

رفتار گازها

مقدمه

در این فصل توجه خود را بر روی یکی از سه حالت ماده، یعنی حالت گازی معطوف می‌داریم. اما چرا ابتدا گازها را بررسی کنیم؟ دلیل اصلی می‌تواند این باشد که در بسیاری جنبه‌ها مطالعه گازها ساده‌تر از مطالعه جامدات است. بررسی حالت‌های جامد و مایع را به زمانی موکول می‌سازیم که فصل پیوندهای شیمیایی را مطالعه کرده باشیم. رفتار گازها به نحو قابل توجهی مشابه است و این مشابهت تا حدودی به ما امکان می‌دهد تا گاز ایده‌آل را تعریف کنیم، و سپس خواص گازهای حقیقی (گازهای واقعی) را با خواص گازهای ایده‌آل مقایسه کنیم. بیشتر گازهای حقیقی تقریباً رفتاری شبیه رفتار گاز ایده‌آل از خود نشان می‌دهند. به خصوص چنین تشابهی وقتی بیشتر می‌شود که فشار گاز چندان زیاد نباشد، و دمای آن هم بسیار پایین نباشد. در این فصل نشان خواهیم داد که می‌توان رفتار گازها را از نظریه جنبشی گازها، که پیچیده هم نیست، هم از نظر کیفی و هم از نظر کمی، توصیف کرد. در این نظریه از یک مدل ساده فیزیکی استفاده می‌شود که در آن رفتار گازها کاملاً منطقی به نظر می‌رسد.

۱-۲ مشاهده رفتار گازها

خواص حالت گازی مواد از جمله مواردی است که می‌توان آن را بر مبنای قوانین ساده‌ای توضیح داد. در مباحث بعدی این فصل چنین قوانینی را بررسی خواهیم کرد. این قوانین حجم را به فشار، دما، و مقدار گاز ربط می‌دهند.

حجم

از آنجایی که یک گاز به طور آبی منبسط می شود و ظرف خود را کاملاً پر می کند، حجم یک گاز را معادل حجم ظرف قرار می دهند. امروزه توصیه شده است که کمیتها برحسب دستگاه آحاد بین المللی موسوم به SI مطرح شوند. واحد کمیتهای مختلف در این دستگاه و دستگاههای دیگری در جدول ۱-۲ درج شده است. در سیستم SI واحد طول، متر (m) است و به همین جهت واحد اصلی حجم، متر مکعب (m^3) می باشد که تا اندازه ای واحد بزرگی است. برای مقاصدی که در این فصل دنبال می کنیم واحد دسیمتر مکعب (dm^3) واحد مناسبتری است. دسیمتر مکعب را معمولاً لیتر می نامند^۱. برای حجمهای کوچکتر، از سانتیمتر مکعب (cm^3) استفاده می کنیم که معادل میلی لیتر (mL) است.

فشار

فشار را به صورت نیروی وارد شده بر واحد سطح تعریف می کنند. در سیستم انگلیسی معمولاً فشار را برحسب پوند بر اینچ مربع ($lb\ in^{-2}$) بیان می کنند. در سیستم SI واحد فشار پاسکال (Pa) یا کیلو پاسکال (kPa) است. یک کیلو پاسکال تقریباً با فشار وارد شده توسط یک وزنه ۱۰ گرمی بر $1\ cm^2$ برابر می باشد. اما در شیمی زیاد از واحد پاسکال یا کیلو پاسکال استفاده نمی شود. واحدهایی که معمولاً در شیمی مورد استفاده قرار می گیرند اتمسفر و میلیمتر جیوه می باشند. یک اتمسفر فشاری است که در صفر درجه سانتیگراد یک ستون جیوه مایع به ارتفاع ۷۶۰ میلیمتر بر واحد سطح وارد می کند. از آنجایی که این فشار تقریباً با فشار جو در سطح دریا برابر است آنرا یک اتمسفر می نامند.

ما در ته اقیانوسی از هوا زندگی می‌کنیم. هوا دارای جرم است و بر سطح زمین و در نتیجه بر بدن ما فشار وارد می‌کند. این فشار معمولاً در سطح دریا بیشترین مقدار را دارد. در ارتفاعات فشار اتمسفر کمتر است، زیرا که وزن کمتری از هوا بر بدن ما فشار وارد می‌کند. به عنوان مثال در یک ارتفاع ۱۹۰۵ متری فشار وارد شده تقریباً ۸۰ درصد فشار اتمسفر (فشار در سطح دریا) است. در ضمن فشار هوا با شرایط جوی تغییر می‌کند. در یک روز کاملاً آفتابی فشار جو بیشترین مقدار را دارد و در یک هوای توفانی فشار کاهش می‌یابد.

مقدار ماده

مقدار ماده به صورت مول در نظر گرفته می‌شود و برای محاسبه آن اگر مقدار ماده را بر وزن اتمی یا مولکولی آن تقسیم کنیم تعداد مول به دست می‌آید. مقدار ماده ممکن است بر حسب تعداد اتمها یا مولکولها داده شود که به سادگی می‌توان آن را به مول تبدیل کرد.

دما

مقیاس دما در تمام موارد مطرح شده در این فصل کلوین است. چگونگی به دست آمدن این مقیاس در قانون چارلز توضیح داده می‌شود. برای به دست آوردن دمای کلوین یا مطلق چنین عمل می‌کنیم. $T/K = 273 + t/^\circ C$ (که T و t دما به ترتیب در مقیاسهای کلوین و سانتیگراد است).

۲-۲ رابطه حجم - فشار : قانون بویل

در نیمه دوم قرن هفدهم رابرت بویل و آدام ماریوت، دو فیزیکدان فرانسوی، مستقلاً وابستگی حجم و فشار را در دمای ثابت مطالعه کردند. این دو نفر از دستگاہی استفاده کردند، که در آن یک نمونه گاز در انتهای بسته یک مانومتر درجه بندی شده محبوس شده بود. با افزودن جیوه به انتهای باز مانومتر می توان فشار گاز را افزایش داد و در هر فشاری، حجم اشغال شده گاز را اندازه گیری کرد.

نتایج یک سری اندازه گیری های فشار - حجم که بر روی گاز هیدروژن در دمای 25°C انجام گرفته دو نکته در این نتایج نهفته است. یکی اینکه با افزایش

فشار روی گاز هیدروژن حجم این گاز کاهش می یابد. دوم اینکه افزایش فشار و کاهش حجم به گونه ای است که حاصلضرب فشار در حجم، ثابت می ماند. ثابت بودن حاصلضرب PV چیزی بود که توجه بویل و ماریوت را به خود جلب کرد. این نتایج در رابطه زیر خلاصه می شود:

$$PV = K \quad (2-5)$$

و در این رابطه، P فشار گاز، V حجم گاز و K عدد ثابتی است که مقدار آن به دما و مقدار گاز بستگی دارد. اگر تعداد مولهای گاز را با n و دما را با T نشان دهیم، رابطه (۲-۵) را می توان به صورت کاملتر زیرنوشت:

$$PV = K \quad (\text{در } n \text{ و } T \text{ ثابت}) \quad (2-6)$$

رابطه (۲-۶) را به عنوان قانون بویل و یا قانون ماریوت می شناسیم.

قانون بویل را می توان به صورت دیگری نیز بیان کرد. از تقسیم طرفین رابطه (۲-۶)، معادله زیر به دست می آید:

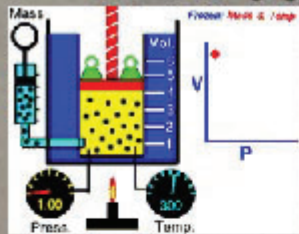
$$V = K \frac{1}{P} \quad (2-7)$$

K ثابت تناسب است و رابطه فوق نشان می دهد که حجم یک مقدار مشخص از یک گاز در دمای ثابت با فشار آن رابطه معکوس دارد.

قانون بویل و گاز ایده‌آل

اندازه‌گیریهای بسیار دقیق نشان می‌دهد که حاصلضرب PV در دمای 25°C کاملاً ثابت نیست، یا به عبارتی، گاز هیدروژن "کاملاً" از قانون بویل پیروی نمی‌کند. البته گازهای دیگر هم در چنین بررسی‌های کمی از قانون بویل انحراف نشان می‌دهند. از آنجایی که تمام گازها در فشارهای کم و دماهای زیاد تقریباً از قانون بویل پیروی می‌کنند، تعریف کردن یک گاز ایده‌آل، گازی فرضی که در تمام دماها و فشارها کاملاً از قانون بویل پیروی کند، می‌تواند مفید باشد. چنین تعریفی به ما اجازه می‌دهد که بگوییم رفتار حجم - فشار یک گاز حقیقی (گازی که حقیقتاً وجود دارد) با افزایش دما و کاهش فشار به رفتار گاز ایده‌آل نزدیک می‌شود.

پیروی از قانون بویل قسمتی از تعریف گاز ایده‌آل است. قسمت‌های دیگر این تعریف را به زودی ارائه خواهیم داد. در حدود دمای اطاق و فشار اتمسفر، بسیاری از گازها انحراف کمی از رفتار گاز ایده‌آل از خود نشان می‌دهند. در این فصل درباره طبیعت و عوامل مؤثر در چنین انحرافات صحبت خواهیم کرد.



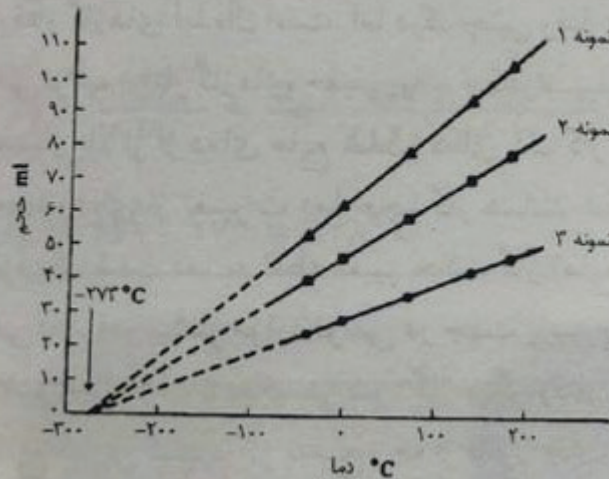
نمایش نموداری قانون بویل

از رسم داده‌های موجود **گرم کردن هیدروژن** می‌توان نموداری مانند شکل ۲-۴ را به دست آورد. منحنی به دست آمده قسمتی از یک هذلولی است. البته تابع $PV=K$ نیز نشان‌دهنده این حقیقت می‌باشد. داده‌های **گرم کردن هیدروژن** می‌توان به صورت دیگری نیز رسم نمود، بدین ترتیب که اگر حاصلضرب PV را در مقابل P رسم کنیم یک خط راست با شیب صفر به دست می‌آید که خود نشان‌دهنده ثابت بودن حاصلضرب PV است. می‌توان عکس فشار $\frac{1}{P}$ را برحسب V رسم نمود که خط مستقیمی به دست می‌آید که از مبدأ مختصات می‌گذرد.

۳-۲ اثر دما : قانون چارلز

در سال ۱۷۸۷ یک فیزیکدان فرانسوی به نام ج. چارلز تغییرات حجم مقدار معینی از هریک از گازهای اکسیژن، هیدروژن، کربن دی اکسید، و هوا را با دما بررسی کرد. چارلز مشاهده کرد که وقتی در فشار ثابت دمای هر یک از این گازها را از 0°C به 80°C برساند، تغییر حجم تمام گازها تقریباً با هم برابر است. در فاصله بین سالهای ۱۸۰۶ تا ۱۸۰۸، ژ. گیلوساک توانست فهرست گازهای چارلز را کاملتر کند. در ضمن او نشان داد که در فشار ثابت به ازاء یک درجه سلزیوس افزایش دما، هر گازی به اندازه $\frac{1}{273}$ حجمش در 0°C منبسط می گردد.

نتایج سه نمونه از بررسیهای چارلز و گیلوساک در شکل ۲-۵ نشان داده شده است. در اینجا برای سه نمونه مختلف هیدروژن (با جرمهای متفاوت) حجم در مقابل دما رسم شده است. واضح است که در هر یک از این نمودارها، مختصات هر نقطه حجم و دمای نمونه را نشان



شکل ۲-۵ قانون چارلز. V در مقابل t . در این تجربه حجمهای سه نمونه مختلف گاز هیدروژن در دماهای مختلف اندازه گیری شده است. البته در این بررسیها فشار را ثابت نگه داشته ایم. داده های به دست آمده در این سه بررسی در نمودار فوق رسم شده است. برای هر نمونه نقاط به دست آمده (با مختصات V و t) روی یک خط مستقیم قرار می گیرند. از برون یابی هر یک از این خطها محور دما در -273°C قطع می شود.

می‌دهد. در ضمن برای هر نمونه گاز فشار ثابت نگه داشته شده است. برون‌یابی هر یک از این نمودارها سرانجام محور دما را در نقطه‌ای قطع خواهد کرد که در آن نقطه $V = 0$ است. البته همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود این سه نمودار محور دما را در یک نقطه قطع می‌کنند، و چنین برمی‌آید که اگر دمای گاز هیدروژن به -273°C رسانده شود حجمش برابر با صفر می‌گردد. ظاهراً در این دما باید گاز محو شود. آزمایشهای مشابه با گازهای مختلف اطلاعاتی به دست داد که از رسم نمودار آنها خطوط راستی حاصل می‌شد که همگی محور دما را در -273°C قطع می‌کردند. از آنجایی که حجم کمتر از صفر غیرممکن می‌باشد پس دمای -273°C کمترین دما است، و به همین دلیل آنرا صفر مطلق، یعنی پایین‌ترین دما، می‌نامند (با پنج رقم معنی دار صفر مطلق برابر با $-273/15^{\circ}\text{C}$ است).

معادله هر یک از خطوط مستقیم در شکل ۲-۵ باید از معادله کلی

$$V = a(t + 273) \quad (\text{در } n \text{ و } P \text{ ثابت}) \quad (۸-۲)$$

پیروی کند که در آن V حجم گاز، t دمای سلزیوس و a شیب خط مستقیم است. از آنجایی که در

مقیاس سلزیوس دما از رابطه $T/\text{K} = t/^{\circ}\text{C} + 273$ به مقیاس کلوین ربط داده می‌شود، در این صورت می‌توان رابطه (۸-۲) را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{V}{T} = a(n, P) \quad (۹-۲)$$

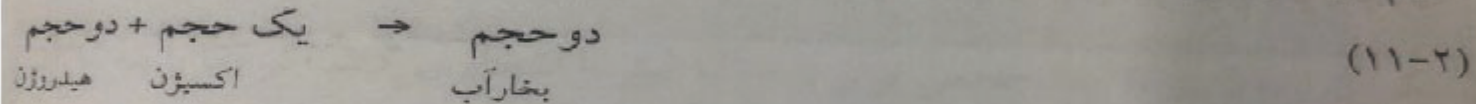
طبق این رابطه ساده، حجم یک مقدار مشخص گاز (تعداد مولهای مشخص) در فشار ثابت با دمای آن در مقیاس کلوین رابطه مستقیم دارد. این بیانی از قانون چارلز است که غالباً به نام قانون گیلوساک معرفی می‌شود.

قانون چارلز و گاز ایده‌آل

همان‌گونه که در رابطه با قانون بویل مطرح کردیم، در اینجا نیز پیروی گازهای حقیقی از قانون چارلز تنها در دماهای بالا و فشارهای پایین امکان‌پذیر است. قانون چارلز یک توصیف کامل از رفتار گازهای ایده‌آل است. اما درک چنین رفتاری محکی در اختیار ما می‌گذارد که به واسطه آن می‌توانیم رفتار گازهای حقیقی را با "رفتار سمبلیک" گازهای ایده‌آل مقایسه کنیم. اگر در دمایی بسیار بالاتر از دمای مایع شدن، دمای یک گاز حقیقی را در فشار ثابت پایین بیاوریم، در محدوده‌ای از تغییرات دما حجم گاز همانند شکل ۲-۵ به طور خطی کاهش می‌یابد. اما با نزدیک شدن دما به نقطه تغییر حالت گاز (مایع شدن) نمودار شکل خطی خود را از دست می‌دهد (در بیشتر موارد قوسی در جهت پایین پیدا می‌کند). به عبارتی، وقتی دمای گاز به دمای تغییر حالت آن نزدیک می‌شود گاز دیگر رفتار ایده‌آل ندارد. البته بدیهی است که وقتی گاز به مایع تبدیل شد، دیگر به هیچ وجه از قانون چارلز پیروی نمی‌کند و بالاخره محو شدن کامل یک گاز در صفر مطلق - همانگونه که قانون چارلز پیش‌بینی می‌کند، مسأله‌ای نیست که لازم باشد ما درباره‌اش زیاد فکر کنیم، زیرا تمام گازها در دمایی بالاتر از صفر مطلق تغییر حالت می‌دهند. بنابراین صفر مطلق، دمایی است که اگر گاز تغییر حالت ندهد، و با کاهش دما، رفتار ایده‌آل خود را حفظ کند باید در آن دما حجمش به صفر برسد.

۴-۲ اصل آووگادرو

وقتی گازهای هیدروژن و اکسیژن با یکدیگر ترکیب می‌شوند تا آب تولید شود، یک رابطه ساده بین حجمهای مواد اولیه و محصولات وجود دارد؛ البته این موضوع در صورتی صادق است که حجم گازها در شرایط فشار و دمای یکسانی اندازه‌گیری شوند.

