، چه مقداری می‌شود؟

الف - از دیمانسیون معلوم می‌شود که واکنش از مرتبه دوم است. پس،

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]^0} = \frac{1}{0.64 \times 0.1} = 15/6 \text{ دقیقه}$$

ب - در موقعی که ۱۰٪ از واکنش انجام شده باشد، ۹۰٪ آن باقی مانده است. در نتیجه،

$$[A] = 0.9 \cdot [A]^0 = 0.9 \times 0.1 = 0.09 \text{ mol/l}$$

حال به کمک رابطه انتگرال یافته سرعت واکنشهای مرتبه دوم، زمان لازم را حساب می‌کنیم،

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^0} = kt$$

$$\frac{1}{0.09} - \frac{1}{0.1} = 0.64 \cdot t$$

$$t = 1/736 \text{ دقیقه}$$

ج - برای محاسبه سرعت در غلظت مورد نظر، از عبارت سرعت کمک می‌گیریم.

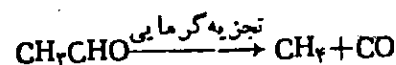
$$R = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{NaOH}]$$

$$= 0.64 \times 0.1 \times 0.1 = 0.0064 \text{ mol/l minut}$$

د - مانند بالا حساب می‌شود.

$$R = 0.64 \times 0.01 \times 0.01 = 0.000064 \text{ mol/l minut}$$

۳- ازداده تجریمی معلوم شده است که تجزیه گرمایی استالید در دمای حدود ۸۰۰K از مرتبه دوم است.



$$\text{سرعت} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

سرعت این واکنش در موقعی که فشار استالید به حال بخار ۰/۲۰۰ اتمسفر است مساوی  $2/05 \times 10^{-4} \text{ atm/s}$  می‌باشد.

با توجه به آن ثابت سرعت و زمان نیز عمر این واکنش را در شرایط بالا حساب کنید.

$$R = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

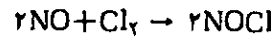
حل:

$$2/05 \times 10^{-2} = k \times (0/200)^2 \rightarrow k = 5/135 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

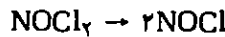
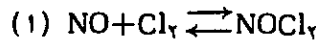
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]^0} = \frac{1}{5/135 \times 10^{-2} \times 0/2} = 975 \text{ ثانیه}$$

#### ۷- بیان کوتاهی از واکنشهای کلی و مکانیسم آنها

در مقدمه این مقاله گفتیم که اکثر واکنشهای شیمیایی که توسط معادله وزنی خود نشان داده می‌شوند، از مراحل چند تشکیل شده‌اند. هر گاه این مراحل که به آن مکانیسم واکنش گفته می‌شود، به روش مناسبی با هم جمع شوند، همان واکنش کلی حاصل می‌گردد. برای مثال واکنش تشکیل کلرید نیتروزیل از NO و Cl<sub>2</sub>

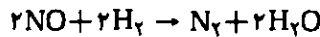


دارای دو مرحله به صورت زیر می‌باشد:

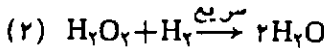
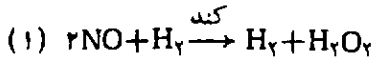


هر گاه این دو مرحله را طرف به طرف جمع کنیم به همان واکنش کلی بالا می‌رسیم.

برای واکنش کلی

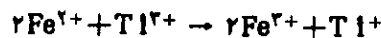


مکانیسم زیر پیشنهاد شده است:

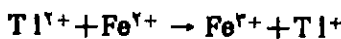
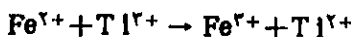


با جمع نمودن این دو مرحله با یکدیگر به همان واکنش کلی داده شده می‌رسیم. بنا به مکانیسم بالا چون مرحله (۱) کند است، تعیین کننده عبارت سرعت واکنش کلی می‌باشد. یعنی واکنش کلی بایستی از مرتبه سوم باشد. این نتیجه گیری با تجربه سازگار است و واکنش کلی داده شده از مرتبه سوم می‌باشد. اگر می‌خواستیم مرتبه کلی واکنش را از روی معادله وزنی اولیه تعیین نماییم، واکنش از مرتبه چهارم می‌شد که داده‌های تجربه آنرا تأیید نمی‌کند.

برای واکنش کلی



نیز مراحل یا مکانیسم زیر داده شده است:

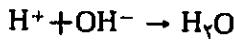


این مکانیسم نیز با نتایج تجربی مربوط به واکنش کلی داده

شده سازگار می‌باشد، از این چند مثال ساده در می‌بایم که مولکولها یا اتمها یا یونهای واکنش دهنده، به آن ترتیبی که در معادله کلی وزنی آمده است با یکدیگر برخورد نمی‌کنند، بلکه چگونگی تاثیر مستقیم و برخورد آنها با یکدیگر به ترتیبی است که در مکانیسم آن واکنش پیش بینی شده است. البته در يك واکنش بنیادی (مثلا هريك از مراحل تشکیل دهنده يك مکانیسم یا واکنشی که خود شامل يك مرحله است)، چگونگی برخورد ذرات واکنش دهنده با هم به همان صورت و به همان ترتیبی است که در معادله شیمیایی نوشته شده پیش بینی شده است. برای مثال در واکنش بنیادی



محصول واکنش از برخورد مستقیم يك اتم Br با يك مولکول H<sub>2</sub> به وجود می‌آید. یا اینکه در واکنش بنیادی:

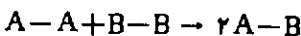


نیز محصول واکنش از برخورد یونهای H<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup> با یکدیگر حاصل می‌شود.

#### ۸- سرعت واکنش و برخورد مولکولهای واکنش دهنده با یکدیگر

انجام يك واکنش شیمیایی در گر و برخورد مؤثر مولکولها یا اتمها یا یونها یا رادیکالهای مواد واکنش دهنده با یکدیگر است. برخورد ذرات یاد شده با یکدیگر، موقعی مؤثر می‌افتد که آنها با انرژی کافی و در جهت مناسب با هم برخورد کرده و در جریان آن تاثیر متقابل لازم را با یکدیگر برقرار نمایند. تاثیر متقابل لازم هنگامی پیش می‌آید که ابرهای الکترونی ذرات برخورد کننده علی‌رغم دفعه‌ای که با یکدیگر دارند، تا حدودی درهم روند و از آنها مجموعه نا پایداری به نام کمپلکس فعال شده (۱) پدید آید. انرژی پتانسیل کمپلکس فعال شده هم از مواد واکنش دهنده و هم از مواد حاصل بیشتر است. یکی از دلایل این موضوع، آنست که در جریان برخورد مؤثر مولکولهای واکنش دهنده با هم، ممکن است، قسمتی از انرژی انتقالی مولکولهای برخورد کننده به انرژی ارتعاشی پیوندهای موجود در کمپلکس تبدیل شود. دلیل دیگر ممکن است به این صورت بیان شود که پیوندها موجود در کمپلکس فعال شده کلاً نا پایداری و برخی دفعه‌های موجود در آنها باعث می‌شوند که محتوای انرژی کمپلکس فعال شده بالا باشد.

اکنون برای ادامه این بحث، يك واکنش فرض يك مرحله‌ای که در آن مولکولهای A<sub>2</sub> و B<sub>2</sub> به عنوان واکنش دهنده می‌باشند، در نظر می‌گیریم.



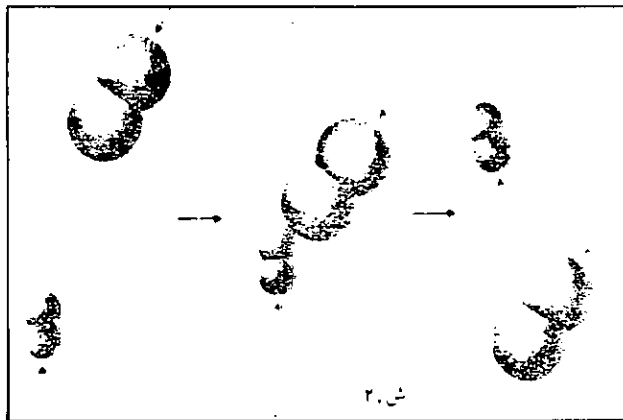


هر گاه این مولکولها، طبق شکل زیر، در جهت مناسب و با انرژی کافی با هم برخورد کنند، از آن کمپلکس فعال شده  $A_2B_2$  به وجود می آید. این کمپلکس قادر است به  $2AB$  تجزیه شود. کمپلکس  $A_2B_2$  هم قابل تجزیه به  $2AB$  و هم قابل تجزیه به  $A_2 + B_2$  است.

بر خورد غیر مؤثر نشان داده شده است.  
شکل-۲: برخورد میان یک مولکول  $A_2$  با یک مولکول  $B_2$  بدون صورت گرفتن واکنش همانطور که قبلاً گفتیم، انرژی پتانسیل کمپلکس فعال شده بیش از انرژی پتانسیل مواد واکنش



شکل-۱: برخورد میان یک مولکول  $A_2$  با یک مولکول  $B_2$  که به تشکیل  $2AB$  می انجامد شانس تجزیه کمپلکس به مواد حاصل و به مواد اولیه با هم مساوی است. کمپلکس،  $A_2B_2$  دارای ساختمانی بینابین ساختمان مواد واکنش دهنده و مواد حاصل است. در آن پیوندهای سستی که برخی از آنها به پیوندها  $A-A$  و  $B-B$  و برخی به پیوندهای  $A-B$  شباهت دارد، موجود است. کمپلکس فعال شده دارای ارتعاشات گوناگونی است. در ارتعاشی که  $A$  به  $B$  نزدیک می شود و در مقابل  $A$  از  $A$  و  $B$  از  $B$  فاصله می گیرد، کمپلکس به محصول واکنش تجزیه می شود.



اما در ارتعاشی که  $A$  به  $A$  و  $B$  به  $B$  نزدیک می شود و  $A$  از  $B$  فاصله می گیرد، کمپلکس به مواد واکنش دهنده تجزیه می گردد.

دهنده و حاصل است. در شکل زیر نمودار تغییر انرژی پتانسیل سیستم واکنش (مشکل از مواد واکنش دهنده و حاصل) بر حسب مختصه واکنش (۱۱) نشان داده شده است.  
مختصه واکنش نمایانگر پیشرفت واکنش در جریان تبدیل مواد واکنش دهنده به مواد حاصل است.

شکل-۳: نمودار تغییر انرژی پتانسیل برای یک واکنش فرضی

بر خوردهایی که فاقد انرژی لازم برای انجام واکنش بوده یا در جهت مناسب برخورد قرار نداشته باشند، مؤثر نمی افتند و از آنها کمپلکس فعال شده به وجود نمی آید و در نتیجه مولکولهای برخوردکننده بدون انجام واکنش از هم دور می شوند تا اینکه در گشت و گذار دائمی خود شانس دیگری برای برخورد با مولکولهای دیگر بیابند. در شکل زیر چگونگی یک

$E_a + (\Delta E)$  مساوی است یعنی در موقع تجزیه مولکول کمپلکس فعال شده  $A_2B_2$  به  $\Delta E$ ، علاوه بر آزاد شدن انرژی  $E_a$  که به عنوان انرژی فعالسازی دریافت شده بود، مقداری انرژی دیگر هم به نام انرژی واکنش ( $\Delta E$ ) برجای می ماند. این مطلب در مورد همه واکنشهای انرژی زا درست است.  $E_a'$  به عنوان انرژی فعالسازی واکنش برگشت  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$  می باشد. یعنی دو مولکول  $AB$  اگر به طریقی بتوانند به اندازه  $E_a'$  - انرژی پتانسیل خود بیفزایند، در آن صورت قادر خواهند شد که کمپلکس  $A_2B_2$  را تشکیل داده و از آنجا به  $A_2 + B_2$  تبدیل شوند در هر حال، تفاوت میان انرژی فعالسازی واکنش مستقیم و معکوس مساوی همان انرژی واکنش ( $\Delta E$ ) است.

$$E_a - E_a' = \Delta E$$

انرژی فعالسازی بر حسب کيلو کالری بر مول داده می شود. مقدار آن برای واکنشهای بسیار سریع مانند واکنشهای میان برخی یونها و واکنشهای میان رادیکالهای آزاد، بسیار اندک و نزدیک به صفر است. در مقابل، انرژی فعالسازی واکنشهای نسبتاً کند یا کند بین چند کيلو کالری بر مول تا حدود ۱۰۰ کيلو کالری بر مول متغیر می باشد. در یک شرایط معین هر اندازه انرژی فعالسازی واکنشی بیشتر باشد، سرعت انجام آن کمتر است. اغلب واکنشهای شیمیایی خواه گرمازا و خواه گرماگیر، برای انجام شدن خود به انرژی فعالسازی نیاز دارند. انرژی فعالسازی واکنشهای گرماگیر معمولاً از انرژی فعالسازی واکنشهای گرمازا بیشتر است و مقدار انرژی فعالسازی هر واکنش دارای نقش تعیین کننده ای در سرعت واکنش است. هر عاملی که قادر به کم کردن انرژی فعالسازی واکنش باشد، می تواند سرعت واکنش را افزایش دهد. برای مثال نقش اساسی کاتالیزور در واکنشهای شیمیایی، همان کم کردن انرژی فعالسازی یک قاعده کلی و عمومی برای تخمین انرژی فعالسازی واکنشهای شیمیایی در دست نیست. اغلب رابطه هایی که برای این کار پیشنهاد شده است به صورت نیمه تجربی می باشند. عده ای از محققین دو رابطه زیر را برای تخمین انرژی فعالسازی اغلب واکنشهای شیمیایی مناسب می دانند.

- در مورد واکنشهای گرمازا

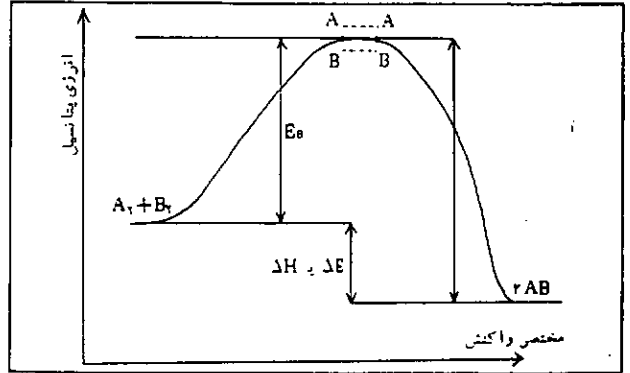
$$E_a = (11/5 + 0.25\Delta H) \text{ kcal}$$

- در مورد واکنشهای گرماگیر

$$E_a = (11/5 + 0.75\Delta H) \text{ kcal}$$

$\Delta H$  تغییر آنتالپی واکنش است که همان گرمای واکنش در فشار ثابت می باشد.

در برخی از واکنشهای ویژه نظیر واکنشهای دو باره آدابی، هیچگونه راه ساده ای برای پیشگویی انرژی فعالسازی در دست نیست. برای مثال در واکنش زیر که در آن یک ایزومر ترانس



شکل ۳. نمودار تغییر انرژی پتانسیل برای یک واکنش فرضی  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

وقتی مولکول  $A_2$  و  $B_2$  با انرژی کافی و در جهت مساعد با هم برخورد می کنند، ابرهای الکترونی آنها علی رغم دافعه ای که در فاصله نزدیک بایکدیگر دارند، درهم نفوذ کرده و کمپلکس بسیار ناپایداری که عمر بسیار کوتاهی دارد به وجود می آورد. عمر این مولکول کمپلکس از یک میلیونیم ثانیه نیز بسیار کوچکتر است.

این کمپلکس که به نام کمپلکس فعال شده خوانده می شود، در قله انرژی پتانسیل نشان داده شده در شکل تشکیل می گردد. انرژی پتانسیل آن به مقدار  $E_a$  از انرژی پتانسیل  $A_2 + B_2$  بیشتر است. به  $E_a$  انرژی فعالسازی (یا واکنش  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ ) گفته می شود. با توجه به نکات بالا، مولکولهای  $A_2$  و  $B_2$  پیش از آنکه به محصول واکنش ( $2AB$ ) تبدیل شوند، بایستی به صورت کمپلکس  $A_2B_2$  که انرژی پتانسیل آن به اندازه  $E_a$  از انرژی پتانسیل آن دو بیشتر است در آیند. این افزایش انرژی پتانسیل، از طریق تبدیل قسمتی از انرژی انتقالی مولکولها به انرژی پتانسیل، در موقع برخورد تامین می شود. برخوردهایی که در آنها یا تبدیل انرژی انتقالی به انرژی پتانسیل صورت نمی گیرد، (برخوردهای خیلی آرام)، یا آنکه مقدار انرژی انتقالی که در ازای هر برخورد به انرژی پتانسیل تبدیل می شود کمتر از  $E_a$  می باشد، بی نتیجه می مانند و باعث انجام واکنشی نمی شوند. همانطور که از نمودار شکل قبل پیدا است، در مسیر تبدیل مواد واکنش دهنده به مواد حاصل، یک سر بالایی انرژی در کار می باشد و با توجه به آن، مولکولهای مواد واکنش دهنده فقط موقعی می توانند به مواد حاصل تبدیل شوند که از طریقی قادر به کسب انرژی فعالسازی لازم و رسیدن به قله انرژی موجود در مسیر انجام واکنش شوند. هر مولکول کمپلکس تشکیل شده در قله انرژی، در راه تبدیل خود به محصولات واکنش، مقدار قابل توجهی انرژی را آزاد می کند. انرژی آزاد شده، همانطور که از شکل پیدا است مساوی  $E_a'$  می باشد. در واکنش مورد بحث که واکنش گرمازایی است، مقدار  $E_a'$  با مجموع

می باشد.  $\theta$  با به لگاریتم نبری است ( $\theta = 21718$ )  
 $E_a$  و  $A$  به عنوان مقادیر ثابتی هستند که مقدماً مستقل از دما  
 فرض می شوند.

مقدار  $A$  و  $E_a$  از مشخصه های اساسی سینتیکی هر واکنش  
 به حساب می آیند. مقدار  $A$  اغلب واکنش های دو مولکولی تقریباً  
 تفاوت زیادی با هم ندارند. در موقعی که زمان بر حسب ثانیه  
 و غلظتها بر حسب مول بر لیتر داده شوند، مقدار  $A$  آنها در  
 حدود  $10^{12}$  می شود. مقدار  $A$  در واکنش های یک مولکول غالباً  
 بین  $10^{10}$  و  $10^{15}$  قرار دارد. لازم به یاد آوری است که  
 دیمانسیون  $A$  عین همان دیمانسیون  $k$  است.

برای آگاهی از میزان افزایش  $k$  با دما، می توان رابطه آرنیوس  
 را در دو دما، با زیر نویسه های ۱ و ۲، نوشت و سپس آنها را  
 به هم تقسیم نمود:

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

به طوری که از رابطه آخر پیدا است، چند برابر شدن  $K$  با  
 دما تابع  $E_a$  و دماهای  $T_2$  و  $T_1$  می باشد اکنون فرض کنیم  
 انرژی فعال سازی یک واکنش ۵۰۰۰ کالری برمول بوده و  
 دماهای  $T_2$  و  $T_1$  نیز  $300^\circ K$  و  $310^\circ K$  باشند.  
 با توجه به آنها نسبت ثابتهای سرعت در آن دو دما را به دست  
 می آوریم:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-5000}{1987} \left( \frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = 1/31$$

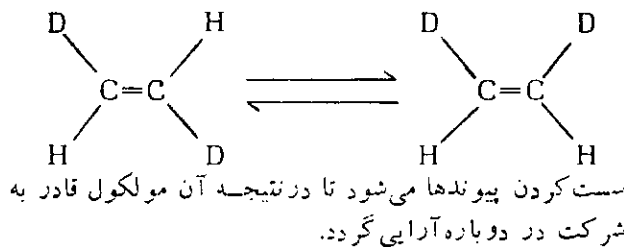
از این رو در شرایط فوق، افزایش  $10^\circ C$  در دما باعث  $1/31$   
 برابر شدن سرعت یا ثابت سرعت واکنش می شود.

هر گاه انرژی فعال سازی واکنش ۱۰۰۰۰ کالری برمول  
 در نظر گرفته شود و افزایش دما به همان صورت بالا باشد، به  
 دست می آید،

$$\frac{k(37^\circ C)}{k(27^\circ C)} = 1/72$$

با انرژی فعال سازی ۲۰۰۰۰ کالری برمول در همان دماهای  
 مورد بحث خواهیم داشت،

به سیس تبدیل می شود، با آنکه گرمای واکنش بسیار ناچیز  
 است، اما انرژی فعال سازی آن بسیار زیاد و در حدود ۶۵ کیلو  
 کالری بر مول می باشد. این انرژی فعال سازی بسیار زیاد صرف



### ۹- چگونگی بستگی سرعت واکنش با دما

سرعت واکنش های شیمیایی معمولاً با دما افزایش می یابد.  
 یک واکنش معین، در دمای بالاتر - سریع تر از دمای پایین تر  
 انجام می شود. میزان افزایش سرعت واکنش در ازای یک  
 افزایش معینی از دما بر حسب واکنش های مختلف متفاوت می باشد.  
 برای مثال، سرعت برخی از واکنشها در ازای افزایش هر  
 $10^\circ C$  در دما، دو تا سه برابر می شود. البته این موضوع عمومیست  
 چندانی ندارد و اساساً چند برابر شدن سرعت واکنش با هر افزایش  
 $10^\circ C$  در دمای آن تابع انرژی فعال سازی واکنش و دمای آن  
 می باشد. هر گاه سرعت واکنش در دمای  $t$  را با  $R(t)$  و در  
 دمای  $t+10^\circ C$  را با  $R(t+10^\circ C)$  نشان دهیم، در آن صورت  
 به نسبت آن دو که با  $\gamma$  نشان می دهند، ضریب حرارتی واکنش  
 می گویند:

$$\gamma = \frac{R(t+10^\circ C)}{R(t)}$$

گفتیم که سرعت واکنش بنا به قانون اثر جرم از رابطه  
 $R = k[A]^n[B]^m$  پیروی می کند. چون غلظتها و نمای آنها  
 بستگی چندانی با دما ندارند، پس افزایش سرعت واکنش با  
 دما در نتیجه بزرگتر شدن مقدار ثابت سرعت واکنش با دما  
 در نتیجه بزرگتر شدن مقدار ثابت سرعت واکنش با دما است.  
 به این ترتیب می توان ضریب حرارتی واکنش را بر حسب ثابت  
 سرعت نوشت:

$$\gamma = \frac{K(t+10^\circ C)}{K(t)}$$

برای آگاهی از چگونگی بستگی دقیق ثابت سرعت  
 واکنش با دما، بایستی از رابطه آرنیوس<sup>۱۳</sup> کمک بگیریم:

- رابطه آرنیوس:

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

$A$  فاکتور فرکانس<sup>۱۴</sup> واکنش نام دارد و  $E_a$  انرژی فعال سازی  
 واکنش می باشد.  $R$  ثابت عمومی گازها است و مقدار آن در  
 در موقعی که  $E_a$  بر حسب کالری بیان شود،  $1/987 \text{ cal/mol.k}$

# ارتباط خواص فیزیکی

## مواد

### با پیوندهای شیمیایی

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

#### «قسمت دوم»

ارتباط نقاط ذوب و یاجوش مواد با پیوندهای شیمیایی و توجیه برخی از روندهای به ظاهر غیرعادی نقاط ذوب و جوش مواد.

○ ○ ○

#### یادآوری

می‌دانیم جامدات از نقطه نظر شکل به دو دسته تقسیم می‌شوند:

**دسته اول:** جامداتی که فاقد شکل هندسی مشخصی بوده و نقاط ذوب و یاجوش مشخصی نیز ندارند و قبل از ذوب شدن، به حالت خمیری درمی‌آیند. این نوع جامدات را اصطلاحات «جامدات بی‌شکل» (Amorphous solids) می‌نامند. مانند شیشه، قیر، موم، کائوچو و بسیاری از مواد آلی پلیمر.

**دسته دوم:** جامداتی که دارای شکل هندسی معین و نقاط ذوب و جوش (۱) کاملاً مشخصی می‌باشند، این نوع جامدات را اصطلاحاً جامدات بلوری (Crystalline solids) می‌نامند.

جامدات بلوری را به انواع زیر می‌توان تقسیم کرد:

- ۱- جامدات مولکولی (یا جامدات واندروالسی) که ذرات تشکیل دهنده بلور آنها به صورت مولکولند و بانبروهای واندروالسی به یکدیگر اتصال دارند، مانند یخ، نفتالین و...
- ۲- جامدات اتمی یا جامدات مشبك (و یا جامدات کووالانسی) که ذرات تشکیل دهنده بلور آنها به صورت اتمند و از طریق پیوند کووالانسی با یکدیگر اتصال دارند، مانند الماس، سیلیسیم، ژرمانیم و قلع خاکستری.
- ۳- جامدات یونی که ذرات تشکیل دهنده بلور آنها

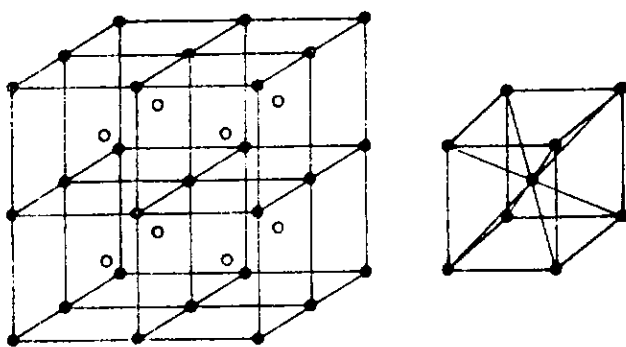
دکتر محمد رضا ملاردی

استاد

شیمی معدنی دانشکده علوم  
دانشگاه تربیت معلم تهران  
و از مؤلفان کتابهای شیمی  
وزارت آموزش و پرورش

به صورت کاتیون و آنیونند و با نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بارهای الکتربیکی غیر همدنام به یکدیگر اتصال دارند، مانند نمکها.

۴- جامدات فلزی که ذرات تشکیل دهنده بلور آنها به صورت ذرات مثبت فازی است که در ابر الکترونی غیر مستقر لایه ظرفیت اتمهای فلز غوطه ور می باشند، پیوند بین آنها و انسجام توده فلز از طریق نیروی جاذبه بین بار الکتربیکی مثبت آنها و بار الکتربیکی منفی الکترونهای غیر مستقر، تامین می شود. هر بلور از واحدهایی به نام سلول واحد یا واحد سلولی (Unit cell) تشکیل می شود که از تکرار آنها در سه بعد فضا (گاهی در دو بعد)، توده جامد بلور به وجود می آید که اصطلاحاً «شبكة بلور» (Crystal lattice) نامیده می شود. (شکل ۱). قابل توجه است که سلول واحد هر بلور همان شکل هندسی شبکه بلور آنرا دارد و تعداد مشخصی ذرات را شامل است: مثلاً سلول واحد و شبکه بلور فلزات قلیایی به صورت مکعبی مرکز پر (Body Centered Cubic: B.C.C) است:



شکل ۱- نمایش بخشی از شبکه بلور فلزات قلیایی

### انرژی شبکه بلور (Crystal lattice energy)

مقدار انرژی که در موقع تشکیل شبکه بلور یک مول از هر ماده آزاد می شود، اصطلاحاً انرژی شبکه آن نامیده می شود و با  $U$  (یا گاهی با  $\Delta H_{l.e}$ ) نشان داده می شود.

### ذوب جامد بلوری

وقتی که یک جامد بلوری، مقدار کافی انرژی گرمایی جذب می کند، پیوند بین ذرات آن ضعیف می شود، به حدی که دیگر نمی تواند شکل منظم هندسی خود را حفظ کند. در نتیجه شکل هندسی و نظم خاص ذرات آن از هم می پاشد و جامد به حالت مایع درمی آید. این پدیده را اصطلاحاً ذوب جامد بلوری می نامند، دمایی را که به ازاء آن در فشار یک اتمسفر، جامد شروع به ذوب می کند، اصطلاحاً دمای ذوب نرمال (Normal melting point) آن جامد می نامند که از ویژگیها و ثابتهای فیزیکی هر جامد است (۲).

از آنچه که به عنوان مقدمه و یادآوری گفته شد، می توان نتیجه گرفت که نقطه ذوب جامدات به میزان نیروهای جاذبه بین ذرات تشکیل دهنده بلور آنها بستگی دارد، زیرا اصولاً برای ذوب کردن هر جامد باید از طریق حرارت دادن آن جامد، بر نیروهای جاذبه بین ذرات در شبکه بلور آن غلبه کرد. بدیهی است هر چه مقدار این نیروهای جاذبه بیشتر باشد، این کار در دماهای بالاتری امکان پذیر است، به عبارت دیگر، جامد در دمای بالاتری شروع به ذوب خواهد کرد.

در مورد جوشیدن مایعات نیز هر چه نیروی جاذبه بین ذرات بیشتر باشد، جدا کردن آنها از یکدیگر و خارج کردن آنها از سطح مایع در فشار معین، مستلزم صرف انرژی بیشتری است، به عبارت دیگر مایع در دمای بالاتری شروع به جوشیدن خواهد کرد.

حال این سؤال پیش می آید که چه عواملی در میزان نیروهای جاذبه بین ذرات در حالت جامد و یا در حالت مایع و در نتیجه در میزان دمای ذوب و یا جوش آنها موثرند؟ برای پاسخ دادن به این پرسش، بهتر است که هر نوع جامد را به طور جداگانه مورد بررسی قرار دهیم:

### الف - جامدات مولکولی غیر قطبی

چون در این مواد، عامل اساسی پیوند بین ذرات از نوع نیروهای واندروالسی است که با تعداد الکترونها، حجم ذرات و جرم آنها بستگی دارد. (به مقاله ای که در مورد نیروهای بین مولکولی در شماره اول مجله رشد آموزش شیمی به چاپ رسیده است، مراجعه شود)، از اینرو به طور کلی، هر چه حجم و جرم ذرات این نوع مواد بزرگتر باشد، نیروهای جاذبه بین آنها بیشتر و نقاط ذوب و جوش آنها بالاتر است، به همین علت، مثلاً نقاط ذوب و جوش اتان از متان و یا نقاط ذوب و جوش آرگون از نئون بالاتر است.

### توجیه برخی از موارد به ظاهر استثنایی نقاط ذوب و جوش مواد غیر قطبی

بر اساس آنچه که در سطح مطالب کتابهای درسی شیمی دوره دبیرستان آمده و یا در بحث نیروهای بین مولکولی در شماره اول مجله رشد آموزش شیمی به چاپ رسیده و توضیحاتی که در بالا داده شده است، انتظار می رود که هر چه حجم مولکولی مواد بزرگتر، جرم مولکولی آنها بیشتر و مقدار ممان دو قطبی مولکول آنها نیز بیشتر باشد، نیروهای جاذبه بین ذرات آنها بیشتر و در نتیجه نقاط ذوب و جوش آنها بالاتر باشد. قابل توجه است که این موضوع در مورد ترکیبات مشابه یک عنصر کاملاً درست است. مثلاً با توجه به داده های جدول ۱ در مورد تتراهالیدهای کربن و داده های جدول ۲ در مورد تتراهالیدهای سیلیسیم، به ترتیب که از  $XF_4$  تا  $XI_4$  جرم مولکولی

افزایش پیدا می کند، نقاط ذوب و جوش آنها نیز بالاتر می رود.