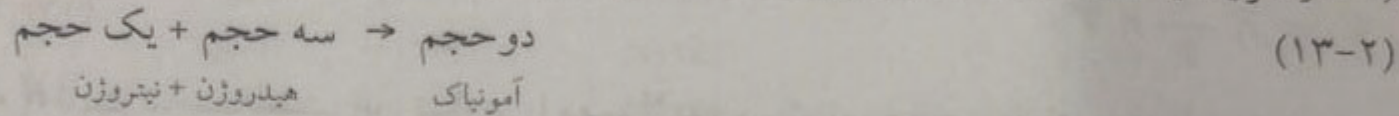


این رابطه را با معادله موازنه شده واکنش تهیه‌آب

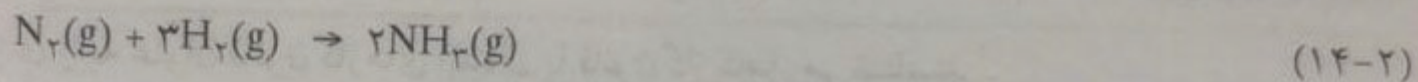


مقایسه کنید. رابطه بین حجمها، مثالی از قانون نسبتهای مشخص گیلوساک است که بدینسان

بیان می‌شود: وقتی حجم گازهای شرکت کننده در یک واکنش را در شرایط یکسان T و P اندازه‌گیری کنیم، نسبت بین این حجمها به صورت اعداد صحیح و کوچکی است. مثال دیگری از کاربرد این قانون می‌تواند تهیه آمونیاک از گازهای هیدروژن و نیتروژن باشد. نسبت حجمهای (که در شرایط یکسان T و P اندازه‌گیری شده‌اند) مواد اولیه و محصولات به صورت زیر است:



و معادله موازنه شده این واکنش از این قرار است:



اما سؤالی که می‌تواند مطرح شود اینست که چرا رابطه بین حجمها دقیقاً همان رابطه‌ای است که بین تعداد مولکولهای مواد شرکت‌کننده در واکنش وجود دارد؟ جواب اینست که حجمهای مساوی از گازهای مختلف، در صورتی که در شرایط یکسان P و T اندازه‌گیری شوند، تعداد مولکولهای مساوی دارند. این مسئله را اولین بار آووگادرو در سال ۱۸۱۱ مطرح نمود و امروزه به نام اصل آووگادرو شناخته می‌شود.^۱

بر مبنای اصل آووگادرو می‌توان ملاحظه کرد که نسبت تعداد مولکولها در دو حجم گاز (حجمها در شرایط یکسان P و T اندازه‌گیری شده باشند) با نسبت خود حجمها برابر است. به عبارت دیگر، در فشار و دمای ثابت، حجم یک نمونه گاز با تعداد مولکولهای موجود در نمونه متناسب می‌باشد. با توجه به اینکه تعداد مولکولها را بر حسب مول بیان می‌کنند می‌توان گفت که در فشار و دمای ثابت، حجم یک نمونه گاز با تعداد مولهای آن متناسب است.

$$V \propto n \quad (\text{در } P \text{ و } T \text{ ثابت})$$

(۱۵-۲)

۵-۲ قانون گاز ایده‌آل

قانون بویل، قانون چارلز، و اصل آووگادرو، هر سه بیان‌کننده تناسبهایی هستند که گازهای ایده‌آل را توصیف می‌کنند. این تناسبها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

$$V \propto \frac{1}{P} \quad \text{قانون بویل: } \quad \text{(در } n \text{ و } T \text{ ثابت)}$$

$$V \propto T \quad \text{قانون چارلز: } \quad \text{(در } n \text{ و } P \text{ ثابت)}$$

$$V \propto n \quad \text{اصل آووگادرو: } \quad \text{(در } T \text{ و } P \text{ ثابت)}$$

از تلفیق این سه تناسب، می‌توان نوشت:

$$V \propto \frac{1}{P} n T \quad (۲-۱۶)$$

حال اگر تناسب (۲-۱۶) را به صورت تساوی درآوریم، خواهیم داشت:

$$V = R \frac{1}{P} n T \quad (۲-۱۷)$$

که R ثابت تناسب است. این تساوی را معمولاً به صورت زیر می‌نویسند:

$$PV = nRT \quad (۲-۱۸)$$

و آن را به عنوان قانون گازهای ایده‌آل یا قانون گاز کامل می‌شناسند.

۸-۲ مخلوط گازها : قانون فشارهای جزئی دالتون

در سال ۱۸۰۱ جان. دالتون براساس یک سری آزمایشهای تجربی نتیجه گرفت که فشار وارد شده بر دیواره ظرف توسط یک مخلوط گازی حاصل جمع فشارهای وارد شده توسط تک تک اجزاء مخلوط گازی است. بنابراین فشار اندازه گیری شده یک مخلوط گازی باید حاصل جمع فشارهایی باشد که، اگر هر یک از اجزای مخلوط، ظرف را به تنهایی اشغال کند، بر دیواره ظرف وارد می کند. بنابراین طبق قانون فشارهای جزئی دالتون می توان گفت : فشار کل وارد شده توسط یک مخلوط گازی، مساوی حاصل جمع فشارهای جزئی هر یک از اجزاء مخلوط می باشد. فشار جزئی به عنوان فشاری تعریف می شود که اگر یک گاز به تنهایی ظرف را اشغال کند، فشاری معادل فشار جزئی خود بر دیواره ظرف وارد کند. شکل ۲-۶ نمایشی از قانون فشارهای جزئی دالتون است. در این شکل فشارسنج، فشار کل را نشان می دهد. با توجه به اینکه فشار جزئی هلیوم 100 mmHg ، و فشار جزئی هیدروژن 300 mmHg است، بنابراین فشار کل باید 400 mmHg باشد. تقریباً بیشتر مخلوطهای گازی از قانون فشارهای جزئی دالتون پیروی می کنند. البته در اینجا فرض براین است که آنها با یکدیگر واکنش نمی دهند.

رابطه‌ای که می‌توان از قانون دالتون نتیجه گرفت از تقسیم رابطه $P_{\text{کل}} = \frac{n_{\text{کل}}RT}{V}$ بر رابطه فشار جزئی هر گاز $P_i = \frac{n_iRT}{V}$ به دست می‌آید و خواهیم داشت

$$\frac{P_i}{P_{\text{کل}}} = \frac{n_i}{n_{\text{کل}}}$$

و چون طبق تعریف تعداد مول هر جزء به کل مولها برابر با کسر مولی است به طور کلی می‌توان نوشت

$$\frac{P_i}{P_{\text{کل}}} = \frac{n_i}{n_{\text{کل}}} = X_i$$

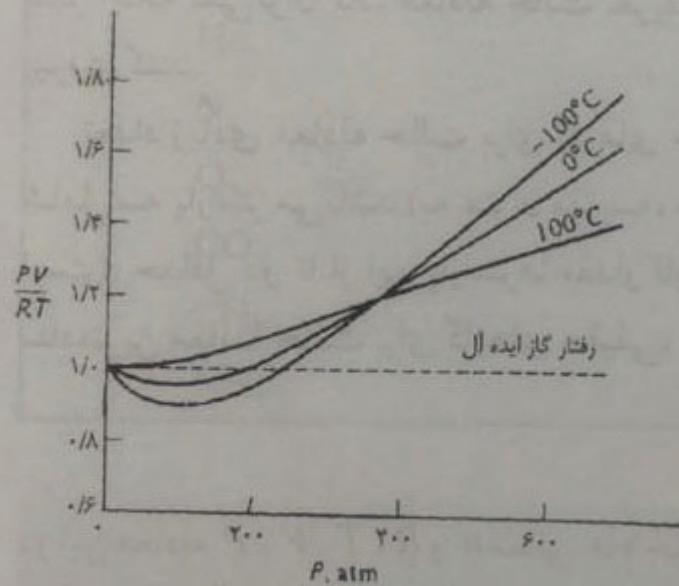
و به عبارت دیگر فشار جزئی هر جزء برابر با فشار کل ضربدر کسر مولی آن جزء است

$$P_i = P_{\text{کل}} X_i$$

۱۲-۲ گازهای حقیقی

در مباحث قبل نشان دادیم که رفتار ایده‌آل در صورتی مشاهده می‌شود که (۱) اثرات متقابل بین مولکولی وجود نداشته باشد (مگر در لحظه برخورد کاملاً الاستیک بین آنها) و (۲) حجمی که خود مولکولها اشغال می‌کنند در مقایسه با حجم ظرف محتوی گاز، قابل صرف نظر کردن باشد. اما باید دانست که در گازهای حقیقی به هیچ یک از این شرایط نمی‌توان به طور صددرصد دست یافت. پس این نتیجه‌گیری منطقی است که بگوییم گازهای حقیقی از رفتار ایده‌آل انحراف نشان می‌دهند.

انحراف از رفتار ایده‌آل



شکل ۲-۱۳ یک مول گاز نیتروژن: رفتار غیر ایده‌آل

برای یک مول گاز ایده‌آل $P\bar{V} = RT$ است که \bar{V} به معنی حجم مولی گاز است. این رابطه را به صورت $\frac{P\bar{V}}{RT} = 1$ می‌نویسیم. یک طریقه مقایسه رفتار یک گاز حقیقی با یک گاز ایده‌آل این است که برای یک مول گاز P ، \bar{V} و T را به طور تجربی به دست آوریم، و سپس نسبت $\frac{P\bar{V}}{RT}$ را در مقابل P رسم کنیم. چنین کاری را برای نیتروژن در سه دمای مختلف انجام می‌دهیم. نتایج این کار در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است.

رفتار گاز ایده‌آل (خط)

بریده بریده‌ها) تنها جهت مقایسه در شکل نشان داده شده است. با توجه به این شکل می‌توان فهمید که انحراف از حالت ایده‌آل در فشارهای زیاد و دماهای پایین محسوس‌تر است. البته چنین نمودارهایی را می‌توان برای گازهای دیگر هم به دست آورد و در آنها نیز ملاحظه می‌شود که در فشارهای کم نسبت $\frac{PV}{RT}$ به ۱ نزدیک و در فشارهای زیاد به نحو چشم‌گیری از رفتار ایده‌آل فاصله می‌گیرد. در ضمن در فشارهای بسیار زیاد این نسبت همیشه از یک بزرگتر است.

چرا قانون گاز ایده‌آل، در فشارهای زیاد و دماهای پایین صادق نیست؟ در فشارهای زیاد مولکولهای یک گاز به هم نزدیک هستند، و از آنجایی که در فشارهای زیاد فضای خالی در گاز بسیار کم است در این صورت حجمهای مولکولی در مقایسه با حجم کل گاز قابل صرف‌نظر کردن نیست. در ضمن در فشارهای زیاد و دماهای پایین نیروهای بین مولکولی هم کم‌اهمیت نیستند. در دماهای بالا تحرکات مولکولی آنقدر زیاد است که اجازه نمی‌دهند چنین تأثیرات متقابلی نقش مهمی ایفا کنند. اما هر چه دما پایین‌تر می‌آید سرعت متوسط مولکولی کاهش

می‌یابد و در نتیجه نیروهای بین مولکولی بر حرکات مولکولی تأثیر خواهند گذاشت

۱۳-۲ معادله حالت برای گازهای حقیقی

اگر بتوانیم برای یک مقدار مشخص از یک گاز، سه متغیر P ، V و T را به یکدیگر ربط دهیم، در این صورت با مشخص بودن دو متغیر، متغیر سوم به راحتی به دست می آید. به عنوان مثال، 0.1 mol اکسیژن در فشار 0.5 atm و دمای 39°C حجم مشخصی را اشغال می کند. به طور کلی هر رابطه ریاضی که فشار، حجم، دما و تعداد n مول یک گاز را به یکدیگر ربط دهد، معادله حالت برای آن گاز نامیده می شود. قبلاً دیدیم که معادله حالت برای گاز ایده آل به صورت $PV = nRT$ است، اما این معادله توصیف کننده دقیق هیچیک از گازهای حقیقی نیست. از این بدتر اینکه نمی توان یک معادله حالت تعریف کرد که حتی دو گاز حقیقی، به طور کامل از آن پیروی کنند.

تعداد زیادی معادله حالت برای گازهای حقیقی ارائه شده است، اما هر یک از آنها حداقل شامل سه پارامتر می باشد (به عنوان مقایسه، معادله حالت یک گاز ایده آل دارای پارامتر ثابت R است). حداقل دو تا از این پارامترها مقدار ثابتی ندارند و برای هر گاز مقادیر خاصی دارند. ساده ترین معادله حالت برای گازهای حقیقی، معادله وان در والس است:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

در این معادله P ، V ، T ، R و n معانی عام خود را دارند، اما a و b مقادیری هستند که باید برای هر گاز از طریق آزمایش تعیین گردند.

۱۴-۲ نظریه جنبشی گازها و گازهای حقیقی

انحراف از رفتار گاز ایده‌آل گازهای حقیقی می‌تواند ناشی از دو عامل باشد: (۱) برای گازهای ایده‌آل حجمی قائل نیستیم که این البته با واقعیت وفق نمی‌دهد، و (۲) مولکولهای گاز ایده‌آل را کاملاً مستقل از یکدیگر فرض می‌کنیم و به عبارت دیگر فرض شده که اثرات متقابل بین مولکولها در گاز ایده‌آل صفر است، که این فرض برای گازهای حقیقی با واقعیت سازگاری ندارد. در بحثهای قبلی خود در مورد نظریه جنبشی گازها فرض کردیم فضایی که هر مولکول می‌تواند اشغال کند با حجم کل ظرف برابر است. چنین فرضی تنها در صورتی می‌تواند درست باشد که خود مولکولها حجمی نداشته باشند، به طوری که تمام فضای ظرف بتواند در اختیار هر مولکول قرار گیرد. به عبارت دیگر، برای یک گاز ایده‌آل

$$V = V_{\text{ایده‌آل}}$$

است، که V حجم ظرف و ایده‌آل V فضای موجود برای هر مولکول است. اما در یک گاز حقیقی، هر مولکول نیز فضایی را اشغال می‌کند، بنابراین حجمی که یک مول گاز حقیقی اشغال می‌کند، در مقایسه با حجمی که یک مول گاز ایده‌آل اشغال می‌کند، حقیقتاً باید کمتر باشد. در معادله وان‌دروالس، عبارت تصحیحی که برای حجم خود مولکولها باید در نظر گرفته شود، ثابت b به زاء یک مول است که در این صورت برای n مول برابر با nb است. بنابراین حجم قابل دسترس برای یک گاز حقیقی برابر است با:

$$V_{\text{ایده‌آل}} = V_{\text{اندازه‌گیری شده}} - nb$$

$$V_{\text{اندازه‌گیری شده}} = V_{\text{ایده‌آل}} + nb$$

بر تصحیح ایجاد شده را در معادله گاز ایده‌آل، $nRT = P V_{\text{ایده‌آل}}$ وارد کنیم، خواهیم داشت:

$$P(V - nb) = nRT$$

اثرات متقابل بین مولکولی را چگونه به حساب آوریم؟ در گاز ایده‌آل چنین اثرات متقابلی وجود ندارد و فشار گاز نمود درستی از بمباران دیواره ظرف توسط مولکولها است. اما اگر نیروهای جاذبه بین مولکولی وجود داشته باشد، مولکولها در مجموع، دیواره ظرف را به شدت بمباران نمی‌کنند، زیرا که از سرعت هر مولکول توسط مولکولهای مجاورش تا حدی کاسته می‌شود. بنابراین فشار اندازه‌گیری شده P ، کمتر از ایده‌آل P است. این اختلاف فشار با مربع غلظت مولکولها یعنی $(n/V)^2$ متناسب است و a ثابت تناسب (مقیاسی از میانگین نیروهای بین مولکولی) می‌باشد. اگر ما فشار اندازه‌گیری شده گاز را با P نشان دهیم و ایده‌آل P را فشار آن در شرایط ایده‌آل فرض کنیم، بنابراین خواهیم داشت:

$$P = P_{\text{ایده‌آل}} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

یا

$$P_{\text{ایده‌آل}} = P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

این تصحیح را در رابطه (۲-۲۹) قرار می‌دهیم، بنابراین نهایتاً نتیجه می‌گیریم که،

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

که این رابطه همان معادلهٔ حالت وان‌دروالس است.

۳- خواص عناصر و جدول تناوبی

مقدمه

بشر در زندگی با مسائل و پدیده های فراوانی روبرو می شود و در صورتی می تواند از آنها بهره کافی بگیرد که به طریقی آنها را به نظم در آورد. در زمینه علم شیمی نیز داده ها و اطلاعات فراوانی که دانشمندان فراهم نموده اند و یا خواهند نمود هنگامی قابل درک است که طبقه بندی و با یکدیگر مقایسه شوند. مندلیف و مایر از این واقعیت استفاده کردند و اولین جدول تناوبی را پیشنهاد نمودند. این دو دانشمند دریافتند که اگر عناصر را براساس افزایش جرم اتمی آنها منظم کنند، خواص شیمیایی و فیزیکی آنها تکرار می شود. در اولین جدول تناقض هایی به چشم می خورد اما سرانجام جدول تناوبی جدید پایه گذاری شد. در جدول تناوبی جدید، عناصر برحسب افزایش اعداد اتمی منظم شده اند.

در حال حاضر، ۱۱۸ عنصر شناخته شده که اغلب آنها در طبیعت وجود دارند و تعدادی نیز به طور مصنوعی ساخته شده اند. با استفاده از جدول تناوبی می توان خصوصیات شیمیایی و فیزیکی این عناصر از قبیل انرژی یونش، شعاع اتمی، تغییرات الکترونگاتیوی، الکترون خواهی و غیره را عمیقا بررسی نمود.

۱-۳ اولین جدول تناوبی

از ابتدا سعی دانشمندان بر آن بود که عناصر را برحسب خصوصیات شیمیایی و فیزیکی طبقه بندی کنند. در این رابطه کوشش های فراوانی شد و تعداد معدودی از جداول پیشنهادی نزدیک به جدول تناوبی امروزی بود.

در سال ۱۷۸۹ آنتوان لاووازیه فهرستی از ۳۳ عنصر شیمیایی را منتشر کرد. او این عناصر را زیر نام های گازی، فلزی، نافلزی و خاکی دسته بندی کرده بود سپس در دهه ۱۷۹۰ یرمیا بنیامین ریشر

جدول وزن معادل را تهیه کرد. به این منظور، مقدار وزنی اسیدهایی که با یک مقدار مشخص باز ترکیب می شدند و نیز مقدار فلزهایی که با مقدار مشخصی اسید ترکیب می شدند را اندازه گیری کرد. در سال ۱۸۲۹ یوهان ولفگنگ دوبراینر دریافت که بسیاری از عنصرها را می توان بسته به ویژگی های شیمیایی آنها، در دسته های سه تایی بخش بندی کرد. برای نمونه لیتیم، سدیم و پتاسیم را با هم در دسته فلزهای واکنش پذیر نرم گذاشت. همچنین او متوجه شد که وقتی عنصرها را به ترتیب وزن اتمی دسته بندی می کند، وزن عنصر دوم (میانی) تقریباً برابر است با میانگین وزن عنصر پیش و پس از خود (عنصر اول و سوم). این پدیده به نام قانون سه تایی یا سه تایی دوبراینر شناخته شد.

شیمیدان آلمانیئوپولد گملینبا همین روش ادامه داد و تا سال ۱۸۴۳ توانست ده دسته سه تایی، سه دسته چهارتایی و یک دسته پنج تایی را شناسایی کند. در سال ۱۸۵۷ ژان باتیست آندره دوما توانست ارتباطهایی میان دسته های گوناگون فلزها به دست آورد. تا این دوره شیمی دانان گوناگون توانسته بودند ارتباطهای گوناگونی میان دسته های کوچک عنصرها به دست آورند؛ اما هیچ یک جدول کلی ارائه نکرده بودند.

در ۱۸۵۸ شیمیدان آلمانی فریدریش آگوست ککوله مشاهده کرد که کربن همواره با چهار اتم پیرامون خود پیوند برقرار می کند. برای نمونه در متان یک کربن با چهار هیدروژن پیرامون خود پیوند خورده است. این مفهوم کم کم با نام والانس یا الکترون های ظرفیت شناخته شد. منظور از والانس یک اتم، تعداد اتم هایی است که با آن اتم پیوند می خورند.

در ۱۸۶۲ یک زمین شناس فرانسوی به نام الکساندر-امیل بگویه دو شانکورتوا یک نمای اولیه از جدول تناوبی را منتشر کرد و نام آن را «مارپیچ خاکی» یا «مارپیچ» گذاشت. او نخستین کسی بود که متوجه ویژگی های تناوبی عنصرها شد و آنها را به ترتیب عدد اتمی از کمتر به بیشتر در یک استوانه مارپیچ مرتب کرد. همچنین او نشان داد که عنصرهایی که ویژگی های مانند هم دارند در فاصله ای ثابت از هم قرار دارند (شمار عنصرهای میان آنها همیشه ثابت است). جدول او برخی یونها و ترکیبها را هم دربرداشت. مقاله ای که او درباره جدول خود منتشر کرد، بیش از دانش شیمی، به مطالب مربوط به زمین شناسی پرداخته بود. برای همین تا پیش از جدول دیمتری مندلیف توجه کمی را به خود جلب کرد.

در ۱۸۶۴ شیمی دان آلمانی، جولیس لوتار میر جدولی ساخته شده از ۴۴ عنصر را بر پایه الکترون‌های لایه ظرفیت (والانس) ارائه کرد. این جدول نشان می‌داد که عنصرهایی که ویژگی‌های مانند هم دارند، معمولاً الکترون‌های ظرفیت برابر هم دارند. هم‌زمان شیمیدان انگلیسی، ویلیام آدلینگ هم جدولی ساخته شده از ۵۷ عنصر منتشر کرد. جدول آدلینگ بر پایه وزن اتمی بود که چندین جای خالی و نکته غیرمعمول در آن دیده می‌شد. او متوجه مفهوم تناوبی بودن جرم اتمی در میان عنصرها و مسئله گروه‌بندی عنصرها در جدول شده بود، اما هرگز پیگیر ادامه آن نشد. او در ۱۸۷۰ عنصرها را برپایه الکترون‌های لایه ظرفیت (والانس) مرتب کرد و به عنوان جدول پیشنهادی خود ارائه کرد.

شیمی دان انگلیسی جان نیولندز از سال ۱۸۶۳ تا ۱۸۶۶ مجموعه مقالاتی را منتشر کرد. او در این مقاله‌ها توضیح می‌داد که هنگامی که عنصرها به ترتیب از عدد اتمی کمتر به بیشتر مرتب شوند در دسته‌های هشت‌تایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مشابهی را تکرار می‌کنند. او این تناوب و تکرار هشت‌تایی را به هشتگان‌های موسیقی همانند کرد. قانون هشتگان‌های نیولندز از سوی همکارانش احقرانه دانسته شد و جامعه شیمی حاضر به انتشار کار او نشد. برخلاف این برخورد، نیولندز داده‌های جدول هشتایی خود را جمع‌آوری کرد و از آن برای پیش‌بینی عنصرهای ناشناخته مانند ژرمانیم بهره برد. جامعه شیمی پنج سال پس از آنکه جدول تناوبی مندلیف به جهان معرفی شد، به کار نیولندز بها داد.

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Os 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 24	Cd 31	Ba & V 45	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce & La 31	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 26	Sn 31	W 39	Pb 47
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 14	Sb 41	Nb 41	Bi 48
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	To 43	Au 43	Th 56

جدول تناوبی نیولندز که در سال ۱۸۶۶ به جامعه شیمی ارائه شده بود و برپایه قانون هشتگان‌ها بود.

در سال ۱۸۶۷ یک شیمیدان زاده دانمارک به نام گوستاوس هینریشس یک جدول تناوبی ماریچ پیشنهاد کرد. این جدول برپایه طیف اتمی، وزن و شباهت‌های شیمیایی بود. جدول او به عنوان کاری «منحصر به فرد»، «درخور توجه» و البته «تودرتو و پیچیده» دانسته شد. چنین توصیفات مانع از شناسایی و پذیرش عمومی جدول او شد.

استاد دروس مهندسی شیمی (پالایش نفت و گاز)، دیمتری مندلیف و شیمی دان آلمانی، ژولیوس لوتار میر، هر یک به صورت مستقل جدولی را به ترتیب در سال‌های ۱۸۶۹ و ۱۸۷۰ منتشر کردند.

جدول مندلیف، نخستین نسخه از کار او بود، در حالی که جدولی که میر منتشر کرد، نسخه گسترش یافته جدول پیشین او بود که در سال ۱۸۶۹ منتشر کرده بود. هر دو نفر، عنصرها را در ردیف‌ها و ستون‌ها به ترتیب جرم اتمی فهرست کرده بودند. در هر دو جدول در آغاز یک ستون یا ردیف، ویژگی‌های عنصرها به صورت مرتب تکرار می‌شد. اما از آنجایی که مندلیف ۶ ماه زودتر اقدام به انتشار مقاله خود کرد، جدول تناوبی به نام او ثبت شد.

Period	Series	Group															
		a I	b	a II	b	a III	b	a IV	b	a V	b	a VI	b	a VII	b	a VIII	b
1	I	1 H															2 He
2	II	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
3	III	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
4	IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni						
	V	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr								
5	VI	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd						
	VII	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe								
6	VIII	55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt						
	IX	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn								
7	X	87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds						
	XI	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo								
Higher oxides		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄								
Volatile hydrogen compounds				[(RH ₃) _x]	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH									
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

مندلیف در این جدول دو انتخاب مهم انجام داده بود که باعث شد تا جدول او مورد پذیرش عمومی قرار گیرد: نخست اینکه جای عنصرهایی را که هنوز شناسایی نشده بود، خالی گذاشته بود.

اولین جدول تناوبی کاملاً موفق نبود. می‌دانید چرا؟ دو عنصر تلور (Te) و ید (I) برای مندلیف اشکال به وجود آوردند. جرم اتمی تلور بزرگتر از ید بود و هنگامی که مندلیف آنها را به ترتیب جرم اتمی مرتب میکرد در گروه مربوط به خود قرار نمی‌گرفتند، یعنی دارای خواص مربوط به آن گروه نبودند، لذا مندلیف آنها را بر اساس تشابه خواص شیمیایی جابه‌جا کرد.

مندلیف نخستین شیمی‌دانی نبود که چنین کرده بود، اما نخستین کسی بود که با توجه به ردپایی که از جدول داشت، جای عنصرها را پیش‌بینی کرده بود. عنصرهایی مانند گالیم و ژرمانیم عنصرهایی

بودند که بعداً شناسایی شدند. انتخاب دوم مندلیف در جای‌گذاری و دسته‌بندی عنصرها بود، او گاهی ویژگی وزن اتمی را نادیده گرفته بود و به جای آن، عنصرها را با توجه به ویژگی‌های شیمیایی جای‌گذاری کرده بود. عنصرهایی مانند تلوریم و ید از این دست بودند. بعدها با پیشرفت علم معلوم شد که مندلیف نادانسته عنصرها را به ترتیب افزایش عدد اتمی و بار هسته مرتب کرده بود.

اهمیت عدد اتمی در جای‌گذاری عنصرها در جدول تناوبی نادیده گرفته می‌شد تا این‌که وجود و ویژگی‌های پروتون و نوترون در هسته شناسایی شد.

جدول مندلیف از بسیاری جهات شبیه جدولی است که امروزه متداول است. یک اختلال عمده آن است که در جدول مندلیف عناصر گروه (O)، یعنی He تا Rn وجود ندارند، زیرا در آن زمان هیچکدام از این عناصر کشف نشده بودند. با کشف این عناصر یک اشکال جدید برای مندلیف به وجود آمد. در صورتی که آرگون و پتاسیم برحسب جرم اتمی در جدول قرار می‌گرفتند، دارای خصوصیت مشابه با عناصر هم‌گروه خود نبودند و لذا می‌بایست جای آنها عوض میشد. بنابراین تا آن موقع دو مورد استثناء برای قانون تناوبی مندلیف وجود داشت و چنین به نظر می‌رسید که جرم اتمی نمی‌تواند به عنوان معیاری برای خواص شیمیایی عناصر مورد استفاده قرار گیرد.

1 H																	2 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og																														
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>57 La</td> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

Known in antiquity akw Seaborg published his periodic table (1945)
also known when (akw) Lavoisier published his list of elements (1789) also known (ak) up to 2000
akw Mendeleev published his periodic table (1869) ak to 2012
akw Deming published his periodic table (1923)

اکنون این سؤال پیش می‌آید که اساس تعیین خواص شیمیایی عناصر چیست؟ برای پاسخ به این سؤال دانشمندان مجبور شدند تا کشف هسته اتم، پروتون و عدد اتمی صبر کنند.

۲-۳ جدول تناوبی جدید

در فصل ۴ خواهید دید که هسته اتم ها (به استثنای اتم هیدروژن که فقط یک پروتون دارد) حاوی تعدادی پروتون و نوترون است که در خارج از هسته با الکترون ها احاطه شده اند.

در سال ۱۹۱۲ میلادی، هنگامی که دانشمند جوان انگلیسی، هنری موزلی مشغول بررسی رابطه بین فرکانس اشعه X عناصر با موقعیت آنها در جدول تناوبی مندلیف بود دریافت که هیچ ارتباطی بین جرم اتمی عناصر و فرکانس آنها وجود ندارد. او دریافت که می تواند فرکانس اشعه X را با یک عدد صحیح که موقعیت عناصر را در جدول مندلیف مشخص می کند، مربوط سازد. این اعداد صحیح اعداد اتمی عناصر هستند. با کشف موزلی سایر دانشمندان توانستند اعداد اتمی عناصر را به طور تجربی تعیین نمایند. در صورتی که عناصر را برحسب اعداد اتمی در جدول مرتب کنیم احتیاجی به جابه جا کردن Te با I و یا Ar با K نیست. بدین ترتیب قانون جدید تناوبی بودن پایه گذاری شد.

نکته: قانون تناوبی بودن: خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر به صورت تناوبی با اعداد اتمی آنها تغییر می کند.

جدول تناوبی جدید در شکل صفحه بعد آمده است. در این جدول نیز عناصر در ردیف هایی بنام تناوب یا دوره قرار گرفته اند، ولی در اینجا برحسب افزایش عدد اتمی مرتب شده اند. در قسمت پایین جدول اصلی، در ردیف طولانی که هر کدام از ۱۴ عنصر تشکیل شده است، قرار گرفته اند. یک ردیف بعد از عنصر لانتان، $La (Z = 57)$ ، و دیگری بعد از عنصر اکتینیم، $Ac (Z = 89)$ ، شروع می شود. این دو ردیف فقط به خاطر آنکه کل جدول خیلی طولانی نشود در زیر قرار داده می شوند.

IA 1 H Hydrogen Nonmetal																	O 2 He Helium Noble Gas						
3 Li Lithium Alkali Metal	4 Be Beryllium Alkaline E...																	5 B Boron Metalloid	6 C Carbon Nonmetal	7 N Nitrogen Nonmetal	8 O Oxygen Nonmetal	9 F Fluorine Halogen	10 Ne Neon Noble Gas
11 Na Sodium Alkali Metal	12 Mg Magnesium Alkaline E...																	13 Al Aluminum Post-Trans...	14 Si Silicon Metalloid	15 P Phosphorus Nonmetal	16 S Sulfur Nonmetal	17 Cl Chlorine Halogen	18 Ar Argon Noble Gas
19 K Potassium Alkali Metal	20 Ca Calcium Alkaline E...	21 Sc Scandium Transition ...	22 Ti Titanium Transition ...	23 V Vanadium Transition ...	24 Cr Chromium Transition ...	25 Mn Manganese Transition ...	26 Fe Iron Transition ...	27 Co Cobalt Transition ...	28 Ni Nickel Transition ...	29 Cu Copper Transition ...	30 Zn Zinc Transition ...	31 Ga Gallium Post-Trans...	32 Ge Germanium Metalloid	33 As Arsenic Metalloid	34 Se Selenium Nonmetal	35 Br Bromine Halogen	36 Kr Krypton Noble Gas						
37 Rb Rubidium Alkali Metal	38 Sr Strontium Alkaline E...	39 Y Yttrium Transition ...	40 Zr Zirconium Transition ...	41 Nb Niobium Transition ...	42 Mo Molybden... Transition ...	43 Tc Technetium Transition ...	44 Ru Ruthenium Transition ...	45 Rh Rhodium Transition ...	46 Pd Palladium Transition ...	47 Ag Silver Transition ...	48 Cd Cadmium Transition ...	49 In Indium Post-Trans...	50 Sn Tin Post-Trans...	51 Sb Antimony Metalloid	52 Te Tellurium Metalloid	53 I Iodine Halogen	54 Xe Xenon Noble Gas						
55 Cs Cesium Alkali Metal	56 Ba Barium Alkaline E...	*	72 Hf Hafnium Transition ...	73 Ta Tantalum Transition ...	74 W Tungsten Transition ...	75 Re Rhenium Transition ...	76 Os Osmium Transition ...	77 Ir Iridium Transition ...	78 Pt Platinum Transition ...	79 Au Gold Transition ...	80 Hg Mercury Transition ...	81 Tl Thallium Post-Trans...	82 Pb Lead Post-Trans...	83 Bi Bismuth Post-Trans...	84 Po Polonium Metalloid	85 At Astatine Halogen	86 Rn Radon Noble Gas						
87 Fr Francium Alkali Metal	88 Ra Radium Alkaline E...	**	104 Rf Rutherford... Transition ...	105 Db Dubnium Transition ...	106 Sg Seaborgium Transition ...	107 Bh Bohrium Transition ...	108 Hs Hassium Transition ...	109 Mt Meitnerium Transition ...	110 Ds Darmstadt... Transition ...	111 Rg Roentgeni... Transition ...	112 Cn Copernici... Transition ...	113 Nh Nihonium Post-Trans...	114 Fl Flerovium Post-Trans...	115 Mc Moscovium Post-Trans...	116 Lv Livermor... Post-Trans...	117 Ts Tennessie Halogen	118 Og Oganesson Noble Gas						
		*	57 La Lanthanum Lanthanide	58 Ce Cerium Lanthanide	59 Pr Praseody... Lanthanide	60 Nd Neodymiu... Lanthanide	61 Pm Promethiu... Lanthanide	62 Sm Samarium Lanthanide	63 Eu Europium Lanthanide	64 Gd Gadolinium Lanthanide	65 Tb Terbium Lanthanide	66 Dy Dysprosium Lanthanide	67 Ho Holmium Lanthanide	68 Er Erbium Lanthanide	69 Tm Thulium Lanthanide	70 Yb Ytterbium Lanthanide	71 Lu Lutetium Lanthanide						
		**	89 Ac Actinium Actinide	90 Th Thorium Actinide	91 Pa Protactini... Actinide	92 U Uranium Actinide	93 Np Neptunium Actinide	94 Pu Plutonium Actinide	95 Am Americium Actinide	96 Cm Curium Actinide	97 Bk Berkelium Actinide	98 Cf Californium Actinide	99 Es Einsteinium Actinide	100 Fm Fermium Actinide	101 Md Mendelevi... Actinide	102 No Nobelium Actinide	103 Lr Lawrencium Actinide						

ستون های عمودی مانند جدول مندلیف گروه نامیده می شوند. خواص شیمیایی و فیزیکی عناصر هر گروه شبیه به یکدیگر است. به طوری که ملاحظه می شود گروهها به سه دسته A، B و O تقسیم شده اند. عناصری که در گروههای A و O قرار می گیرند به عناصر نماینده معروفند. عناصری که در وسط جدول یعنی در گروههای B قرار گرفته اند به عناصر واسطه موسوم اند. به دو ردیف طولانی زیر جدول عناصر واسطه داخلی گفته می شود. عناصر ردیف بالایی یعنی عناصر $Z = 58$ تا $Z = 71$ را لانتانیدها و عناصر ردیف پایین تر از $Z = 90$ تا $Z = 103$ را اکتینیدها می نامند.

در جدول تناوبی بعضی گروهها اسامی اختصاصی پیدا کرده اند. مثلا عناصر گروه IA فلز هستند. این عناصر با اکسیژن ترکیبی می دهند که در آب حل شده و محلولهای قلیایی قوی می دهند، لذا عناصر این گروه به فلزات قلیایی معروف شده اند. عناصر گروه IIA نیز فلز هستند. ولی اغلب ترکیبات عناصر این گروه در آب حل نمی شوند و به صورت رسوب در سطح زمین یافت می شوند. به خاطر این خصوصیات عناصر این گروه را فلزات قلیایی خاکی می نامند.