جدول ۱

ترکیب	CF <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	CBr <sub>4</sub>	CI <sub>4</sub>
نقطه ذوب (°C)	-184	-23	94	174
نقطه جوش (°C)	-128	77	187	-

جدول ۲

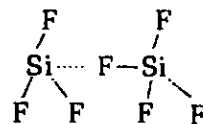
ترکیب	SiF <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	SiBr <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>
نقطه ذوب (°C)	-95	-70	5/2	120/5
نقطه جوش (°C)	-	57/5	153	278/5

ولی این پدیده در مورد ترکیبات مشابه از دو عنصر ممکن است همواره درست نباشد. علت آنرا می توان به تاثیر دو عامل مربوط دانست که به بررسی چگونگی آنها می پردازیم:

### ۱- تاثیر اوربیتال d و تشکیل پیوند π

با مقایسه داده های جدولهای ۱ و ۲، می توان دریافت که نقاط ذوب و جوش CF<sub>4</sub> از SiF<sub>4</sub> (همان طور که انتظار می رود) پایین تر است، ولی نتیجه مقایسه در مورد سه هالید دیگر کربن و سیلیسیم، برخلاف آن است که انتظار داریم، یعنی مثلاً CCl<sub>4</sub> که جرم مولکولی کمتری نسبت به SiCl<sub>4</sub> دارد و اصولاً باید دمای ذوب یا جوش پایین تری نسبت به SiCl<sub>4</sub> داشته باشد، در دمای بالاتری نسبت به آن ذوب می شود یا می جوشد.

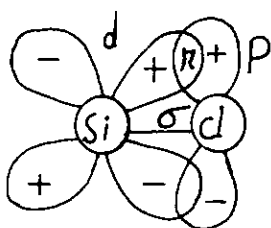
برای توجیه چنین پدیده به ظاهر غیر عادی و دور از انتظار، باید توجه داشت که کربن عنصری از دوره دوم و لسی سیلیسیم عنصری از دوره سوم جدول تناوبی است و برخلاف کربن، در لایه ظرفیت اتم خود دارای تراز انرژی d مجاز است. به علاوه طول پیوند Si-F نسبتاً کوتاه و تفاوت الکترونگاتیوی بیس دو اتم نسبتاً زیاد است، مجموعه این ویژگیها موجب می شود که مطابق شکل ۲ مولکول SiF<sub>4</sub> بتواند از طریق یک اتم فلئور از یک مولکول در نقش باز لويس با اوربیتال خالی مجاز d اتم سیلیسیم از مولکول دیگر پیوند برقرار کرده و مانند پلی دو مولکول را به یکدیگر متصل می کند.



در صورتی که در مورد CF<sub>4</sub> چنین امکانی وجود ندارد (به علت اینکه اتم کربن در CF<sub>4</sub> اوربیتال خالی مجاز در لایه ظرفیت ندارد تا بتواند یک پیوند اضافی با فلئور مولکول دیگر برقرار کند)، در نتیجه به صورت مولکولهای مونومر و با جرم

مولکولی و حجم کمتر وجود داشته و نیروهای بین مولکولی آن ضعیفتر می باشد.

در مورد بالا بودن نقاط ذوب و جوش CCl<sub>4</sub> نسبت به SiCl<sub>4</sub>، علت این است که تراز الکترونی خالی مجاز ۳d لایه ظرفیت اتم سیلیسیم این امکان را فراهم می آورد که اوربیتال جفت الکترونی غیر پیوندی اتمهای کلر بتوانند با اوربیتالهای خالی d اتم سیلیسیم مطابق شکل ۳، همپوشانی کرده و از طریق داتیو، پیوند π به وجود آورد. در نتیجه، پیوند «سیلیسیم - کلر»، دیگر یک پیوند ساده نبوده، بلکه تا حدی خصلت پیوند دوگانه پیدا می کند یا به عبارت دیگر طول آن از حد انتظار کمتر خواهد بود و یا به عبارت دیگر، حجم مولکول SiCl<sub>4</sub> کاهش یافته و از میزان نیروهای واندروالی بین مولکولهای آن در حالت جامد و یا مایع، کاسته خواهد شد. به حدی که دمای ذوب و یا جوش آن از دمای ذوب و جوش CCl<sub>4</sub> پایین تر می رود (زیرا در مولکول تتراکلرید کربن، پدیده مشابهی روی نمی دهد).



### توجه

با استدلال مشابهی می توان، علت بالاتر بودن نقاط ذوب و یا جوش، CBr<sub>4</sub> را نسبت به SiBr<sub>4</sub> و یا CI<sub>4</sub> را نسبت به SiI<sub>4</sub> به سادگی توجیه کرد.

### نکته مهم

بر اساس آنچه که گفته شد، دیگر تعجب آور و دور از انتظار نیست که، مثلاً مطابق جدول ۳، انرژی پیوند Si-H از انرژی پیوند C-H کمتر باشد، در صورتی که انرژی پیوند Si-Cl از انرژی پیوند C-Cl بیشتر و یا انرژی پیوند Si-O از انرژی پیوند C-O بیشتر است:

علت کمتر بودن انرژی پیوند Si-H نسبت به انرژی پیوند C-H آن است که شعاع اتمی سیلیسیم از کربن بیشتر است و نیدروژن دارای اوربیتال جفت الکترونی غیر پیوندی نیست تا بتواند با اوربیتال خالی ۳d اتم سیلیسیم پیوند π تشکیل دهد، در نتیجه طول پیوند Si-H از طول پیوند C-H بیشتر است و به علاوه تفاوت الکترونگاتیوی بین اتمها و قطبیت پیوند در مورد Si-H کمتر است، تاثیر این عوامل موجب

می شود که انرژی پیوند Si-H نسبت به پیوند C-H کمتر است، تاثیر این عوامل موجب می شود که انرژی پیوند Si-H نسبت به پیوند C-H کمتر باشد.

بیشتر است.

چنین مولکولهایی که معمولاً حجیم می باشند، اصطلاحاً مولکولهای نرم یا قطبیت پذیر نامیده می شوند. بدیهی است

جدول ۳

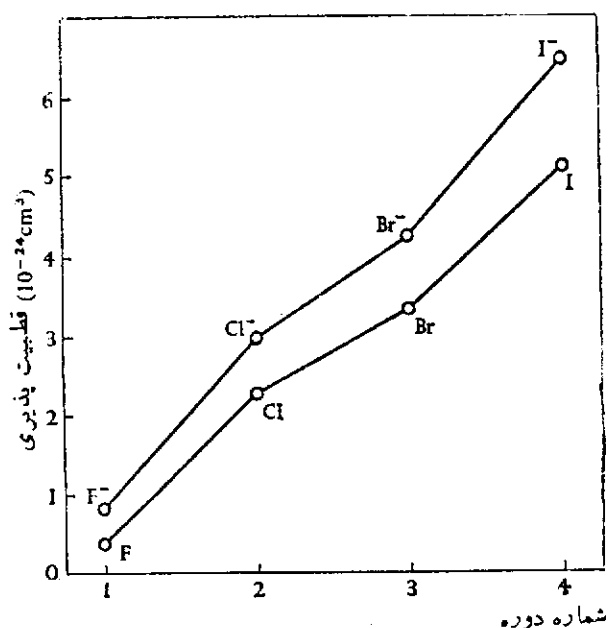
C-O	C-N	C-I	C-Br	C-Cl	C-H	پیوند
۸۲	۷۰	۵۷	۶۶	۷۹	۹۸	انرژی پیوند (kcal/mol)
Si-O	Si-N	Si-I	Si-Br	Si-Cl	Si-H	پیوند
۸۸	-	۵۱	۶۹	۸۶	۷۰	انرژی پیوند (kcal/mol)

هر چه قطبیت پذیری مولکولها بیشتر باشد، میزان نیروهای جاذبه ای که بین آنها در حالت جامد یا مایع به وجود می آید بیشتر شده و نقاط ذوب و جوش آنها بالاتر می رود.

باید توجه داشت آنچه که در مورد قطبیت پذیری مولکولها گفته شد، در مورد اتمها و یونها نیز صادق است. اصولاً قطبیت پذیری آنیون از اتم خنثی و قطبیت پذیری اتم خنثی از یون مثبت آن بیشتر است. در جدول ۴، قطبیت پذیری یونهای هالید گردآوری شده و در شکل ۴ نیز، روند تغییرات قطبیت پذیری اتمهای هالوژن و یونهای هالید، نسبت به عدد اتمی آنها، نشان داده شده است:

جدول ۴

I <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	یون هالید
۶/۴۵	۴/۲۴	۲/۹۸	۰/۸۱	$\alpha(10^{-24} \text{CC})$



اما در مورد پیوند سایر عناصر، به علت امکان تشکیل پیوند  $\pi$  بین اوربیتالهای جفت الکترونی غیر پیوندی اتم آنها با اوربیتال خالی  $3d$  اتم سیلیسیم، پیوند آنها با سیلیسیم تا حدی خصالت دوگانه پیدا می کند و طول آن از مقدار مورد انتظار کوتاهتر می شود، به حدی که انرژی آن از انرژی پیوند کربن با این اتمها بیشتر می شود. این پدیده همان طور که قبلاً توضیح داده شد، در خواص فیزیکی ترکیب حاصل، از جمله نقاط ذوب و جوش آنها تاثیر می گذارد.

قابل توجه است که در مورد ید، به علت اینکه شعاع اتمی نسبتاً بزرگ و امکان همپوشانی جانبی بین اوربیتالهای خالی  $3d$  اتم سیلیسیم و اوربیتال جفت الکترونی ید در نتیجه تشکیل پیوند  $\pi$  وجود ندارد. از اینرو انرژی پیوند Si-I از انرژی پیوند C-I کمتر است.

## ۲- تأثیر قطبیت پذیری (Polarizability)

هر گاه مولکول يك ماده غیر قطبی در میدان الکتريکی به شدت E (و یا در مجاورت يك مولکول قطبی دیگر و یا یون مثبت) قرار گیرد، تحت تاثیر آن میدان (و یا در اثر مجاورت با مولکول قطبی و یا یون مثبت) تا حد معینی که به ماهیت آن مولکول و شدت میدان بستگی دارد، قطبیت الکتريکی در آن القا می شود و به صورت يك مولکول قطبی (يك دو قطبی الکتريکی) درمی آید که اصطلاحاً «دو قطبی القایی» (Induced dipole) نامیده می شود. اگر میان دو قطبی آنها را  $\mu^{ind}$  نشان دهیم، بین این ممان و شدت میدان الکتريکی، رابطه زیر وجود دارد:

$$\mu^{ind} = \alpha E \quad (1)$$

ضریب این تناسب یعنی  $\alpha$  که اندازه آن به ماهیت و ساختمان الکترونی مولکول بستگی دارد اصطلاحاً قطبیت پذیری مولکول نامیده می شود. هر چه اندازه آن بزرگتر باشد، مولکول قطبیت پذیرتر است یعنی، قابلیت تغییر شکل یافتن ابر الکترونی آن

مان دو قطبی به دست می آید که به مقدار تجربی آن نزدیک است. به عنوان مثال، برای تعیین مان دو قطبی پیوند H=Cl (یا مولکول HCl) می توان به طریق زیر عمل کرد.

$$\Delta X = 2 - 2/1 = 0/9$$



بار جزئی آنها در پیوند:

$$\% \delta = 16 \Delta X + 3/5 \Delta X^2 \approx 17\% = .17$$

با توجه به اینکه طول پیوند H=Cl برابر  $1/27 \text{ \AA}$  و مقدار  $\delta$  برابر  $0/17$  بار الکترون است می توان نوشت:

$$\mu = 0/17 \times 4/8 \times 10^{-10} \times 1/27 \times 11^{-8} = 1/04$$



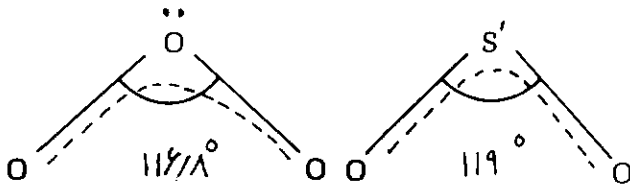
$$\times 10^{-18} (\text{erg.cm})$$

چون هر  $10^{-18} \text{ erg.cm}$  را برابر یک دای در نظر می گیرند، نتیجه زیر حاصل می شود:

$$\mu = 1/04 \text{ دای}$$



که به مقدار تجربی آن یعنی  $1/04$  دای نزدیک است. حال به بررسی تأثیر عامل مان دو قطبی مولکول در نقاط ذوب و جوش آن می پردازیم برای این منظور مولکولهای ازن ( $O_2$ ) و دی اکسید گوگرد ( $SO_2$ ) را که مطابق شکل ۵



جدول ۵

ماده	جرم مولکولی	مان دو قطبی (دای)	نقطه ذوب °C	نقطه جوش °C
$O_2$	۴۸	۰/۵۳	-۱۹۲	-۱۱۲
$SO_2$	۶۴	۱/۶۱	-۷۰	-۱۰

فرمول ساختمانی مشابهی دارند، در نظر می گیریم، با توجه به داده های جدول ۵

ملاحظه می شود، با وجود اینکه شکل مولکول دو ماده یکسان بوده و جرم مولکولی آنها نیز تفاوت چندانی با یکدیگر ندارد ولی بین نقاط ذوب و نقاط جوش آنها تفاوت چشمگیر، یعنی در هر مورد بیش از  $100^\circ C$ ، تفاوت وجود دارد.

علت این تفاوت را باید به تفاوت قطبیت دو مولکول و اندازه مان دو قطبی آنها نسبت داد، زیرا مان دو قطبی مولکول دی اکسید گوگرد به مراتب از مان دو قطبی مولکول ازن بیشتر و در نتیجه مقدار نیروهای جاذبه مربوط به تأثیر

با توجه به آنچه که درباره قطبیت پذیری آنها و مولکولها گفته شد، می توان دریافت که مثلاً چرا از  $CF_4$  تا  $Cl_4$  به تدریج نقاط ذوب و جوش افزایش می یابد، زیرا با یکسان بودن اتم مرکزی در آنها، به تدریج از F تا I قطبیت پذیری مولکول افزایش می یابد. و با علت بالاتر بودن نقطه جوش  $CCl_4$  نسبت به  $SiCl_4$  را که قبلاً مورد بررسی قرار گرفت، اینطور نیز می توان توضیح داد که امکان تشکیل پیوند  $\pi$  در گیر شدن اتمهای کلر در پیوند دو گانه با اتم سیلیسیم، قطبیت پذیری کلر در  $SiCl_4$  را کاهش می دهد، به طوری که قطبیت پذیری مولکول از حد قطبیت پذیری مولکول  $SiCl_4$ ، پایین تر می آید.

### ب - جامدات مولکولی قطبی

نقاط ذوب و جوش این دسته از مواد، اصولاً باید از مواد غیر قطبی که جرم مولکولی نزدیک به هم دارند، بالاتر باشد، زیرا، در آنها علاوه بر حجم و یا جرم مولکولی، قطبیت مولکول (یا مقدار مان دو قطبی آن) که ایجاد نیروی جاذبه نسبتاً قوی از نوع جاذبه «دو قطبی- دو قطبی» می کند، نیز در میزان نیروهای جاذبه بین مولکولی و در نتیجه در دمای ذوب یا جوش دخالت دارد، یعنی با افزایش دادن مقدار نیروهای جاذبه بین ذرات این نوع مواد، دمای ذوب و جوش آنها را بالا می برد.

با توجه به این که میزان قطبیت مواد با کمیته به نام مان دو قطبی الکتریکی و یا به طور اختصار «مان دو قطبی» مشخص و بر حسب واحد دای (Deby) بیان می شود، در اینجا لازم به نظر می رسد که در مورد مان دو قطبی پیوند و رابطه آن با اختلاف الکترونگاتیوی اتمهای تشکیل دهنده پیوند، بار جزئی اتمها در پیوند و طول پیوند، توضیحاتی داده شود.

می دانیم که مولکولهای قطبی دارای پیوندهای قطبی اند و در حقیقت قطبیت آنها از وی برآیند بردارهای مان دو قطبی پیوندهای آنها معین می شود. از طرفی می دانیم که پیوند در صورتی قطبی می شود که الکترونگاتیوی اتمهای تشکیل دهنده آن با یکدیگر تفاوت داشته باشند، به عبارت دیگر، آنها در پیوند دارای کسری از واحد بار الکتریکی مثبت و منفی ( $\pm \delta$ ) باشند. بین مقدار این بار جزئی اتمها و تفاوت الکترونگاتیوی آنها ( $\Delta X$ ) (۲) رابطه زیر وجود دارد:

$$\% \delta = 16 \Delta X + 3/5 \Delta X^2 \quad (2)$$

همانطور که می دانید، مقدار نظری مان دو قطبی پیوند ( $\mu$ ) از رابطه زیر حساب می شود که در آن  $\mu$  طول پیوند بر حسب سانتیمتر و  $\delta$  بار الکترون (۴) (E.S.U.C.G.S)  $4/8 \times 10^{-10}$  است:

$$\mu = 0.1 \quad (3) \text{ (دای)}$$

ولی اگر به جای بار الکترون، بار جزئی اتمها در پیوند را به حسب واحد الکتروستاتیکی (CGS) قرار دهیم، مقداری برای



متقابل «دو قطبی - دو قطبی» بین مولکولها در آن بیشتر است که موجب بالا رفتن دمای ذوب یا جوش آن نسبت به ازن می شود.

### توجیه برخی از موارد به ظاهر استثنایی

در مقایسه نقاط ذوب یا جوش برخی مواد قطبی با یکدیگر و یا در مقایسه نقاط ذوب یا جوش برخی از مواد قطبی با مواد غیر قطبی مواردی مشاهده می شود که دور از انتظار بوده و یا استثنایی به نظر می آیند. برای توجیه علت چنین پدیده های به ظاهر استثنایی باید تأثیر دو عامل، یعنی میزان قطبیت و شکل هندسی مولکولها را مورد توجه قرار داد:

#### ۱- تأثیر میزان قطبیت

برای نمونه، مولکولهای  $\text{BrCl}$  و  $\text{BrF}$  را در نظر می گیریم، چون هر دو مولکول ساختمان خطی داشته و قطبی می باشند، ولی جرم مولکولی  $\text{BrCl}$  از جرم مولکولی  $\text{BrF}$  بیشتر است، انتظار می رود که نقاط ذوب و جوش  $\text{BrCl}$  از  $\text{BrF}$  بیشتر باشد در صورتی که  $\text{BrCl}$  در  $5^\circ\text{C}$  و  $\text{BrF}$  در  $20^\circ\text{C}$  می جوشد. علت این پدیده را می توان به میزان قطبیت دو مولکول مربوط دانست. زیرا دو قطبی  $\text{BrF}$  برابر ۲ دبابی و همان دو قطبی  $\text{Br-Cl}$  برابر  $0/03$  دبابی است، ملاحظه می شود که همان دو قطبی مولکول  $\text{Br-F}$  از همان دو قطبی مولکول  $\text{Br-Cl}$  خیلی بیشتر است که موجب افزایش میزان نیروهای جاذبه بین مولکولی در  $\text{BrF}$  می شود. این یکی از بهترین شواهد تجربی است که نشان می دهد که در بسیاری از موارد، تأثیر قطبیت مولکول بر تأثیر افزایش جرم مولکولی در بالا بردن دمای ذوب و جوش مواد، غلبه می کند و نتایج دور از انتظاری را به بار می آورد.

#### توجه مهم

نقش قطبیت مولکول در بالا بردن نقاط ذوب و جوش ترکیبات هالوژن دار دو تایی، بیشتر در فلئوئوریدها بارز و چشمگیر است و در مورد هالیدهای دیگر، تأثیر جرم مولکولی بیشتر است. موارد زیر را می توان برای توجیه علت چنین رویدادی مورد توجه قرار داد:

- ۱- کمتر بودن قطبیت پذیری فلئوئور نسبت به هالوژنهای دیگر.
- ۲- الکترونگاتیوتر بودن فلئوئور نسبت به هالوژنهای دیگر و بیشتر بودن قطبیت پیوندهای آن با اتم مرکزی.
- ۳- کمتر بودن جرم اتمی فلئوئور نسبت به هالوژنهای دیگر که تأثیر کمتری در افزایش جرم مولکولی ترکیب می گذارد.

با توجه به این عوامل، همان طور که داده های جدول ۶ نشان می دهد، ملاحظه می شود که مثلاً در مورد تری هالیدی فسفر، گرچه از  $\text{PF}_3$  تا  $\text{PI}_3$  که همگی شکل هندسی مشابهی دارند (هرم مثلث القاعده)، قطبیت مولکول به تدریج کاهش می یابد و حتی در  $\text{PI}_3$  به صفر می رسد ولی نقاط ذوب و جوش به تدریج افزایش می یابد:

جدول ۶

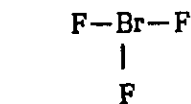
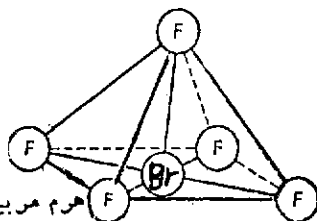
ترکیب	جرم مولکولی	همان دو قطبی (دبابی)	نقطه ذوب $^\circ\text{C}$	نقطه جوش $^\circ\text{C}$
$\text{PF}_3$	۸۸	۱/۰۳	-۱۵۲	-۱۰۱
$\text{PCl}_3$	۱۳۷/۵	۰/۸۰	-۹۴	۷۵
$\text{PBr}_3$	۲۷۱	۰/۶۱	-۴۰	۱۷۳
$\text{PI}_3$	۴۱۲	~۰	۷۵	تصعید می شود

این نتایج، اهمیت و نقش قطبیت پذیری مولکول و جرم مولکولی را در افزایش میزان نیروهای جاذبه بین مولکولی در این سری از ترکیبات نشان می دهد. زیرا مثلاً با افزایش چشمگیر جرم مولکولی و افزایش قطبیت پذیری در مولکول  $\text{PI}_3$ ، با وجود اینکه همان دو قطبی آن برابر صفر است، نسبت به ترکیبات مشابه خود که قطبی اند و همان دو قطبی قابل توجهی دارند، نقطه ذوب بالاتری دارند.

#### ۲- تأثیر شکل هندسی مولکول

##### الف- دو مولکول قطبی با شکلهای هندسی متفاوت

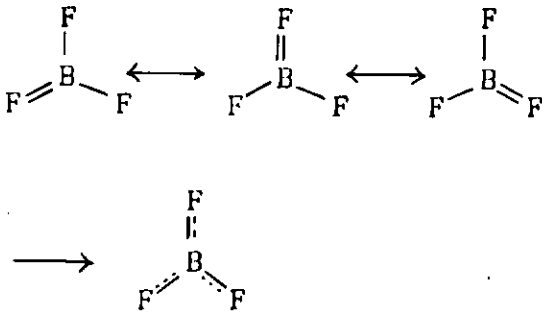
برای نمونه مولکولهای  $\text{BrF}_3$  و  $\text{BrF}_5$  را در نظر می گیریم با اینکه هر دو مولکول قطبی اند و قطبیت آنها تفاوت چندانی ندارد و جرم مولکولی  $\text{BrF}_3$  به اندازه ۳۸ واحد از جرم مولکولی  $\text{BrF}_5$  کمتر است، با وجود این، نقطه جوش آن  $127^\circ\text{C}$  به طور چشمگیری از نقطه جوش  $\text{BrF}_5$  ( $40^\circ\text{C}$ ) بیشتر است، در صورتی اصولاً عکس چنین پدیده ای انتظار می رود. علت چنین رویدادی را باید به تفاوت شکل هندسی این دو مولکول نسبت داد. (شکل ۶)



همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، مولکول  $\text{BrF}_3$  مسطح ولی مولکول  $\text{BrF}_5$  فضایی (به شکل هرم مربع القاعده) است، در نتیجه سطح تماس بین مولکولها که نقش اساسی در

## توضیح

ممکن است تصور شود که بالاتر بودن نقاط ذوب و جوش  $BF_3$  مربوط به این است که به صورت مولکولهای دیمرو وجود دارد. ولی با توجه به کوتاه بودن طول پیوند  $B-F$  و وجود يك اوربیتال خالی در لایه ظرفیت اتم بور در  $BF_3$ ، امکان تشکیل يك پیوند  $\pi$  از طریق همپوشانی اوربیتال جفت الکترونی غیر پیوندی یکی از اتمهای فلوئور با اوربیتال خالی اتم بور وجود دارد، از اینرو امکان دیمر شدن مولکول  $BF_3$  از بین می رود. شواهد تجربی از جمله طول پیوند «بور فلوئور» در  $BF_3$  که از طول پیوند ساده  $B-F$  کوتاهتر است این موضوع را تأیید می کند، و مطابق شکل ۷، مولکول فلوئور را باید به صورت هیبرید رزونانسی از سه ساختمان رزونانسی در نظر گرفت که هر پیوند آن تاحدی خصیصه دو گانه دارد



## تأثیر پیوند ئیدروژنی در نقاط ذوب و جوش برخی از مواد

پیوند ئیدروژنی، یکی دیگر از عوامل مؤثر در افزایش نیروهای بین مولکولی مواد در حالت جامد و مایع و در نتیجه بالا بردن دمای ذوب و دمای جوش آنهاست. برای نمونه مولکولهای آب و دی اکسید گوگرد را در نظر می گیریم، بر اساس داده های جدول ۸، با وجود اینکه جرم مولکولی  $SO_2$  چند برابر جرم مولکولی  $H_2O$  و همان دو قطبی آنها به یکدیگر نزدیک است، ولی دمای ذوب و جوش دی اکسید گوگرد، از دمای ذوب و جوش آب خیلی پایین تر است. با توجه به اینکه شکل هندسی مولکول هردو ترکیب یکسان است، بالاتر بودن غیرعادی نقاط ذوب و جوش آب را نسبت به دی اکسید گوگرد، باید به امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی

افزایش میزان نیروهای جاذبه و اندروالی بین آنها را دارد، در مورد  $BrF_5$  کمتر ولسی در مورد مولکولهای مسطح  $BrF_3$  بسیار زیاد است و تأثیر آن به حدی است که بر تأثیر افزایش جرم مولکولی در افزایش مقدار نیروهای و اندروالی بین مولکولها غلبه می کند. از اینرو، برخلاف انتظار، دمای ذوب و جوش  $BrF_3$  بالاتر از دمای ذوب و جوش  $BrF_5$  است.

## توجه:

با استدلال مشابهی می توان علت بالاتر بودن دمای ذوب و جوش  $ClF_3$  (مسطح) نسبت به  $ClF_5$  (هرم مربع القاعده) و یا پایین تر بودن دمای ذوب و جوش  $IF_3$  (مسطح) نسبت به  $IF_5$  (هرم مربع القاعده) را توجیه کرد.

از نمونه های دیگری می توان مولکولهای  $PF_3$  و  $ClF_3$  را مورد بررسی قرار داد. با وجود اینکه قطبیت مولکول  $PF_3$  از قطبیت مولکول  $ClF_3$  بیشتر و جرم مولکولی آنها به یکدیگر نزدیک است،  $ClF_3$  در دمای  $12^\circ C$  ولی  $PF_3$  در دمای بسیار پایین تر ( $-95^\circ C$ ) شروع به جوشیدن می کند. علت این رویداد دور از انتظار را نیز باید به تفاوت شکل دو مولکول نسبت داد. زیرا  $ClF_3$  شکل مسطح (نظیر  $BrF_3$ ) ولی  $PF_3$  شکل فضایی (هرم مثلث القاعده) دارد، در نتیجه، همان طور که در مورد دو نمونه قبل توضیح داده شد، به علت امکان تماس بیشتر مولکولها و افزایش مقدار نیروهای و اندروالی در  $ClF_3$ ، دمای ذوب و جوش آن از  $PF_3$  بیشتر است.

## ب - يك مولکول قطبی و يك مولکول غیر قطبی با شکلهای هندسی متفاوت.

برای نمونه مولکولهای  $BF_3$  و  $NF_3$  را در نظر می گیریم (۵) با وجود اینکه مولکول  $NF_3$  قطبی و مولکول  $BF_3$  غیر قطبی است و جرم مولکولی  $NF_3$  از  $BF_3$  بیشتر است ولسی مطابق داده های جدول ۷، نقاط ذوب و جوش آن از  $BF_3$  پایین تر است.

علت چنین رویداد دور از انتظار را باید در تفاوت شکل هندسی دو مولکول جستجو کرد. زیرا مولکول  $BF_3$  مسطح (مثلثی) ولی مولکول  $NF_3$  هرم مثلث القاعده است و همان طور که در نمونه های قبلی توضیح داده شد، به علت مسطح بودن مولکول  $BF_3$ ، نیروهای جاذبه و اندروالی در جامد یا مایع بین مولکولها، قویتر، در نتیجه نقاط ذوب و جوش آن بالاتر است.

جدول ۷

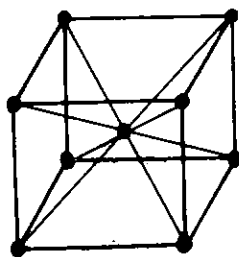
ترکیب	جرم مولکولی	ممان دو قطبی (دبای)	نقطه ذوب ( $^\circ C$ )	نقطه جوش ( $^\circ C$ )
$NF_3$	۷۱	۰/۲۳	-۲۰۸	-۱۱۹
$BF_3$	۶۸	۰	-۱۲۷	-۱۰۱

جدول ۸

ماده	جرم مولکولی	ممان در قطبی (دبای)	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)
H <sub>2</sub> O	۱۸	۱/۸۴	۰	۱۰۰
SO <sub>2</sub>	۶۴	۱/۶۱	-۷۰	-۱۰

## د - جامدات فلزی

عواملی که در دمای ذوب فلزات موثرند عبارتند از:  
 ۱- اندازه شعاع فلز و یا فاصله ذرات فلز در شبکه بلور، که هر چه بزرگتر باشد، موجب کاهش انرژی شبکه بلور و در نتیجه کاهش نقطه ذوب می‌شود، به همین علت است که مثلاً در فلزات قلیایی که همگی در لایه ظرفیت اتم خود فقط یک اوربیتال تک الکترونی (ns<sup>1</sup>) دارند و در سیستم مکعبی مرکز پر مطابق شکل ۸ واحد سلولی شبکه بلور آنها به شکل مکعبی است که ذرات فلز در رأسها و مرکز مکعب قرار دارند، با افزایش عدد اتمی که افزایش طول شعاع فلزی را به همراه دارد، نقطه ذوب، به تدریج کاهش می‌یابد.