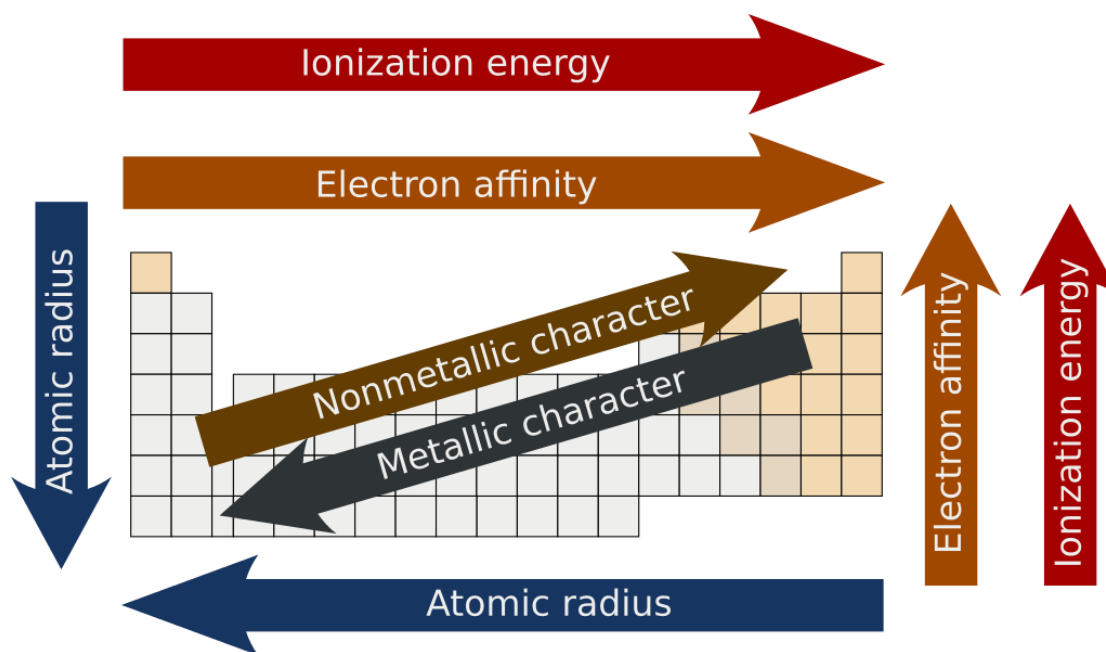
در طرف راست جدول یعنی در گروه ۰ گازهای نجیب قرار دارند. این گازها را نجیب نامند زیرا فعالیت شیمیایی آنها محدود است.

عناصر گروه VII A را هالوژن ها تشکیل می دهند. هالوژن از کلمه ای یونانی به معنی نمک زا گرفته شده است. مثلا کلر در نمک طعام، NaCl، یافت می شود.

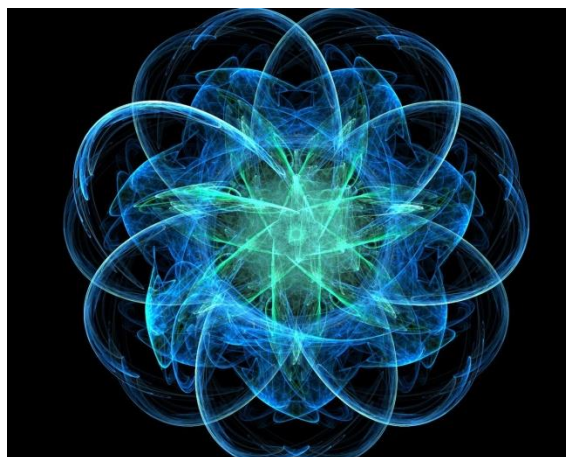
۳ - ۳ فلزات، غیر فلزات و شبه فلزات

اهمیت جدول تناوبی برای یک شیمیدان به اندازه اهمیت نقشه برای یک توریست است. این جدول تمام خصوصیات شیمیایی و فیزیکی عناصر را به نظم درآورده است و عملا از روی محل قرار گرفتن عناصر می توان به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها پی برد. از

به طور کلی عناصر جدول برحسب خصوصیتی از قبیل هدایت الکتریکی و جلا به سه دسته فلزات، غیر فلزات و شبه فلزات تقسیم می شوند. بسیاری از فلزات مانند آهن، سرب، روی و غیر فلزات مانند اکسیژن و نیتروژن برای ما آشنا هستند. بعضی از عناصر جدول تناوبی نیز بین این دو طبقه قرار می گیرند و به شبه فلزات معروف هستند. به طوری که از شکل بر می آید اکثر عناصر فلز، حدود ۱۶ عنصر غیر فلز و کمتر از ۱۰ عنصر، شبه فلز هستند.



فصل ۴ اتم



مقدمه

این نظریه که ماده متشکل از ذرات ریز، مستقل و غیر قابل تقسیمی است حتی قبل از میلاد . مسیح هم وجود داشته، ولی به علت نبودن وسایل آزمایشگاهی امکان اثبات این نظریه به طور تجربی نبوده است. در اوایل قرن نوزدهم نظریه مدرن اتمی که براساس مشاهدات کمی پایه گذاری شده بود را دالتن انگلیسی ارائه و پس از آن طی سالیان دراز ساختمان الکترونی اتم تا حدودی روشن گشت. امروزه مشخص شده است که اتم ها از ذرات کوچک تر، سبک تر و اساسی تری تشکیل شده اند و رفتار این ذرات در اتم ها نیز شناخته شده است.

چرا باید آرایش الکترونی اتمها را بررسی کنیم؟ به طور کلی رفتار فیزیکی و شیمیایی ماده به طرز پیوند اتم ها با یکدیگر و یا به عبارت دیگر به نحوه واکنش آنها با یکدیگر بستگی دارد. آشنایی با این واکنش ها بسیار مهم است و برای درک بهتر آنها باید ابتدا آرایش الکترونی اتم را با دقت بررسی نمود.

۱-۴ تاریخچه کشف ساختمان اتم

نظریه اتمی دالتون

تعدادی از فلاسفه یونانی قبل از میلاد مسیح معتقد بودند که اگر یک قطعه طلا را بریده و به دو قطعه تقسیم کنیم و سپس هر قطعه را مجدداً به دو قطعه کوچک تر تقسیم نماییم و این عمل را ادامه دهیم به قطعه ای می رسیم که دیگر قابل تقسیم نیست. آنها دلیل می آوردند که طلا از این ذرات ریز تقسیم ناپذیر تشکیل شده است. در زبان یونانی "Atomos" به معنی تقسیم ناپذیر است که واژه اتم از آن گرفته شده است.

عقاید یونانیان هیچگونه نتیجه علمی به همراه نداشت تا در سال ۱۸۰۳ میلادی دالتون انگلیسی مشاهده کرد که برای توجیه قوانین شیمیایی باید اتم دارای یک سری خواص باشد که این خواص، نظریه اتمی دالتون را تشکیل می دهند و عبارتند از:

- ۱- ماده از ذرات مشخصی به نام اتم تشکیل شده است.
- ۲- اتمها پایدار و تقسیم ناپذیر هستند و نه بوجود می آیند و نه از بین می روند.
- ۳- تمام اتم های یک عنصر دارای خصوصیات یکسانی هستند و عناصر مختلف دارای اتم های متفاوت هستند. به عبارت دیگر عناصر مختلف دارای خصوصیات متفاوتی هستند زیرا اتم های آنها مختلف هستند.
- ۴- تغییرات شیمیایی از ترکیب، جدایی و یا جابه جایی اتم ها بوجود می آید.
- ۵- ترکیبات از اتم های عناصر مختلف با نسبت های مشخص تشکیل می شوند.

دالتون موفق شد با فرض های ساده فوق بسیاری از مشاهدات شیمیایی را توجیه نماید، مثلاً نظریه دالتون قانون بقای جرم را در طول یک واکنش شیمیایی کاملاً تشریح می نماید. قانون نسبت های مشخص نیز از این نظریه قابل توجیه است. به عنوان مثال، چون ترکیب دی اکسیدکربن از کربن و

اکسیژن به نسبت ۱ به ۲ تشکیل شده و جرم اتم های کربن و اکسیژن ثابت است، لذا جرم ترکیب دی اکسید کربن نیز ثابت است.

نظریه های دالتون نارسایی ها و ایرادهایی داشت، اما آغازی مهم بود. مواردی که نظریه دالتون نمی توانست توجیه کند:

۱- پدیده الکترولیز (برق کافت) و نتایج مربوط به آن،

۲- پیوند یونی - فرق یون با اتم خنثی،

۳- پرتو کاتدی،

۴- پرتو زایی و واکنش های هسته ای،

۵- مفهوم ظرفیت در عناصر گوناگون،

۶- پدیده ایزوتوپی.

قسمت اول نظریه دالتون تأیید فیلسوف یونانی (دموکریت) بود.

نظریه دالتون از سه قسمت اصلی (قانون بقای جرم - قانون نسبت ها معین - قانون نسبت های چندگانه) می باشد.

مطالعه اتم ها و ذرات ریزتر فقط به صورت غیرمستقیم و از روی رفتار (خواص) امکان پذیر است.

دالتون بعضی از موارد را هم درست درک نکرده بود، مثلاً فرمول آب را به صورت OH در نظر گرفت و فرمول بعضی از ترکیبات دیگر را هم اشتباه به دست آورد. ولی به هر حال نظریه اتمی دالتون در زمان طرح آن از نظر علمی بسیار با اهمیت بود و راه را برای مطرح کردن این سؤال که "اتم ها چگونه و از چه تشکیل شده اند؟" باز نمود. هر چند ساختاری برای اتم معرفی نکرده است.

آزمایش های الکترولیز

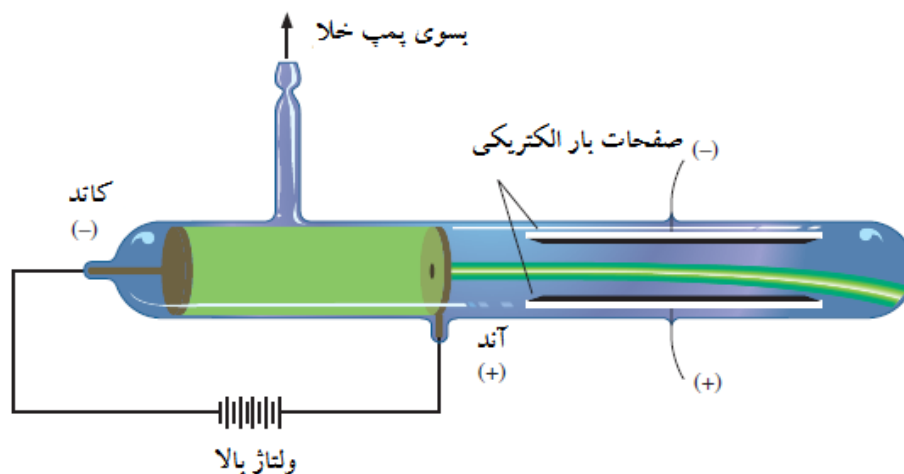
در نتیجه آزمایش های الکترولیز مشخص شد که ماده و الکتروسیته به یکدیگر مربوط می شوند. در زبان یونانی پسوند "لیز" یعنی شکستن و یا خرد کردن و الکترولیز یعنی شکستن و یا تفکیک یک ماده با استفاده از الکتروسیته است. به عبارت دیگر، الکترولیز به معنی انجام یک واکنش شیمیایی با استفاده از جریان الکتریکی است. فاراده انگلیسی در سال ۱۸۳۲ با یک سری آزمایش نشان داد که بین مقدار الکتروسیته و مقدار محصولات حاصل در نتیجه یک واکنش شیمیایی، یک رابطه کمی وجود دارد. فاراده همچنین نشان داد که میزان محصول تولید شده به ازای یک مقدار مشخص الکتروسیته به طبیعت محصول بستگی دارد. آزمایش های فاراده نشان داد که بین ماده و ذراتی که بعداً استونی آنها را الکترون نامید، رابطه وجود دارد.

آزمایش های لوله تخلیه الکتریکی

مدتی پس از فاراده یک سری مطالعات در مورد اثر الکتروسیته بر روی ماده با استفاده از لوله های تخلیه گاز صورت گرفت. این لوله ها حاوی گاز در فشار پایین هستند و در دو سر این لوله ها سیم های فلزی بنام الکتروود قرار دارد، این الکتروودها به یک منبع الکتروسیته ولتاژ بالا متصل هستند. وقتی جریان الکتریکی برقرار می شود این لوله ها می درخشند. گاز داخل لوله جریان را هدایت می کند. این جریان از یک الکتروود بنام کاتد به سمت الکتروود دیگر یعنی آند هدایت می شود و چیزی که جریان را از کاتد به طرف آند هدایت می کند "اشعه کاتدی" نامیده می شود.

اشعه کاتدی از یک سری ذرات تشکیل شده است که این ذرات امواج الکترومغناطیس نور نیستند. چنانچه یک صفحه فلزی که دارای بار مثبت است در خارج لوله قرار گیرد، اشعه کاتدی به سمت آن منحرف می شود. یعنی ذرات اشعه کاتدی دارای بار منفی هستند. چنانچه گاز داخل لوله تخلیه

و یا جنس الکترودها را تغییر دهیم، اشعه کاتدی تغییری نخواهد کرد و در واقع این اشعه مستقل از نوع گاز و یا جنس فلز الکتروده است. به عبارت دیگر ذرات اشعه کاتدی در همه مواد وجود دارند. این ذرات یکی از اجزاء تشکیل دهنده اتم است و الکترون نامیده می شود. جوزف تامسون جایزه نوبل سال ۱۹۰۶ را به خاطر کشف الکترون دریافت نمود.

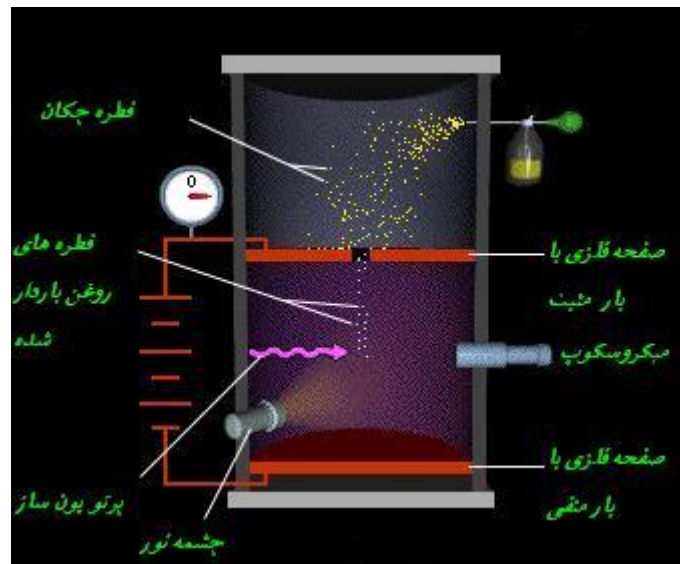


تامسون در یکی از آزمایش هایش به طور هم زمان یک میدان مغناطیسی و یک میدان الکتریکی بر روی اشعه کاتدی اثر داد و از نتایج به دست آمده توانست نسبت بار به جرم الکترون یعنی e/m را محاسبه نماید.

در سال ۱۹۰۸ رابرت میلیکان با ارائه یک آزمایش جالب با استفاده از دستگاه ساده توانست بار الکترون را محاسبه نماید. او با استفاده از یک افشانه، ذرات ریز روغن را بین دو صفحه فلزی رها کرد. این دو صفحه می توانستند با جریان الکتریکی باردار شوند. میلیکان حرکت ذرات روغن را بین دو صفحه بررسی نمود.

او سوراخی بر روی صفحه بالایی تعبیه نمود که بتواند با یک میکروسکوپ حرکت یک ذره بخصوص را که در اثر نیروی ثقل زمین سقوط می کرد، مشاهده نماید. میلیکان سپس از فضای بین دو صفحه، اشعه X عبور داد. این اشعه الکترون را از گازهای موجود در ظرف جدا می کرد و بعضی از این

الکترون ها به ذرات روغن چسبیده و لذا آنها را باردار می کرد. اکنون با عبور جریان الکتریکی از دو صفحه به طوری که صفحه بالایی مثبت باشد، میلیکان توانست سقوط ذره روغن را متوقف کند و این در حالی اتفاق می افتاد که نیروی ثقل که باعث سقوط ذره می شد با نیروی الکتروستاتیکی که سبب حرکت ذره به طرف بالا می گردید، برابر باشد.



هنگامی که میدان الکتریکی عمل نمی کند، ذره روغن بدون بار فقط تحت تاثیر نیروی ثقل سقوط می کند و چون نیروی مقاومت هوا نیز وجود دارد لذا در نهایت با سرعت ثابتی سقوط می کند. میلیکان ابتدا با استفاده از این واقعیت و با در نظر گرفتن ویسکوزیته هوا و دانسیته روغن موفق شد جرم و شعاع ذرات روغن را محاسبه نماید. سپس با استفاده از بار الکتریکی دو صفحه و جرم ذرات روغن توانست مقدار بار آنها را به دست آورد. میلیکان دریافت که بار ذرات روغن همواره مضرب صحیحی می باشد. او چنین استدلال می کرد که چون فقط تعداد صحیحی الکترون می تواند به ذرات روغن بچسبند، و با توجه به این که نسبت e/m را تامسون و مقدار بار الکترون را میلیکان به دست آورد، می توان جرم الکترون را محاسبه نمود.

نکته: تمام الکترون ها دارای بار و جرم یکسان هستند. الکترون ها در تمام مواد وجود دارند

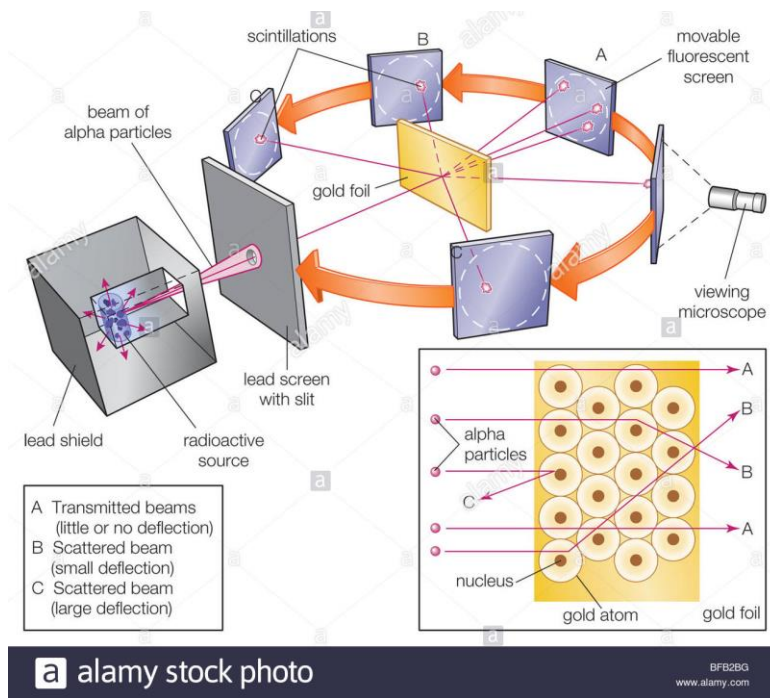
و یکی از ذرات اساسی تشکیل دهنده اتم می باشند.

اکنون این سؤال پیش می آید که علاوه بر الکترون ها چه ذرات دیگری در اتم وجود دارد؟ و ساختمان اتم ها چگونه است؟ تامسون در سال ۱۸۹۸ با ارائه یک مدل برای اتم به این سؤال ها پاسخ داد. او چنین استدلال می آورد که چنانچه الکترون ها از اتم جدا شوند یک یون مثبت بجای می ماند که جرم آن نسبت به جرم الکترون بسیار بزرگ است. بنابراین احتمال دارد که اتم از یک قسمت بسیار وزین و مثبت علاوه بر چندین ذره سبک تر یعنی الکترون ها تشکیل شده باشد. تامسون گمان می کرد که اتم کروی بوده و بارهای مثبت به طور یکنواخت در داخل آن پخش شده و در محیط خارجی کره بارهای منفی قرار دارند. این مدل سال ها مورد قبول فیزیکدانان و شیمیدان ها قرار گرفته بود تا دانشمندی به نام رادرفورد نشان داد که مدل تامسون نمی تواند صحیح باشد.

آزمایش رادرفورد

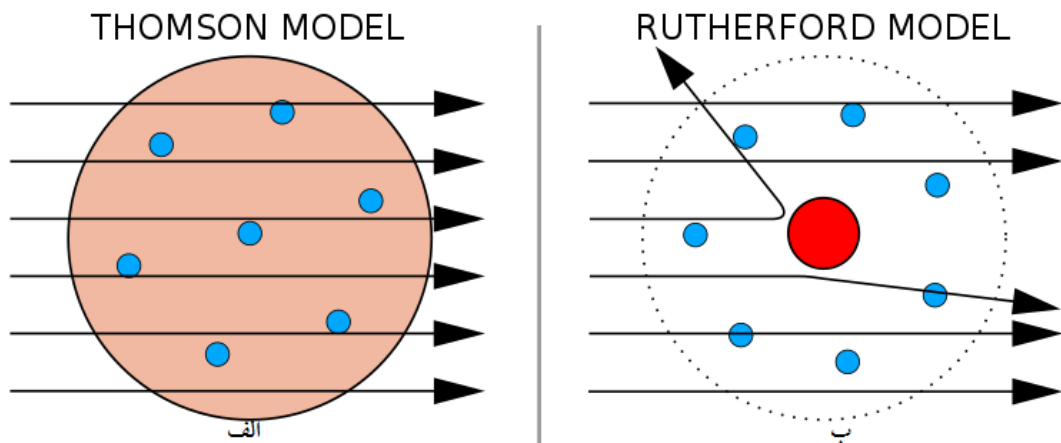
در اوایل قرن بیستم، رادرفورد و دستیارانش بر روی مسیر حرکت ذرات آلفا هنگام برخورد به صفحات نازک کاغذ و طلا مطالعه می کردند. آنها مشاهده نمودند که تعداد زیادی از ذرات آلفا بدون اینکه منحرف شوند از صفحه عبور می کنند، تعداد کمی از مسیر اولیه منحرف می شوند و تعداد بسیار اندکی از ذرات آلفا کاملا منحرف شده و به طرف منبع اصلی تولید ذرات آلفا بازگشت می نمایند.

اشعه آلفا (He^{2+}) مرکب از ذراتی است که هر یک دارای دو پروتون و دو نوترون است. این ذرات با سرعتی حدود ۱۶۰۰۰ کیلومتر بر ثانیه از اتم رادیو اکتیو خارج می شوند و حامل بار الکتریکی $+۲$ و جرمی تقریباً ۴ برابر جرم پروتون هستند.



تصور فوق دستگاهی را نشان می دهد که رادرفورد از آن استفاده کرده است. در این دستگاه صفحه ای که بعد از ورق هدف قرار دارد آغشته به سولفید روی است که محل برخورد ذرات آلفا بر روی آن مشخص می گردد.

رادرفورد با توجه به سنگین بودن ذره آلفا و سرعت زیاد آن، چنین استدلال می کرد که اگر مدل تامسون درست باشد باید تعداد زیادی از ذرات آلفا بدون انحراف از ورق طلا گذشته و تعداد اندکی و به مقدار جزیی منحرف شوند. این تصور را می توان به طور شماتیکی به صورت ذیل (بخش الف) نشان داد.



ولی مشاهده بازگشت تعدادی از ذرات آلفا به طرف منبع اصلی، با این مدل قابل توجیه نبود. رادرفورد معتقد بود که تنها یک نیروی دافعه قوی می تواند باعث بازگشت ذرات آلفا به طرف منبع تولید باشد که مدل تامسون چنین نیرویی را نشان نمی داد. با توجه به مطالب فوق، رادرفورد نظریه فیزیکدان ژاپنی، ناگا اکا، را که در سال ۱۹۰۴ ارائه شده بود مورد تجدید نظر قرار داد. ناگا اکا پیشنهاد کرده بود که اتم از یک هسته باردار مثبت کوچک در مرکز تشکیل شده و اطراف این هسته را الکترون ها در فضای نسبتا وسیعی احاطه نموده اند. رادرفورد استدلال نمود که فقط در صورتی که ذرات آلفا به یک هسته مثبت وزین و کوچک نزدیک شوند منحرف خواهند شد و لذا مدل ناگااکا می تواند درست باشد. شکل (بخش ب) این مدل را به طور شماتیکی نشان می دهد.

مدل امروزی اتم از نتایج آزمایش های رادرفورد حاصل شده است. در حال حاضر دانشمندان معتقدند که اتم از دو قسمت تشکیل شده است:

۱- قسمت کوچک هسته که تمام بار مثبت در آن متمرکز بوده و عملا تمام جرم اتم را در بر می گیرد.

۲- قسمت بیرونی هسته که الکترونها در آن قرار دارد. بار مثبت هسته را بر حسب واحد مقدار بار یک الکترون بیان نموده و عدد اتمی، Z ، می نامند. مثلا اتم لیتیم هسته ای با بار $C^{10-19} \times 4/8$ و سه الکترون دارد که هر کدام دارای بار $C^{10-19} \times 1/6$ است. برحسب واحد بار الکترون، هسته اتم لیتیم دارای بار $+3$ و لذا عدد اتمی لیتیم $Z = 3$ می باشد.

آیا می دانید که هسته اتم چقدر کوچک است؟ اگر چه اتم ذره کوچکی است، هسته آن فقط

یک صد هزارم آن می باشد. یعنی اگر هسته اتم به اندازه یک توپ تنیس می بود، خود اتم، کره ای

با شعاع حدود ۶ کیلومتر می شد.

شواهد تجربی زیادی در دست است که نشان می دهد هسته ها از دو نوع ذره تشکیل شده اند: یکی پروتون که بار +۱ دارد و دیگری ذره ای به نام نوترون که خنثی است. کلمه نوترون از "neutral" به معنی خنثی گرفته شده است. چون اتم به طور کلی خنثی است و هیچگونه باری حمل نمی کند، لذا باید تعداد پروتون های هسته با تعداد الکترون های هراتم برابر باشد. به غیر از هیدروژن، هسته تمام عناصر دیگر دارای یک یا چند نوترون هستند. جرم اتم را پروتون ها و نوترون ها تشکیل می دهند، زیرا الکترون ها نسبت به این دو ذره بسیار سبکترند.

چون جرم یک اتم را مجموع جرم پروتون ها و نوترون ها تشکیل می دهند، لذا مجموع تعداد این دو ذره را عدد جرمی، نامیده و با A نشان می دهند. مثلا اگر اتمی دارای ۴۷ پروتون و ۶۰ نوترون باشد، عدد جرمی آن ۱۰۷ خواهد شد.

نکته مهم: دقت کنید عدد جرمی، جرم نیست بلکه یک عدد صحیح است که نمایانگر مجموع تعداد پروتون ها و نوترون ها می باشد.

به طور کلی اتم X را می توان به صورت زیر نشان داد:



یعنی عدد جرمی اتم X را سمت چپ و در بالای نشانه آن و عدد اتمی آن را در سمت چپ و پایین می نویسند. مثلا اتم اکسیژن را به صورت و در بعضی کتب فقط به صورت ${}^{16}_8O$ نشان می دهند.

آیا ممکن است اتم های یک عنصر بخصوص با یکدیگر فرق داشته باشند؟ آری، عدد جرمی آنها و بنابراین جرم آنها ممکن است متفاوت باشد. اتم هایی را که دارای عدد اتمی یکسان ولی اعداد جرمی متفاوتی هستند، ایزوتوپ می نامند. کلمه یونانی ایزوتوپ به معنی "هم محل" می باشد، یعنی اگر اتم ها را بر حسب افزایش اعداد اتمی آنها مرتب کنیم، ایزوتوپ های مختلف یک عنصر در یک محل جای می گیرند. مثلا اتم اکسیژن دارای سه ایزوتوپ طبیعی است که آنها را به صورت ${}^{16}_8O$ و ${}^{17}_8O$ و ${}^{18}_8O$

نشان می دهند. در واقع ایزوتوپ ها، اتم های مختلف یک عنصر بخصوص هستند که در تعداد نوترون ها با یکدیگر تفاوت دارند. برای محاسبه جرم اتمی یک عنصر باید فراوانی نسبی ایزوتوپ های مختلف آن عنصر را منظور کنیم.

بعضی اوقات این سوال پیش می آید که چرا جرم های اتمی اعداد صحیح نیستند؟ اولاً همانطور که قبلاً اشاره شد، اکثر جرم های اتمی میانگین چند جرم اتمی هستند. ثانیاً اگر چه اعداد جرمی باید اعداد صحیح باشند (چون یک هسته نمی تواند حاوی تعداد کسری و پروتون ها یا نوترون ها باشد)، ولی به جرم یک پروتون ($1/007276 \text{ amu}$) و نه جرم یک نوترون ($1/008665 \text{ amu}$) هیچ کدام عدد صحیح نیست. جرم الکترون برابر $0/00549 \text{ amu}$ است. ثالثاً، جرم یک اتم اندکی کمتر از مجموع جرم پروتون ها، نوترون ها الکترون های تشکیل دهنده اتم است. زیرا طی رابطه اینشتین $E = mc^2$ مقداری از جرم تبدیل به انرژی می شود که به انرژی پیوند هسته ای معروف است، بنابراین هیچ دلیلی برای اینکه جرم های اتمی اعداد صحیح باشند. وجود ندارد.

مواظب باشید که عدد جرمی و جرم اتمی را با یکدیگر اشتباه نکنید. عدد جرمی باید همواره یک عدد صحیح باشد، زیرا مجموع تعداد پروتون ها و نوترون ها است. در صورتی که جرم اتمی یک عنصر، متوسط جرم تمام ایزوتوپ های آن عنصر است و با توجه به درصد فراوانی ایزوتوپ های آن محاسبه می شود. جرم اتمی برحسب واحد جرم اتمی بیان شده و جرم متوسط اتم نسبت به جرم اتم $^{12}_6C$ سنجیده می شود، که دارای جرمی برابر با 12 amu است.

طیف اتمی، سطوح انرژی در اتم ها

تا اوایل قرن بیستم، رادرفورد ثابت نمود که اتم از یک هسته مرکزی و الکترون ها تشکیل شده است و نشان داد که بین این دو، فضای خالی نسبتاً زیادی وجود دارد. اکنون این سؤال پیش می آید که رفتار الکترون ها در اطراف هسته چگونه است؟ متأسفانه فیزیک کلاسیک قادر به توجیه رفتار الکترون

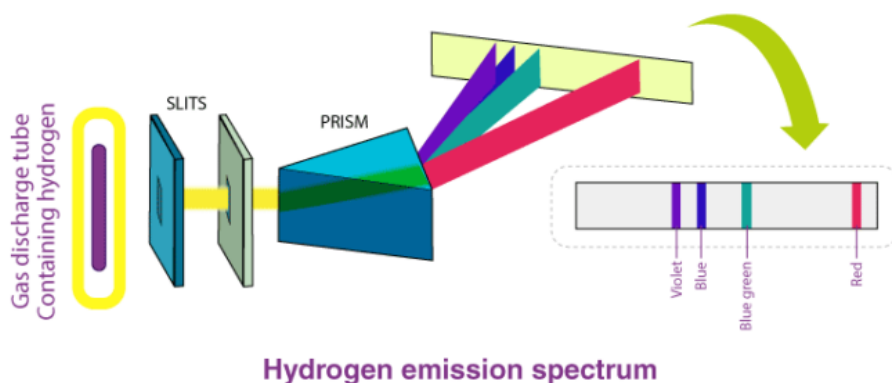
ها در اطراف هسته نیست، زیرا اگر فرض کنیم که الکترون در اطراف هسته ساکن است باید در اثر نیروی جاذبه بین بار منفی آن و بار مثبت هسته، جذب هسته شود و لذا باید کل جهان در کمتر از یک ثانیه ساقط می شد و چون جهان پابرجا است لذا این مدل نمی تواند درست باشد. راه دیگر آن است که فرض کنیم الکترون بر روی مدارهای کروی و یا بیضوی و یا مدارهای پیچیده در اطراف هسته با سرعت زیادی در حال چرخش است. در اینجا می توان چنین استدلال نمود که در اثر چرخش الکترون، نیروی جانب مرکز با نیروی جاذبه بین هسته و الکترون برابر شده و لذا اتم می تواند دارای یک وضعیت پایدار باشد. عیب این مدل در آن است که اصول فیزیک کلاسیک را نقض می کند. بر طبق این اصول، هر ذره بارداری که دارای شتاب باشد باید انرژی نورانی منتشر کند. بنابراین الکترون ها باید در نتیجه حرکت سریع در اطراف هسته انرژی به صورت نور منتشر نمایند. این نتیجه گیری به دو دلیل قابل قبول نیست. (۱) انتشار انرژی (نور) مشاهده نمی شود و (۲) در صورتی که الکترون ها انرژی از دست بدهند، باید بتدریج سرعت شان کم شود و لذا باید شعاع مداری آنها کاهش یابد و پس از مدتی بر روی هسته سقوط کنند. در اینجا می توان به این نتیجه رسید که فیزیک کلاسیک قادر به توجیه رفتار الکترون ها در اتم نیست.

راهگشای این مشکل دانشمندی بنام نیلز بوهران بود. اگرچه مدل غیرکلاسیک او به طور کامل موفق نبود، ولی شروع خوبی برای رهایی دانشمندان از این بن بست بود و در نهایت منجر به کشف و توسعه مدل جدید ساختار اتمی شد. بوهر متوجه شده بود که معمای ساختار اتم با طبیعت نور منتشر شده از مواد در دماهای بالا و یا هنگامی که تحت تأثیر تخلیه الکتریکی قرار می گیرند، حل می شود. قبل از آنکه به نظریه اتمی بوهر بپردازیم، بد نیست مروری بر طیف اتمی داشته باشیم.

نور سفید، مانند نور خورشید، از امواج الکترومغناطیس تشکیل شده که طول موج آنها بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر (nm) تغییر می کند. مخلوط این طول موج ها را می توان با یک منشور تفکیک نمود. منشور نه تنها پرتوهای نورانی را منکسر می کند، بلکه آنها را متفرق نیز می نماید، به عبارت دیگر طول

موج های متفاوت را به میزان مختلفی منکسر می نماید و تولید طیف پیوسته از قرمز (طول موج بلند) تا بنفش (طول موج کوتاه) می کند.

چنانچه ماده ای با شعله و یا قوس الکتریکی تا دماهای بسیار بالا گرم شود، از آن نوری منتشر خواهد شد که رنگ آن بستگی به طبیعت آن ماده دارد. از بررسی این رنگ می توان دریافت که چه طول موج هایی از نور منتشر می شود. در صورتی که از گاز هیدروژن استفاده کنیم، همانطور که در شکل زیر مشاهده می شود، به جای طیف پیوسته، یک طیف خطی، نتیجه می شود. هر خط بر روی پرده از



نوری با طول موج و فرکانس مشخص نتیجه می شود. مجموعه این خطوط را برای هر عنصر طیف اتمی، آن عنصر نامند. چون فرکانس های نور منتشر شده از اتم های برانگیخته شده یک عنصر از ویژگی های آن به شمار می آید، لذا هر عنصر دارای یک طیف اتمی مخصوص به خود است که خاص آن عنصر می باشد.

چون هر اتم برانگیخته شده از یک عنصر نوری با فرکانسهای ویژه آن عنصر منتشر می نماید، چنین می توان نتیجه گیری کرد که تغییرات انرژی بخصوصی در درون هر اتم صورت می گیرد. به عبارت دیگر از طیف های اتمی چنین استنباط می شود که هر اتم برانگیخته شده نمی تواند هر مقدار دلخواه انرژی از دست بدهد و تغییرات انرژی مربوط به هراتم از ویژگی های آن است و لذا نور منتشره نیز دارای فرکانس های مخصوصی می باشد.

چرا اتم های یک عنصر همواره دارای تغییرات انرژی یکسان هستند؟ جواب این سؤال این است که در یک اتم، الکترون می تواند دارای مقادیر مشخصی از انرژی باشد و نمی تواند هر مقدار انرژی دلخواه داشته باشد. به عبارت دیگر، الکترون در یک اتم می تواند بر روی سطوح انرژی بخصوصی قرار گیرد. همچنین می توان گفت که انرژی الکترون پیمانه ای یا کوانتومی است، یعنی انرژی یک الکترون در یک اتم فقط می تواند مقادیر خاصی داشته باشد.