۲- تعداد الکترونها لایه ظرفیت و یا در حقیقت تراکم ابرالکترونی غیرمستقر در شبکه بلور فلز که هر چه بیشتر باشد، موجب انسجام و به هم پیوستگی بیشتر ذرات فلز در شبکه بلور و در نتیجه افزایش انرژی شبکه بلور و بالا رفتن دمای ذوب فلز می‌شود. به عنوان مثال، سدیم و باریم هر دو در سیستم مکعبی

بین مولکولهای آب و نبودن چنین امکانی بین مولکولهای دی اکسید گوگرد، نسبت داد.

از نمونه‌های دیگری توان NH<sub>3</sub> و PH<sub>3</sub> را نام برد. با وجود اینکه جرم مولکولی PH<sub>3</sub> دو برابر جرم مولکولی NH<sub>3</sub> است و هر دو مولکول قطبی و دارای شکل هندسی یکسان (هرم مثلث القاعده) می‌باشد، ولی نقطه ذوب NH<sub>3</sub>، (۷/۷۷-°C) و نقطه جوش آن (۳۳/۱-°C) از نقطه ذوب PH<sub>3</sub> (۱۳۲-°C) و نقطه جوش PH<sub>3</sub> (۸۷-°C) بالاتر است. این رویداد غیر عادی را تا حد زیادی باید به امکان تشکیل پیوندهای تیدروژنی نسبتاً قوی بین مولکولهای NH<sub>3</sub> در حالتی جامد و مایع و فراهم نبودن چنین امکانی برای مولکولهای PH<sub>3</sub>، نسبت داد.

## ج - جامدات اتمی یا جامدات کووالانسی (یا مشبک)

همانطور که قبلاً اشاره شد، این نوع جامدات کمیابند و مهمترین نمونه‌های آنها عبارتند از: کربن (به صورت الماس) سیلیسیم، ژرمانیم، قلع خاکستری و...

با توجه به اینکه نیروی پیوند دهنده ذرات در شبکه بلور آنها منحصر از نوع پیوندهای کووالانسی است، از اینرو، تنها عامل مؤثر در میزان انرژی شبکه بلور و دمای ذوب آنها، شعاع اتمی آنها است که هر چه کوچکتر باشد، طول پیوند کووالانسی و یا به عبارت دیگر فاصله ذرات آنها در شبکه بلور کوناوتر شده و انرژی پیوندی بین آنها و در نتیجه انرژی شبکه بلور آنها افزایش می‌یابد و در نتیجه پایداری بلور و دمای ذوب آن بالاتر می‌رود. داده‌های جدول ۹، درستی این پیشگویی را به اثبات می‌رساند:

جدول ۹

ماده	عدد اتمی	شعاع اتمی (Å)	فاصله ذرات در شبکه (Å)	سیستم تبلور	انرژی تشکیل (kcal/mol)	نقطه ذوب (°C)
الماس	۱۲	۰/۷۷	۱/۵۴	مکعبی	۱۷۰	۳۴۹۷
سیلیسیم	۲۸	۱/۱۸	۱/۳۶	مکعبی	۱۰۵	۱۴۲۰
ژرمانیم	۳۲	۱/۲۲	۲/۴۴	مکعبی	۹۰	۹۵۹
قلع خاکستری	۵۰	۱/۴۱	۲/۸۱	مکعبی	۷۲	۲۳۲

مرکز پرمبلور می‌شوند ولی همان‌طور که داده‌های جدول ۱۰ نشان می‌دهد، دمای ذوب باریم چندین برابر دمای ذوب سدیم است. با توجه به اینکه شعاع فلزی باریم از سدیم بزرگتر و

نوع جامدات بهتر است به جای اصطلاح انرژی شبکه بلور، اصطلاح انرژی تشکیل مولی، را به کار برد.

جدول ۱۰

فلز	سیستم تبلور	شعاع فلزی (Å)	فاصله ذرات در شبکه بلور (Å)	انرژی شبکه بلور (kcal/mol)	دمای ذوب (°C)
سدیم	مکعبی مرکزیز	۱/۹۲	۳/۷۲	۲۵/۹	۹۷/۸
باریم	۰	۲/۱۵	۴/۳۴	۴۲/۵	۷۱۰

واسطه کروم و منگنز را در نظر می گیریم که در دو سیستم بلوری متفاوت تبلور می شوند، با اینکه شعاع اتمی این دو فلز با هم برابر (۱/۲۷۸ Å) و تعداد اوربیتالهای تک الکترونی  $3d$  آنها نیز یکسان است ( $Mn: 3d^5 4s^2$  و  $Cr: 3d^5 4s^1$ )، ولی مطابق داده های جدول ۱۲ شعاع فلزی و فاصله ذرات در شبکه بلور در کروم کوچکتر و در نتیجه پایداری بلور و دمای ذوب آن به میزان قابل توجهی از منگنز بالاتر است؛ با توجه به آنچه گفته شد، افزایش پایداری بلور و بالا رفتن دمای ذوب کروم نسبت به منگنز را باید به تفاوت سیستم تبلور آنها که با تفاوت فاصله ذرات در بلور و تفاوت میزان تراکم و

سیستم تبلور هر دو فلز یکسان است، این تفاوت در پایداری شبکه بلور و در نقطه ذوب دو فلز را باید به تفاوت تعداد الکترونهای لایه ظرفیت آنها نسبت داد.

۳- امکان همپوشانی اوربیتالهای اتم فلز در شبکه بلور و تشکیل پیوند کووالانسی که باعث افزایش انرژی شبکه بلور فلز و پایداری آن و بالا رفتن دمای ذوب آن می شود. به عنوان نمونه لیتیم و تنگستن هر دو در سیستم مکعبی مرکزیز پرمتبلور می شوند و همانطور که داده های جدول ۱۱ نشان می دهد، انرژی شبکه بلور و دمای ذوب تنگستن چندین برابر انرژی شبکه بلور و دمای ذوب لیتیم است:

جدول ۱۱

فلز	سیستم تبلور	شعاع فلزی (Å)	فاصله ذرات در شبکه بلور (Å)	انرژی شبکه بلور (kcal/mol)	دمای ذوب (°C)
لیتیم	مکعبی مرکزیز	۱/۵۵	۳/۰۵	۳۸	۱۸۰
تنگستن	مکعبی مرکزیز	۱/۴۱	۲/۷۴	۲۰۰	۳۳۷۰

این اشتگی ذرات در شبکه بلور همراه است، نسبت داد.

### ۵ - جامدات یونی

عواملی که در میزان انرژی شبکه بلور جامدات یونی و دمای ذوب آنها مؤثرند، عبارتند از:

۱- اندازه شعاع یونها و یا فاصله بین هسته آنها در شبکه بلور ( $r_0$ ) که هر چه بیشتر باشد، شبکه بلور یونی ناپایدارتر و دمای ذوب آن پایین تر است.

۲- بار کاتیون ( $Z_+$ ) و بار آنیون ( $Z_-$ ) که هر چه بیشتر باشد، جاذبه الکتروستاتیکی بین یونها در شبکه بلور بیشتر بوده، پایداری و دمای ذوب بلور بالاتر می رود.

با توجه به اینکه شعاع فلزی و یا فاصله ذرات این دو فلز در شبکه بلور تفاوت چندانی با یکدیگر ندارد و سیستم تبلور آنها نیز یکسان است، علت بالا بودن فوق العاده زیاد دمای ذوب تنگستن را تا حدی به آرایش الکترونی اتم تنگستن ( $5d^4 6s^2 \dots$ ) و وجود اوربیتالهای تک الکترونی  $d$  در لایه ظرفیت آن، کوچکتر بودن شعاع اتم، بیشتر بودن بار مثبت هسته آن و در نتیجه امکان همپوشانی این اوربیتالهای تک الکترونی و تشکیل پیوند کووالانسی بین اتمهای تنگستن در شبکه بلور آن نسبت داد.

۴- سیستم تبلور یا شکل هندسی شبکه بلور که با ویژگیهای خود ممکن است موجب تغییر در مقدار انرژی پایداری بلور و دمای ذوب آن شود. به عنوان مثال، دو فلز

جدول ۱۲

فلز	سیستم تبلور	شعاع فلزی (Å)	فاصله ذرات در شبکه بلور (Å)	انرژی شبکه بلور (kcal/mol)	دمای ذوب (°C)
کروم	مکعبی مرکزیز	۱/۳۰	~۲/۵۰	۹۵	۱۸۷۵
منگنز	۰	۱/۳۵	~۲/۷۰	۶۷	۱۲۴۵

$r_0$  درمخرج قرار دارد، با افزایش آن، مقدار انرژی شبکه بلور کاهش می‌یابد و در نتیجه دمای ذوب بلور، پایین می‌آید. بر اساس همین استدلال می‌توان پیش‌بینی کرد که مثلاً دمای ذوب  $MgCl_2$  از دمای ذوب  $NaCl$  باید بالاتر باشد. زیرا بار کاتیون  $(Mg^{2+})$  از  $(Na^{+})$  ( $Z_c = +1$ ) بیشتر است و چون شعاع یون  $Mg^{2+}$  از شعاع یون  $Na^{+}$  کوچکتر است، پس مقدار  $r_0$  در مورد کلرید منیزیم از کلرید سدیم کمتر است (مقدار ثابت  $A$  تفاوت چندانی ندارد)، در نتیجه، مقدار انرژی شبکه بلور کلرید منیزیم بیشتر است ( $593 \text{ kcal/mol}$ ). به‌طور کلی نتیجه می‌شود که مقدار بار الکتریکی یونها و اندازه شعاع یونها دو عامل مهم در پایداری جامدات یونی و مقاومت آنها در مقابل حرارت می‌باشد.

### بررسی عوامل مؤثر در نقطه جوش مواد

می‌دانیم هر مایع در صورتی شروع به جوشیدن می‌کند که به اندازه کافی انرژی گرمایی جذب کند و به دمایی برسد که در آن دما فشار بخار آن با فشار محیط برابر شود. این دما را دمای جوش مایع می‌نامند (اگر فشار محیط برابر یک اتمسفر باشد، دمای جوش مایع را اصطلاحاً «دمای جوش نرمال» (Normal boiling point) آن می‌نامند).

بدیهی است در ضمن عمل جوش، ذرات مایع به اندازه کافی انرژی جذب می‌کنند و پیوندهای شیمیایی بین آنها به قدر کافی ضعیف و با گسسته می‌شود تا بتوانند از یکدیگر جدا شده و به سطح مایع آمده و به صورت بخار خارج شوند. باید توجه داشت که مفهوم عمل جوش همواره به معنی تفکیک کامل ذرات مایع از یکدیگر نیست. مثلاً فلزات قلیایی به صورت مولکولهای دو اتمی از سطح مایع خارج می‌شوند و یا بسیاری از مواد نظیر فسفر سفید به صورت مولکولهای ۴ اتمی و با گوگرد به صورت مولکولهای ۸ اتمی و یا برخی از ترکیبات به صورت مولکولهای دایمر (نظیر اسید استیک) و یا پلیمر از سطح مایع خارج می‌شوند.

عوامل مؤثر در دمای جوش نرمال مواد نسبت به عوامل مؤثر در دمای ذوب آنها نسبتاً محدودند. با توجه به اینکه در عمل جوش باید به ذرات مایع انرژی داده شود تا اولاً نیروهای پیوندی آن با ذرات دیگر ضعیف یا گسسته شود و ثانیاً انرژی جنبشی کافی پیدا کند تا بتواند برفشار محیط غلبه کرده و از سطح مایع خارج شود، می‌توان عوامل زیر را در میزان دمای جوش نرمال مایعات مؤثر دانست:

۱- میزان نیروهای جاذبه بین ذرات مایع که هر چه بیشتر باشد، گسستن پیوندهای آنها انرژی بیشتر لازم دارد و مایع در دمای بالاتری به جوش می‌آید. بر همین اساس است که به طور کلی مایعات قطبی دیرتر از مایعات غیر قطبی می‌جوشند و

۳- سیستم تبلور جامد یونی که با ویژگیهای خود از نظر فاصله یونها و میزان نیروهای جاذبه و دفعه آنها در شبکه، در پایداری بلور و دمای ذوب آن تأثیر می‌گذارد. میزان این تأثیر را که بستگی به ماهیت یونها نداشته و فقط به سیستم تبلور آنها مربوط و برای هر سیستم معین همواره مقدار ثابتی است با ضریب  $A$  (به نام ثابت مادلانگ; Madelung constant) نشان می‌دهند. مثلاً برای تمام بلورهای یونی که در سیستم کلرید سدیم تبلور می‌شوند، مقدار  $A$  برابر  $1/7476$  است.

۴- هر چه دانسیته الکترونی و میزان فشردگی یونها بیشتر باشد، انرژی شبکه بلور بیشتر و دمای ذوب جامد یونی بالاتر است. میزان تأثیر این عامل با عدد  $n$  مشخص می‌شود که با دانسیته الکترونی یون نسبت مستقیم دارد.

با توجه به تأثیر این عوامل، می‌توان انرژی شبکه بلور  $(U_0)$  را به ازاء هر مول جامد یونی، از رابطه زیر حساب کرد:

$$U_0 = - \frac{NAZ_cZ_ae^2}{r_0} \left( 1 - \frac{0.311 \times 10^{-8}}{r_0} \right) \text{ erg/mol} \quad (4)$$

در این رابطه،  $N$  عدد آووگادرو،  $e$  بار الکترون بر حسب واحد الکتروستاتیک egs

$$\frac{0.311 \times 10^{-8}}{r_0} = \frac{1}{n} \text{ بر حسب سانتیمتر و } (4/8 \times 10^{-10}) \text{ است}$$

حال اگر چند جامد یونی مثلاً  $NaF$ ،  $NaI$  و  $NaCl$  که مقادیر بار کاتیون ( $Z_c$ ) و بار آنیون ( $Z_a$ ) در آنها برابر بوده، همگی در سیستم کلرید سدیم تبلور می‌شوند و مقدار ثابت  $A$  نیز برای آنها یکسان است در نظر بگیریم و مقدار انرژی شبکه بلور آنها را حساب کنیم به ترتیب مقادیر ۱۸۴، ۲۱۷ و ۱۶۲ کیلوکالری بر مول به دست می‌آوریم. بر اساس داده‌های جدول ۱۳ نقاط ذوب این سه ماده نیز به همان ترتیب که انرژی شبکه بلور آنها کاهش می‌یابد پایین‌تر می‌رود.

جدول ۱۳

جامد یونی	$r_0$ ( $\text{\AA}$ )	$U_0$ kcal/mol	نقطه ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )
NaF	۲/۳۱	۲۱۷	۹۹۵
NaCl	۲/۸۱	۱۸۴	۸۰۰
NaI	۳/۲۵	۱۶۲	۷۴۷

این مشاهدات دور از انتظار نیست. زیرا مثلاً چون شعاع یون  $I^-$  از شعاع یونهای  $Cl^-$  و  $F^-$  بزرگتر است پس در بلور  $NaI$  فاصله یونها ( $r_0$ ) بیشتر است و چون در رابطه انرژی شبکه بلور

# مطالعه‌ای در زمینه فتوشیمی (نورشیمی)

«این مقاله در ارتباط با کتاب

شیمی سال چهارم

تهیه شده است»

دکتر قاسم خدادادی

مقدمه - فتوشیمی شاخه‌ای از تحقیقات شیمیایی است که به سرعت رشد یافته و فعالیت زیادی بر روی آن متمرکز شده است. این شاخه بر بسیاری از قلمروهای علمی و صنعتی سایه گسترده‌ای از آن میان عکاسی، صنایع پلیمرسازی، و تبدیل انرژی خورشیدی به فرم مناسبتری از انرژی را در بر می‌گیرد - چنانکه از نام آن پیداست، مبحث فتوشیمی از تأثیر نور بر مولکولها بهره می‌گیرد و همین تأثیر را مورد مطالعه قرار می‌دهد، از اینرو بجا است که نخست حالت‌های مولکولی را یادآور شده سپس تغییری را که در این حالتها در اثر تابش نور حاصل می‌شود مورد توجه قرار دهیم.

هر مولکول دارای تعدادی حالت‌های کوانتومی است که مهمترین خصیصه هر يك از آنها داشتن يك انرژی معین و ثابت است. در شرایط عادی مولکول کم انرژی‌ترین حالت‌های خود را که در اصطلاح پایین‌ترین تراز انرژی یا حالت اصلی مولکول نامید می‌شود، دارد و حالت‌های دیگر با انرژی بالاتر، حالت‌های برانگیخته مولکول را تشکیل می‌دهد که برای رسیدن به هر يك مقدار معینی انرژی لازم است جذب شود. این مقدار از انرژی است که می‌تواند به وسیله نور به مولکول برسد و به اندازه کوانتوم تابشی ( $h\nu$ ) نور تابنده جذب و سبب برانگیختگی مولکول شود. از آنجا که در حالت‌های برانگیخته واکنش پذیری مولکولها ممکن است بسی متفاوت با حالت اصلی باشد، برانگیختگی نوری راه‌های جدیدی برای سنتز باز می‌کند. تفسیر نتایج حاصل از فتوشیمی در مقیاس مولکولی، به عهده مبحث فوتوفیزیک است؛ به بیانی دیگر شرح و بسط آنچه در مولکول به هنگام تابش نور می‌گذرد، فوتوفیزیک واکنش نامیده

می‌شود.

در شکل ۱ که به نام نمودار ژابلونسکی (Jablonski) معروف است، مهمترین تحولات فوتوفیزیکی نشان داده شده است. این نمودار شامل سه حالت کوانتومی مولکول است:  $T_1, S_1, S_0$ . در حالت اصلی الکترونی  $S_0$  در مولکولهای آلی، الکترونها به صورت زوج شده اوربیتالهای مولکولی را اشغال می‌کنند و با انرژی بالاتر، اوربیتالهای دیگری قابل حصول است که هنوز هیچ الکترونی را از بالاترین اوربیتال اشغال شده (HOMO) (۱) به پایین‌ترین اوربیتال اشغال نشده یعنی اوربیتال پلافاصله بالاتر از نظر انرژی (LUMO) (۲) می‌برد و حالت برانگیخته  $S_1$  را ایجاد می‌کند (شکل ۱). در بسیاری از گونه‌های مولکولی اختلاف انرژی در حالت  $S_1, S_0$  به اندازه‌ای است که کوانتوم تابشی مورد نیاز مربوط به نور مرئی یا فرابنفش (UV) می‌شود و طبق اصل بوهر که ملهم از رابطه پلانک - اینشتاین بوده است، می‌توان نوشت:

$$E(S_1) - E(S_0) = h\nu_{00}$$

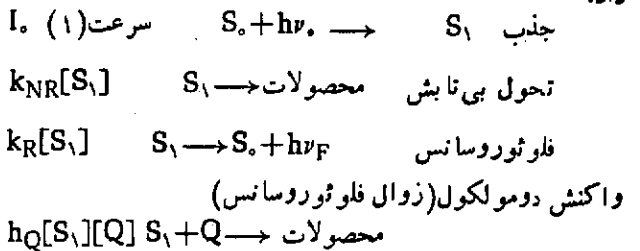
حال نباید فراموش کرد که در هر يك از حالت‌های الکترونی، مولکول می‌تواند حرکت ارتعاشی و حرکت چرخشی نیز داشته باشد، در دیاگرام (۱) ترازهای انرژی ارتعاشی نشان داده شده ولی بهتر است مجموعه ترازهای انرژی را سوار شده بر منحنی انرژی پتانسیل در نظر داشته باشیم. (شکل ۲) چون انرژی لازم برای تغییر حالت ارتعاشی بنوبه خود خیلی بیشتر از انرژی گرمایی در دمای معمولی است، در این دما حالت ارتعاشی مولکول نیز در حالت الکترونی  $S_0$ ، حالت اصلی است و مبداء جهش مولکول به حالت  $S_1$  نیز این حالت اصلی ارتعاشی است، ولی برحسب اینکه انرژی فوتون تابنده  $h\nu_{00}$  چه مقداری داشته باشد این امکان هست که در حالت الکترونی برانگیخته مولکول به یکی از حالت‌های برانگیخته ارتعاشی حالت  $S_1$  برسد و بدین ترتیب در نمونه مورد آزمایش جزیبی از مولکولها به حالت‌های الکترونی - ارتعاشی برانگیخته ارتقاء یابند. در این صورت است که اگر فشار کم زیاد باشد، بر خورد‌های فرمولی به نسبت زیادی انجام گرفته و پدیده رلاکساسیون ارتعاشی (۳) روی می‌دهد، و به حالت اصلی ارتعاشی حالت  $S_1$  منجر می‌شود. پدیده نشر نور که از این حالت  $S_1$  مولکول را به حالت  $S_0$  باز می‌گرداند (فلوئوروسنت) (F) نامیده شده است (شکل ۲).



یا آنکه به  $S_0$  از طریق نشر يك فوتون بازگشت حاصل شود و این تحولی است که آنرا فسفرسانس (P) نامیده‌اند چون ظهور فسفرسانس نیز ایجاب می‌کند که اسپین معکوس شود در شمار تحولات غیرمجاز است (طبق قواعد مکانیک کوانتومی) و در مقایسه با فلئوروسانس احتمال کمتری دارد، طوری که فلئوروسانس  $S_1 \rightarrow S_0$  در حدود ۱۰۰۰۰ مرتبه متحمل تر از فسفرسانس از  $T_1$  به  $S_0$  است. بالاخره يك راه دیگر برای مولکول برانگیخته وارد شدن در يك واکنش است که ممکن است تک مولکولی (۱) یا در برخورد با مولکولی دیگر روی می‌دهد و دو مولکولی (۲) باشد.

در این جا می‌خواهیم به عنوان نمونه فوتوفیزیک برخی ترکیبات را مطرح ساخته و طرز تعیین ثابت سرعت خاموشی و عمر فلئوروسانس را در بودن اجسام خاموش کننده مختلف برای ترکیبات هالوژندار پروپانون مانند هگزافلئوروپروپانون ( $CF_3-CO-CF_3$ ) و کلروپنتا فلئوروپروپانون ( $CF_3Cl-CO-CF_3$ ) را شرح دهیم.

در باره برانگیختن این نوع مولکولها با نورهای به طول موج در حدود ۳۸۴ nm (نانومتر) می‌توان طرح زیر را ارائه داد:



زیروندهای NR، R و Q به ترتیب نشان‌دهنده بی تابش - تابشی و واکنش دو مولکولی است و  $[Q][S_1]$  غلظت‌های مربوطه را می‌رساند سرعت جذب متناسب است با تعداد فوتوهای که از پرتو تابنده برداشت می‌شود. رویدادهای بی تابش طبیعتاً تک مولکولی هستند و شامل تقاطع بین سیستمی و تجربه مولکول برانگیخته می‌شود (در این جا مونوکسید کربن و الکانهای هالوژندار). واکنش دو مولکولی با مولکولهای افزوده شده نیز می‌تواند انجام گرفته و سبب کاهش شدت یا خاموشی فلئوروسانس مشاهده شده گردد.

بازده کوانتومی فلئوروسانس  $\Phi_F$  به وسیله رابطه زیر تعریف می‌شود.

$$\Phi_F = \frac{\text{شدت (سرعت) فلئوروسانس}}{\text{شدت (سرعت) جذب}} = \frac{k[S_1]}{I_0}$$

وقتی شدت نور تابنده را ثابت نگاه داریم حالتی با یا (۱) وجود می‌آید که در آن، غلظت گونه  $S_1$  ثابت می‌ماند و در نتیجه می‌توان نوشت:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 - k_{NR}[S_1] - k_R[S_1] - k_Q[S_1][Q] = 0$$

$$I_0 = [S_1](k_{NR} + k_R + k_Q[Q]) \quad \text{یا}$$

و یا قرارداد عبارت (۳) در رابطه (۲)

$$\Phi_F = \frac{k_R}{k_{NR} + k_R + k_Q[Q]}$$

درغیاب جسم خاموش کننده Q، می‌توان  $(\Phi_F)_0$  چنین تعریف نمود.

پس نتیجه می‌شود

$$(\Phi_F)_0 = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}}$$

$$\frac{(\Phi_F)_0}{\Phi_F} = 1 + k_Q T_0 [Q]$$

که در آن

$$T_0 = \frac{1}{k_{NR} + k_R}$$

رابطه (۴) به نام رابطه اشترن - ولمر ۱۱ معروف است. دوره زوال (یا خاموشی) فلئوروسانس درغیاب جسم خاموش کننده است و برای بسیاری از مولکولهایی که در این نوشته مورد نظر است اندازه گیری شده است. طبق رابطه (۴) با در دست داشتن  $Z_0$  می‌توان  $k_Q$  را از راه رسم تغییرات  $(\Phi_F)_0 / \Phi_F$  بر حسب [Q] به دست آورد.

در شکل (۴) دستگاهی که برای مطالعه فلئوروسانس استوانهای هالوژندار ساخته شده نشان داده شده است - برای اینکه کار به خوبی انجام شود به مقدار اندکی نیتروژن مایع نیاز هست ولی باید به خاطر داشت که استفاده از تله‌های نیتروژن مایع سیستم با خلاء زیاد خطرانی در بر دارد، زیرا که امکان دارد هوای مایع در مدار خلاء متراکم شده و به محض اینکه نیتروژن مایع را برداشتن سبب انفجار شود. بدین جهت پیش از شروع به کار مدار خلاء به دقت باید امتحان شود و از نبودن منافذی در آن اطمینان حاصل گردد. گذشته از این موضوع وسائلی کاملاً کلاسیک معمولی در مدار خلاء کفایت می‌کند و می‌توان پمپ خلاء روغنی را با پمپ دیفوزیون جیوه همراه کرده و به فشاری تا  $10^{-4}$  میلیمتر جیوه رسید که با فشار سنج مک لئود اندازه گیری می‌شود. میزان جذب از طرف مولکولهای در راستای مسیر نور با يك فوتودیو اندازه گیری می‌شود و فلئوروسانس در جهت قائم به وسیله يك فتومولتیپلایر ۱۲ آشکار می‌سازیم. برای اینکه از پراش نور تابنده به طول موج ۳۳۴ نانومتر در درون فتومولتیپلایر جلوگیری شود يك صافی که نسبت به طول موجهای کمتر از ۳۴۰nm کدر است به کار می‌رود.



است. این مخلوط را از راه منجمد ساختن و سپس جدا گذاشتن محتوای اولیه سلول در قسمت کناری دستگاه (شکل ۲b) می‌توان عملی نمود. آنگاه مقدار کمی از جسم خاموش کننده را (که از پیش گاز درون آن رانده شده) به درون سلول دمیده منبسط می‌کنند و سپس در قسمت کناری دستگاه، تراکم می‌کنند. در صورت انجام چند دور تبخیر و انجماد مخلوط مناسبی از محتوای اولیه سلول و ماده افزودنی حاصل خواهد شد. پس از تعیین فشار اولیه کتون،  $\Phi_{F'}$  محاسبه می‌شود.

شکل ۵ منحنی‌های اشترن - ولمر را در مورد چند عامل خاموش کننده اضافه شده به ۱-۳ دی - کلر ترافلوئوروپروپانون (DCTFP-۳) در فشار ۴۰ میلی‌متر جیوه نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که خطوط راست به دست آمده که از مقدار شیب آنها،  $a$ ، مقداری برای  $kQZ_0$  (معادله ۴) نتیجه می‌شود و از آنجا  $kQ$  از فرمول زیر به دست می‌آید:

$$kQ = \frac{a}{Z_0 \times 5/382 \times 10^{-5}} M^{-1} S^{-1}$$

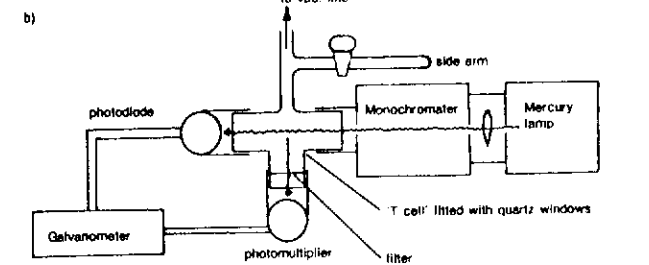
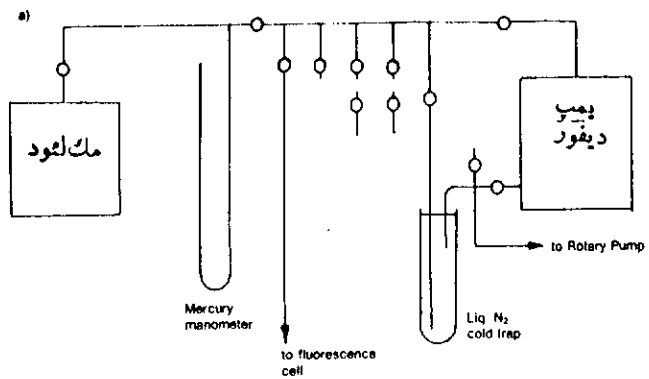
ضریب عددی شیب را که در واحد  $(mmHg)^{-1}$  سنجیده شده، به واحد  $M^{-1} S^{-1}$  تبدیل می‌کند. گذشته از این،  $Z_0$  برای DCTFP-۳ در شرایط آغازی این آزمایش برابر  $28/0 ms$  (۹-۱۰ ثانیه اندازه‌گیری شده و طبق آن  $kQ$  را برای هر یک از اجسام خاموش کننده می‌توان محاسبه نمود (جدول ۱))

در دمای معمولی سرعت برخورد های مولکولی  $10^{11} m^{-1} s^{-1}$  است این عدد حد بالای سرعت خاموش کنندگی را نشان می‌دهد. بدین منوال ترانس-پیریلین احتمالی به میزان ۸۰ درصد در خاموش ساختن فلئوروسانس DCTFP-۳ در حین برخورد با این ترکیب را داراست. مولکولهای دیگر خاموش کننده‌های ضعیف تری هستند.

جدول ۱- ثابت سرعت خاموشی و انرژی یونیزاسیون مولکولهای خاموش کننده فلئوروسانس DCTFP-۳

خاموش کننده	ثابت سرعت خاموشی $10^{11} MS^{-1}$	انرژی یونیزاسیون (eV) I.E.
ترانس پیریلین	$11/75 \pm 1/50$	۸/۶۸
سیکلوپنتن	$5/50 \pm 1/00$	۹/۰۱
پوتا ۱-۳ دین	$5/10 \pm 1/00$	۹/۰۷
سیس ۲- پنتن	$۲/۲5 \pm 0/۹0$	۹/۲۲
سیس ۲- بوتن	$۲/۷۶ \pm 0/۸0$	۹/۳۶
پروپن	$1/15 \pm 0/۲0$	۹/۷۲
فلئورودان	$0/۲۲ \pm 0/05$	۱۰/۳۷ بسیار ضعیف

اگر  $\log kQ$  را بر حسب انرژی یونیزاسیون (I.E.) برای هر جسم خاموش کننده رسم کنیم (طبق شکل ۶) روال منظمی که در



شکل ۴- دستگاه اندازه‌گیری زوال فلئوروسانس a- سیستم خلاء b- قسمت اپتیکی؛ سلول - لامپ جیوه - تکفامساز - فتودیود و فتومولتیپلایر

بازده کوانتومی تجربی  $\Phi_{F'}$  بر حسب متغیرهای سنجش پذیر در کار تجربی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Phi_{F'} = \frac{I_0 - (I_e)_0}{(I_t)_0 - I_t}$$

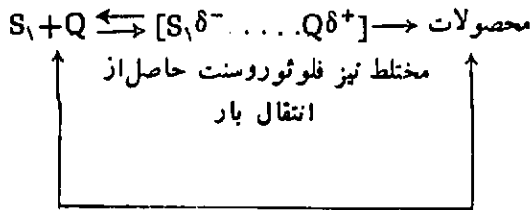
که در آن  $I_e$  شدت نشر ناشی از فلئوروسانس از سلول پر،  $I_t$  شدت نور انتقال یافته از سلول پر،  $(I_e)_0$  شدت نور پراش یافته از سلول خالی،  $(I_t)_0$  شدت نور انتقال یافته از سلول خالی است.