انرژی یک الکترون در یک اتم را می توان با انرژی پتانسیل یک توپ بر روی پلکان مقایسه کرد، به شرط آن که تصور کنید که توپ فقط می تواند به روی پله ها قرار گیرد و روی هر پله که قرار گیرد دارای انرژی پتانسیل خاصی است. چنانچه توپ را به پله های بالاتر منتقل کنیم انرژی پتانسیل آن افزایش می یابد و در صورتی که به پله های پایین تر انتقال دهیم انرژی پتانسیل آن کاهش می یابد، ولی هر موقع توپ می ایستد بر روی یک پله است و مابین پله ها امکان ایستادن آن نیست. بنابراین وقتی توپ بر روی پلکان ساکن است مقدار انرژی پتانسیل خاصی دارد، که این مقادیر از محاسبه سطوح انرژی پله های مختلف به دست می آید. الکترون نیز در اتم فقط در سطوح انرژی مشخصی قرار میگیرد.

وقتی به اتم مقداری انرژی داده شود، مثلا در یک لوله تخلیه گاز، الکترون از سطح انرژی پایین به سطوح بالاتر می رود. هنگامی که الکترون از سطوح بالاتر به سطوح پایین تر برمی گردد، به اندازه اختلاف انرژی این دو سطح، انرژی نورانی منتشر می کند. چون اختلاف انرژی های بخصوصی وجود دارد لذا در طیف اتمی فرکانس های خاصی ظاهر می شود.

وجود سطوح انرژی بخصوص در اتمها، به گونه ای که در طیف های اتمی دیده می شود، باعث پیدایش نظریه های مختلف درباره آرایش الکترونی اتم شده است. هر مدل اتمی، که می خواهد موقعیت و حرکت الکترون ها را در اتم ها توجیه نماید، باید امکان تفسیر طیف های اتمی را میسر سازد.

مدل اتمی بوهر

به طوری که قبلا ذکر شد، پیش بینی نظریه فیزیک کلاسیک هنگامی که در مورد اتم رادفورد استفاده می شد برخلاف مشاهدات تجربی بود. نیلز بوهر فیزیکدان دانمارکی با توجه به اینکه فیزیک کلاسیک قادر به توجیه رفتار الکترون ها در اتم نبود، اصول موضوعه ای، را به قوانین فیزیک کلاسیک افزود. او این اصول موضوعه را فقط بدین خاطر عنوان نمود تا بتواند نتایج رضایت بخشی برای تفسیر طیف اتمی هیدروژن به دست آورد. بوهر با خود چنین استدلال نمود: وقتی به ماده ای گرما داده می شود از خود نور ساطع می کند. بوهر عنوان کرد که در واقع الکترون ها هستند که در ابتدا انرژی جذب می کنند و سپس این انرژی را به صورت نور منتشر می نمایند. ولی این سؤال برای او پیش آمده بود که چرا پرتوهای ساطع شده فقط به طول موج های بخصوصی محدود می شود و عملا هر طول موج یکی از خطوط طیف های اتمی را به وجود می آورد؟ بوهر ملاحظه نمود که فقط یک راه برای توجیه طول موج های ناپیوسته وجود دارد و آن در صورتی است که انرژی یک الکترون در یک اتم کوانتیزه باشد. او این نظریه را به صورت سه اصل موضوعه زیر عنوان کرد: .

۱- الکترون در اطراف هسته فقط بر روی مدارهای دایره ای شکل بخصوصی در حال چرخش است، سرعت این چرخش و شعاع این مدارها به گونه ای است که اندازه حرکت زاویه ای، آنها مضرب صحیحی از h/π می باشد، که در آن h ثابت پلانک و برابر با 6.63×10^{-34} است.

برای یک مدار دایره ای با شعاع r ، اندازه حرکت زاویه ای ذره ای با جرم m و سرعت v برابر با mvr است، بنابراین:

$$, \dots \quad (1) \quad mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad n = 1,2,3$$

عدد صحیح n از ویژگی مدار بوده و عدد کوانتومی، نامیده می شود.

۲- هنگامی که الکترون بر روی این مدارها در حال چرخش است پرتو الکترومغناطیس منتشر نمی نماید. بنابراین سیستم، انرژی نورانی از دست نداده و پایدار است. این حالت را حالت ایستا گویند.

۳- هنگامی که یک الکترون، مدار عوض می کند، اختلاف انرژی، $A\mathcal{E}$ بین دو مدار به صورت پرتو الکترومغناطیس ظاهر می شود. چنانچه مدار جدید دارای انرژی کمتری از مدار قبلی باشد، الکترون انرژی نورانی منتشر می کند و در صورتی که مدار جدید دارای انرژی بیشتر باشد، الکترون انرژی جذب می کند.

ارتباط بین انرژی یک الکترون در اتم و طول موج نور منتشر شده از اتم چیست؟ چرا بوهر سطوح انرژی کوانتومی را به طیفهای خطی ربط می دهد؟ در اوایل قرن بیستم، ماکس پلانک و آلبرت اینشتن به طور جداگانه نشان دادند که پرتوهای الکترومغناطیس مانند پاکت های کوچک انرژی عمل میکنند. امروزه این پاکتهای انرژی "فوتون" نامیده می شوند. آنها نشان دادند که هر فوتون دارای یک مقدار انرژی است که این انرژی با فرکانس نور متناسب است.

$$\mathcal{E}_{\text{فوتون}} = \frac{hc}{\lambda}$$

این معادله بیانگر این واقعیت است که اگر پرتو الکترومغناطیس دارای طول موج کاملا مجزا و مشخصی باشد، فوتون های آن باید یک مقدار انرژی خاصی داشته باشند، زیرا C و h دو ثابت هستند. بنابراین بوهر دریافت که اگر یک الکترون در یک اتم از یک سطح به سطح انرژی پایین تری سقوط نماید، باید نوری با انرژی مشخص منتشر نماید، یا به عبارت دیگر نوری با طول موج مشخص ساطع کند.

در هر اتم چندین انتقال انرژی از سطوح انرژی بالاتر به سطوح انرژی پایین تر صورت می گیرد که هر کدام از این انتقال ها سبب پیدایش یک خط در طیف اتمی اتم مربوطه می گردد.

اکنون این سؤال پیش می آید که شعاع مدارهای دایره ای چگونه به دست می آید و انرژی یک الکترون بر روی هر مدار چقدر است؟ برای آنکه چرخش یک الکترون بر روی یک مدار پایدار بماند لازم است که نیروی کولنی حاصل از جاذبه الکترون با هسته اتم، معادل با نیروی جانب مرکز باشد.

هنگامی که الکترون در نزدیکترین مدار به هسته یعنی بر روی مدار مربوط به $n = 1$ در حال حرکت است، منفی ترین مقدار انرژی را داراست. این پایین ترین حالت انرژی را اصطلاحاً حالت پایه، گویند. یک الکترون وقتی که در حالت پایه اتم هیدروژن قرار دارد می تواند مقادیر مشخصی انرژی جذب نموده و به سطوح انرژی بالاتر صعود نماید.

بر طبق اصول نظری بوهر، هر خط در طیف اتم هیدروژن متعلق به یک انتقال نزولی الکترون از سطح انرژی بالاتر به حالت های انرژی پایین تر است.

یکی از بزرگترین موفقیت های نظریه بوهر این واقعیت است که می توان معادله تجربی ریدبرگ را از آن نتیجه گرفت. به علاوه بوهر توانست مقدار ثابت تجربی ریدبرگ را به طور نظری تا پنج رقم اعشاری به دست آورد، و در سال ۱۹۱۳ چنین توافق کیفی و کمی بین نظریه و تجربه مهم بود.

بعدها مشخص شد که اصول نظری بوهر دارای چند نقطه ضعف است. یکی از نقاط ضعف این نظریه این است که فقط برای ذرات تک الکترونی یا هیدروژن مانند صادق است. برای ذراتی که دارای الکترون های بیشتری هستند، خطوط طیفی پیش بینی شده از نظریه بوهر با خطوط تجربی مطابقت ندارند. بنابراین این نظریه فقط برای اتم های هیدروژن مانند، یعنی ذراتی که یک الکترون دارند ولی عدد اتمی آنها بزرگتر از یک است صادق می باشد.

طبیعت موجی ماده

کوشش بوهر برای توسعه اصول نظری ساختار الکترونی از ابتدا با موفقیت زیادی روبرو نبود، زیرا قوانین فیزیک کلاسیک قادر به توجیه رفتار ذرات بسیار کوچکی مانند الکترون نبودند. تحت شرایط

خاصی، ذرات کوچک مثل ذرات درشت عمل نمی کنند بلکه رفتار آنها شبیه به رفتار امواج است. این ایده، اولین بار در سال ۱۹۲۴ توسط دانشجوی جوان فرانسوی، لوئیس دوبروی ارائه شد و در سال ۱۹۲۹ جایزه نوبل را نصیب او ساخت.

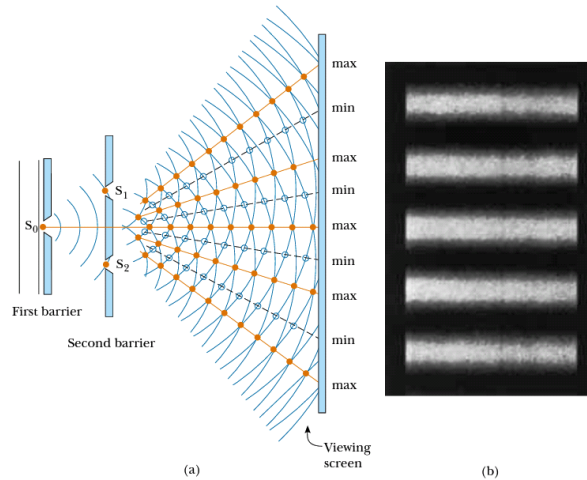
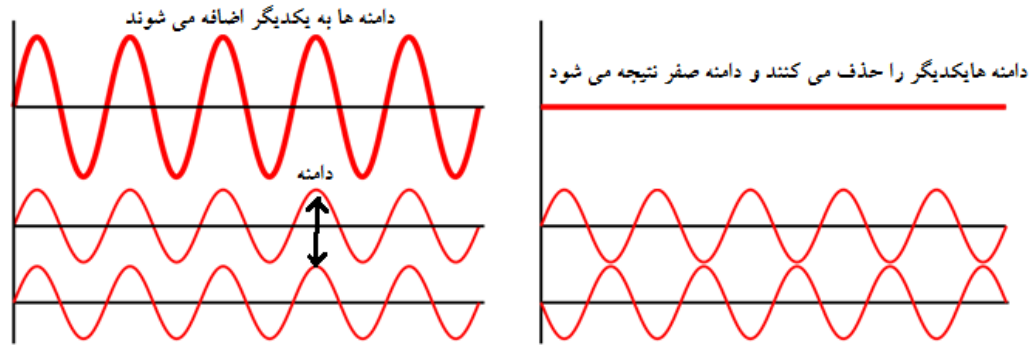
باتوجه به اینکه به هر فوتون می توان طول موجی برابر h/mc نسبت داد، دوبروی پیشنهاد کرد که به هر ذره مادی نیز می توان طول موجی برابر نسبت داد طوری که:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

که در آن h ثابت پلانک، m و لا به ترتیب جرم و v سرعت ذره است.

قبول این مطلب که رفتار یک ذره مادی مانند یک موج است، مشکل می باشد. آنچه مسلم است این رفتار مانند امواج دریا نیست، زیرا در معادله دوبروی جرم در مخرج کسر ظاهر شده است، یعنی اجسام سنگین دارای طول موج های بسیار کوتاه می باشند و قله امواج آنها آنقدر به یکدیگر نزدیک است که خصوصیات موجی بودن آنها قابل توجیه نیست و حتی به طور تجربی قابل اندازه گیری نیست. برای ذرات بسیار کوچکی مانند الکترون، طول موج ها بزرگتر خواهند شد و لذا خصوصیت موجی این ذرات حائز اهمیت خواهد بود.

موجی بودن رفتار الکترون را می توان با استفاده از پدیده تداخل اثبات نمود. پدیده تداخل امواج نورانی در شکل صفحه بعد نشان داده شده است. اگر پدیده تداخل در مورد ذرات کوچکی مانند الکترون، پروتون و نوترون نیز صورت گیرد دلیل بر آن است که این ذرات نیز رفتار موجی دارند. آزمایش نشان می دهد که در مورد این ذرات نیز پدیده تداخل اتفاق می افتد و لذا چنین ذراتی خواص موجی دارند. در حقیقت میکروسکوپهای الکترونی براساس همین خاصیت پایه گذاری شده اند و به وسیله آنها می توان ذراتی به بزرگی ۱ تا ۶ نانومتر را مشاهده نمود.



ذکر این نکته لازم است که تمام اتم ها و مولکول ها نیز می توانند دارای طبیعت موجی باشند.

امواج الکترونی در اتم ها

ظریه ساختار الکترونی بر مبنای خاصیت موجی الکترون پایه گذاری شده است، بنابراین به است ابتدا مقداری در مورد امواج صحبت کنیم. به طور کلی دو نوع موج وجود دارد متحرک و امواج ساکن. مثلا باد در سطح دریا امواج متحرک را ایجاد می کند، یعنی در آب به طرف بالا و پایین حرکت می کند قله و دره موج به صورت افقی در جهت باد می کنند.

نوع مهم تر امواج برای بررسی این مبحث، امواج ساکن هستند که یک مثال آن سیم گیتار است که در حال ارتعاش باشد. وقتی سیم مرتعش می شود، وسط آن به طرف بالا و پایین حرکت می کند در حالی که دو سر آن ثابت هستند. این موج فقط دارای یک قله است، یعنی نقطه ای که دارای بیشترین

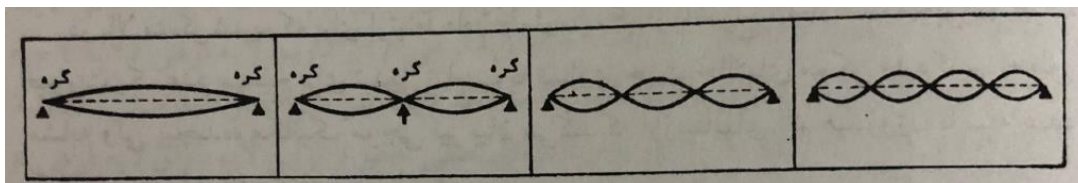
دامنه است در وسط سیم قرار می گیرد و در انتهای سیم ثابت بوده و دارای دامنه صفر دارند. نقاطی که دامنه آنها صفر است ، گره نامیده می شوند. بنابراین موج ساکن موجی است که قله ها و گره های آن ثابت بوده و تغییر مکان نمی دهند.

با قرار دادن انگشت بر روی سیم گیتار و کوتاه کردن طول موثر آن می توان نت های زیادی را اجرا نمود. مثلا چنانچه بعضی اوقات همزمان با ارتعاش سیم انگشت را وسط آن قرار دهیم، سیم مرتعش می شود. طول موج این ارتعاش دقیقا نصف طول موج ارتعاش سیمی است که انگشت را بر روی آن قرار نداده ایم.

برای به وجود آوردن طول موجهای مختلف محدودیتهایی وجود دارد. به عبارت دیگر هر طول موج دلخواهی امکان پذیر نیست زیرا مکان گره ها در دو انتهای سیم ثابت است. فقط امواجی می توانند به وجود آیند که طول موج آنها به دفعات صحیح تکرار شود. به عبارت دیگر، طول سیم مضرب صحیحی از نصف طول موج است. این مطلب را می توان به صورت عبارت ریاضی زیر نشان داد:

$$L = n\left(\frac{\lambda}{2}\right)$$

که در آن L طول سیم، λ طول موج (بنابراین $\lambda/2$ نصف طول موج است) و n یک عدد صحیح می باشد. نتیجه مهمی که از این مثال می توان گرفت این است که اعداد صحیح در تعیین اینکه کدام ارتعاشات می توانند صورت گیرند، نقش دارند.



مروزه اصول نظری ساختار الکترونی براساس خاصیت موجی الکترون پایه گذاری شده و مکانیک موجی و یا مکانیک کوانتومی نامیده می شود از این نظر مکانیک کوانتومی نامیده می شود که سطوح انرژی کوانتیزه را برای ذرات پیش بینی می کند.

در سال ۱۹۲۶ فیزیکدان اطریشی، اروین شرودینگر اولین دانشمندی بود که از نظریه موجی بودن ماده برای تشریح ساختار الکترونی اتم استفاده نمود. نظریه شرودینگر احتیاج به حل معادلات ریاضی پیچیده دارد و او برای این کار جایزه نوبل سال ۱۹۳۳ را به خود اختصاص داد. خوشبختانه ما در اینجا فقط به درک کیفی از ساختار الکترونی اتمها نیاز داریم و نکات مهم نظریه شرودینگر بدون وارد شدن در ریاضیات مربوطه قابل درک است.

برای ارتباط دادن طول سیم گیتار با امواج ایجاد شده مجبور n را صورت یک عدد صحیح برای تبدیل تناسب به تساوی جهت حالت‌های ممکن وارد کنید. به طور کلی مشابه ولی پیچیده، مکانیک موجی نیز بیان می کند که اوربیتال های اتم هیدروژن با سه عدد کوانتومی n ، l و m مشخص می شوند.

عدد کوانتومی n ، عدد کوانتومی اصلی نامیده می شود و تمام اوربیتال هایی که دارای عدد کوانتومی یکسان هستند در یک لایه انرژی قرار می گیرند. مقدار n از $n = 1$ تا $n = \infty$ تغییر می کند. اولین لایه به $n = 1$ ، دومین لایه به $n = 2$ الی آخر مربوط می شود. معمولاً لایه های مختلف را با حروف نیز مشخص می کنند و به طور اختیاری حرف K را برای لایه اول انتخاب نموده اند.

n	۱	۲	۳	۴
لایه	K	L	M	N

عدد کوانتومی اصلی، بزرگی موج الکترونی را نشان می دهد، به عبارت دیگر مشخص می کند که اوربیتال تا چه فاصله ای از هسته گسترش می یابد. در واقع این عدد مشخص می کند که به طور متوسط در چه فاصله ای از هسته ما قادر به پیدا کردن الکترون هستیم. هرچه عدد کوانتومی اصلی

بزرگتر باشد. فاصله متوسط الکترون از هسته بیشتر است. انرژی اوربیتال نیز به این عدد مربوط می شود، هر چه n بزرگتر شود انرژی اوربیتال نیز افزایش می یابد.