روشن است که  $\Phi_{F'}$  به بازده کوانتومی واقعی  $\Phi_F$  به واسطه حساسیت نسبی فتودیود و فتومولتیپلایر مربوط می‌شود، ولی چون در رسم منحنی اشترن - ولمر نسبت بازده‌های کوانتومی مورد نیاز است، لازم نمی‌آید که در مقدار اندازه‌گیری شده  $\Phi_{F'}$  اصلی به عمل آورند.

به منظور مطالعه زوال (یا خاموشی) فلئوروسانس سلول را نخست در فشاری از ۴ تا ۵ میلی‌متر جیوه با کتون (یاستن) مورد علاقه پر می‌کنند،

هنگامی که نور تابنده بر روی طول موج ۳۳۴ nm تنظیم شده و فشار در حدود ذکر شده باشد، سرعت از فعالیت افتادگی چنانست که بتوان مکانیسم فوتوفیزیکی مشروح در بالا را درست دانست. هدف این آزمایش اندازه‌گیری  $\Phi_{F'}$  ضمن افزودن مقادیر فزاینده از یک خاموش کننده، مناسب مانند الکن‌یادین

آن انرژی یونیزاسیون زیاد شود مقادیر کم  $k_Q$  کار می کند دیده خواهد شد. این نوع تغییر با فرض تشکیل يك کمپلکس انتقال C، توجیه شده است طبق طرح زیر:



$k_Q$  اندازه گیری شده

حال با به کار بردن تقریب حالت پایا ۱۴ در باره کمپلکس C خواهیم داشت:

$$\frac{d[C]}{dt} = k+[S_1][Q] - k-[C] - k_Q[C] = 0$$

$$[C] = \frac{k+[S_1][Q]}{k-+k_Q}$$

و از آنجا برای سرعت خاموشی:

$$\text{quenching rate} = k_Q[C] = \frac{k_q\mu + [S_1][Q]}{k-+k_q} = k_Q[S_1][Q]$$

که همان سرعت مشاهده شده در کار تجربی است. بنا بر این:

$$k_Q = \frac{k_q k^+}{k-+k_q}$$

$k_q$  بسیار کوچکتر از  $k^-$  می باشد به طوری که می توان نوشت:

$$k_Q \approx k_q \frac{k^+}{k-} = k_q K_c$$

که در آن  $K_c$  ثابت تعادل در تشکیل کمپلکس است. از مبحث ترمودینامیک نتیجه زیر را داریم که در آن  $\Delta G$  نیز انرژی آزاد ضمن تشکیل کمپلکس است:

$$L_M K_c = \frac{-\Delta G_c}{RT}$$

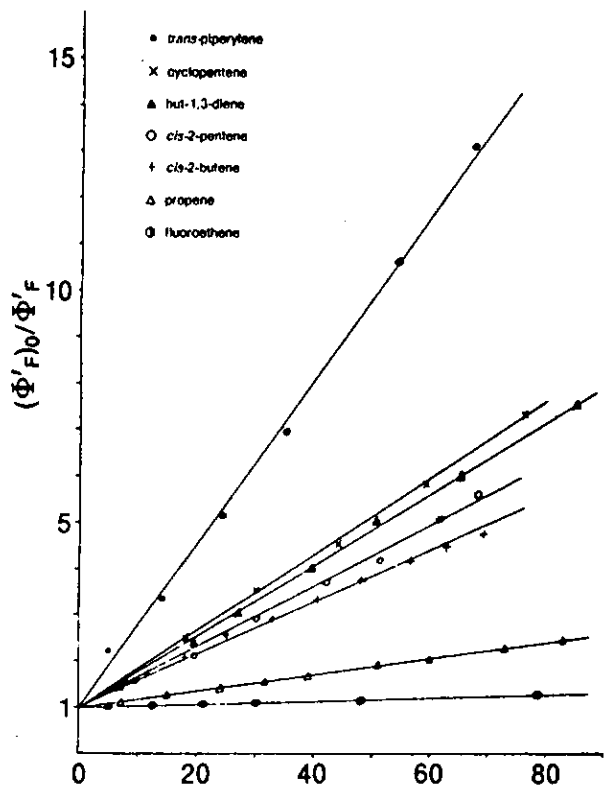
از معادله (۵) نتیجه می شود:

$$(۶) \log k_Q = \frac{-\Delta C_c}{2/3 \cdot 3RT} + \log k_q$$

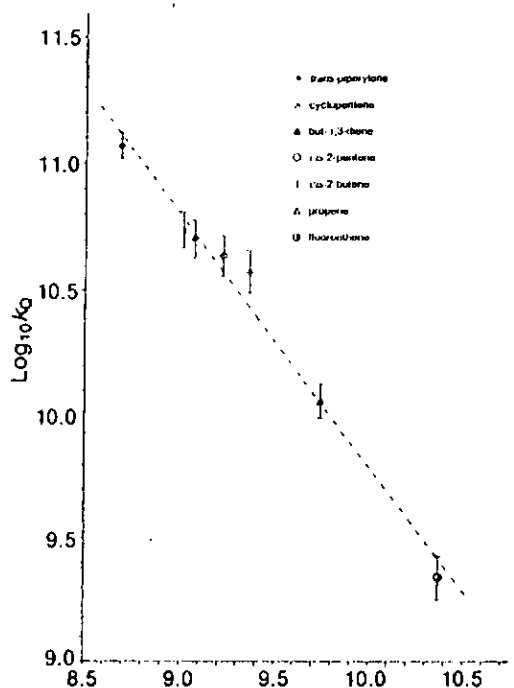
و از شکل (۶) پیدا است که

$$(۷) -\Delta G = (h\nu_{00} + EA_A - I \cdot E_D + C)$$

در این رابطه  $E.A_A$  الکترونخواهی (۱) مولکول گیرنده الکترون و  $I.E_D$  انرژی یونیزاسیون گونه مولکولی الکترون دهنده است و C عمل مقابل کولونی ناشی از بارهای جدا شده را می رساند.



شکل ۵- نمایش ترسیمی رابطه اشترن - ولمر درباره زوال - فلوئوروسانس ۱-۳ دی کلروتران فلوئوروپریپرنون در فشار  $\lambda = 334 \text{ nm}$ ,  $40 \text{ mmHg}$  ضمن افزودن اجسام خاموش کننده گوناگون.



شکل ۶- ثابت سرعت واکنش برحسب انرژی یونیزاسیون اجسام خاموش کننده.



# ایزومری در شیمی آلی

«این مقاله در ارتباط با کتاب

شیمی سال چهارم تهیه شده است»

وجود ایزومری را می توان به این-  
گونه توجیه کرد که اتمها در مولکول  
به صورتی خاص آرایش گرفته اند.  
به عبارت دیگر، در هر ایزومر،  
آرایش خاصی از اتمها وجود دارد.

دکتر علی سیدی

مولکولی  $C_4H_{10}O$  تطبیق می کند.

ترکیباتی را که دارای فرمول مولکولی یکسان هستند ولی خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت از خود نشان می دهند ایزومر (Isomer) و این پدیده را ایزومری (Isomerism) می خوانند.

وجود ایزومری را می توان به این گونه توجیه کرد که اتمها در مولکول به صورتی خاص آرایش گرفته اند. به عبارت دیگر، در هر ایزومر، آرایش خاصی از اتمها وجود دارد. یعنی ساختمان (Structure) یا ساختار (Constitution) ایزومرها با یکدیگر متفاوت است. وقتی ساختمان مولکولی تغییر می کند، خواص نیز تغییر می کند و تغییر خواص است که به ما می گوید با ترکیبات متفاوتی سروکار داریم.

با توجه به مطالب بالا، اغلب ضرورت دارد که آرایش اتمها را در مولکول (البته اگر معلوم باشد) نشان دهیم و هنگامی به این هدف دست می یابیم که فرمول ساختمانی (Structural formula) یا نمودار پیوندی (Band diagram) را رسم کنیم.

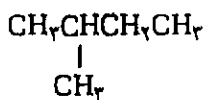
برای آشنا شدن با مفهوم ایزومری، اتیل الکل و دی متیل اتر را در نظر می گیریم. تجزیه عنصری این دو ترکیب نشان می دهد که دارای کربن، هیدروژن و اکسیژن به نسبتهای  $2C:6H:1O$  هستند. اندازه گیری دانسیته بخار آنها معلوم می دارد که جرم

فرمول ساختمانی و ایزومری - در ۱۸۵۷، ککوله (Kekulé) فرض چهار ظرفیتی اتم کربن را پیشنهاد کرد. تا سال ۱۹۰۰ ترکیباتی که شامل کربن چهار ظرفیتی بودند ساخته شدند و تعداد آنها به سرعت روبه افزایش گذاشت. بعدها تشکیل ترکیباتی که شامل کربن دو ظرفیتی بودند (مانند کربن ها) به عنوان ترکیبات واسطه در بعضی از واکنشها گزارش شد. با وجود این به غیر از موارد استثنایی، کربن همیشه چهار ظرفیتی در نظر گرفته می شود.

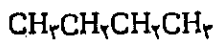
فرمول تجربی (Empirical formula) نوع و نسبت اتمهای موجود را در مولکول مشخص می کند. برای مثال، فرمول تجربی بنزن  $CH$  و فرمول تجربی اسید استیک  $CH_2O$  است.

فرمول مولکولی (Molecular formula) تعداد و نوع اتمهای موجود در مولکول را نشان می دهد، ولی چگونگی پیوند آنها را با یکدیگر مشخص نمی کند. برای مثال، فرمول مولکولی بنزن  $C_6H_6$  و فرمول مولکولی اسید استیک  $C_2H_4O_2$  است.

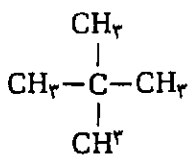
در شیمی آلی موارد متعددی وجود دارد که یک فرمول مولکولی معین نمایانگر دو یا چند ترکیب مختلف است. این ترکیبات غالباً در خواص فیزیکی و شیمیایی با یکدیگر تفاوت دارند. برای مثال، هفت ترکیب وجود دارد که با فرمول



ایزوپنتان



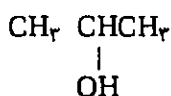
n-پنتان



نتوپنتان

### ۲- ایزومرهای موضعی (Position-isomers) - ایزو-

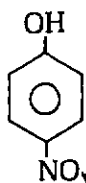
مری موضعی در ترکیباتی مشاهده می‌شود که استخوان‌بندی کربنی یکسان دارند، ولی مواضع اشغال شده به وسیله گروه‌های استخلامی در آنها متفاوت است. برای مثال، پروپانولها و نیترو فنلها را نام می‌بریم:



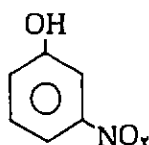
۲- پروپانول



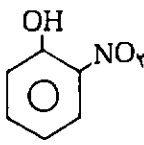
۱- پروپانول



پارا- نیترو فنل



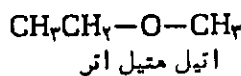
متا- نیترو فنل



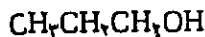
ارتو- نیترو فنل

### ۳- ایزومرهای عاملی (Functional isomers) - ایزو-

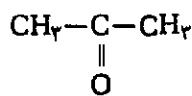
مرهایی را که دارای گروه‌های عاملی متفاوت هستند، ایزومر عاملی می‌نامند. برای مثال، الکلها با اترها، الدیئدها با استونها و اسیدهای آلی با استرهای مربوط ایزومرند:



اتیل متیل اتر



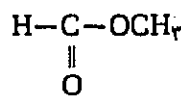
۱- پروپانول



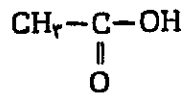
استون



پروپانال



فرمیات متیل



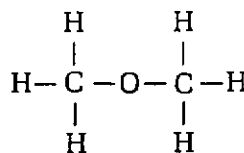
اسید استیک

### توتومرها (Tautomers) - نوعی ایزومر عاملی به شمار

می‌روند. این ایزومرها به آسانی به یکدیگر تبدیل می‌شوند. برای مثال، استیل استات اتیل (اتیل استواسات) و فرم انولی آن، توتومر یکدیگرند. این نوع ایزومری را ایزومری متحرک (Dynamic isomerism) می‌نامند:

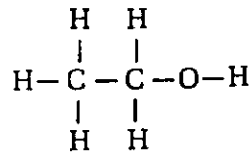
مولکولی هر دو ۴۶ است. بنابراین، فرمول مولکولی این دو ترکیب  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  است: با وجود این، خواص فیزیکی و شیمیایی آنها متفاوت است. اولی در  $78^\circ\text{C}$  می‌جوشد در حالیکه نقطه جوش دومی  $24^\circ\text{C}$  - است. اولی با سدیم گاز ئیدروژن متصاعد می‌سازد و به اتوکسید سدیم (اتیلات سدیم)،  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$  تبدیل می‌شود، در حالیکه فلز سدیم بر دی‌متیل اتر بی‌تأثیر است. هر دو ترکیب با اسید پدريك واکنش می‌دهند. در مورد اتیل الکل برومید اتیل،  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ، و در مورد دی‌متیل اتر، برومید متیل،  $\text{CH}_3\text{I}$ ، تشکیل می‌شود. بنابراین، با دو ترکیب متفاوت که دارای فرمول مولکولی یکسان ولی خواص متفاوت هستند، سروکار داریم.

خواص متفاوت این دو ترکیب را می‌توان بر اساس ساختمانهای مولکولی توجیه کرد. به اتیل الکل ساختمان شماره (۱) و به دی‌متیل اتر ساختمان شماره (۲) نسبت داده می‌شود:



(۲)

دی‌متیل اتر



(۱)

اتیل الکل

### گاهی تفاوت ساختمان مولکولی و در نتیجه تفاوت

خواص میان ایزومرها آنقدر زیاد است که ناچاریم آنها را در دو خانواده شیمیایی متفاوت مورد بررسی قرار دهیم. برای مثال، اتیل الکل را در خانواده الکلها و دی‌متیل اتر را در خانواده اترها بررسی می‌کنیم. گاهی نیز تفاوت ساختمان مولکولی برای دو ترکیب ایزومر آنقدر ظریف و دقیق است که فقط با ساختن مدل‌های سه بعدی از یکدیگر متمایز می‌شوند (مانند ایزومرهای فضایی). انواع دیگر ایزومری بین این دو حد قرار می‌گیرند.

به طور کلی، ایزومرها را می‌توان به صورت زیر

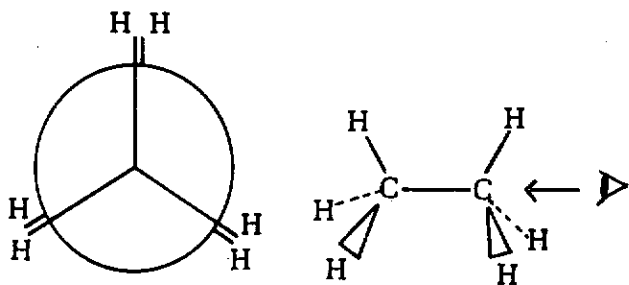
طبقه‌بندی کرد:

### الف- ایزومرهای ساختمانی (Structural isomers)

فرمولهای ساختمانی می‌توانند تفاوت بین این ایزومرها را آشکار سازند. این ایزومرها خود به گروه‌های زیر تقسیم می‌شوند:

### ۱- ایزومرهای زنجیری (Chain isomers) - این

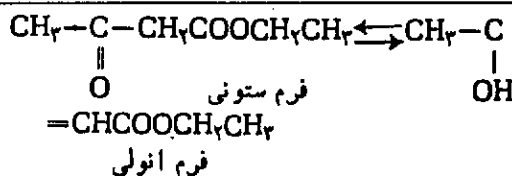
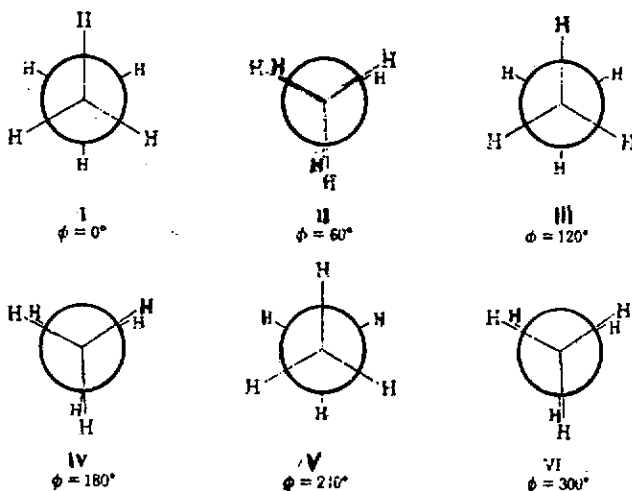
ایزومرها در چگونگی پیوند اتمهای کربن با یکدیگر تفاوت دارند. برای مثال، n-پنتان، ایزوپنتان و نتوپنتان از جمله ایزومرهای زنجیری به شمار می‌روند:



کنفورماسیون متقابل

کنفورماسیونهای مختلف کنفورماسیون متباعد اتان، دو کنفور- ماسیون درخورد توجه بیشتری است. کنفورماسیون متباعد (Staggered) و کنفورماسیون متقابل (Eclipse) در کنفور- ماسیون متباعد، هنگامی که در امتداد پیوند C-C به مولکول نگاه می‌کنیم، اتمهای تیدروژن متصل به اتم کربن دورتر، میان دو اتم تیدروژن متصل به اتم کربن جلویی مشاهده می‌شوند. در کنفورماسیون متقابل، اتمهای تیدروژن متصل به اتم کربن دورتر، در پشت اتمهای تیدروژن متصل به اتم کربن جلویی پنهان می‌شوند.

اگر یکی از گروههای متیل را به اندازه ۶۰ درجه به دور پیوند C-C بچرخانیم، کنفورماسیون متباعد به کنفورماسیون متقابل تبدیل می‌شود. یک چرخش ۶۰ درجه‌ای دیگر به دور پیوند C-C کنفورماسیون متباعد دیگری به وجود می‌آورد که از دیدگاه انرژی با کنفورماسیون متباعد اول تفاوت ندارد. کنفورماسیونهای متباعد پایدارتر از کنفورماسیونهای متقابل هستند، زیرا در کنفورماسیون متقابل، نیروهای دافعه و اندروالیسی موجود بین تیدروژنهای متصل به یک اتم کربن و تیدروژنهای متصل به اتم کربن دیگر، بیشتر است. بنابراین، برای گذشتن از یک کنفورماسیون متباعد به کنفورماسیون متباعد دیگر، تقریباً به سه کیلوکالری انرژی نیاز داریم.

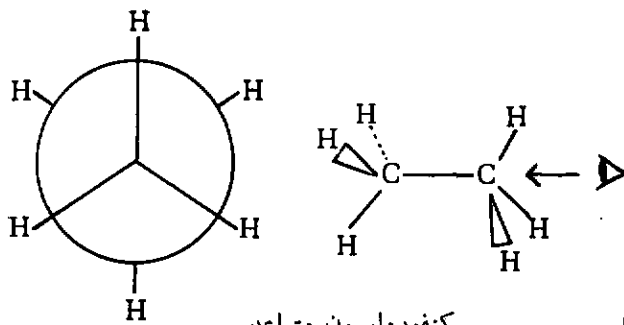


استیل استات اتیل

به ایزومرهای فضایی یا استرئوایزومرها (Stereoisomers) فرمول ساختمانی این ایزومرها یکسان است، ولی در چگونگی آرایش فضایی (Configuration) آنها یا گروههای مختلف با یکدیگر تفاوت دارند. آرایشهای فضایی متفاوت از این رو امکان پذیر است که کربن معمولاً چهار پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد و این پیوندها در فضا دارای جهت هستند. در این مقاله دو نوع ایزومر فضایی، یعنی ایزومرهای هندسی (Geometric isomers) یا ایزومرهای سیس-ترانس (Cis-trans-isomers) و ایزومرهای نوری (Optical isomers) را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. ولی ابتدا ایزومرهای را بررسی می‌کنیم که به آسانی به یکدیگر تبدیل می‌شوند.

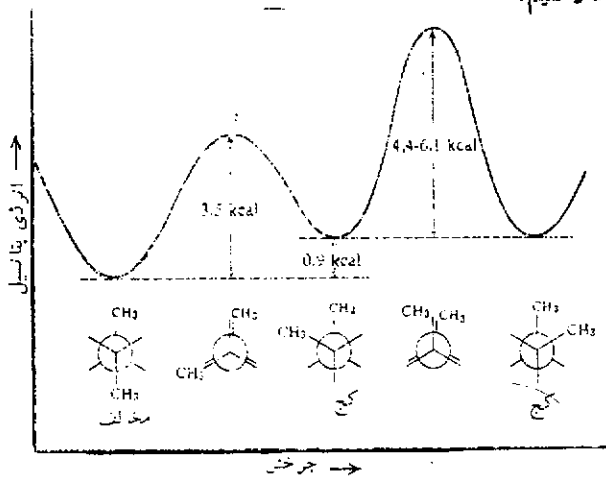
### چرخش آزاد به دور پیوندهای ساده

دو قسمت از یک مولکول زنجیری می‌توانند به دور یک پیوند ساده آزادانه دوران کنند. در نتیجه برای این مولکول می‌توان تعداد بیشماری ساختمان فضایی در نظر گرفت که از چرخش به دور پیوندهای ساده به وجود می‌آیند. ولی این ساختمانهای فضایی به یکدیگر تبدیل می‌شوند و نمی‌توان آنها را (مگر در شرایط ویژه) از هم جدا کرد. هر یک از این ساختمانها را یک کنفورماسیون (Conformation) یا یک کنفورمر (Conformer) ایزومر-کنفورماسیونی (Conformational isomer) می‌نامند. برای روشن شدن مطلب مولکول اتان،  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  را مورد توجه قرار می‌دهیم. در این مولکول، یکی از گروههای متیل می‌تواند آزادانه به دور پیوند C-C بچرخد و در نتیجه، تیدروژنهای متصل به یک کربن می‌توانند، نسبت به تیدروژنهای متصل به کربن دیگر، مواضع بسیار متفاوتی را در فضا اشغال کنند.\* از میان



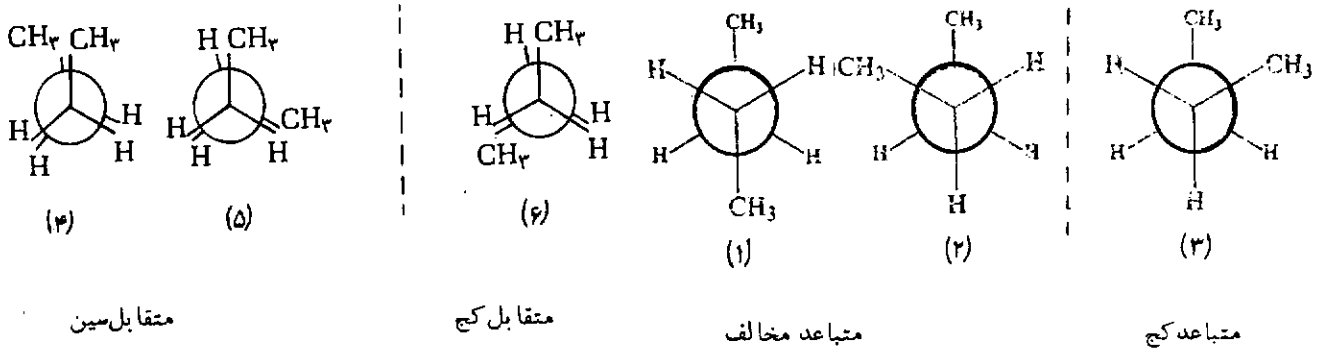
کنفورماسیون متباعد

می‌شوند، مگر آنکه در دماهای بسیار پایین، مثلاً در  $230^{\circ}\text{C}$  کار کنیم.



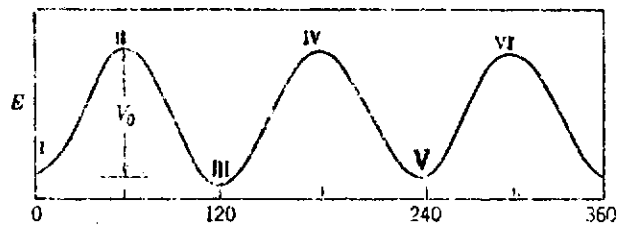
شکل ۲- تغییرات انرژی پتانسیل با درجه چرخش سه دور پیوند  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$  در بوتان

برای بوتان دو نوع کنفورماسیون متقابل نیز وجود دارد. یکی از این کنفورماسیونها موقعی تشکیل می‌شود که بخواهیم کنفورماسیون متباعد مخالف را به کنفورماسیون متباعد کج تبدیل کنیم. در این کنفورماسیون دو نوع اثر متقابل  $(\text{H}-\text{H}, \text{CH}_3-\text{H})$  وجود دارد (فرمولهای ۵ و ۶) که باعث می‌شود انرژی پتانسیل



آن  $3/8$  کیلوکالری بر مول بیشتر از کنفورماسیون متباعد مخالف باشد، در کنفورماسیون متقابل دیگر (فرمول ۴)، که در موقع گذشتن از یک کنفورماسیون متباعد کج (فرمول ۲) به کنفورماسیون متباعد کج دیگر (فرمول ۳) تشکیل می‌شود، نیز دو اثر متقابل  $(\text{H}-\text{H}$  و  $\text{CH}_3-\text{CH}_3)$  وجود دارد. انرژی پتانسیل این کنفورماسیون که آن را متقابل سین **Synclined** می‌نامند،  $4/5$  کیلوکالری بر مول بیشتر از انرژی پتانسیل کنفورماسیون متباعد مخالف و در نتیجه، خیلی ناپایدارتر از آن است. همان‌طور که انتظار می‌رود کنفورماسیونهای متباعد کج (فرمولهای ۲ و ۳) و همچنین کنفورماسیونهای متقابل کج

چنانچه تغییرات انرژی پتانسیل مولکول اتان را نسبت به درجه چرخش به دور پیوند  $\text{C}-\text{C}$  برای یک چرخش کامل  $360$  درجه‌ای رسم کنیم، نمودار زیر به دست می‌آید (شکل ۱):

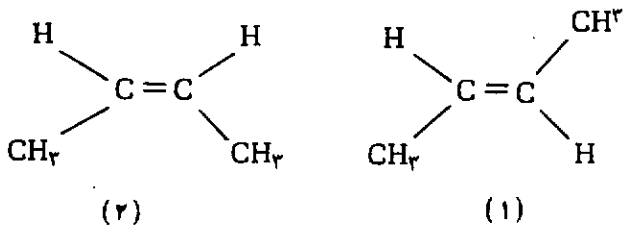


شکل ۱- تغییرات انرژی پتانسیل با درجه چرخش به دور پیوند  $\text{C}-\text{C}$  در اتان I, II, IV, VI و V کنفورماسیونهای متباعد، II و V کنفورماسیونهای متقابل

در مورد مولکولی مانند بوتان، دو نوع کنفورماسیون متباعد متفاوت وجود دارد. برای روشن شدن مطلب در امتداد پیوند  $\text{C}-\text{C}$  مرکزی به این مولکول نگاه می‌کنیم. در یک کنفورماسیون متباعد، گروههای متیل، متصل به اتم کربنهای مرکزی، در دورترین فاصله ممکن نسبت به یکدیگر قرار می‌گیرند این کنفورماسیون را کنفورماسیون متباعد مخالف (یا آنتی می‌نامند (فرمول ۱). در کنفورماسیون متباعد دیگر گروههای متیل متصل به اتم کربنهای مرکزی در کنار یکدیگر قرار دارند. این کنفورماسیون را کنفورماسیون متباعد کج (یا گوش Gauche) می‌نامند (فرمولهای ۲ و ۳).

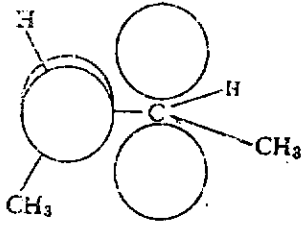
این دو نوع کنفورماسیون متباعد، انرژی پتانسیلهای متفاوتی دارند: در واقع، کنفورماسیون متباعد مخالف  $0/9$  کیلوکالری بر مول پایدارتر از کنفورماسیون متباعد کج است. در دمای اتان، بوتان از  $72\%$  کنفورماسیون متباعد مخالف و  $28\%$  کنفورماسیون متباعد کج تشکیل شده است. اگر می‌توانستیم این دو کنفورماسیون را از یکدیگر جدا کنیم، ملاحظه می‌کردیم که خواص فیزیکی (دانسیته، نقطه ذوب، نقطه جوش طیف و غیره) متفاوت دارند، ولی چون تفاوت انرژی پتانسیل آنها نسبتاً کوچک است، در دمای اتاق به سرعت به یکدیگر تبدیل

دهیم، و به ویژه اگر از مدل‌های مولکول استفاده کنیم ملاحظه خواهیم کرد که گسروه‌های متیل و دو اتم نیتروژن متصل به کربن‌های اتیلنی می‌توانند به دو شکل کاملاً متفاوت (ساختمان‌های ۱ و ۲) در فضا آرایش بگیرند (البته علاوه بر ساختمان‌های متعددی که از چرخش به دور پیوندهای ساده امکان پذیر است). در یکی از این ساختمانها، گسروه‌های متیل هر دو در یک طرف مولکول (۱) و در ساختمان دیگر، گسروه‌های متیل در جهات مخالف قرار می‌گیرند (۲).



حال این پرسش مطرح می‌شود که آیا می‌توانیم ۲- بوتن-های ایزومر را که با این دو ساختمان تطبیق می‌کنند از یکدیگر جدا کنیم و یا آنکه این ایزومرها مانند ایزومرهای کنفورماسیونی بوتان، به آسانی به یکدیگر تبدیل می‌شوند؟

تبدیل (۱) به (۲) مستلزم چرخش به دور پیوند دو گانه کربن - کربن است. امکان جداسازی این ایزومرها بستگی به این دارد که انرژی لازم برای این چرخش چقدر باشد. تشکیل پیوند  $\pi$  نتیجه همپوشانی جانبی اوربیتال‌های P است، که در بالا و پایین سطح اوربیتال‌های  $\sigma$  گسترده شده‌اند. برای گذشتن از یک ایزومر ۲- بوتن به ایزومر دیگر، باید قسمتی از مولکول بچرخد و اوربیتال‌های P از حالتی که بتوانند همپوشانی جانبی داشته باشند (محورهای موازی) خارج شوند، یعنی پیوند  $\pi$  بشکند (شکل ۳). شکستن پیوند  $\pi$  به ۴۵ کیلو کالری انرژی نیاز دارد. در دمای اتاق، تعداد برخوردهای بین مولکولی که این مقدار انرژی داشته باشد بسیار ناچیز است.