در نظریه بوهر فقط عدد کوانتومی اصلی، n ، دخالت دارد. نظریه بوهر در مورد اتمهای هیدروژن مانند موفق است، زیرا در این اتم ها انرژی فقط به عدد کوانتومی n بستگی دارد. این نظریه در مورد اتمهای دیگر موفق نیست زیرا هنگامی که اتم بیش از یک الکترون دارد اوربیتالهایی با مقادیر n یکسان می توانند دارای انرژی های مختلفی باشند.

عدد کوانتومی فرعی، l ، لایه های الکترونی را به لایه های فرعی تقسیم می کند. از مقدار n ، مقادیر مجاز l تعیین می شود.

بنابراین وقتی $n = 1$ است، l فقط می تواند صفر باشد و لذا فقط یک لایه فرعی وجود دارد. برای $n = 2$ دو لایه فرعی وجود دارد که مقدار l آنها به ترتیب ۰، و ۱ است.

لایه های فرعی را می توان با استفاده از مقدار l مشخص نمود.

سومین عدد کوانتومی، m ، به عدد کوانتومی مغناطیسی موسوم است. این عدد لایه های فرعی را به اوربیتال های مختلف تقسیم می کند. عدد کوانتوم مغناطیسی، وضعیت یک اوربیتال را در فضا نسبت به سایر اوربیتالها مشخص می کند. مانند l ، مقادیری که عدد کوانتومی m می تواند به خود اختیار کند محدود است، این مقادیر می توانند اعداد صحیح بین $-l$ تا $+l$ باشند. مثلا وقتی $l = 0$ است، m می تواند فقط مقدار صفر را داشته باشد زیرا $0 +$ و $0 -$ با یکدیگر برابری دارند. بنابراین لایه فرعی s فقط دارای یک اوربیتال است. چنانچه $l = 1$ باشد، مقادیر مجاز برای m عبارتند از: -1 ، 0 و $+1$. بنابراین لایه فرعی p دارای ۳ اوربیتال است. به دلیل مشابه، لایه های فرعی d و f به ترتیب ۵ و ۷ اوربیتال دارند.

اسپین الکترون

به طور کلی وقتی یک اتم دارای پایدارترین حالت (حالت پایه) است که الکترون های آن دارای الگوهای موجی با پایین ترین سطح انرژی باشند. این وضع موقعی پیش می آید که الکترون ها، اوربیتال هایی را اشغال نمایند که دارای کمترین انرژی هستند. در اینجا این سؤال پیش می آید که الکترون ها چگونه اوربیتال ها را پر می کنند؟ خوشبختانه قواعد ساده ای وجود دارند که می توانند در این مورد مفید باشند. این قواعد ماکزیمم تعداد الکترون هایی که می تواند در یک اوربیتال بخصوص قرار گیرند و همچنین طرز پرشدن اوربیتال هایی که دارای انرژی یکسان هستند را برای ما مشخص می کنند. یکی از عوامل مؤثر در این قواعد پدیده ای به نام اسپین الکترون است.

پدیده اسپین الکترون بر اساس این واقعیت پایه گذاری شده که الکترون ها مانند مغناطیس های کوچک عمل می کنند. این موضوع را می توان چنین مطرح کرد که یک الکترون حول محور خودش می چرخد و لذا بار الکتریکی آن یک میدان مغناطیسی به وجود می آورد. عنوان این مطلب که چرخش الکترون با بار الکتریکی حول محور خودش ایجاد میدان مغناطیسی می کند یک ساده سازی غیر علمی و فقط برای درک بهتر مسئله است. مقدار و مفهوم درستی از اسپین الکترون را پل دیراک با یک شیوه ریاضی ارائه داد. اسپین الکترون سبب پیدایش چهارمین عدد کوانتومی برای الکترون یعنی عدد کوانتومی اسپین m_s می شود. اسپین می تواند یکی از دو مقدار $m_s = +1/2$ یا $m_s = -1/2$ را به خود اختصاص دهد که به ترتیب اسپین بالا و پایین معروفند. مقادیر واقعی m_s و دلیل اینکه چرا اعداد کوانتومی اسپین اعداد صحیح نیستند زیاد مهم نیست، آنچه مهم است آن است که اسپین الکترون فقط دو مقدار دارد.

در سال ۱۹۲۵ فیزیکدان اطریشی، پائولی، اهمیت اسپین الکترون را در تعیین آرایش الکترونی با ارائه یک اصل نشان داد. طبق اصل طرد پائولی، در یک اتم هیچ دو الکترونی را نمی توان یافت که چهار

عدد کوانتومی آنها یکسان باشند. برای روشن شدن موضوع فرض کنید که دو الکترون دارای $n = 1$ و $l = 0$ و $m = 0$ باشد. چون سه عدد کوانتومی این دو الکترون با یکدیگر مساوی است، طبق اصل طرد پائولی باید چهارمین عدد کوانتومی آنها یعنی عدد کوانتومی اسپین متناوت باشد. به عبارت دیگر برای یکی از این الکترون ها $m_s = +1/2$ و برای دیگری $m_s = -1/2$ است. توجه دارید که به طور همزمان بیش از دو الکترون نمی توانند اوربیتال $1s$ را اشغال نمایند زیرا فقط در مقدار ممکن برای m_s وجود دارد. بنابراین، اصل طرد پائولی تعداد الکترون هایی که می توانند در یک اوربیتال قرار گیرند را به دو الکترون محدود می سازد. با محدود شدن تعداد دو الکترون برای هر اوربیتال، ماکزیمم تعداد الکترون های در هر لایه اصلی نیز محدود است.

هر موقع دو الکترون یک اوربیتال را اشغال می کنند باید مقدار m_s آنها فرق داشته باشد. وقتی چنین پدیده ای صورت می گیرد گفته می شود که اسپین الکترون ها جفت شده، می باشد. این جفت شدن باعث می شود که اثر مغناطیسی الکترون ها حذف شود، زیرا جهت میدان مغناطیسی این دو الکترون برخلاف یکدیگر است. اتم هایی که در آنها تعداد الکترون هایی که در یک جهت چرخش می کنند نسبت به تعداد الکترون هایی که در جهت مخالف چرخش می نمایند بیشتر است، دارای الکترون های جفت نشده می باشند. برای این اتم ها اثر مغناطیس حذف نشده و می توانند مانند مغناطیس های کوچک عمل کنند، یعنی می توانند جذب یک مغناطیس خارجی شوند. این پدیده را پارامغناطیس می نامند. با اندازه گیری خاصیت پارامغناطیس یک ماده می توان حضور الکترون های جفت نشده در آن یک ماده را ثابت نمود.

اگر اتمی فقط دارای الکترون های جفت شده باشد جذب میدان مغناطیسی خارجی نمی شود. به این مواد دیامغناطیس می گویند.

شکل اوربیتال ها

ورنر هایزنبرگ، فیزیکدان آلمانی با یک سری محاسبات ریاضی نشان داد که تعیین سرعت و مکان یک ذره به طور همزمان امکان ندارد. این بیانی از اصل عدم قطعیت هایزنبرگ است که جایزه نوبل سال ۱۹۳۲ در فیزیک را برای او به ارمغان آورد.

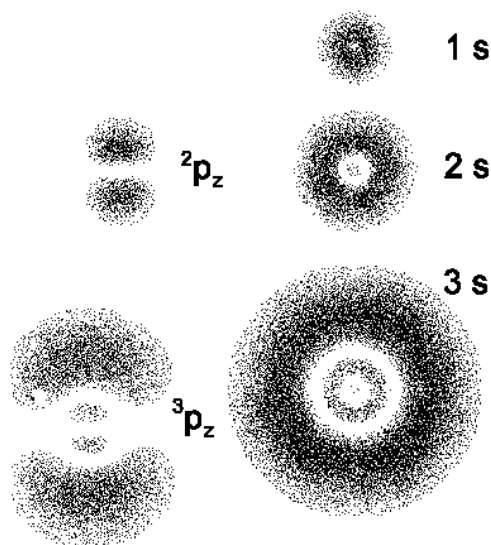
بدیهی است که خطای حاصل در تعیین سرعت و مکان اشیای بزرگ به طور همزمان زیاد نیست، ولی در مورد ذرات کوچکی چون الکترون، نمی توان گفت که در یک لحظه بخصوص الکترون دقیقا در کجای اتم قرار دارد و لذا صحبت از احتمال پیش می آید.

بر طبق مکانیک موجی، احتمال پیدا کردن الکترون در یک نقطه از فضا برابر با مربع دامنه موج الکترون در آن نقطه است. دامنه موج از نظر ریاضی می تواند مثبت و یا منفی باشد، چون احتمال پیدا کردن الکترون باید مثبت باشد لذا آن را به توان دو می رسانند. با پیش کشیدن مبحث احتمال پیدا کردن الکترون، دو ایده مهم نتیجه می شود. اول آنکه الکترون مانند موج در طراف هسته به صورت ابر الکترونی پخش می گردد.

ایده دوم تراکم (دانسیته) الکترونی است که بیانگر مقدار بار الکترونی موجود در یک حجم مشخص می باشد. در نواحی که احتمال پیدا کردن الکترون زیاد است، غلظت بار الکتریکی نیز زیاد می باشد و لذا تراکم الکترونی آن بالا است و در قسمت هایی که احتمال پیدا کردن الکترون پایین است، تراکم الکترونی نیز کوچک است. با توجه به نحوه توزیع تراکم الکترونی در اوربیتال های اتمی، برای ما سه چیز مهم می باشد. شکل اوربیتال، اندازه اوربیتال و وضعیت فضایی اوربیتال نسبت به سایر اوربیتالها.

مسئله دانسیته الکترونی در فاصله معینی از هسته به سمت صفر میل نمی کند بلکه بتدریج از مقدار آن کاسته می شود. بنابراین برای تعریف اندازه و شکل یک اوربیتال، بهتر است یک فضای بسته ذهنی برای آن در نظر بگیریم. به عنوان مثال برای یک اوربیتال، فضایی را منظور می کنیم که ۹۰٪

دانشیته الکترونی را در بر گرفته و احتمال پیدا کردن الکترون برای تمام نقاط آن یکسان باشد. برای اوربیتال $1s$ تمام نقاطی که دارای احتمال یکسانی هستند در سطح یک کره قرار گرفته اند، لذا گفته می شود که اوربیتال $1s$ کروی است. در واقع همه اوربیتال های کروی هستند.



همانطور که قبلا متذکر شدیم و در شکل نیز دیده می شود، با افزایش عدد کوانتومی اصلی، اوربیتال ها نیز بزرگتر می شوند. از اوربیتال $2s$ به بالا در بعضی از قسمت های اوربیتال، تراکم الکترونی صفر است. این مکان ها گره های الکترونی هستند. به عبارت دیگر امواج ساکن الکترونی مانند امواج سیم یک گیتار دارای گره می باشند. البته برای امواج الکترونی، گره ها سطح های موهومی هستند که تراکم الکترونی در آنجا صفر می باشد. اوربیتالهای و دارای $(n-1)$ گره شعاعی است.

شکل اوربیتال های p با اوربیتال های s کاملا فرق دارد. در اوربیتال های p ، تراکم الکترونی در دو طرف هسته به طور برابر توزیع شده اند. بین دو لپ یک صفحه گره وجود دارد، یعنی یک صفحه موهومی صاف که تراکم الکترونی بر روی هر نقطه آن برابر با صفر است.

n	l					
1	0 (1s)					
2	1 (2p)					
3	2 (3d)					
4	3 (4f)					
5	4 (5g)					
	$ m $	0	1	2	3	4

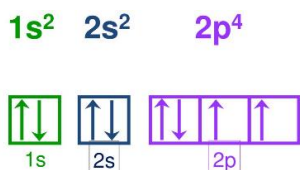
یک لایه فرعی دارای سه اوربیتال است که هر کدام در جهت یکی از محورهای دستگاه مختصات با زاویه ۹۰ نسبت به یکدیگر قرار میگیرند. شکل بالا وضعیت فضایی سه اوربیتال p را نسبت به یکدیگر نشان میدهد.

شکل اوربیتال های f ، g و h از این هم پیچیده تر است و در اینجا لزومی برای بیان موضوع ندارد.

آرایش الکترونی

الکترون ها چگونه در اوربیتال ها قرار می گیرند؟ اصل پائولی و نمودار سطوح انرژی ، طرز پرشدن اوربیتال ها و تعداد الکترون هایی که در هر کدام از آنها قرار می گیرد را به ما نشان می دهند. ترتیب قرار گرفتن الکترون ها در اوربیتال ها را ساختار الکترونی و یا آرایش الکترونی اتم می نامند. چون آرایش الکترونی هر عنصر نقش عمده ای در خصوصیات شیمیای آن عنصر دارد لذا بررسی آن ضروری به نظر می رسد. آرایش الکترونی هر عنصر با قرار دادن الکترون ها در پایین ترین اوربیتال های قابل دسترس به دست می آید. در این مورد باید اصل طرد پائولی را در نظر داشت و ضمناً باید در بین اوربیتال های هم انرژی الکترون ها را حتی الامکان پخش نمود.


۲ روش برای رسم آرایش الکترونی متداول است: یکی رسم اوربیتال های خالی و پر کردن آنها توسط الکترون ها و دیگری نوشتن ردیف، نام اوربیتال و تعداد الکترون های موجود در آن.



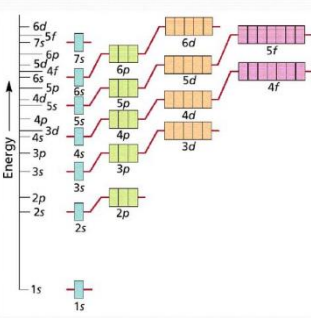
با استفاده از اصل ترد پائولی و قاعده هوند می توان آرایش الکترونی تمامی عناصر را کامل نمود.

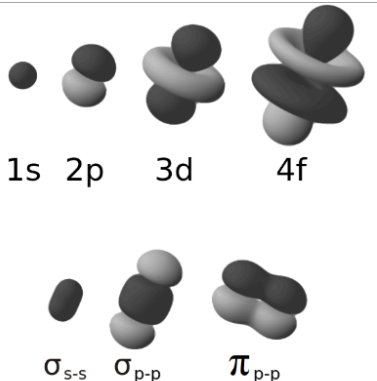
General Rules

- Aufbau Principle**
 - Electrons fill the **lowest** energy orbitals first.
 - Each orbital can hold **TWO** electrons with **opposite spins**.



Electron Config generator





1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶ 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p⁶ 7s² 5f¹⁴ 6d¹⁰ 7p⁶

انرژی یونیزاسیون

انرژی یونیزاسیون یکی از خصوصیات اتم است که به آرایش الکترونی آن مربوط می شود. مقدار انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون از یک اتم مجزا و در فاز گازی با آرایش الکترونی حالت پایه را انرژی یونیزاسیون نامند. در حقیقت این انرژی مشخص می کند که الکترون با چه نیرویی به اتم متصل است و واحد آن کیلوژول بر مول می باشد.

اتم هایی که بیشتر از یک الکترون دارند دارای انرژی های یونیزاسیون متعدد می باشند. این اتم ها به دفعات الکترون از دست می دهند و برای از دست دادن هر الکترون مقداری انرژی لازم است.

در جدول تناوبی انرژی یونش با ترتیب خاصی تغییر می کند که دانستن آن مفید است. به طور کلی انرژی یونش در طول یک گروه از پایین به بالا و در طول یک تناوب از چپ به راست افزایش می یابد.

دو عامل انرژی یونش را به آرایش الکترونی مربوط می کند. یک عامل فاصله متوسط الکترون تا هسته است، یعنی هر چه الکترون از هسته دورتر باشد اتصال آن با هسته سست تر است زیرا هر اندازه دو بار مختلف از یکدیگر دورتر باشند نیروی جاذبه بین آنها کوچکتر خواهد بود. عامل دوم آنست که الکترونها لایه های داخلی باعث می شوند که الکترونها خارجی فقط کسری از بار مثبت هسته را تحمل نمایند.

الکترون خواهی

یکی دیگر از خواص اتم که به آرایش الکترونی بستگی دارد الکترون خواهی است. برای حذف یک الکترون از یک اتم نیاز به انرژی است، زیرا هر الکترون توسط هسته جذب می شود. اکنون اگر یک الکترون به اتم اضافه شود تا یون منفی به وجود آید، این الکترون: تحت نیروی هسته جذب می شود و لذا برای جدا کردن آن احتیاج به انرژی داریم. انرژی لازم ای جدا کردن یک الکترون از یک یون منفی از نظر مقدار برابر با انرژی حاصل از موقعی است که الکترون به اتم اضافه می شود. این انرژی الکترون خواهی نامیده می شود.

تقریباً برای تمام عناصر، افزایش یک الکترون یک پدیده اگزوترمیک است (یعنی فرایند همراه با تولید گرما همراه است)، بنابراین الکترون خواهی به صورت یک مقدار منفی ارائه می شود. البته این موضوع عمومیت ندارد، مثلاً وقتی الکترون دیگری به آنیون اکسیژن برای تشکیل O^{-2} اضافه شود باید بر روی آن کار انجام داد، یعنی باید با صرف مقداری انرژی الکترون را به یون اضافه کرد.

ترتیب افزایش و یا کاهش الکترون خواهی در جدول تناوبی مانند انرژی یونش است. در یک تناوب، الکترون خواهی از چپ به راست افزایش می یابد و همچنین در یک گروه از پایین به بالا زیاد می شود.

پیوندهای شیمیایی

به نیروی جاذبه ی الکترواستاتیکی که در اثر به اشتراک گذاشتن الکترون یا انتقال الکترون از یک اتم به اتم دیگر که در اثر آن ماده جدیدی با خواص متفاوت نسبت به مواد اولیه بوجود می آید، پیوند شیمیایی می گویند.