شکل ۳- محدودیت چرخش به دور پیوند دو گانه کربن - کربن. چرخش قسمتی از مولکول همپوشانی جانبی اوربیتال‌های P جلوگیری می‌کنند و الزاماً پیوند  $\pi$  می‌شکند.

در نتیجه، سرعت تبدیل یک ایزومر به ایزومر دیگر فوق‌العاده کم است. زیرا چرخش به دور پیوندهای دو گانه

(فرمولهای ۵، ۶) انرژی پتانسیلهای معادل دارند، ولی یکسان نیستند، بلکه تصویر یکدیگر در یک آینه مسطحند، به طور کلی، می‌توان گفت که کنفورماسیونهای متباعد مخالف پایدارترین کنفورماسیونها هستند. در این کنفورماسیونها، گسروه‌های بزرگ، یعنی گسروه‌هایی که حجم نسبتاً زیادی را اشغال می‌کنند، نسبت به یکدیگر در موضع «مخالف» یا آنتی قرار دارند. با وجود این، باید توجه داشت که کنفورماسیونهای متباعد کج کمی ناپایدارتر از کنفورماسیونهای متباعد مخالف هستند و بنابراین، در دمای اتاق، همیشه مقدار کنفورماسیونهای متباعد مخالف قابل ملاحظه است.

### محدودیت چرخش به دور پیوندها - ایزومری هندسی

وقتی دو اتم به وسیله یک پیوند دو گانه به یکدیگر متصل شده باشند، به علت محدودیت چرخش به دور این پیوند امکان ایزومری سیس - ترانس یا ایزومری هندسی به وجود می‌آید. فرمول ساختمانی ایزومرهای هندسی یکسان است. ولی در چگونگی آرایش فضایی گسروه‌های مختلف تفاوت دارند. معمولاً مولکول این ترکیبات متقارن است و بنابراین، برنورپلاریزه تأثیری ندارند. مگر آنکه شرایط لازم برای ظهور فعالیت نوری را نیز داشته باشند. ایزومرهای هندسی در تمام خواص فیزیکی و در بسیاری از خواص شیمیایی با یکدیگر تفاوت دارند.

در ترکیبات حلقوی، چرخش به دور پیوندهای ساده نیز محدود شده است، به ویژه هنگامی که با حلقه‌های کوچک سروکار داریم (در حلقه‌های بزرگ، قسمت‌های مختلف حلقه می‌توانند به دور پیوندهای ساده چرخشی نسبتاً آزاد داشته باشند).

به طور کلی، ایزومرهای هندسی را به صورت زیر طبقه‌بندی می‌کنند:

الف) ایزومری هندسی در ترکیباتی که پیوند دو گانه دارند.

- ۱- پیوندهای دو گانه کربن - کربن
  - ۲- پیوندهای دو گانه کربن - نیتروژن
  - ۳- پیوندهای دو گانه نیتروژن - نیتروژن
- ب) ایزومری هندسی در ترکیبات حلقوی

### الف) ایزومرهای هندسی در ترکیباتی که پیوند دو گانه دارند.

- ۱- پیوندهای دو گانه کربن - کربن
- اگر ساختمان ۲- بوتن را به دقت مورد توجه قرار

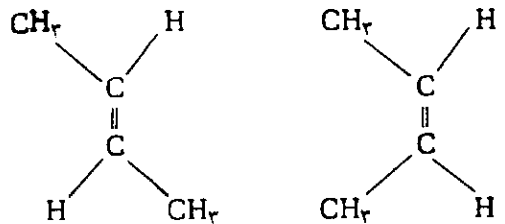


کربن - کربن، به خاطر این سد انرژی محدود شده است و بنابراین، ایزومرهای ۲- بوتن را می توان از یکدیگر جدا کرد. یک ایزومر در ۱°C و ایزومر دیگر در ۴°C می جوشد.

### دیاستر ایزومری - ایزومری هندسی

چون ایزومرهای ۲- بوتن فقط از دیدگاه جهت گیری آنها و گسروهها در فضا با یکدیگر تفاوت دارند (ولی از دیدگاه چگونگی ارتباط آنها و گروهها با یکدیگر یکسانند) به گروهی از ایزومرها که ما آنها را ایزومرهای فضایی یا استرئو- ایزومر (Stereoisomer) می نامیم، تعلق می گیرند و چون تصویر یکدیگر در یک آینه مسطح نیستند دیاسترئومر (Diastereomer) نامیده می شوند. دیاسترئومرهایی را که به علت محدودیت چرخش به دو پیوندهای دو گانه به وجود می آیند، ایزومر هندسی می نامند، بنا بر این، ایزومرهای ۲- بوتن، دیاسترئومر یا دقیقتر بگوییم ایزومرهای هندسی نامیده می شوند.

آرایش آنها در یک استرئو ایزومر به خصوص را آرایش فضایی (Configuration) آن ایزومر می نامند. آرایش فضایی ایزومرهای ۲- بوتن با ساختمانهای (۱) و (۲) نمایش داده می شود. این آرایشها از روی نامشان و با استفاده از پیشوندهای سیسی (cis) در زبان لاتین به معنی: در یک طرف و ترانس (trans) در زبان لاتین به معنی: این طرف و آن طرف) از یکدیگر متمایز می سازند که نشان می دهند گروههای متیل هر دو در یک طرف و یا در دو طرف مخالف قرار دارند. به روشی که از بحث ما در اینجا خارج است، معلوم شده که نقطه جوش ایزومر سیسی ۴°C و نقطه جوش ایزومر ترانس ۱°C است.

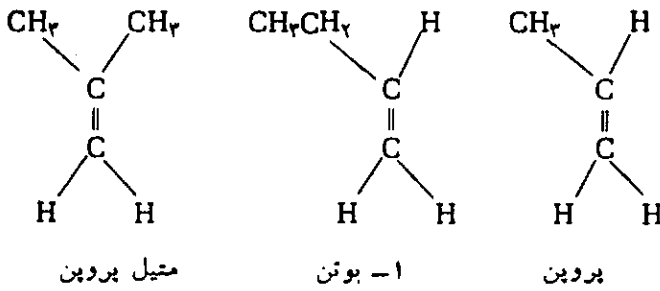


ترانس- ۲- بوتن  
نقطه جوش ۱°C

سیسی - ۲- بوتن  
نقطه جوش ۴°C

ایزومرهای هندسی ۲- بوتن

چرخش به دور تمام پیوندهای دو گانه کربن - کربن محدود شده است، ولی ایزومری هندسی هنگامی امکان پذیر خواهد بود که گروههای متصل به اتم کربنهای پیوند دو گانه به گونه ای خاص انتخاب شده باشند. برای مثال، پروپیلن (پروپن) ۱- بوتن و ایزوبوتیلن (متیل پروپن) نمی توانند ایزومر هندسی داشته باشند.

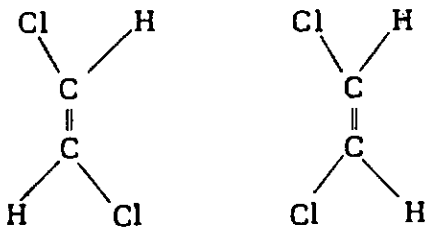


متیل پروپن

۱- بوتن

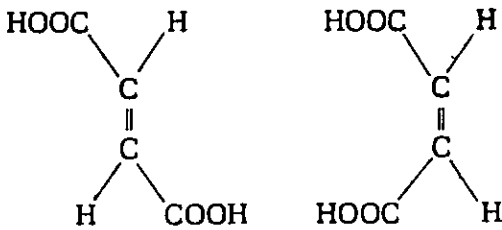
پروپن

برعکس، ۱، ۲- دی کلرواتن و اسید بوتن دی اوتیک دارای ایزومرهای هندسی هستند و می توان آنها را از یکدیگر جدا کرد.



ترانس- ۱، ۲- دی کلرواتن  
نقطه جوش ۴۸°C

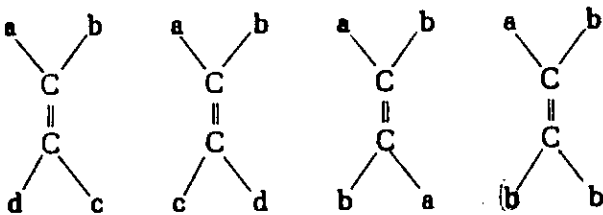
سیسی- ۱، ۲- دی کلرواتن  
نقطه جوش ۶۰°C



اسید ترانس- بوتن دی اوتیک  
(اسید فوماریک)  
نقطه جوش ۲۸۷°C

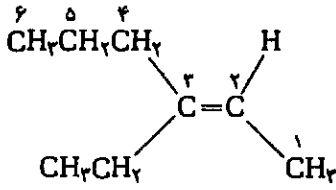
اسید سیسی- بوتن دی اوتیک  
(اسید مالئیک)  
نقطه جوش ۱۳۰°C

به طور کلی، می توان گفت که برای ظهور ایزومری هندسی، هر یک از اتمهای کربن پیوند دو گانه باید به دو گروه استخلافی متفاوت متصل شده باشد. آرایشهای فضایی زیر امکان پذیر است:



دارای ایزومری هندسی

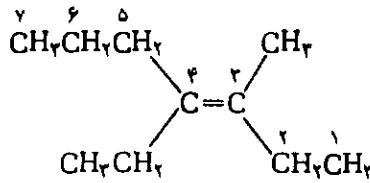
دارای ایزومری هندسی



ترانس-۳-اتیل-۲-هگزن

در این مورد، زنجیر اصلی (که از ۱ تا ۶ شماره گذاری شده) به وسیله پیوند دو گانه به دو قسمت تقسیم شده است. هنگامی که این دو قسمت هر دو در یک طرف پیوند دو گانه قرار گرفته باشند، ساختمان مورد نظر را سیس و چنانچه این دو قسمت در دو طرف مخالف مستقر باشند، ساختمان مورد نظر را ترانس می نامند.

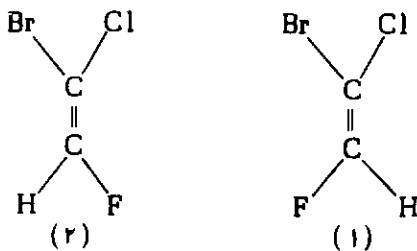
با وجود این، مشکل همچنان باقی است زیرا، در بعضی موارد آرایشی که به این روش به یک ساختمان معین نسبت داده می شود، با آرایشی که به روش قدیمی، یعنی مقایسه موقعیت فضایی گروههای مشابه با یکدیگر، به آن تعلق می گیرد، متفاوت است، برای روشن شدن مطلب به مثال زیر توجه کنید:



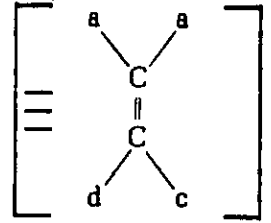
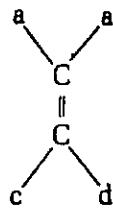
۴-اتیل-۳-متیل-۳-هپتن

در این ترکیب، اگر موقعیت فضایی دو گروه اتیل را با یکدیگر مقایسه کنیم، به ساختمان بالا آرایش سیس تعلق می گیرد و چنانچه موقعیت فضایی دو قسمت زنجیر اصلی را (که از ۱ تا ۷ شماره گذاری شده است) مورد توجه قرار دهیم. ساختمان بالا دارای آرایش ترانس خواهد بود.

از طرف دیگر، در ترکیبی مانند ۱-برومو-۱-کلرو-۲-فلوئورواتن، غیر از اتم کربنهای اتیلنی، زنجیر کربنه دیگری وجود ندارد که بتوان موقعیت فضایی دو قسمت از آن را نسبت به پیوند دو گانه مورد توجه قرار داد. به علاوه، در این ترکیب، دو گروه مشابه نیز وجود ندارد که بتوان موقعیت فضایی آنها را با یکدیگر مقایسه کرد:

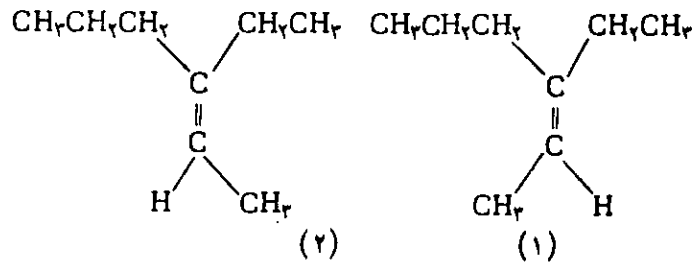


۱-برومو-۱-کلرو-۲-فلوئورواتن



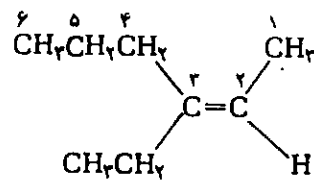
فاقد ایزومری هندسی

برای نشان دادن روابط فضایی موجود میان گروههای متصل به کربنهای اتیلنی، سالها از دو پیشوند «سیس» و «ترانس» استفاده شده است. در مواردی که دو گروه از گروههای متصل به کربنهای اتیلنی مشابه باشند، ظاهراً مشکلی پیش نمی آید. ولی هنگامی که چهار گروه متصل به کربنهای اتیلنی متفاوتند، تعیین آرایشهای سیس و ترانس آسان نخواهد بود. برای روشن شدن مطلب، ۳-اتیل-۲-هگزن را مورد توجه قرار می دهیم. دو آرایش فضایی ممکن برای این ترکیب، به صورت زیر نشان داده می شوند:



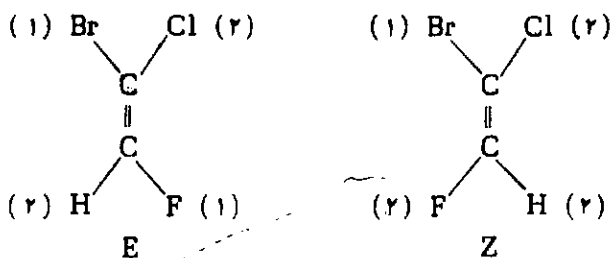
پرسی که در اینجا مطرح می شود این است که برای تعیین آرایشهای سیس و ترانس کدام گروه را باید با کدام گروه مقایسه کرد؟ اگر موقعیت فضایی گروههای متیل و اتیل را با یکدیگر مقایسه کنیم، ساختمان (۱) نمایانگر ایزومر ترانس و ساختمان (۲) نمایانگر ایزومر سیس خواهد بود. برعکس، اگر موقعیت فضایی گروههای متیل و پروپیل را با یکدیگر مقایسه کنیم، ساختمان (۱) ایزومر سیس و ساختمان (۲) ایزومر ترانس به شمار می رود.

پیشنهادی که در این مورد برای حل این مشکل ارائه شده این است که موقعیت فضایی دو قسمت از زنجیر اصلی یعنی طولانی ترین زنجیر کربنه ای را که شامل پیوند دو گانه نیز باشد، با یکدیگر مقایسه کنیم:



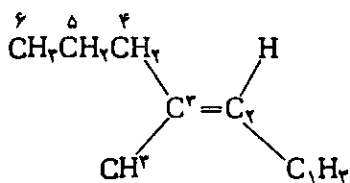
سیس-۳-اتیل-۲-هگزن

با این روش می‌توانیم آرایش فضایی ایزومرهای هندسی  
۱- برومو-۱-کلرو-۲-فلوئورواتن را بدون ابهام مشخص  
کنیم:



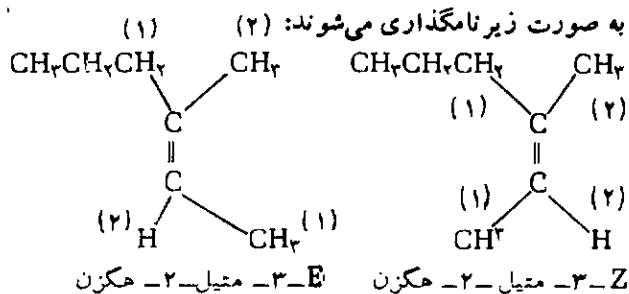
۱- برومو-۱-کلرو-۲-فلوئورواتن

اگر اتمهایی که مستقیماً به هریک از اتم کربنهای اتیلنی متصل شده‌اند، یکسان باشند، برای تعیین حق تقدم گروههای استخلافی، اتم به اتم در این گروهها پیش می‌رویم تا به اولین نقطه اختلاف برسیم. حق تقدم گروههای استخلافی از روی حق تقدم اولین نقطه اختلاف تعیین می‌شود. برای مثال، ۳-متیل-۲-هگزن را در نظر می‌گیریم.



۳-متیل-۲-هگزن

در این ترکیب، اتم کربن شماره ۲ در زنجیر اصلی، به یک گروه متیل (دارای حق تقدم (۱)) و یک اتم تیدروژن (دارای حق تقدم (۳)) متصل است. اتم کربن شماره ۳ در زنجیر اصلی، با یک گروه متیل و یک گروه -n پروپیل پیوند دارد. اولین اتم در هر دو گروه، کربن است که نمی‌تواند برای تعیین حق تقدم آنها مورد استفاده قرار گیرد. الزاماً به اتمهای بعدی در این دو گروه مراجعه می‌کنیم. اتمهای بعدی در گروه متیل، سه اتم تیدروژن (H,H,H) و در گروه -n پروپیل، یک اتم کربن و دو اتم تیدروژن (H,H,C) هستند. بنابراین، گروه -n پروپیل مقدم بر گروه متیل قرار می‌گیرد، یعنی به گروه -n پروپیل حق تقدم (۱) و به گروه متیل حق تقدم (۲) نسبت می‌دهیم. با توجه به مطالب بالا، ایزومرهای هندسی ۳-متیل-۲-هگزن به صورت زیر نامگذاری می‌شوند:

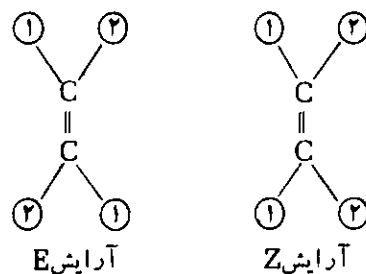


۳-متیل-۲-هگزن E

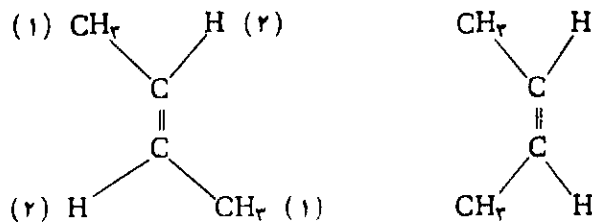
۳-متیل-۲-هگزن Z

برای از میان برداشتن این مشکلات و به منظور تعیین آرایش فضایی ایزومرهای هندسی، روش تازه‌ای موسوم به- روش کان- اینگولد- پرلوگ (Cahn- Ingold- Prelog) پیشنهاد شده است که در زیر به طور خلاصه آن را مورد توجه قرار می‌دهیم:

در این روش، به گروههای استخلافی متصل به هریک از اتم کربنهای اتیلنی یک نوع حق تقدم (Priority) نسبت می‌دهند. حق تقدم یک گروه استخلافی را با شماره (۱) و حق تقدم گروه استخلافی دیگر با شماره (۲) مشخص می‌کنند. سپس حق تقدم گروههای موجود بر روی یک کربن اتیلنی را با حق تقدم گروههای استخلافی موجود بر روی اتم کربن اتیلنی دیگر مقایسه می‌کنند. اگر گروههایی که در یک طرف پیوند دوگانه قرار دارند، هر دو دارای حق تقدم (۱) باشند، این آرایش را با حرف Z (که از کلمه آلمانی (Zusammen) به معنی «باهم» گرفته شده است) مشخص می‌کنند و چنانچه گروههایی که دارای حق تقدم (۱) هستند در دو طرف مخالف مستقر باشند، آرایش مورد نظر با حرف E (که از کلمه آلمانی (Entgegen) به معنی «این طرف و آن طرف» گرفته شده است) مشخص می‌شود.



حال ببینیم حق تقدم گروههای استخلافی را چگونه تعیین می‌کنند. حق تقدم گروههای استخلافی را از روی عدد اتمی عنصری که به اتم کربن اتیلنی متصل است، تعیین می‌شود. عنصری مقدم قرار می‌گیرد که عدد اتمی آن بزرگتر باشد. برای مثال، دوباره ایزومرهای هندسی ۲-بوتن را مورد توجه قرار می‌دهیم. عدد اتمی کربن بزرگتر از عدد اتمی تیدروژن است. بنابراین، گروههای متیل دارای حق تقدم (۱) و اتمهای تیدروژن دارای حق تقدم (۲) خواهند بود. در نتیجه، ایزومرهای هندسی ۲-بوتن به صورت زیر نامگذاری می‌شوند:

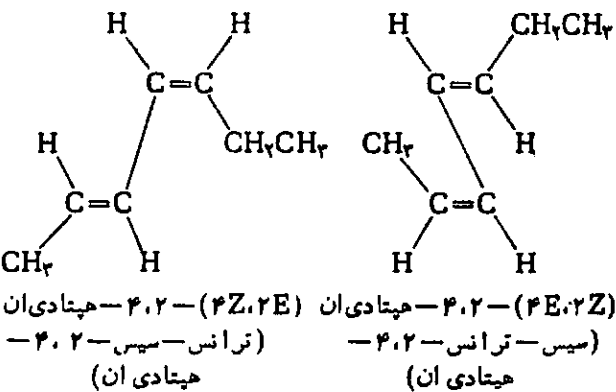
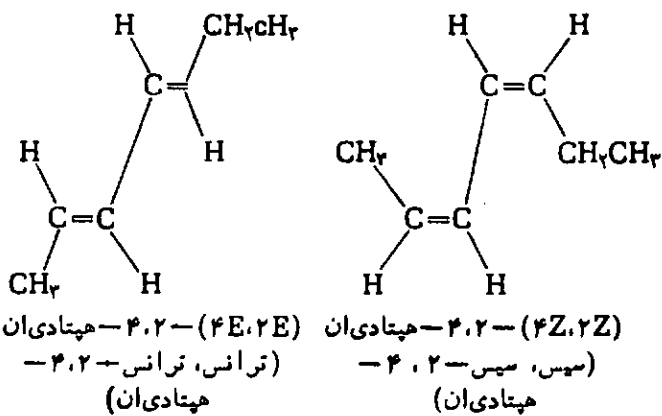


۲-بوتن E (ترانس-۲-بوتن)

۲-بوتن Z (سیس-۲-بوتن)

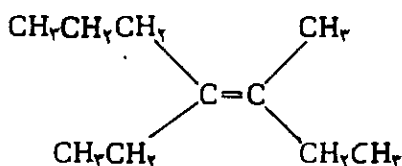
گروه متیل مقدم بر تیدروژن قرار می گیرد. بنا بر این، به گروه متیل حق تقدم (۱) و به تیدروژن حق تقدم (۲) نسبت می دهیم. از طرف دیگر، گروه t- بوتیل،  $(CH_3)_3C-$ ، مقدم بر گروه وینیل،  $CH_2=CH-$  قرار می گیرد، زیرا اتمهای بعدی در گروه وینیل C, C, H و در گروه t- بوتیل C, C, C هستند. بنا بر این، به گروه t- بوتیل حق تقدم (۱) و به گروه وینیل حق تقدم (۲) تعلق می گیرد.

بعضی از ترکیبات آلی دارای دو یا چند پیوند دوگانه هستند. اگر گروههای استخلافی متصل به هر کربن اتیلنی متفاوت انتخاب شده باشند، به هر یک از پیوندهای دوگانه می توان مستقلآ آرایشهای Z یا E را نسبت داد. اگر تعداد پیوندهای دوگانه ای باشد که می تواند ایزومر هندسی داشته باشند، تعادل کل ایزومرهای هندسی  $2^n$  خواهد بود. برای مثال، ترکیبی مانند ۲،۲- هپتادیان، که دارای دو پیوند دوگانه است، می تواند  $2^2 = 4$  ایزومر هندسی داشته باشد. آرایش فضایی این ایزومرها در زیر نشان داده شده است (شماره ای که در سمت چپ حروف E و Z نوشته شده: نمایانگر شماره اولین اتم کربن اتیلنی از هر پیوند دوگانه در زنجیر اصلی است).

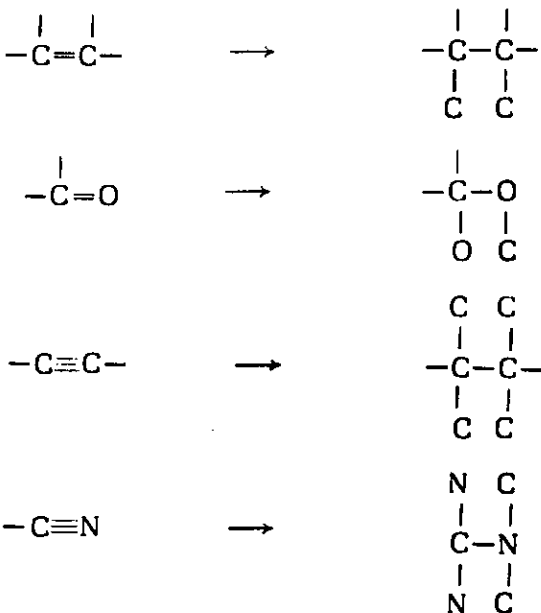


اگر پیوندهای دوگانه وضع یکسانی داشته باشند، یکی از تعداد کل ایزومرهای هندسی کاسته می شود. برای مثال، ادامه دارد

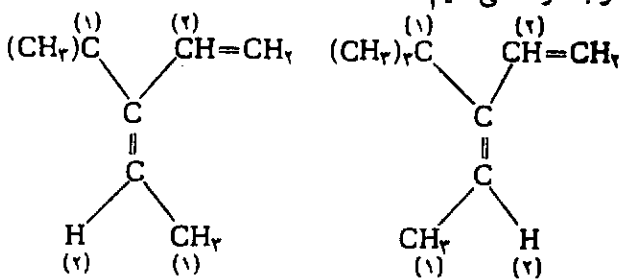
به همین ترتیب، آرایشی که قبلاً از ۴- اتیل-۳- متیل- ۳- هپتن ارائه دادیم، با حرف E مشخص می شود:



E-۳- اتیل-۳- متیل- ۳- هپتن چنانچه گروههای استخلافی متصل به اتم کربنهای اتیلنی خود دارای پیوندهای چندگانه باشند، برای تعیین حق تقدم آنها، پیوندهای چندگانه را به دو یا سه پیوند ساده از همان نوع تفکیک می کنیم. برای مثال، پیوندهای دوگانه کربن-کربن و اکسیژن و پیوندهای سه گانه کربن-کربن-کربن و کربن-نیتروژن را به صورت زیر در نظر می گیریم:



برای اینکه با کاربرد این قاعده بهتر آشنا شویم، ایزومر هندسی ۳- (t بوتیل) - ۳- Cl - پنتادی آن را مورد توجه قرار می دهیم:



Z-۳- (بوتیل) - ۳، ۱- پنتادیان E-۳- (بوتیل) - ۳، ۱- پنتادیان

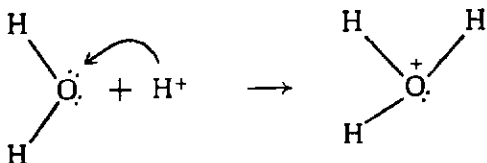
# بخش ویژه دانش آموزان

## پاسخ تمرین‌های شیمی آلی از شماره قبل

به اتم دیگر صورت می‌گیرد در این صورت اتم الکترون‌دهنده به صورت کاتیون و اتم الکترون گیرنده به صورت آنیون درمی‌آید مانند پیوند در  $K^+F^-$

پیوند کووالانسی نتیجه اشتراك الکترونها و یا به عبارت دیگر نتیجه همپوشانی دو ارییتال تك الکترونی (با اسپین مخالف) از دو اتم ترکیب‌شونده است مواد یونی به علت نیروی جاذبه قوی که بین یونها در شبکه بلور برقرار است نقطه ذوب و جوش بالا دارند و بین نقطه ذوب و جوش آنها تفاوت زیاد وجود دارد این مواد در دمای معمولی جامدند و در حالت جامد، رسانای جریان برق و حرارت نیستند ولی در حالت مذاب رسانا هستند موادی که پیوند کووالانسی دارند ممکن است در حالت جامد جزو جامدهای مولکولی باشند مانند  $I_2$  و  $CO_2$  و ممکن است جزء جامدهای کووالانسی باشند مانند الماس در حالت اول به علت اینکه نیروی بین مولکولی آنها از نوع واندروالسی است نقطه ذوب و جوش پایین دارند و بسیاری از آنها که جرم مولکولی کم دارند در دمای معمولی گازی شکلند، مانند  $O_2$  و  $N_2$  در جامدهای کووالانسی اتمهای تشکیل‌دهنده بلور با پیوند کووالانسی به یکدیگر اتصال دارند نقطه ذوب و جوش آنها در اکثر موارد بالاست و بین نقطه ذوب و جوش آنها فاصله حرارتی زیادی وجود ندارد.

۵- پیوند داتیو نتیجه همپوشانی يك ارییتال دو الکترونی از يك اتم (یا یون) و يك ارییتال خالی از يك اتم (یا یون) است مثال:



۱- شیمی آلی (بر حسب معنی لغوی آن) سابقاً از ترکیباتی گفتگو می‌کرد که منشأ حیاتی داشتند یعنی موادی که از منابع گیاهی و یا حیوانی به دست می‌آمدند ولی امروزه شیمی آلی ترکیبات کربن را مورد بحث قرار می‌دهد چون مواد آلی در مقایسه با مواد معدنی، دارای ویژگیهای معینی هستند شیمی آلی مستقل از شیمی معدنی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۲- ترکیبات آلی به چند دسته تقسیم می‌شوند.

آلکانها	} آلیفاتیک	} الف- تیدروکربنها
آلکنها		
آلکینها		
سیکلوآلیفاتیک		
	} آروماتیک	

ب- ترکیبات اکسیژن‌دار شامل: الکلها، فنلها، اتر اکسیدها، آلدئیدها، ستنها، اسیدها و استرها

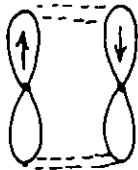
پ- ترکیبات نیتروژن‌دار شامل: آمینها، آمیدها، نیتریلها  
 ۳- a) تیدروکربنهای دی‌اتیلنی (آلکادینها)، b) الکلها  
 c) ستنها d) مشتق‌ها لوژندار تیدروکربنهای سیر شده حلقوی  
 (سیکلانها) e) آمینهای حلقوی f) فنلها g) اترها  
 h) مرکباتانها (نیولها) I) الکلهای سه‌ظرفینی i, g, k) آروماتیک

۴- پیوند واندروالسی با انتقال الکترون از يك اتم

ج- همپوشانی دو ارییتال P در جهت محوری



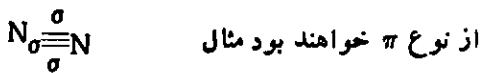
د- همپوشانی دو ارییتال p در جهت جانبی



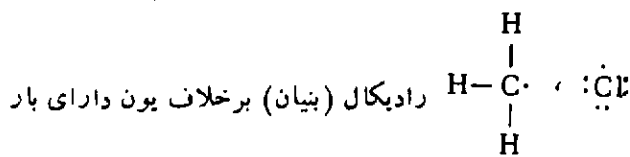
توجه ۱- از شرح پیوندهای  $\sigma$  و  $\pi$  حاصل از شرکت ارییتالهای  $d$  صرف نظر می شود.

توجه ۲- در صورتی که بین دو اتم يك پیوند کووالانسی برقرار

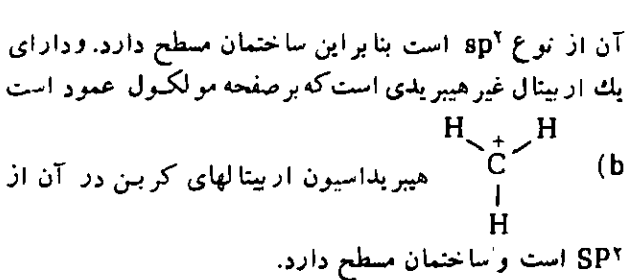
شود از نوع  $\sigma$  است مانند  $F-F$  و در صورتیکه چند پیوند کووالانسی برقرار شود اولین پیوند از نوع  $\sigma$  و سایر پیوندها



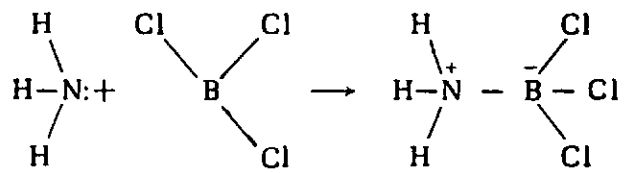
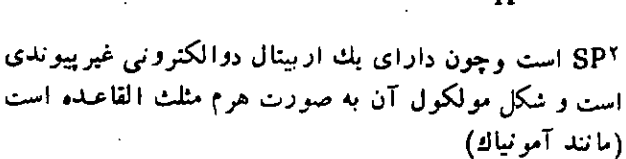
۹- رادیکال آزاد: اتم یا گروهی از اتمهاست که دارای يك یا چند ارییتال تک الکترونی (الکترون مفرد) باشند مانند:



۱۰- هیبریداسیون ارییتالهای اتم کربن در آن از نوع  $sp^2$  است بنا بر این ساختمان مسطح دارد. و دارای يك ارییتال غیر هیبریدی است که بر صفحه مولکول عمود است

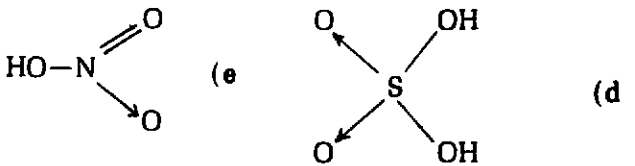
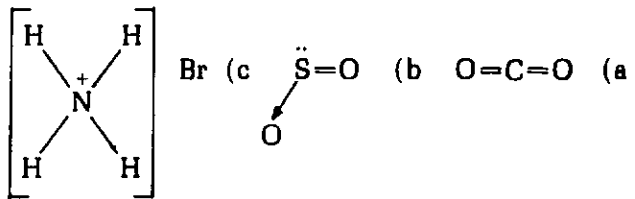


هیبریداسیون ارییتالهای کربن در آن از  $SP^2$  است و چون دارای يك ارییتال دو الکترونی غیر پیوندی است و شکل مولکول آن به صورت هرم مثلث القاعده است (مانند آمونیاک)

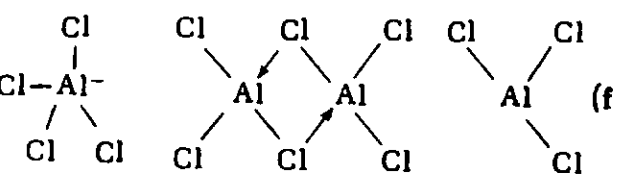
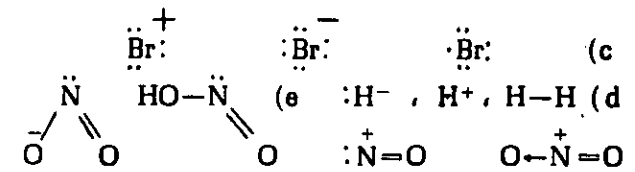
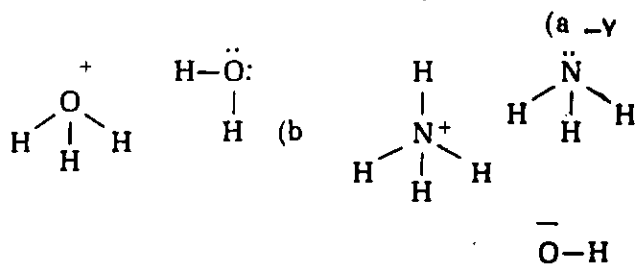


برای نشان دادن پیوند داتیو بین دو اتم ترکیب شونده يك خط تیره (-) رسم کرده بالای اتم واگذارکننده جفت الکترون، علامت (+) و بالای اتم پذیرنده جفت الکترون علامت (-) می گذارند و یا بین دو اتم يك فلش که جهت آن به سوی اتم پذیرنده الکترون است، رسم می کنند.

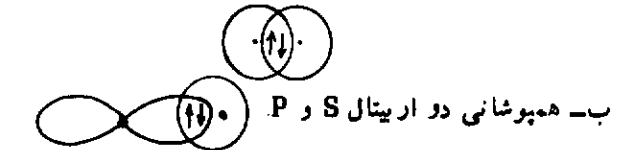
۶-

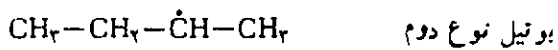


(f) (در مورد اکسیدهای نیتروژن به بخش پرسش و پاسخ مراجعه شود.)

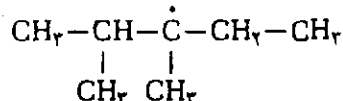
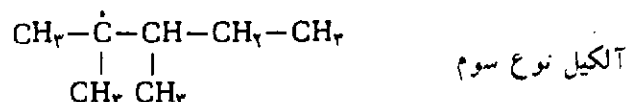
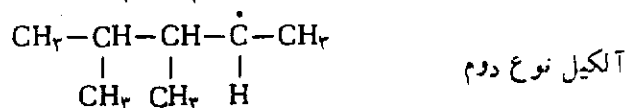
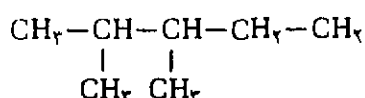
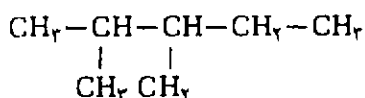
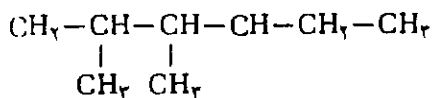


۸- پیوند کووالانسی سیکما در شرایط زیر تشکیل می شود: الف- همپوشانی دو ارییتال S با یکدیگر

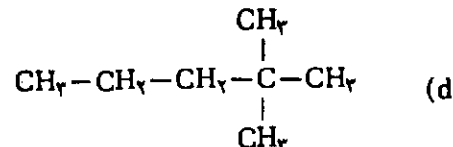
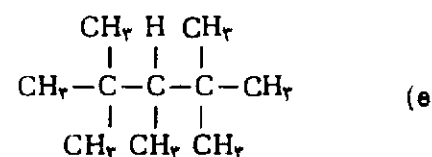
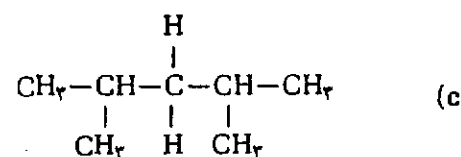
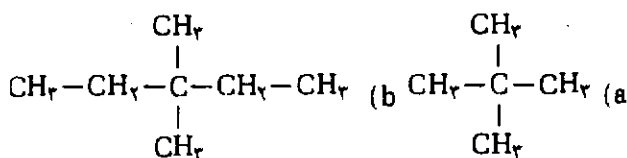




۱۸- آلکیل های نوع اول:

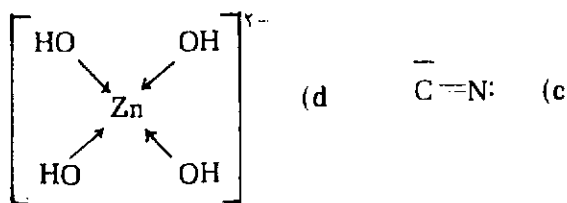
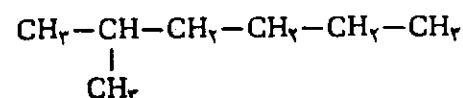


۱۹-

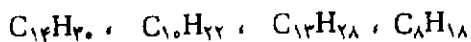


۲۰- ایزومرهای حاصل عبارتند از:

۲- متیل هگزان



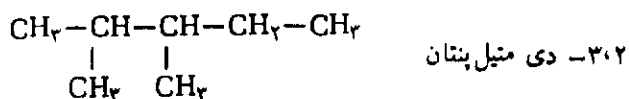
۱۲- ترکیباتی را که از نظر فرمول کلی، نوع عوامل و نوع پیوند یکسان می باشند همولوگ می نامند. آلکانها دارای فرمول کلی  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  و با یکدیگر همولوگ می باشند.



۱۳- آلکانها در مقایسه با سایر تئیدروکربنها، فعالیت شیمیایی زیادی نشان نمی دهند از این جهت پارافین نامیده می شوند. کلمه Paraffin از کلمه لاتینی Parum affinis که مفهوم «دارای میل ترکیبی کم» است مشتق شده است.

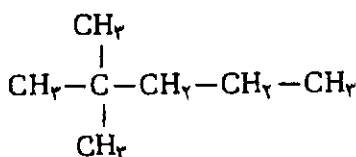
۱۴- این ترکیبات از منان  $\text{CH}_4$  شروع شده به دکان  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  ختم می شوند. در نامگذاری بنیانیها به جای پسوند «ane» از پسوند «yl» استفاده می شود مثلاً  $\text{CH}_3$  متیل و  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$  دسیل نام دارد.

۱۶-



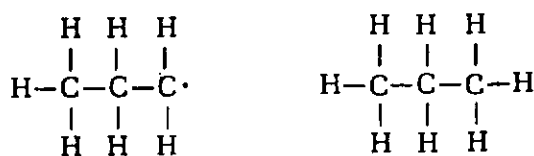
این ایزومر دارای دو کربن نوع سوم است (کربنهایی که شاخه متیل دارند).

۲۰۲- دی متیل پنتان



این ایزومر دارای یک کربن نوع چهارم است (کربنی که دو شاخه متیل دارد).

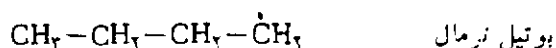
۱۷- از  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  دو بنیان به صورت های زیر مشتق می شود:



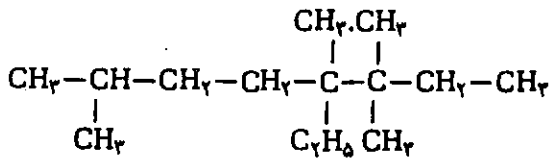
پروپیل نورمال

ایزوپروپیل

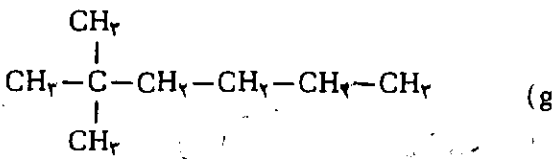
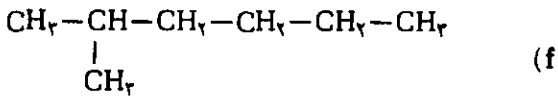
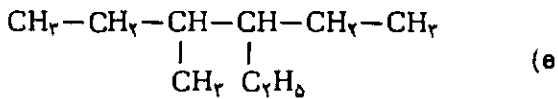
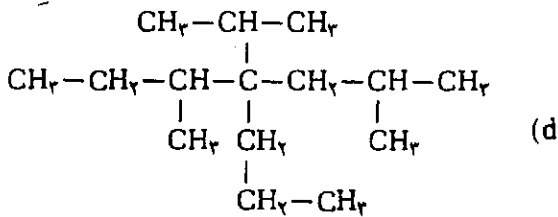
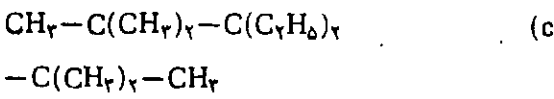
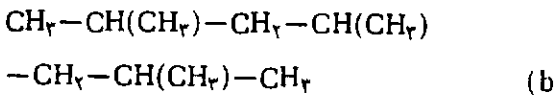
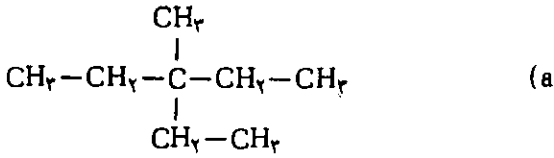
بنیانیهای مشتق شده از  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  عبارتند از:



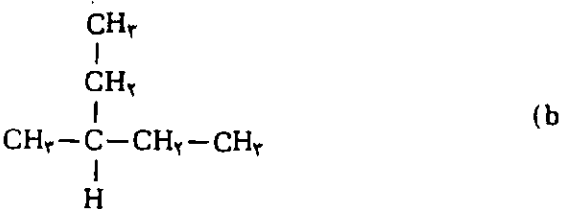
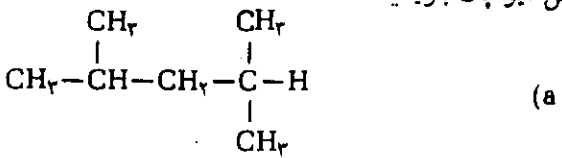
(c) ۲،۵،۶،۶-تترامتیل-۵-اتیل اکتان



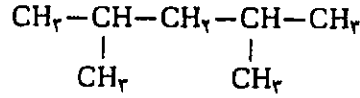
-۲۲



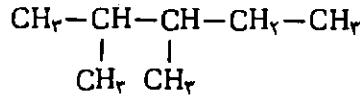
۲۵- کدام فرمولهای ساختمانی زیر یکسانند، نام آنها را به روش ایو پاک بنویسید:



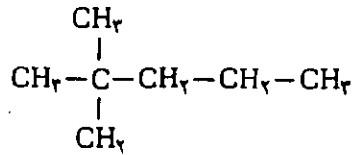
۴۰۲- دی متیل پنتان



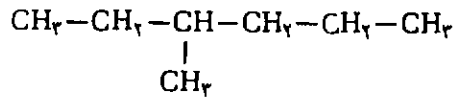
۳۰۲- دی متیل پنتان



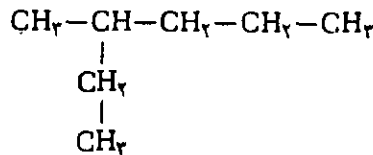
۲۰۲- دی متیل پنتان



۳- متیل هگزان



توجه - در صورتیکه گروه متیل به جای تیدروژن شاخه  $\text{CH}_3$  قرار گیرد ماده‌ی به فرمول:



به دست می‌آید که همان ۳- متیل هگزان است.

-۲۱

(a) ۲- متیل- ۴- اتیل هگزان

(b) ۳۰۲- دی متیل پنتان

(c) ۲،۵،۶،۶-تترامتیل- ۴- اتیل هگزان

(d) ۵۰۳- دی متیل- ۴- پروپیل هپتان

(c) ۶،۶،۴،۳-تترامتیل اکتان

-۲۲

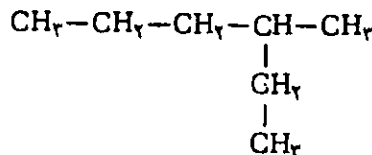
(b) ایزوپروپیل

(a) پروپیل نرمال

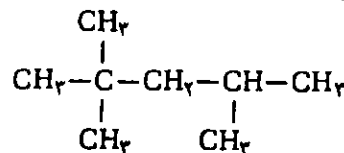
(d) ۳۰۱،۱- تری متیل بوتیل

(c) ۲- متیل بوتیل

(a) ۳۲- ۳- متیل هگزان



(b) ۴۰۲،۲- تری متیل پنتان



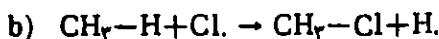
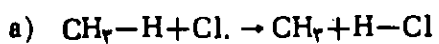


نظر گرفت، کدام يك پایدارتر است؟ چرا؟  
 ۳۵- تترامیل متان در  $9/4^{\circ}\text{C}$ ، ایزوپنتان در  $27/8^{\circ}\text{C}$  و پنتان  
 نرمال در  $39/1^{\circ}\text{C}$  می جوشد، علت تفاوت در نقاط جوش  
 ایزومرهای فوق چیست؟

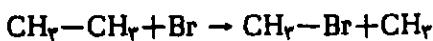
۳۶- واکنشهای رادیکالی و یونی کدامند و هر کدام در چه  
 شرایطی صورت می گیرند؟

۳۷- چرا واکنشهای جانشینی تیروکربنهای سیر شده از نوع  
 رادیکالی است.

۳۸- با استفاده از جدول انرژی پیوندها توضیح دهید واکنش  
 کلایسین متان طبق کدام يك از دو معادله زیر صورت می گیرد؟

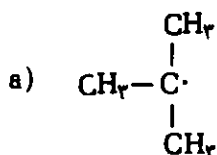


۳۹- با استفاده از جدول انرژی پیوندها، توضیح دهید آیا  
 واکنش:



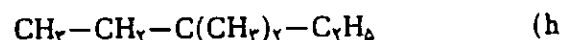
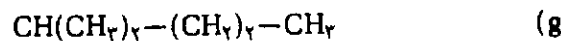
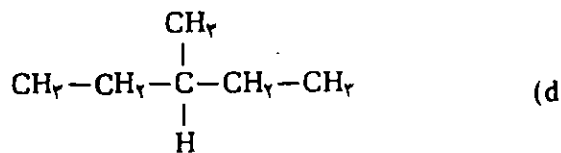
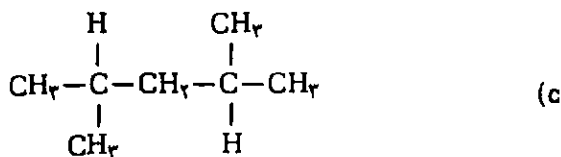
انجام پذیر است؟

۴۰- کدام رادیکال زیر پایدارتر است؟ چرا؟



۴۱- با استفاده از جدول انرژی پیوندها نشان دهید که واکنش  
 هالوژناسیون متان، با توجه به نوع هالوژن چگونه تغییر  
 می کند.

۴۲- کدام يك از ایزومرهای هگزان در واکنش جانشینی با  
 برم دو مشتق يك استخلافی تولید می کند؟



۲۶- نامهای زیر درست نیستند، آنها را درست کنید و فرمول  
 تیروکربن مربوط را بنویسید.

(a) ۲-متیل-۳-اتیل بوتان

(b) ۵،۵،۳-تری متیل هگزان

(c) ۴-متیل پنتان

(d) ۳،۱-دی متیل سیکلوپروپان

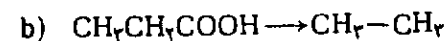
پ - تهیه آلکانها

۲۷- منابع عمده تهیه تیروکربنهای سیر شده کدامند؟

۲۸- فرمول واکنشهای تهیه بوتان و  $4,2,2$ -تری متیل پنتان  
 را از تیروژناسیون کاتالیزوری تیروکربنهای سیر نشده  
 مربوط، بنویسید در این واکنشها از چه کاتالیزوری استفاده  
 می شود؟

۲۹- فرمولهای تهیه اتان را از الکترولیز محلول اسنات پتاسیم  
 و واکنشهای انجام شده در آندوکاتد را بنویسید.

۳۰- فرمولهای واکنشهای انجام شده در تبدیلهای زیر را بنویسید



۳۱- فرمولهای تهیه  $5,2$ -دی متیل هگزان را از روشهای زیر  
 بنویسید.

(a) - تیروژناسیون تیروکربن مربوط

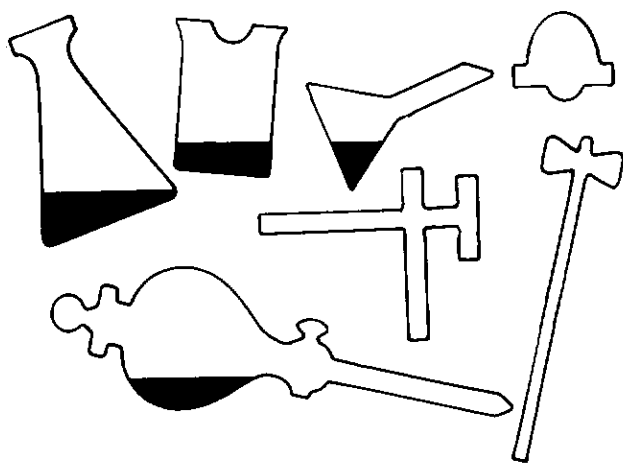
(b) - با جدا کردن  $\text{CO}_2$  از مولکول اسید مربوط

۳۲- روش تهیه آزمایشگاهی متان چگونه است؟

ث- خواص شیمیایی آلکانها

۳۳- پیوند  $\text{C}-\text{H}$  و  $\text{C}-\text{C}$  را در آلکانها از نظر طول، انرژی،  
 قطبیت، و قطبیت پذیری بررسی کنید. چه نتیجه ای از آن در مورد  
 فعالیت آلکانها حاصل می شود.

۳۴- منظور از کنفورماسیون (Conformation) يك مولکول  
 چیست؟ چند کنفورماسیون حد برای مولکول اتان می توان در



# کار آزمایشگاهی

منوچهر دانشمند

دبیر هنرستانهای تهران

## آزمایشهای کروماتوگرافی

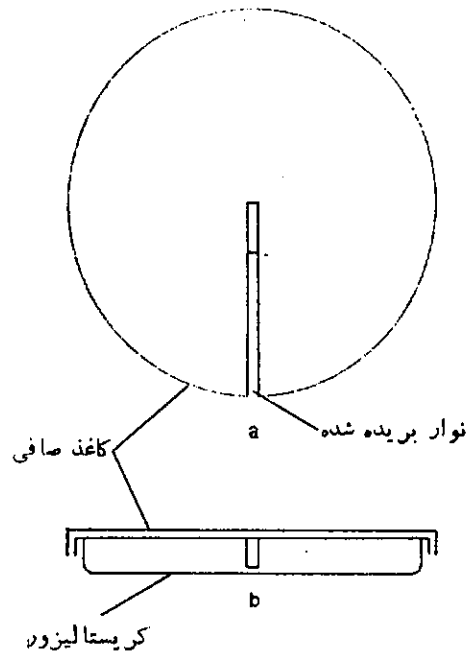
۲- بررسی رنگدانه‌های گیاهی سبزیینه (کلروفیل) ابزار و مواد مورد نیاز: لوله آزمایش - کاغذ صافی - بشر ۱۰۰۰۰ یا کریستالیزور - هاون فیچی - قطره‌چکان - اسفنج یا سزی دیگر - استون یا اتانول (هر دو قابل اشتعال هستند) مقداری برگ اسفنج را قطعه قطعه کرده و در یک هاون می‌ریزیم - کمی استون یا اتانول را به اسفنج اضافه کرده و آن را می‌کوبیم. به این ترتیب می‌توان سه چهار سانتی‌متر مکعب (میلی لیتر) محلول تهیه کرد که هر چه غلیظ‌تر باشد آزمایش نتیجه بهتری خواهد داشت. یک برگ کاغذ صافی را روی دهانه بشر یا کریستالیزور قرار می‌دهیم و با قطره‌چکان یک قطره از محلول تهیه شده را در وسط کاغذ صافی می‌چکانیم. هنگامی که قطره مزبور کاملاً پخش شد سه چهار قطره دیگر به همین ترتیب و با فاصله به وسط کاغذ اضافه می‌کنیم.

یکی دو دقیقه پس از اضافه کردن آخرین قطره محلول با قطره‌چکان و باز هم با فاصله چند قطره استون یا اتانول به کاغذ اضافه می‌کنیم. اکنون در اطراف کاغذ صافی خطوط سبز و زرد را که رنگهای تشکیل دهنده سبزیینه گیاهی هستند می‌توان مشاهده نمود.

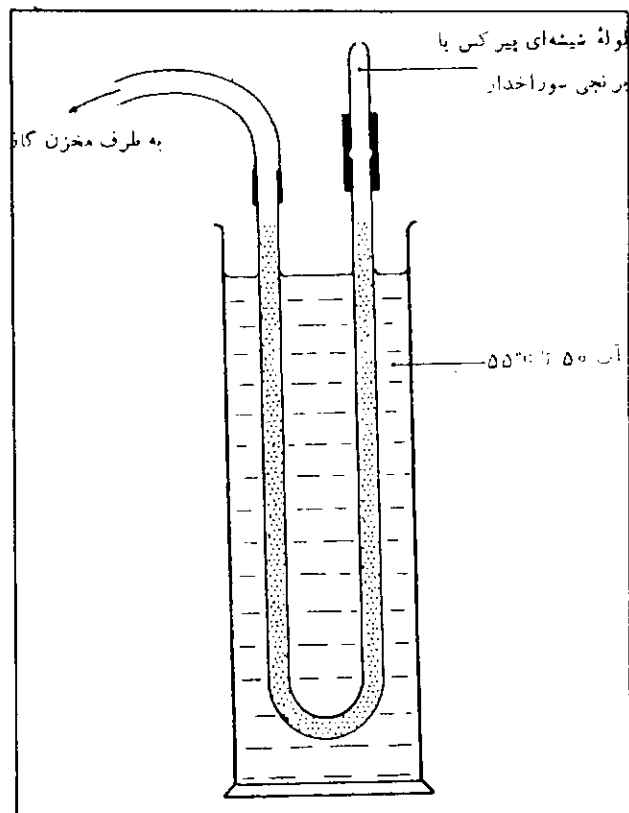
قسمت آخر این آزمایش را می‌توان به نحوی دقیقتر که طولانی‌تر نیز می‌باشد، انجام داد: به وسیله یک فیچی نواری به عرض تقریبی یک سانتیمتر از محیط تا نزدیکی مرکز کاغذ صافی، بریده و آن را به طرف داخل تا می‌کنیم.

کاغذ را طوری روی کریستالیزور قرار می‌دهیم که سر آزاد نوار در الکل یا استون داخل ظرف واقع شود. برای این منظور می‌توان چند سانتیمتر از نوار را قطع و آنرا کوتاه نمود. اکنون چند قطره از محلول تهیه شده از اسفنج را با فاصله، در قسمت وسط کاغذ می‌چکانیم بعد از پخش شدن این قطره، می‌توان خطوط زرد و سبز را در روی کاغذ مشاهده کرد که خط سبز نشانه کلروفیل و خط زرد علامت گزانتوفیل است.

۱- جدا کردن اجزاء تشکیل دهنده جوهر مشکی ابزار و مواد مورد نیاز: کاغذ صافی - قطره‌چکان - لیوان جوهر مشکی - آب، یک کاغذ صافی معمولی را انتخاب کنید و آنرا روی دهانه یک لیوان بگذارید - کاغذ باید کمی از دهانه لیوان بزرگتر باشد - به وسیله قطره‌چکان یک قطره جوهر مشکی را در وسط کاغذ صافی بچکانید و کمی صبر کنید تا این قطره جوهر کاملاً پخش شود، بعد، چند قطره آب را روی قطره جوهر بریزید باید توجه داشت که هر قطره زمانی ریخته شود که قطره قبلی کاملاً جذب کاغذ شده باشد. پس از چند دقیقه در اطراف کاغذ حلقه‌های رنگی مختلفی به وجود می‌آید که نشان‌دهنده رنگهای تشکیل دهنده جوهر مشکی می‌باشد. پرسش: آیا هیچکدام از حلقه‌ها سیاه هستند؟



با توجه به ساده بودن این طریقه نمی‌توان رنگ مخصوص کاروتن و همچنین رنگهای کلروفیل a و کلروفیل b را مشخص نمود. برای تشخیص کاروتن، تولوئن را به عنوان حلال مورد استفاده قرار می‌دهند.



نتیجهٔ بهتری از آزمایش گرفته شود لازم است قبل از آزمایش پودر را گرما داده، خشک نمود و سپس با الک دانه‌های ریز آنرا جدا کرد. مطابق شکل لولهٔ U را از پودر پر کنید و آنرا در ظرف آبی که دمای آن ۵۰ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد باشد، قرار دهید. سر لوله را به وسیلهٔ لولهٔ لاستیکی به مخزن گاز وصل کنید و شیر ورودی گاز را طوری تنظیم کنید که هنگام روشن کردن گاز در طرف دیگر لولهٔ U شکل ارتفاع شعله در حدود نیم سانتیمتر باشد زیرا در صورت زیادتر بودن جریان گاز علاوه بر جا به جا شدن ذرات پودر، تعادل ظرف نیز بهم می‌خورد.

شیر گاز را ببندید و لولهٔ لاستیکی را از سر لولهٔ U بردارید به وسیلهٔ قطره‌چکان يك قطره کوچک پنتان نرمال را در لولهٔ U بچکانید. دوباره لولهٔ لاستیکی را سر جای خود قرار داده و شیر گاز را باز کنید و گاز خروجی را در طرف دیگر لوله روشن نمایید. زمان روشن شدن گاز را یادداشت کرده و توجه داشته باشید که شعله گاز بعد از چند ثانیه درخشانتر خواهد شد این زمان را نیز یادداشت کنید. درخشندگی شعله مدتی ادامه پیدا می‌کند و سپس به حالت عادی درمی‌آید زمان برگشت به حالت عادی را نیز یادداشت نمایید. اگر آزمایش را به ترتیب با تئیدروکربنهای دیگر نیز انجام دهید به نتایج زیر دست خواهید یافت:

درخشندگی ظاهر می‌شود درخشندگی از بین می‌رود		
پنتان نرمال	۱۷ ثانیه	۳۲ ثانیه
هگزان نرمال	۲۸	۴۵
هپتان نرمال	۶۳	۹۰
اکتان نرمال	۱۸۰	۲۴۰

اکنون هر چهار تئیدروکربن را با هم مخلوط کرده و یک قطره از مخلوط آنها را طبق روش بالا در لوله بریزید و با بررسی شعلهٔ گاز خروجی، نتایج به دست آمده را با نتایج آزمایشهای بالا مقایسه کنید.

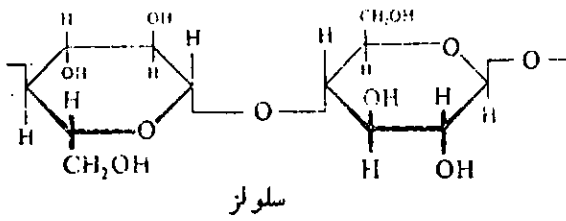
با روش بالا مواد دیگر مانند نفت خام، دی اتیل اتر، دی سولفید کربن، کلروفرم، تترا کلرید کربن، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و... را نیز می‌توان مورد بررسی قرار داد.

### ۳- جدا کردن مایعات سبک به طریقه گاز کروماتوگرافی

ابزار و مواد مورد نیاز: لوله‌ای به شکل U به طول ۸۰ تا ۱۰۰ سانتیمتر و قطر ۶ تا ۷ میلی‌لیتر لولهٔ شیشه‌ای یا فلزی با منفذ خروجی به قطر تقریبی دو میلیمتر - لولهٔ لاستیکی برای اتصال لوله U و مخزن گاز - ظرف استوانه‌ای بلند - قطره‌چکان گیره و پایه - الک - کبریت یا فندک - ساعت با عقربهٔ ثانیه‌شمار - دماسنج ۱۰ - تا ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد - پودر لباسشویی - آب گرم - پنتان نرمال - هگزان نرمال - هپتان نرمال و اکتان نرمال در این آزمایش که به منظور جدا کردن مخلوط چند تئیدروکربن از هم انجام می‌شود، گاز سوختنی به عنوان حامل و لوله U شکل محتوی پودر لباسشویی، به عنوان ستون کروماتوگرافی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ضمناً برای اینکه

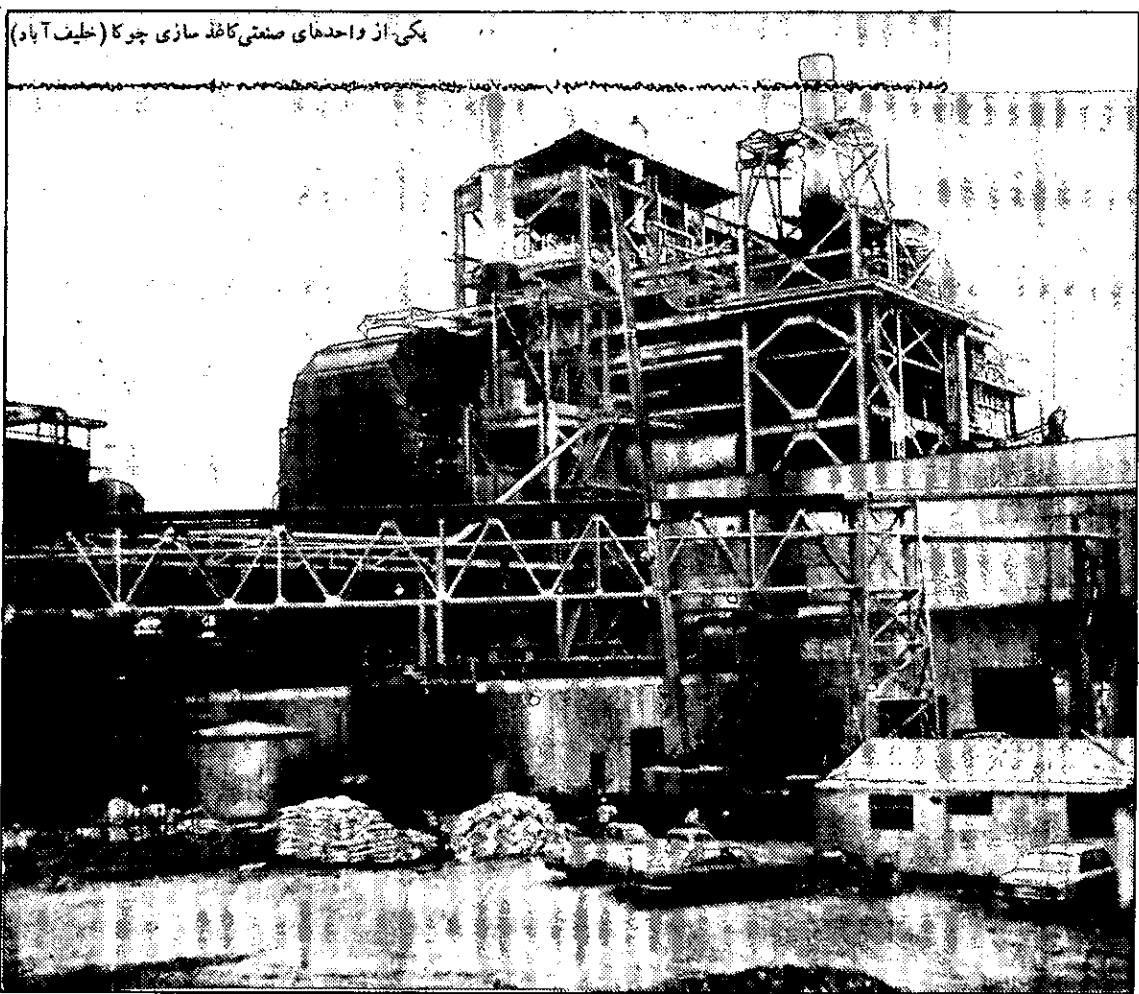


بیت لکم به الزرع والزیتون والنخیل والاعناب ومن کل الثمرات  
 ان فی ذلک لایه لقوم ینفکرون  
 «قرآن کریم سوره نحل آیه ۱۱»  
 سید رضا آقا پور مقدم



## آشنایی با سازمان صنایع چوب و کاغذ ایران. کیلان-چوکا

این مقاله در ارتباط با فصل دوم کتاب سال چهارم تهیه شده است.



سازمان گسترش و فولادسازی منابع ایران با سهام ۶۰ درصد  
 تأسیس شد.

- مطابق اساسنامه این سازمان، وظایف شرکت عبارتند از:
- ایجاد و بهره برداری از جنگل.
  - خرید و نصب کارخانه های مربوط.
  - خرید و وارد کردن کلیه مواد اولیه که به نحوی با

### مروری بر اساسنامه شرکت

۱- موضوع شرکت

شرکت سهامی صنایع چوب و کاغذ ایران «چوکا» در  
 هجدهم اردیبهشت ماه ۱۳۵۳ هجری شمسی بر مبنای موافقتنامه  
 بین وزارت کشاورزی و منابع طبیعی با سهام ۴۰ درصد و

فعالیت‌های شرکت ارتباط دارد.

فروش و تفویض نمایندگی‌های فروش فرآورده‌ها و انجام هرگونه عمل صنعتی و بازرگانی و خدماتی که با مواد بالا مربوط باشد.

شرکت برای مدت نامحدود، تشکیل شده و تأسیس نمایندگی در هر جا با تصویب هیئت مدیره پیش‌بینی شده است.

## ۴- ساخت سازمانی

عملیات احداث طرح مجتمع صنایع چوب و کاغذ گیلان در سال ۱۴۵۲ ه. ش در حوالی پونل طوالش، ۳۵ کیلومتری جاده بندر انزلی - آستارا در زمینی به مساحت ۹۵۰ هکتار آغاز شد و در سال ۱۳۵۷ بهره‌برداری آزمایشی از آن به عمل آمد از هدف‌های این طرح بهره‌برداری از ۴۰۰ هزار هکتار از جنگلهای گیلان از آستارا تا سفیدرود است که برای بهره‌گیری کارخانه‌های چوب‌بری و کاغذسازی، گسترش جنگل، دست‌کم به مقیاس ۲۵ هزار هکتار از گونه‌های درختان سوزنی برگ، برای تأمین ۲۰ درصد ماده خام (چوب نرم) نیاز کارخانه کاغذ، کاشت نهال و تأمین چوب‌های نیاز سایر کارخانه‌های چوب در حد برداشت سالانه از منابع جنگل را می‌توان نام برد.

مطابق پیش‌بینی‌های طرح مجتمع گیلان، حدود سه هزار نفر برای مشاغل گوناگون این طرح در نظر گرفته شده بود که حدود دو هزار نفر آنها برای فعالیت‌های مربوط به بخش جنگل و یک‌هزار نفر آنها برای بخش صنعت است.

بخش‌های گوناگون ساختمان و ساخت کلی طرح مجتمع به اختصار عبارت است از:

### الف - بخش جنگل

در پروژه طرح مجتمع گیلان حدود ۴۰۰ هکتار از جنگلهای گیلان احیاء و در طول سال‌های بهره‌برداری، برداشت و تجدید کاشت خواهد شد.

عملیات این برنامه شامل راه‌سازی، بهره‌برداری از نهالستان، ایجاد جنگلهای مصنوعی به میزان حدود ۱۵۰۰ هکتار در سال، تبدیل جنگلهای مخروطی به جنگلهای صنعتی بهره‌برداری از جنگل بر اساس طرح‌های جنگلداری و به طور خلاصه تأمین مواد اولیه صنایع چوب و کاغذ به مقدار ۶۰۰ هزار متر مکعب چوب در سال است. طول راه‌های جنگلی مورد نیاز ۳۰۰۰ کیلومتر است که بر طبق پیش‌بینی شده در طول ۳۰ سال و بر اساس نیاز واحدهای صنعتی در آن محل ساخته می‌شود.

سه وظیفه زیر به عهده مدیریت جنگل است:

۱- مدیریت طرح و برنامه‌ریزی: این بخش از مدیریت جنگل، واحدهایی مانند آمارگیری، جنگلداری، تحقیقات و مطالعات اجتماعی و... دارد.

۲- مدیریت اجرایی: این بخش از امور جنگل شامل واحدهای جاده‌سازی و مهندسی تولیدات و بهره‌برداری و

جنگل‌کاری و احیای جنگل است.

۳- مدیریت مالی - اداری جنگل: مدیریت اخیر در بخش جنگل امور کارکنان و امور مربوط به محاسبات مالی را به عهده دارد و از دو واحد عمده، امور اداری و امور مالی تشکیل می‌شود.

### ب - بخش صنعت

کارخانه‌های تولید چوب و کاغذ که مدیریت امور مهندسی و سرویسها در کنار آنها است بخش صنایع را تشکیل می‌دهد که عبارتند از:

#### ۱- صنایع چوب

این صنعت شامل کارخانه چوب‌بری و کارخانه تخته‌چندلایی است. البته یارد (۱) کارخانه نیز در جوار آن فعالیت دارد.

الف - یارد: در یارد چوب‌های آورده شده از جنگل اندازه‌گیری حجمی می‌شود. صورت وضعیت‌های لازم تهیه می‌شود و پس از عملیاتی مانند جدا کردن مواد خارجی مانند سنگ و یا شستشوی بینه‌ها، گره‌گیری و... انجام می‌گیرد. و چوبها از نظر مرغوبیت و درجه استحکام طبقه‌بندی می‌شوند. پس از تعیین درجه مرغوبیت، چوبهای درجه یک برای تخته چندلایی و چوبهای درجه ۲ و ۳ برای برش و تبدیل به چوب آلات لازم به کارخانه چوب برای تحویل‌دادن می‌شود.

ب- کارخانه چوب‌بری: گرده بینه‌ها پس از ورود به کارخانه چوب‌بری به وسیله اره‌های برقی بزرگ به قطعه‌های کوچکتری از نظر ضخامت و عرض تبدیل می‌شوند.

پس از تبدیل بخشی از تخته درخت که به نام گرده بینه وارد کارخانه شده است. چوبهایی به ابعاد مشخص و استاندارد فراهم می‌شوند از آن جمله و اشان و دونل (۲)، تخته و تراورس (۳) را می‌توان نام برد.

ج- کارخانه تخته چندلایی: گرده بینه‌های درجه یک که برای تخته چندلایی در نظر گرفته می‌شوند دارای قطرهای متفاوت و نسبتاً زیادی هستند. معمولاً قطر آنها باید بیش از ۳۰ سانتیمتر و از نظر طول یا بلندی نیز بایستی حدود ۲۵۰ سانتی‌متر باشند این گونه چوبها پس از تمیز شدن و کنده شدن پوست آنها، در حوضچه‌های بخار این کارخانه قرار داده شده و معمولاً بین ۸ تا ۱۵ ساعت بسته به نوع و استحکام چوب بخار داده می‌شوند، تا تحت فشار بخار آب آورنده‌های چوبی و آبکش باز شده و عمل لایه‌برداری به آسانی انجام گیرد.

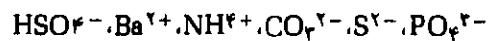
این عمل لایه‌برداری را به باز کردن یک توپ موکت بسته و جمع شده می‌توان تشبیه کرد که در اثر باز شدن، پهن می‌شود.

# پرسش و پاسخ

حسام امینی  
مدرس تربیت معلم

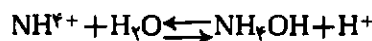
پرسش:

۱- کدام يك از يونهای زير در آب تيدروليز می شوند؟  
و کدام يك بيشتر تيدروليز می شود؟

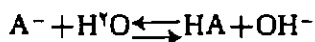


پاسخ: با انحلال نمکها در آب و گسسته شدن شبکه بلوری آنها، گاه ممکن است بين کاتیونها و با آنیونهاى حاصل، با آب واکنشى صورت گیرد که منجر به تغییر PH محیط شود، این واکنش تيدروليز نام دارد.

در حالت کلی فرمول نمک را به صورت  $B^+A^-$  در نظر می گیریم معادله واکنش یونیزاسیون آن را صرف نظر از تيدراتاسیون یونها به صورت  $BA \rightarrow B^+ + A^-$  می نویسیم در صورتیکه کاتیون  $B^+$  تيدروليز شود واکنش  $B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$  صورت می گیرد. به طوریکه ملاحظه می شود در این عمل غلظت  $H^+$  محیط، افزایش می یابد و PH محیط به طرف اسیدی می رود مثلا در مورد کاتیون  $NH_4^+$  می توان نوشت.



در صورتیکه آنیون  $A^-$  تيدروليز شود واکنش انجام شده چنین است:



و در این عمل به علت افزایش غلظت  $OH^-$  محلول خاصیت قلیایی پیدا کرده و PH افزایش می یابد. مثلا در مورد آنیون  $CH_3COO^-$  می توان نوشت:



از مطالب بالا می توان چنین نتیجه گرفت: نمکهای که کاتیون آنها تيدروليز می شود حالت اسیدی و نمکهای که آنیون آنها تيدروليز می شود حالت قلیایی به محلول می دهند.

چه نوع کاتیونهاى در آب تيدروليز می شوند؟  
با توجه به واکنش



می توان گفت علت پیشرفت واکنش مستقیم (واکنش تيدروليز) کم بودن درجه یونیزاسیون BOH است. در صورتیکه

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1/8 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = 4/7 \times 10^{-11}$$

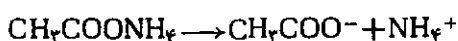
$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4/4 \times 10^{-12}$$

$$K_{\text{HS}^-} = 1/3 \times 10^{-12}$$

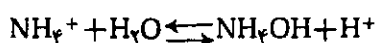
به طوریکه ملاحظه می‌شود درجه تی‌درولیز یون  $\text{S}^{2-}$  بیشتر است زیرا ثابت یونیزاسیون  $\text{HS}^-$  کمتر است. (درجه تی‌درولیز يك نمك برابر تعداد مولهای تی‌درولیز شده از يك مول نمك حل شده است.)

در مورد تی‌درولیز باید نکات زیر را در نظر بگیریم.

۱- در مواردی که کاتیون و آنیون يك نمك، هر دو تی‌درولیز شوند. PH محیط بستگی به این موضوع دارد که کداميك بیشتر تی‌درولیز شوند، در صورتی که درجه تی‌درولیز کاتیون و آنیون نمك یکسان باشد. تغییری در PH محیط داده نمی‌شود. مانند تی‌درولیز استات آمونیم.

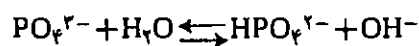


$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1/8 \times 10^{-5}$$

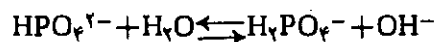


$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1/8 \times 10^{-5}$$

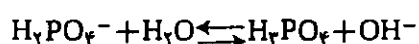
۲- در مواردی که کاتیون یا آنیون، چند ظرفیتی باشد، واکنش تی‌درولیز آن در چند مرحله انجام می‌گیرد و درجه تی‌درولیز در موارد متوالی کمتری می‌شود زیرا درجه یونیزاسیون محصول تی‌درولیز بیشتر شده و امکان انجام واکنش معکوس بیشتری می‌شود. مثال:



$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4/4 \times 10^{-12}$$

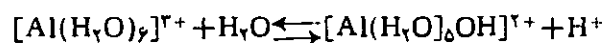


$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6/3 \times 10^{-8}$$



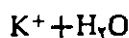
$$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7/1 \times 10^{-2}$$

۳- به علت انجام عمل تی‌دراتاسیون یونها، می‌توان معادله واکنش تی‌درولیز را با یونهای تی‌دراته نوشت مثال:



درجه یونیزاسیون BOH زیاد باشد، واکنش تی‌درولیز پیشرفت قابل ملاحظه‌ای نخواهد داشت بنابراین کاتیونهای بی در آب تی‌درولیز می‌شوند که ثابت تفکیک یونی تی‌دروکسید حاصل از واکنش، کم باشد و هر چه مقدار  $K_i$  کمتر باشد عمل تی‌درولیز کاتیون، پیشرفت بیشتری دارد. مثال:

تی‌درولیز صورت نمی‌گیرد

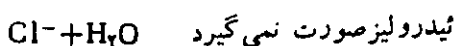


تی‌درولیز صورت می‌گیرد

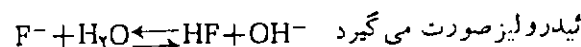


چه آنیونهایی در آب تی‌درولیز می‌شوند؟

دمورد آنیونها نیز مطلب به همین گونه است. آنیونهایی در آب تی‌درولیز می‌شوند که ثابت تفکیک یونی اسید حاصل از واکنش، کم باشد و هر چه مقدار آن کمتر باشد، عمل تی‌درولیز بهتر انجام خواهد گرفت مثال



تی‌درولیز صورت نمی‌گیرد

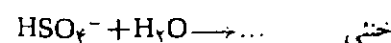


تی‌درولیز صورت می‌گیرد

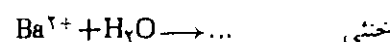
به این ترتیب، یون  $\text{Cl}^-$  در آب تی‌درولیز نمی‌شود، در صورتیکه یون  $\text{F}^-$  به مقدار کم تی‌درولیز می‌شود. به این دلیل محلول NaCl خنثی و محلول NaF کمی خاصیت قلیایی دارد.

با توجه به مطالب فوق به مقایسه تی‌درولیز یونهای مورد بحث می‌پردازیم.

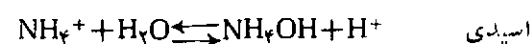
PH محیط واکنش تی‌درولیز



خنثی



خنثی



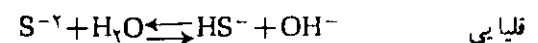
اسیدی



قلیایی



قلیایی



قلیایی

$K_i$  اسید یا باز ثابت یونیزاسیون محصولات

زیاد  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  تولید شده در هر مورد به صورت

زیاد  $K_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$  زیرا است.

۱۷

در این رابطه،  $k_a$  ثابت یونیزاسیون اسید حاصل از تیدرولیز انیون است.  
توجه:

۱- در مورد نمکهای (نظیر استات آمونیم) که هم کاتیون و هم آنیون آنها تیدرولیز شود ثابت  $k_h$  از رابطه زیر به دست می آید.

$$k_h = \frac{k_w}{k_a \cdot k_b}$$

توجه:

۲- به طوری که از این روابط برمی آید این تیدرولیز یک یون ( $k_h$ ) با ثابت یونیزاسیون اسید و یا باز ( $k_a$  یا  $k_b$ ) حاصل از تیدرولیز، نسبت معکوس دارد.

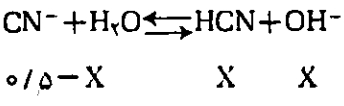
مثال - PH محلول ۰/۰۵ مولار NaCN چقدر است؟

$$k_{NaCN} = 4 \times 10^{-10}$$

حل: ابتدا مقدار  $k_h$  را به دست می آوریم.

$$K_h = \frac{K_w}{K_{HCN}} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-5}$$

در صورتیکه تعداد مولهایی را که تیدرولیز شده است برابر  $x$  مول در نظر بگیریم در حالت تعادل غلظت مواد عبارت است از:



از آنجا:

$$k_h = \frac{x \cdot x}{0.05 - x}$$

با توجه به مقدار  $K_h$  می توان نوشت:

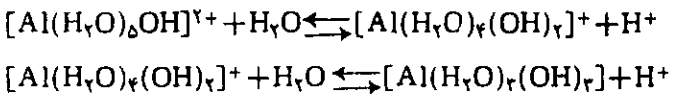
$$\frac{x^2}{0.05 - x} = 2.5 \times 10^{-5} \quad x = 3.5 \times 10^{-3}$$

$$[OH^-] = 3.5 \times 10^{-3}$$

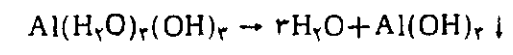
$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{3.5 \times 10^{-3}} = 2.9 \times 10^{-12}$$

$$PH = -\log(2.9 \times 10^{-12}) = 11.5$$

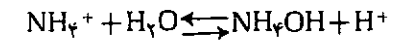
پرسش ۲- با آنکه حاصل ضرب حلالیت  $BaSO_4$  بسیار کم است چرا این نمک را جزو الکترولیتهای قوی می دانند.



محصول عمل در واکنش اخیر می تواند به صورت  $Al(OH)_3$  نه نشین شود.



۳- مقایسه واکنش تیدرولیز یونها با استفاده از ثابت تیدرولیز (KH) نیز امکان پذیر است.  
ثابت تیدرولیز در مورد کاتیونها چگونه محاسبه می شود؟  
به عنوان نمونه معادله واکنش تیدرولیز یون آمونیم را در نظر می گیریم.



طبق رابطه قانون تعادل می توان نوشت:

$$k_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}$$

حاصل ضرب یونی آب عبارتست از:

$$k_w = [H^+][OH^-]$$

از آنجا  $[H^+] = \frac{k_w}{[OH^-]}$  با قرار دادن در رابطه تعادلی  $k_h$  نتیجه می شود:

$$k_h = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \times \frac{k_w}{[OH^-]}$$

یا  $k_h = \frac{k_w}{K_{NH_4OH}}$   
و در حالت کلی در مورد کاتیونها می توان نوشت:

$$k_h = \frac{k_w}{k_b}$$

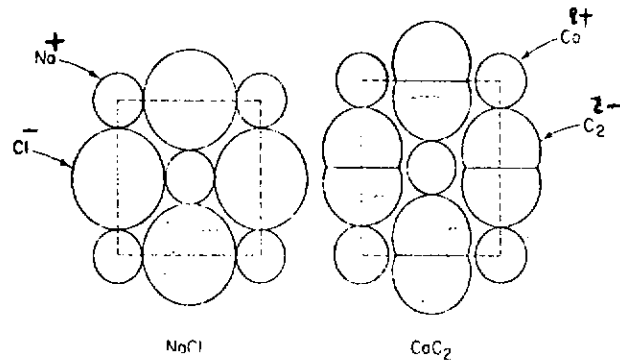
در این رابطه  $k_b$  ثابت یونیزاسیون باز حاصل از واکنش تیدرولیز است ثابت تیدرولیز در مورد آنیونها چگونه محاسبه می شود؟

با استدلالی شبیه آنچه که در مورد کاتیونها گفته شد می توان رابطه زیر را در مورد واکنش تیدرولیز آنیونها به دست آورد.

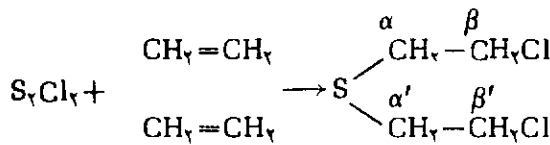
$$k_h = \frac{k_w}{k_a}$$



شکل‌های زیر شبکه بلوری  $CaCl_2$  را در مقایسه با  $NaCl$  نشان می‌دهد.

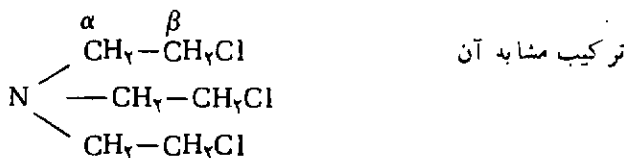
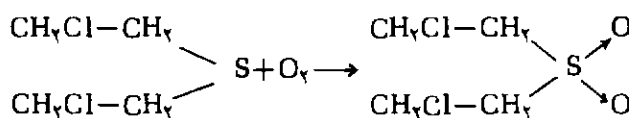


پرسش ۴- گاز خردل چیست؟ چگونه تهیه می‌شود؟  
گاز خردل یا گاز موستارد (Mustard) که گاز اپریت Yperite نیز نامیده می‌شود گازی است سمی و سوزاننده که موجب ایجاد التهاب و تاوول بر پوست بدن می‌شود اولین بار در جنگ جهانی اول از ترکیب اتیلن با  $S_2Cl_2$  طبق واکنش زیر تهیه شد:



نام شیمیایی آن  $\beta\beta'$ -dichloro diethyl Sulphide یا Bis ( $\beta$ -chloroethyl) Sulphide است.

هر گاه گاز اپریت اکسید شود سمیت آن از بین خواهد رفت.



به نام tris ( $\beta$ -chloroethyl) amine است.

پرسش ۵- فرمول ساختمانی ترکیب‌های اکسیژن‌دار نیتروژن چگونه است؟

پاسخ- نیتروژن با اعداد اکسیداسیون مختلف، ترکیبات

پاسخ- الکترولیت‌ها موادی هستند که پس از حل شدن در حلال (که معمولاً آب در نظر گرفته می‌شوند) کم و بیش یونیزه شوند و هر چه درجه یونیزاسیون آنها بیشتر باشد الکترولیت قوی‌تری به شمار می‌روند.

درجه یونیزاسیون مواد در یک حلال، به نوع جسم حل شونده و همچنین نوع حلال بستگی دارد. ترکیبات یونی در حالت جامد مجموعه‌ای از یونهای مثبت و منفی با آرایش هندسی منظم هستند. بنابراین ضمن انحلال در آب شبکه بلوری آنها گسسته شده و تفکیک یونی صورت می‌گیرد. نقش آب در این مورد ایجاد شرایط لازم برای جدا شدن یونها از یکدیگر و تیدراته شدن آنهاست.

به عبارت دیگر انحلال مواد یونی به معنی یونیزاسیون کامل آنهاست و در مورد آنها، انحلال مولکولی (غیر یونی) مورد ندارد. از این نظر درجه یونیزاسیون آنها در آب زیاد بوده و تمام نمکها را می‌توان جزو الکترولیت‌های قوی دانست ولی بر حسب میزان حلالیت نمکها را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

الف- نمکهایی که میزان حلالیت آنها در آب زیاد است (نمکهای محلول). از آنجا که در محلول این نمکها، غلظت یونها زیاد است، حتی محلول رقیق آنها به خوبی رسانای جریان برق است. مانند محلول کلرید سدیم.

ب- نمکهایی که میزان حلالیت آنها در آب بسیار کم است (نمکهای نامحلول).

از آنجا که غلظت یونها در محلول این نمکها بسیار ناچیز است عملاً رسانای جریان برق نبوده و یارسانای بسیار ضعیف می‌باشند. مانند سولفات باریم حاصل ضرب حلالیت این نمک در دمای  $25^\circ C$  برابر  $10^{-10} \times 1/58$  است. غلظت یونهای  $Ba^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  در محلول سیر شده آن عبارت است از:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1/58 \times 10^{-10}$$

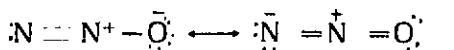
$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1/58 \times 10^{-10}} = 1/25 \times 10^{-5}$$

به طوریکه ملاحظه می‌شود حلالیت  $BaSO_4$  (و در نتیجه غلظت یونها) در محلول سیر شده آن بسیار ناچیز است ولی چون همین مقدار بسیار ناچیز، به طور کامل یونیزه شده است می‌توان سولفات باریم را جزو الکترولیت‌های قوی به شمار آورد.

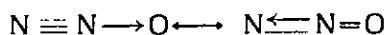
پرسش ۳- فرمول ساختمانی استیلید کلسیم  $CaC_2$  چگونه است؟ این ماده ساختمان یونی دارد. شبکه بلوری آن تا حدی شبیه کلرید سدیم است. که در آن یونهای  $Ca^{2+}$  و  $C_2^{2-}$  کنار یکدیگر قرار دارند.

اکسژندار تشکیل می‌دهد که عبارتند از:

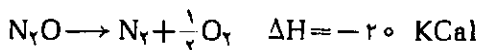
۱-  $N_2O$ ، اکسید نیترو، اکسید دی نیتروژن، اکسید نیتروژن (I) فرمول ساختمانی  $N_2O$  را می‌توان هیبریدرزونانسی از دو شکل رزونانسی زیر دانست:



یا

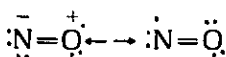


طول پیوند N به N برابر  $1/138^\circ$  و طول پیوند O به N برابر  $1/188^\circ$  است. هیبریداسیون اربیتالهای اتم نیتروژن میانی از نوع sp است. بنابراین مولکول آن خطی است و چون مراکز بارهای مثبت و منفی برهم منطبقند مولکول آن غیر قطبی است ( $\mu=0$ ). گازی است بی‌رنگ و در آب محلول است، چون استنشاق هوای مخلوط با  $N_2O$  نشئه خفیفی ایجاد می‌کند آن را «گاز خنده آور» Laughing gas نامیده‌اند. جسمی است ناپایدار و در اثر حرارت طبق واکنش زیر تجزیه می‌شود:

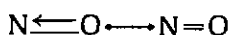


از این نظر اکسیدکننده قوی می‌باشد.

۲- NO، اکسید نیتروژن (II)، اکسید نیتروژن، اکسید نیتريك فرمول ساختمانی آن را می‌توان باشکل‌های رزونانسی زیر نمایش داد:

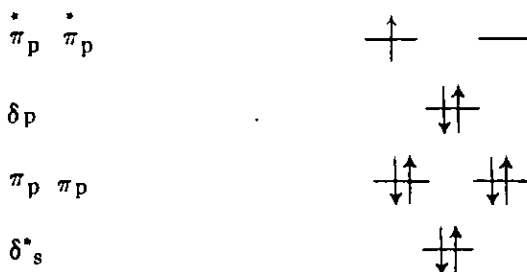


یا



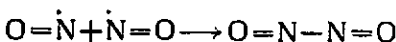
طول پیوند آن برابر  $1/158^\circ$  است

گازی است بی‌رنگ و در آب کمی حل می‌شود. مولکول آن ناهمبندی قطبی است ( $M=0/16D$ ) گاز NO پایدار است و در دمای بالا تجزیه می‌شود و لسی فعال بوده با اکسیژن هوا  $NO_2$  می‌دهد که خرمایی رنگ است. طبق نظریه اربیتال فرمولی فرمول الکترون آن چنین است.

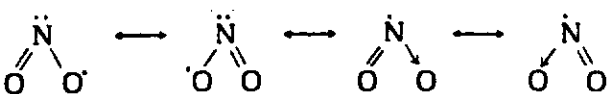


به این ترتیب فرمول ساختمان به صورت:  $N \equiv O$  است که در آن پیوند دوگانه نشان‌دهنده دو پیوند  $\pi_p$  و دو نقطه نشان‌دهنده پیوند  $\delta_p$  - و یک نقطه نشان‌دهنده یک الکترون در اربیتال ضد پیوندی ( $\pi_p^*$ ) است.

بدلت وجود الکترون منفرد (الکترون  $\pi_p^*$ )، مولکول آن پارامگنتیک است ولی در حالت جامد این خاصیت را از دست می‌دهد به نظر می‌رسد در این حالت به  $N_2O_4$  مبدل می‌شود که فاقد الکترون منفرد است.



۳-  $NO_2$ ، دی اکسید نیتروژن، اکسید نیتروژن (IV) برای نشان‌دادن ساختمان الکترونی  $NO_2$  از ساختمانهای رزونانسی زیر می‌توان کمک گرفت:



هیبریداسیون اربیتالهای نیتروژن از نوع  $SP^2$  است اربیتالهایی که در عمل هیبریداسیون شرکت کرده‌اند عبارتند از  $2s$ ،  $2p_x$ ،  $2p_y$ ، یکی از اربیتالهای هیبریدی دو الکترونی و غیر پیوندی است و دو اربیتال دیگر در تشکیل پیوند  $\delta N-O$  شرکت می‌کنند. اربیتال  $2p_z$  که غیر هیبریدی است با دو اربیتال  $2p_z$  تک الکترونی دو اتم اکسیژن از دوطرف همپوشانی جانبی کرده و ابر  $\pi$  غیر مستقر را به وجود می‌آورد. بنا بر این فرمول ساختمانی  $NO_2$  را می‌توان به صورت N نشان داد زاویه



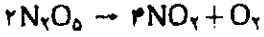
پیوند برابر  $132^\circ$  و طول هر کدام از پیوندهای N به O برابر  $1/208^\circ$  است مولکول  $NO_2$  دارای الکترون منفرد است. از اینرو مولکول آن پارامگنتیک است. مولکول آن قطبی است و گشت آور قطبی آن برابر  $0/29$  دای است گازی است سمی و خرمایی رنگ که با  $N_2O_4$  مخلوط تعادلی تشکیل می‌دهد.



طبق این معادله با سرد کردن سیستم، تعادل به سمت راست و با گرم کردن آن به سمت چپ جا به جا می‌شود. مولکول  $N_2O_4$  بی‌رنگ است و به علت نداشتن الکترون منفرد دیامگنتیک است.

تبدیل  $NO_2$  به  $N_2O_4$  را طبق واکنشهای زیر می‌توان نشان داد:

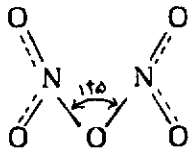
۸-  $N_2O_5$  پنتو کسید دی نیتروژن، اکسید نیتروژن (V) -  
 انیدرید نیتریک جسمی است جامد و سفید رنگ و فرار (در  
 $32^\circ C$  تصمید می شود)  
 بخار آن در اثر حرارت تجزیه می شود.



با آب به اسید نیتریک می دهد.



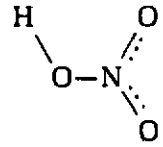
فرمول ساختمانی آن در حالت بخار با حالت جامد آن متفاوت  
 است در حالت بخار دارای فرمول ساختمانی



است.

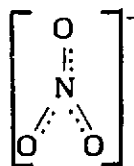
ولی در حالت جامد ساختمان یونی داشته و شامل یونهای  
 $NO_2^+$  و  $NO_3^-$  بنا بر این آن را می توان نترات نیتروژنیم  
 نامید.

۹-  $HNO_2$  نترات نیتروژن مایعی است بی رنگ و در  
 $86^\circ C$  می جوشد هیبریداسیون اتمهای نیتروژن در آن از نوع  
 $sp^2$  بوده بنابراین ساختمان مسطح دارد فرمول ساختمانی آن  
 به صورت زیر است:

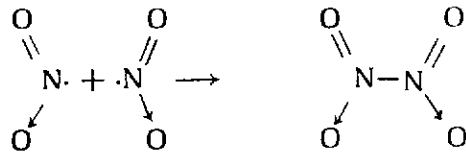
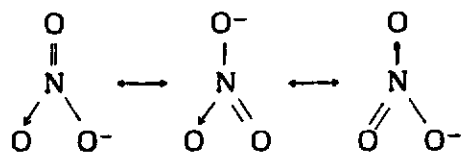


محلول آن در آب، اسید نیتریک نامیده می شود و خاصیت اسیدی  
 قوی دارد.

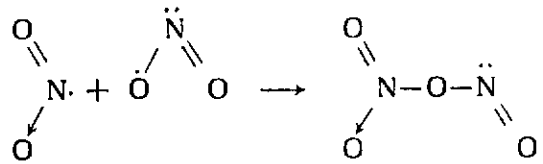
۱۰-  $NO_3^-$  یون نترات هیبریداسیون اتمهای نیتروژن  
 در آن از نوع  $sp^2$  بوده و ساختمان الکترونی آن را می توان  
 به صورت:



و یا هیبرید رزونانسی از شکل های زیر نشان داد:

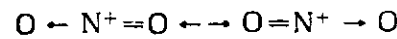


یا

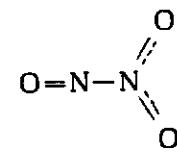


۵-  $NO_2^+$  یون نیتروژنیم - در صورتیکه مولکول  $NO_2$ ،  
 یک الکترون از دست بدهد به یون  $NO_2^+$  مبدل می شود  
 $NO_2 \rightarrow NO_2^+ + e^-$  یون  $NO_2^+$  خطی است و هیبریداسیون  
 اربیتالهای نیتروژن از نوع  $sp$  است. یکی از اربیتالهای  
 هیبریدی که دو الکترونی است در پیوند داتیو یا یکی از  
 اتمهای اکسیژن شرکت می کند. اربیتال هیبریدی دیگر که  
 تک الکترونی است، پیوند کووالانسی  $\delta$  با اتم اکسیژن دیگر  
 تشکیل می دهد، یک اربیتال غیر هیبریدی نیز در تراز الکترونی  
 نیتروژن وجود دارد که با اتم اکسیژن در پیوند کووالانسی  $\pi$   
 شرکت می کند.

بنابراین فرمول ساختمانی  $NO_2^+$  را به صورت زیر می توان  
 نشان داد:



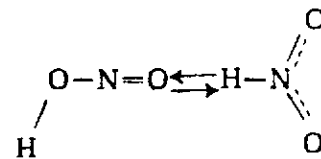
۶-  $N_2O_3$  - تری اکسید دی نیتروژن، اکسید نیتروژن  
 (III)، انیدرید نیترو در شرایط معمولی گازی است قوز رنگ  
 که در اثر سرد کردن به صورت بلورهای آبی تیره متبلور می شود  
 مطالعات طیف سنجی نشان می دهد که بلورهای آن شامل مولکول-  
 هایی با شکل های پایدار



و ناپایدار است.

۷-  $HNO_2$  - نیتريت نیتروژن - در حالت خالص  
 بسیار ناپایدار است و خاصیت اسیدی ضعیف دارد و اسید نیترو  
 نامیده می شود.

$HNO_2$  به صورت زیر است که مخلوط تعادلی تشکیل می دهند



طول هر سه پیوند N به O در آن یکسان و برابر  $1/328^\circ$  است.

پرسش ۶- شعاع اتمی چیست و چگونه محاسبه می‌شود؟

پاسخ- پیش از ظهور تئوری موجی الکترون، دانشمندان اتم را به صورت کره یا حجم و شعاع معین در نظر می‌گرفتند ولی امروزه می‌دانیم که معادلات موجی مربوط به محاسبه تراکم ابر الکترونی، صرفاً بیان‌کننده بیشترین احتمال حضور الکترون در قسمتی از فضا است و احتمال حضور آنرا حتی تا بینهایت نیز نفی نمی‌کند بنا بر این به خوبی معلوم می‌شود که نمی‌توان مرز وحد مشخص و دقیقی برای شعاع یک اتم منفرد در نظر گرفت. از این نظر به منظور سهولت تصور و محاسبه در مورد هر عنصر معین می‌توان در حالت جامد فاصله بین هسته‌ها در مولکول را مبنای ارزیابی شعاع اتمی دانست شعاع اتمی بر حسب نوع عنصر به چند صورت بیان می‌شود:

شعاع کووالانسی (در مورد غیر فلزات)

شعاع کووالانسی (در مورد فلزات)

شعاع واندروانسی (در مورد گازهای بی اثر)

الف- شعاع کووالانسی - در هر پیوند کووالانسی که بین دو اتم یک عنصر برقرار می‌شود به شرطی که پیوند حاصل ساده (از نوع ۱) باشد نصف طول پیوند را در حالت جامد، شعاع کووالانسی اتم آن عنصر می‌نامند در مورد عناصری که پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند شعاع کووالانسی به مفهوم شعاع

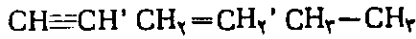
اتمی در نظر گرفته می‌شود، روشن است که به علت همپوشانی اربیتالهای اتمی ضمن تشکیل پیوند کووالانسی و نزدیک شدن هسته‌ها به یکدیگر، شعاع کووالانسی همیشه از شعاع اتمی که برای اتمهای منفرد در نظر گرفته می‌شود کوچکتر است.

ب- شعاع فلزی - فلزات در حالت جامد، پیوند کووالانسی تشکیل نمی‌دهند در مورد فلزات، شعاع اتمی به - مفهوم شعاع فلزی به کار می‌رود که بر حسب تعریف برابر نصف فاصله دو هسته دو اتم مجاور در شبکه بلوری فلز است

ج- شعاع واندروانسی- در مورد اتمهای گازهای بی اثر، که پیوند کووالانسی تشکیل نمی‌دهند، در حالت جامد اتمها با یکدیگر تماس خواهند بود در مورد این عناصر نیز، نصف فاصله دو هسته دو اتم مجاور به عنوان شعاع اتمی منظور شده و با اصطلاح شعاع واندروانسی بیان می‌شود.

لازم به تذکر است که اگر بین دو اتم پیوند دو گانه یا سه گانه تشکیل شود به علت همپوشانی بیشتر اربیتالهای تشکیل دهنده پیوند، هسته‌های آنها به یکدیگر نزدیک تر شده و موجب کوتاه تر شدن طول پیوند و در نتیجه شعاع کووالانسی خواهد شد.

مثال طول پیوند C به C در



بر حسب آنگستروم به ترتیب برابر  $0/117$ ،  $0/137$  و  $0/154$  خواهد بود

### بقیه پیشگفتار

کوششها ملت ما را به اهداف مقدسی که در انقلاب خود داشته نزدیکتر کند و سبب شود تا معلمان این کشور عالمتر از پیش و دانش آموزان ما علم دوست تر از گذشته شوند و کشور ما از ننگ وابستگی علمی و اقتصادی به قدرتهای ستمگر جهان که علم را به صورت ابزاری در خدمت امیال و اهداف شیطانی خود در آورده‌اند رهایی یابد، چنانکه خوشبختانه به لطف الهی از ننگ وابستگی سیاسی که منشأ همه وابستگیهای دیگر است رهایی یافته است. از خداوند کریم می‌خواهیم تا ما را در راهی که در پیش داریم موفق گرداند، نیت ما را خالص و خالص تر سازد تا در همه کارها به یاد او باشیم و به او توجه داشته باشیم، مدد از او بخواهیم و با هم بخوانیم:

همتم بدرقه راه کن ای طایر قدس

که در ازست ره مقصد من نوسفرم

خوانندگان از گوشه و کنار به سبب تأخیر در انتشار شماره‌های پیشین داشته‌اند به خوبی می‌توان دانست که تا چه اندازه به مجله تخصصی مربوط به خود علاقه پیدا کرده‌اند و همین جا باید گفت که این گلايه‌ها البته بجا بوده و جای آن است که هم پوزش خواسته شود و هم با امیدواری اطمینان داده شود که در آینده انتشار مجلات با سرعت و نظم بیشتری صورت گیرد.

سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی از سردیر محترم و هیئت تحریریه ارجمند مجله صمیمانه سپاسگزاری می‌کند و از همه خوانندگانی که در طول انتشار شماره‌های قبل به صور مختلف این اقدام علمی را تأیید کرده‌اند تشکر می‌نماید.

نگارش این ستور همزمان با سالگرد پیروزی و آغاز هشتمین سال انقلاب اسلامی صورت می‌گیرد. بجاست که در این فرصت و مناسبت، اظهار امیدواری کنیم که مجموعه این

# اخبار

## صنعتی

در آستانه میلاد پر برکت رسول اکرم (ص) کوره دوم ذوب مس مجتمع عظیم مس سرچشمه راه اندازی شد.

کرمان - در آستانه میلاد پر برکت رسول گرامی اسلام و همزمان با برگزاری هفته وحدت سال جاری طی مراسمی با حضور سرپرست وزارت معادن و فلزات، رئیس و اعضای کمیسیون برنامه و بودجه و استاندار کرمان، بهره برداری رسمی از کوره دوم ذوب مس مجتمع عظیم مس سرچشمه با ظرفیت ۷۵۰ تن مس کنسانتره (concentré) در روز آغاز شد. بدین ترتیب مهندسان و کارشناسان متعهد مجتمع عظیم مس سرچشمه با تلاش شبانه روزی خود و بدون حضور کارشناسان خارجی موفق شدند، پیروزی دیگری در جبهه اقتصاد به دست آورند. مدیر مجتمع مس سرچشمه طی گفتگویی در رابطه با راه

اندازی کوره دوم ذوب مس اعلام کرد: بر اساس یک برنامه تنظیمی کار، گرم کردن کوره دوم ذوب مس در دوم مهرماه ۱۳۶۴ آغاز و در هفته دوم آبان ماه سال جاری عملیات شارژ انجام گردید و نخستین محصول آن به دست آمد.

وی افزود: در حال حاضر قسمتهای تغلیظ و تولید کنسانتره با حجم کار چهار آسیاب کار خود را به خوبی انجام می دهد.

مدیر مجتمع همچنین اعلام کرد پالایشگاه مجتمع مس سرچشمه دومین رکورد تولید مس «کاتد» را از بدو راه اندازی به میزان ۳۶۳۸ تن در مهرماه امسال داشته است.

نقل از اطلاعات شماره ۱۷۷۵۰ مورخ ۷ آذرماه ۱۳۶۴

## آموزشی

کتاب معلم سال سوم علوم تجربی- ریاضی و فیزیک در زیر چاپ است. این کتاب پیش از سال تحصیلی ۶۵-۶۶ به همه مناطق برای دبیران محترم شیمی ارسال خواهد شد.

بقیه از صفحه ۳۵

## پانوشتها

۱-Highest occupied MO

۲-Lowest unoccupied MO

۳- Vibrational Relaxation تاکنون کلمه فارسی دلنشین و مناسبی که معادل کلمه رلاکسامیون باشد به نظر نرسیده است.

۴-Multiplicity

۵-Fluorescence lifetime

۶-Absorption, Emission band

۷-Inter system crossing

۸-Triplet

۹-Singlet

۱۰- Stern-Volmer

۱۱- لامپی که بر اساس فتوالکترونیک کار کرده و جریان الکترونی اولیه را چندین برابر می سازد.

۱۲- Kinetic collision rate با سرعت مولکولها اشتباه نشود.

۱۳-Steady state

۱۴-electron transfer

مراجع:

1- M.J. Winter, P.V. Winter Jour of chem. Educ. Vol 61, No 10 (1984)

2- H.D. Burrow, S.J. Formorinho jour. of Ehem educ. Vol 55, No 2 (1978)

3- Q. Barow physical- chemistry, (1979)

با افزایش دما سرعت برخورد مولکولها باهم نیز تا حدودی افزایش می‌یابد. این افزایش سرعت برخورد مولکولها در نتیجه افزایش سرعت حرکت انتقالی آنها با دما است. برای مثال وقتی دما از  $25^{\circ}\text{C}$  به  $35^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد سرعت حرکت انتقالی مولکولها در حدود ۲٪ افزایش می‌یابد که آن به نوبه خود می‌تواند افزایش تقریباً مشابهی را در سرعت برخورد مولکولها باهم به وجود بیاورد. پیدا است که ایسن افزایش نمی‌تواند تاثیر قابل توجهی را در سرعت واکنش حاصل کند. اما همانطور که گفتیم افزایش سرعت واکنش با دما اساساً به این واقعیت مربوط می‌شود که درصدی از مولکولها که انرژی آنها در دماهای بالاتر مساوی یا بیش از یک حداقل معین است بیش از درصد آنها در دماهای پایین‌تر است. مثلاً ایسن درصد وقتی که از  $25^{\circ}\text{C}$  به  $35^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد، ممکن است ۲ تا ۳ یا چند برابر شود.

$$\frac{k_2}{k_1} = 2/95$$

و بالاخره با انرژی فعالسازی  $60000$  کالری برمول و در دماهای گفته شده، به دست می‌آوریم:

$$\frac{k_2}{k_1} = 25/71$$

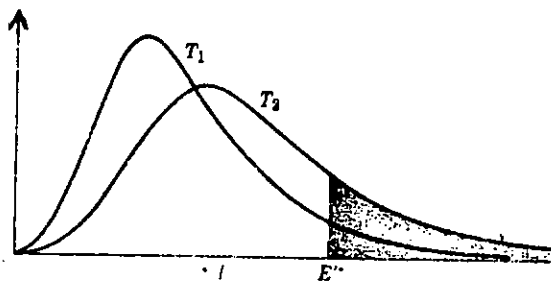
وقتی انرژی فعالسازی همان  $60000$  کالری برمول باشد، اما دما از  $500$  به  $510^{\circ}\text{K}$  افزایش یابد برای نسبت  $k_2/k_1$  به دست می‌آید،

$$\frac{k_1}{k_2} = 3/27$$

از مثالهای عددی بالا به خوبی پیدا است که چند برابر شدن سرعت یا ثابت سرعت واکنش در ازای هر  $10^{\circ}\text{C}$ ، افزایش در دما، به شدت تابع انرژی فعالسازی و دمای آزمایش می‌باشد.

### ۱۰- تجزیه و تحلیل افزایش سرعت واکنش با دما از دیدگاه نظریه برخوردی سرعت

برای بررسی علمی افزایش سرعت واکنش با دما، نخست بایستی به چگونگی توزیع انرژی در بین مولکولها در دماهای متفاوت توجه کنیم. این توزیع برای دو دمای  $T_1$  و  $T_2$  موافق منحنیهای ترسیم شده در شکل زیر است:



شکل-۴: چگونگی توزیع انرژی در بین مولکولها در دو دمای  $T_1$  و  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) از مقایسه این دو منحنی توزیع انرژی معلوم می‌شود که در دمای بالاتر، کسری از مولکولها که دارای حداقل انرژی لازم برای انجام واکنش‌اند، به مراتب بیش از دمای پایین‌تر است. از این رو، در دمای بالاتر، کسری از برخوردها که مؤثر واقع می‌شوند، بیش از دمای پایین‌تر خواهد بود که این خود به معنای افزایش سرعت واکنش با دما می‌باشد. در شکل، کسری از مولکولها که دارای انرژی بیش از یک حداقل معین‌اند به صورت سطح زیر منحنی و پررنگ نشان داده شده است.

زیر نویسها:

۱- Reactants

۲- Products

\* زیر نویس (aq) از واژه aqueous به معنای آبی می‌باشد. در واقع  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  یون  $\text{Cl}^-$  محلول در آب را می‌رساند.

\* زیر نویسهای s, l و g به ترتیب از کلمات solid, liquid و gas گرفته شده‌اند و به ترتیب مایع، جامد و گاز را می‌رسانند.

۳- homogeneous

۴- heterogeneous

۵- stoichiometry equation

۶- over all reactions

۷- elementary reactions

۸- mass action law

۹- order of reaction

۱۰- activated complex

۱۱- reaction coordinate

۱۲- activation energy

۱۳- Arrhenius equation

۱۴- Frequency factor

## جدول ۱۴

ماده	لیتیم	سدیم	پتاسیم	روبیدیم	سزیم
دمای ذوب (°C)	۱۸۰/۵	۹۷/۸	۶۳/۲	۳۹	۲۸/۶
دمای جوش (°C)	۱۳۳۱	۸۹۰	۷۶۶	۷۰۱	۶۸۵

با دمای جوش مایعات قطبی و غیر قطبی از دمای جوش مایعات یونی پایین تر است.

۲- جرم مولی ذراتی که از سطح مایع خارج می شوند، که هرچه بیشتر باشد، برای خارج شدن در سطح مایع به انرژی بیشتر احتیاج دارد. بر همین اساس است که مثلاً بر اساس داده های جدول ۱۴ نقطه ذوب فلزات قلیایی از سدیم تا سزیم با شدت بیشتری نسبت به نقطه جوش آنها تغییر می کند. زیرا

های جاذبه بین ذرات در حالت جامد و مایع، از نوع نیروهای ضعیف و اندروالی است، بین نقاط ذوب و جوش آنها، همان طوری که داده های جدول ۱۴ نشان می دهد، تفاوت چندانی وجود ندارد.

مثلاً حداکثر این تفاوت در مورد گازهای بی اثر برابر ۹°C (در رادن) است در صورتی در مورد فلزات قلیایی، حداکثر تفاوت به ۱۱۵۰°C (در لیتیم) می رسد.

## جدول ۱۵

ماده	هلیوم	نتون	آرگون	کریپتون	گزنون	رادن
دمای ذوب (°C)	-۲۷۲	-۲۴۹	-۱۸۹	-۱۵۷	-۱۱۲	-۷۱
دمای جوش (°C)	-۲۶۹	-۲۴۶	-۱۸۶	-۱۵۳	-۱۰۸	-۶۲

گرچه با افزایش عدد اتمی این فلزات، فاصله ذرات زیادتر شده و انرژی کمتری برای جدا کردن آنها از یکدیگر لازم است ولی در ضمن، جرم مولی ذرات نیز به تدریج افزایش می یابد که باعث بالا رفتن دمای جوش می شود در صورتی که افزایش جرم مولی ذرات فلزی و یا یونی که با زیادتر شدن فاصله آنها در شبکه بلور و کاهش انرژی شبکه بلور آنها همراه است موجب پایین آمدن دمای ذوب می شود.

## توجه ۲

وجود پیوندهای کووالانسی بین اتمها در مولکول را نباید با پیوندهای بین مولکولهای کووالانسی اشتباه کرد. مثلاً در مورد متان (CH<sub>4</sub>) بین اتمها در مولکول پیوندهای کووالانسی بسیار قوی وجود دارد که به طور کلی تأثیر بر دمای ذوب و یا جوش آن ندارد. ولی بین مولکولهای آن نیروهای ضعیف و اندروالی وجود دارد که عامل اساسی در پایین آوردن دمای ذوب و جوش آن است.

## توجه ۱

در جامدات مولکولی (واندروالی) به علت اینکه نیرو-

۱- در این مقاله هر جا که از نقطه جوش مواد، صحبت می شود، منظور نقطه جوش نرمال (Normal boiling point) یعنی دمای جوشیدن آنها در فشار یک اتمسفر است.

۲- در این مقاله هر جا که صحبت از دمای ذوب مواد می شود، منظور دمای ذوب نرمال آنهاست.

\* این جدول از کتاب شیمی معدنی پیشرفته کاتن (چاپ دوم - صفحه ۱۰۰) گرفته شده است.

۳- حرف  $\mu$  (که گاهی تلفظ می شود) علامت الکترونگاتیوی است.

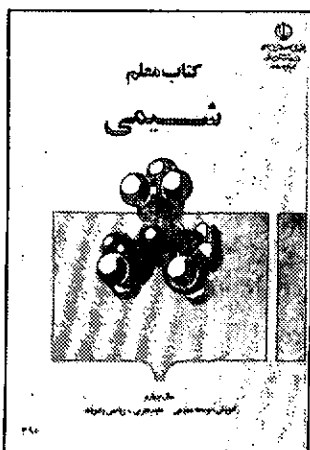
۴-  $\text{e.s.u. cgs}$ ، علامت واحد الکترواستاتیکی در سیستم cgs است.

۵- از جدول صفحه ۷۵ کتاب شیمی سال دوم دبیرستان، چاپ سال ۶۴.

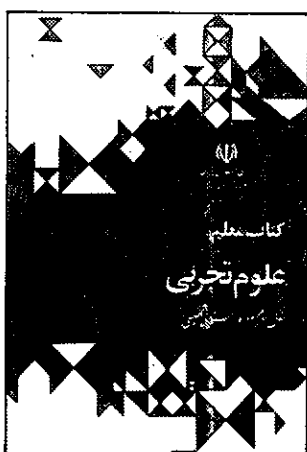
\* در برخی از منابع به جای علامت  $\Delta H_{f.e}$  علامت  $\Delta H_{f.e}$  را به کار می برند.



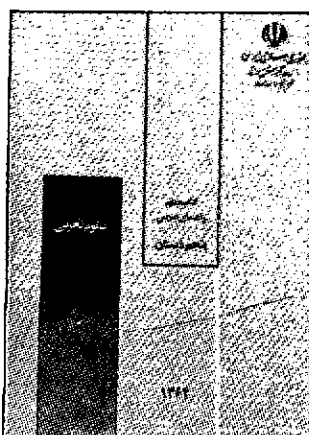
# آشنایی با کتب و مجلات شیمی و علوم تجربی



عنوان کتاب: کتاب معلم شیمی سال چهارم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک  
انتشارات: دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی و تألیف کتابهای درسی  
تاریخ انتشار: ۱۳۶۴ کتاب در ۳۴۸ صفحه شامل سه بخش:  
بخش اول: روش تدریس شیمی سال چهارم شامل شش فصل  
بخش دوم: شیمی معدنی شامل دو فصل  
بخش سوم: شیمی آلی شامل سه فصل  
مؤلفان: دکتر علی سیدی، کرامت‌الله مهربان و حسام امینی



عنوان کتاب: کتاب معلم علوم تجربی سال سوم دوره راهنمایی  
انتشارات: دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی و تألیف کتابهای درسی  
تاریخ انتشار: ۱۳۶۳ کتاب در ۱۵۲ صفحه  
مؤلفان: محمود بهزاد، احمد خواجه‌نصیر طوسی و هوشنگ شریف‌زاده



عنوان کتاب: کتاب معلم (راهنمای تدریس) علوم تجربی پنجم دبستان  
انتشارات: دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی و تألیف کتابهای درسی  
تاریخ انتشار: ۱۳۶۴ کتاب در ۱۹۸ صفحه شامل هشت بخش:  
بخش اول (موجودات زنده را چگونه طبقه‌بندی می‌کنند؟)، بخش دوم  
(مواد از چه تشکیل شده است؟)  
بخش سوم (هوا در اطراف ما)، بخش چهارم (وضع هوا را چگونه  
پیش‌بینی می‌کنند؟) بخش پنجم (آتش چیست؟)، بخش ششم (بدن شما  
چگونه کار می‌کند؟) بخش هفتم (ستارگان) و بخش هشتم (پرواز در هوا)  
مؤلفان: عطاء‌الله بزرگ‌نیا، محمد پاک‌روان



خوانندگان گرامی این پرسشنامه به عنوان يك نظرخواهی در مورد کیفیت مجله رشد آموزش شیمی و کاربرد محتوای آن است. بی شک شما پاسخگوی محترم که با این مجله در ارتباط هستید و در ضمن مقاله‌های این مجله در رابطه با کار و تخصص شما تهیه شده است، می‌توانید راهنمایی آگاه برای این نشریه در هر زمینه باشید. تکمیل و برگرداندن این پرسشنامه از طرف شما به ما کمک خواهد کرد. سعی خواهیم کرد تا آنجا که بتوانیم پیشنهادهای شما را به کار بندیم، باشد که پیشنهادهای سازنده شما دشواری‌های ما را مرتفع سازد و به پر بار شدن هر چه بیشتر مطالب مجله کمک نماید.

نام ..... نام خانوادگی ..... شهرستان .....

محل کار ..... آدرس منزل .....  
 تلفن محل کار ..... تلفن منزل .....

- ۱- سابقه تدریس در دبستان  در دبیرستان  مدارس عالی
- ۲- چند سال شیمی تدریس کرده‌اید.
- ۳- مقاله‌های مجله رشد آموزش شیمی در مجموع از نظر آموزش با مطالب کتب شیمی دبیرستان و مطالب علمی مربوط به دوره راهنمایی تحصیلی، چه ارتباطی دارد کامل  متوسط
- ۴- آیا مقاله‌های مجله رشد آموزش شیمی می‌تواند برخی از دشواریهای شما را در علم شیمی حل کند چگونه؟

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

- ۶- به نظر شما این مجله تا چه حد کمبودهای کتاب معلم (راهنمای تدریس) را جبران می‌کند. کاملاً  تا اندازه‌ای  هیچ
  - ۷- به نظر شما غیر از معلمان شیمی دیگران هم می‌توانند از این مجله بهره‌گیرند؟ بلی  خیر
- در صورت پاسخ بلی چرا؟

۸- در صورت داشتن تألیفات نام و موضوع آنها ذکر کنید.

- ۹- بالاترین مدرک تحصیلی  رشته تحصیلی  رشته تخصصی  از چه دانشگاهی فارغ‌التحصیل شده‌اید
- ۱۰- به کدام يك از زبانها تسلط کامل دارید و می‌توانید صحیح ترجمه بفرمائید.

اظهار نظر و پیشنهادات

## اطلاعه

### درباره نشریات رشد آموزش تخصصی

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

این نشریات در حال حاضر عبارتند از:

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

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

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

#### محل فروش آزاد

الف - تهران:

- ۱ - کتابفروشی شهید سید کاظم موسوی - اول خیابان ایرانشهر شمال
- ۲ - فروشگاه انتشارات رشد - خیابان انقلاب بین ولی عصر و کالج
- ۳ - مرکز نشر دانشگاهی - نمایشگاه دانشی کتاب
- ۴ - نمایشگاه دانشی کتاب کودک - روبروی دانشگاه تهران
- ۵ - کتابفروشی صفا - روبروی دانشگاه تهران
- ۶ - کیوسکهای معتبر مطبوعات

ب - شهرستانها:

- ۱ - باختران - کتابفروشی دانشمند - خیابان مدرس پاساژ ارم
- ۲ - آذربایجان شرقی (تبریز) - مطبوعاتی ملازاده
- ۳ - آذربایجان غربی (ارومیه) - مطبوعاتی زینالپور
- ۴ - اصفهان - کتابفروشی مهرگان و کتابفروشی جنگل
- ۵ - مازندران (ساری) هماهنگی گروههای آموزشی استان
- ۶ - کرمان - پارک مطهری - فرهنگسرای زمین
- ۷ - خرم‌آباد - خیابان شهدای شرقی، کتابفروشی آسیا

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



#### فرم اشتراک مجلات رشد تخصصی

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



سید محمد سعید



راکتش بنامیم یا آب یا انفجار خمره است.