انواع پیوند شیمیایی:

۱- پیوند یونی ،

۲- پیوند کوالانسی

۱- پیوند یونی: به نیروی جاذبه ی الکترو استاتیکی که در اثر انتقال الکترون از یک اتم به اتم دیگر، و تشکیل دو بار غیر هم نام بوجود می آید، پیوند یونی می گویند.

در بلورهای یونی ، الکترون ها از اتم های یک عنصر به اتم های عنصر دیگر منتقل می شوند ، به طوری که بلور از یون های مثبت و منفی تشکیل می شود. برای تشکیل بلور یونی، از اتم ها با استفاده از نیروهای جاذبه الکترواستاتیک بین الکترون های ظرفیت و هسته های یونی ، چهار شرط زیر باید انجام شود:

۱. هسته یون های با بار مثبت باید در فاصله ای از یکدیگر قرار بگیرند که دافعه کولن بین آنها به حداقل برسد.

۲- الکترون های ظرفیت باید در فواصل معینی از یکدیگر باشند (خصلت جهت داری در آنها در بالاترین حد ممکن باشد) که همان نیاز را داشته باشند، یعنی دافعه کولن بین آنها به حداقل برسد.

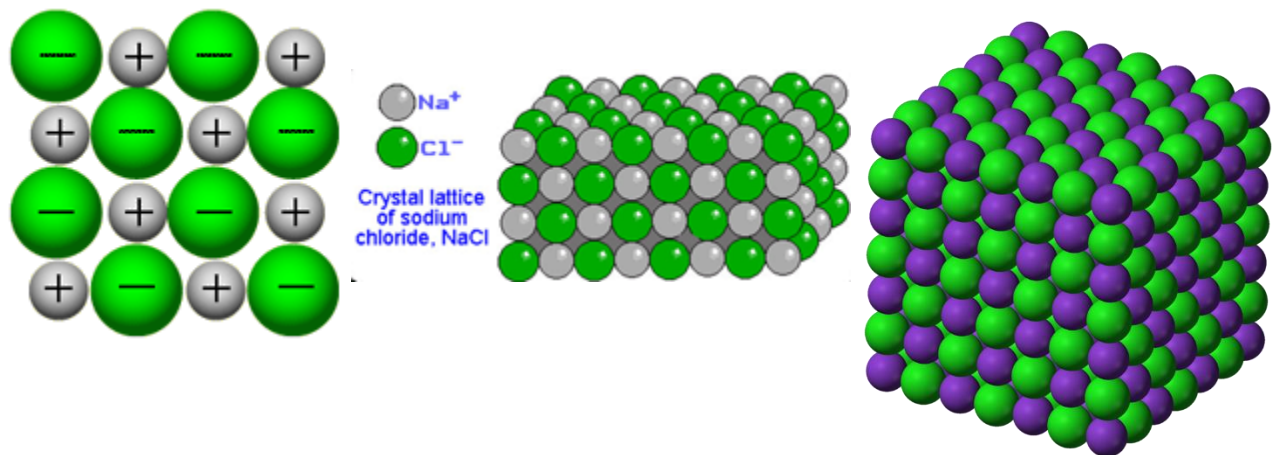
۳. همزمان با شرایط دوم ، الکترون های ظرفیت باید آنقدر به یون های مثبت نزدیک باشند که جاذبه کولن بین بارهای مخالف حداکثر باشد.

۴- وقتی همه این شرایط برقرار شد، انرژی پتانسیل سیستم می تواند کاهش یابد، اما این کار باید به گونه ای انجام شود که انرژی جنبشی سیستم فقط کمی افزایش یابد.

در بلورهای یونی ، یون ها به گونه ای مرتب شده اند که جاذبه کولن بین یون های دارای بار مخالف ، قویتر از دافعه کولن بین یون های با علامت بار یکسان باشد. بنابراین ، یک پیوند یونی، پیوندی است که عمدتاً به دلیل فعل و انفعال الکترواستاتیک یون های دارای بار مخالف بوجود می آید. مشخص ترین بلورهای یونی NaCl، (هالیدهای فلزات قلیایی) هستند.

همانطور که از گفته های بالا ذکر مشخص است، نوع پیوند بین اتم ها تا حد زیادی توسط درجه یونیزاسیون در ترکیب تعیین می شود. درجه یونیزاسیون اتم های تشکیل دهنده یک بلور یونی غالباً به حدی است که آرایش الکترونی همه یون ها با آرایش الکترونی اتم های گاز نجیب مطابقت دارد. به عنوان مثال ، اتم های خنثی لیتیوم و فلورین دارای ساختار زیر پوسته الکترون هستند: $Li - 1s^2 2s^1$ و $F - 1s^2 2s^2 2p^5$. در یک کریستال فلوراید لیتیوم، آرایش الکترون یون ها: $Li^+ - 1s^2$ و $F^- - 1s^2 2s^2 2p^6$. تبدیل می شوند که این پیکربندی مطابق آرایش الکترونی اتم های هلیوم و نئون می باشد. اتم های گاز های نجیب دارای آرایش الکترونی بسته هستند و توزیع ابر الکترونی در آنها، تقارن کروی دارد. بنابراین می توان انتظار داشت که توزیع ابر الکترونی هر یون در یک کریستال یونی تقارن تقریباً کروی داشته باشد که این موضوع در منطقه بین یون های همسایه تا حدودی نقض می شود.

فرض کنید، زمانی که دو اتم Na و Cl_2 کنار هم قرار می گیرند اگر سدیم الکترون ازدست بدهد، به آرایش الکترونی گازنجیب قبلی خود می رسد و اگر کلر یک الکترون تصاحب کند، به آرایش گاز نجیب بعد خود می رسد، در نتیجه ماده ایی به نام سدیم کلرید، که اصطلاحا به آن نمک طعام می گویند تشکیل می شود. در جامدات یونی، کاتیون ها و آنیون ها طوری کنار هم قرار می گیرند که یک اصطلاح معروفی در باره آن



وجود دارد که: "معلوم نیست کدام کاتیون متعلق به کدام آنیون است".

۲- پیوند کوالانسی: به جاذبه الکترواستاتیکی که در اثر به اشتراک گذاشتن یک یا چند الکترون توسط دو اتم متفاوت ایجاد می شود، پیوند کوالانسی می گویند. استحکام پیوند کوالانسی از افزایش جاذبه ی الکترواستاتیکی سرچشمه می گیرد. در اتم های مجزا، هر الکترون بوسیله ی دوهسته جذب می شوند. در مولکول هر الکترون (الکترون پیوندی) توسط دو هسته جذب می شود.

برای مفهوم بهتر، تشکیل شدن یک مولکول را به صورت نزدیک شدن دو اتم به یکدیگر تصور کنید: برای تشکیل یک پیوند کوالانسی، دو اتم را باید در وضعیتی تصور کرد که اوربیتال های یکی با اوربیتال های دیگری هم پوشانی کند (ادغام شود). هر اوربیتال باید یک الکترون داشته باشد، وقتی این کار انجام شد ۲ اوربیتال اتمی در هم می آمیزند و یک اوربیتال پیوندی که بوسیله ی هر دو الکترون اشغال می شود را

تشکیل می دهند. دو الکترونی که یک اوربیتال پیوندی را اشغال می کنند، باید دارای اسپین مخالف باشند، در حقیقت باید جفت شده باشند. هر الکترون به تنهایی تمام اوربیتال را در اختیار می گیرد، بنابراین می توان تصور نمود که به هر دو هسته تعلق دارند.

در حقیقت، در مولکول ها همانند اتم های مجزا، الکترون ها، اوربیتال ها را همانند قواعدی که قبلاً آموخته ایم، پرمی کنند، این نوع اوربیتال های مولکولی را به صورت متمرکز در اطراف چندین هسته و شاید در برگرفته ی تمامی مولکول در نظر بگیرید، توزیع الکترون ها و هسته ها به صورتی است که پایدارترین مولکول از آن نتیجه می شود.

در بسیاری از موارد تشکیل پیوند کووالانسی با قواعد پیشین توجیه پذیر نیست. در چنین مواقعی از تئوری هیبریداسیون استفاده می کنند.

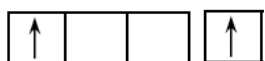
هیبریداسیون

اوربیتال های هیبریدی sp:

مولکول BeCl_2 را در نظر بگیرید. با توجه به جدول تناوبی، بریلیم Be در لایه آخر خود، الکترون جفت نشده ندارد.

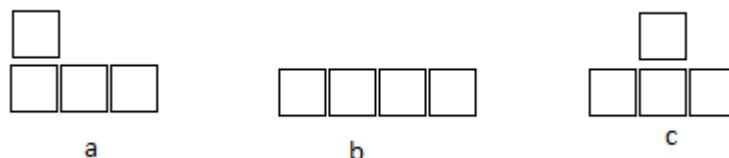


برای رسیدن به اتم Be دو ظرفیتی که بتواند با دو اتم کلر، پیوند برقرار کند، کمی با الکترون ها بازی می کنیم. درحقیقت یکی از الکترون های اوربیتال $2s$ را به اوربیتال خالی $2p$ منتقل می کنیم، با این حال دو الکترون جفت نشده بوجود می آید که برای تشکیل پیوند با اتم کلر، ضرورت دارد.



اکنون انتظار می رود که بریلیم با استفاده از اوربیتال s یک نوع پیوند، و با استفاده از اوربیتال p یک پیوند اما از نوع دیگر تشکیل دهد، اما این مطلب مقایسه با واقعیت است. چرا که آزمایشات نشان داده اند که دو پیوند در مولکول (بریلیم دی کلرید) هم ارزند، بنابراین اکنون، اوربیتال s و p را در هم می آمیزیم.

از دیدگاه ریاضی، ترکیب های گوناگونی از یک اوربیتال s، و یک اوربیتال p انتخاب می شود (a, b, c) و اوربیتال های مخلوط (هیبرید) که خصلت جهت داری در آنها در بالاترین حد ممکن است بدست می آید (b).



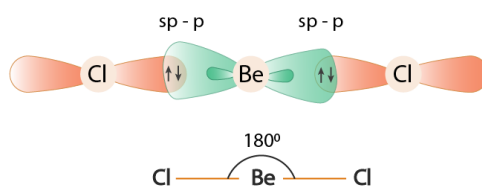
خصلت جهت دار بودن یعنی الکترون ها بیشترین فاصله را از هم داشته باشند. هر اندازه، یک اوربیتال اتمی در جهت تشکیل پیوند، بیشتر متمرکز شده باشد، هم پوشانی آنها شدیدتر و پیوند مستحکمی تری تشکیل می دهد، از محاسبات ریاضی، سه نتیجه ی مهم بدست می آید:

۱- بهترین اوربیتال هیبریدی، خیلی بیشتر از اوربیتال s و p جهت دار است .

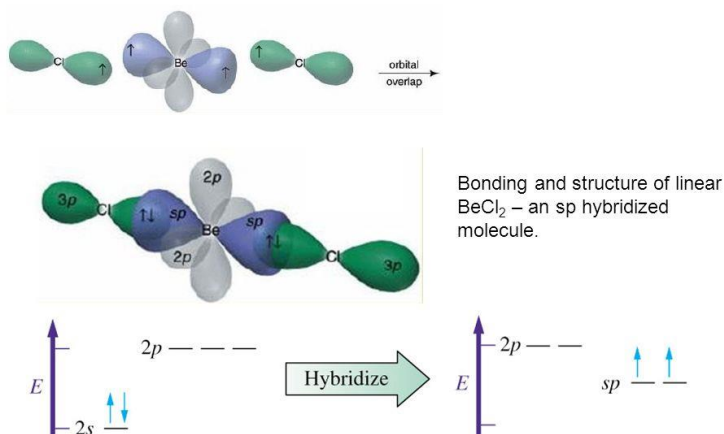
۲- این اوربیتال بهینه ،دقیقا بایکدیگر برابرند.

۳- این اوربیتال ها، دقیقا در دو جهت مخالف قرار می گیرند، بنابراین این آرایش به آنها اجازه میدهد که تا سرحد امکان از یکدیگر فاصله بگیرند، بنابراین زاویه ی موجود بین این دو اوربیتال 180° می باشد، این نوع اوربیتال های هیبریدی را، اوربیتال های هیبریدی sp می نامند زیرا از اختلاط یک اوربیتال s و یک اوربیتال p بوجود می آید.

HYBRIDIZATION OF BeCl_2

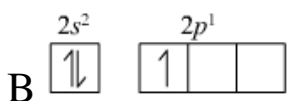


Hybridization of Atomic Orbitals

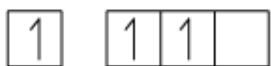


اوربیتال هیبریدی sp^2 :

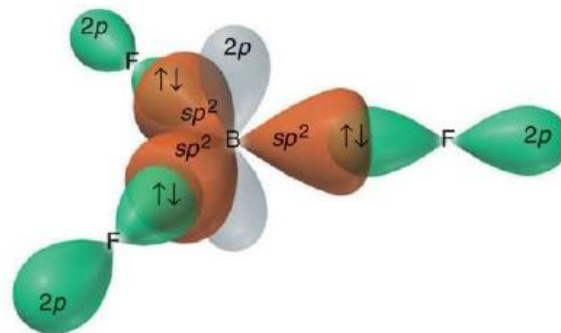
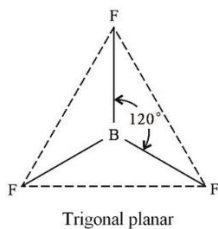
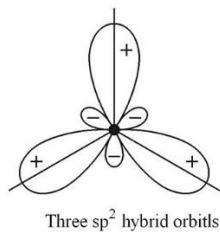
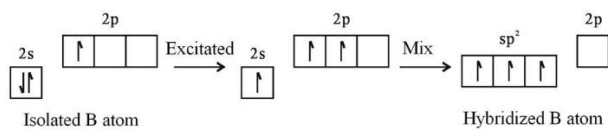
اکنون اجازه بدهید مولکول BF_3 را بررسی کنیم. اتم بور B فقط یک الکترون جفت نشده دارد، که اوربیتال $2p$ را اشغال می کند.



برای تشکیل سه پیوند به سه الکترون جفت نشده نیازمند است، بنابراین یکی از الکترون های $2s$ را به اوربیتال $2p$ منتقل می کنیم.

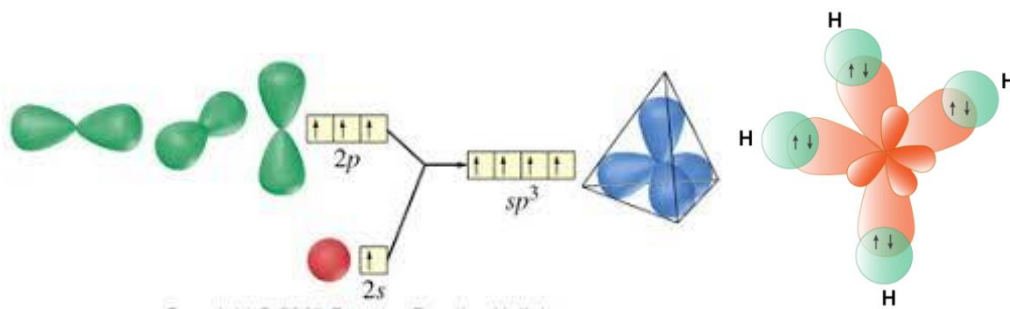


اکنون اگر بخواهیم پایدارترین مولکول ممکن را بسازیم، باید ممکن ترین پیوند را تشکیل دهیم. پس برای این کار باید تا آنجا که می توانیم (اوربیتال اتمی جهت داری) را بوجود بیاوریم، باز هم هیبریداسیون یک چنین اوربیتال هایی یعنی (هرسه اوربیتال هیبریدی p) بایکدیگر هم ارز هستند. این اوربیتال های هیبریدی را اوربیتال هیبریدی sp^2 می نامند. زیرا از اختلاط یک اوربیتال s و دو اوربیتال p بوجود آمده اند این اوربیتال ها در یک صفحه که هسته ی BF_3 اتمی را نیز در بر می گیرد قرار دارند و به سوی گوشه های یک مثلث متساوی الاضلاع جهت گرفته اند، بنابراین زاویه ی بین آنها 120° می باشد.



اوربیتال هیبریدی sp^3 :

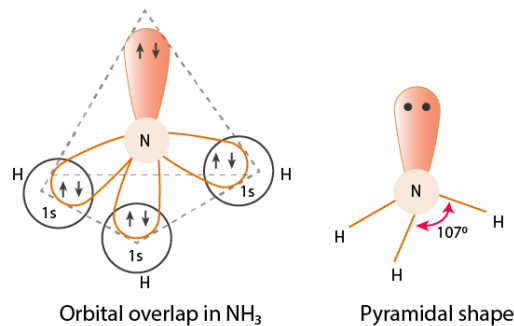
برای بررسی اوربیتال های هیبریدی sp^3 ساده ترین مولکول آلی به نام متان رادر نظر می گیریم. باتوجه به جدول تناوبی، کربن در اوربیتال p خود یک الکترون جفت نشده دارد، بنابراین انتظار می رود مولکول CH_2 را تشکیل دهد. بازهم تمایل به تشکیل بیشترین تعداد پیوند، در این مورد، ترکیب شدن کربن با 4 اتم هیدروژن را دارد، برای فراهم شدن چنین شرایطی، یکی از الکترونهای $2s$ را به اوربیتال $2p$ انتقال می دهیم. باز هم جهت دارترین اوربیتال ها، اوربیتال هایی هستند که این بار از اختلاط یک اوربیتال s و سه اوربیتال p بوجود می آیند، به این نوع اوربیتال های هیبریدی، اوربیتال های هیبریدی sp^3 میگویند. زاویه ی موجود بین هر اوربیتال همان زاویه ی چهار وجهی منظم یعنی 109.5 درجه می باشد. از هم پوشانی هر یک از اوربیتال های sp^3 کربن با اوربیتال $1s$ هیدروژن، متان بوجود می آید، در این الگو مولکول کربن در مرکز یک چهار وجهی منظم و چهار هیدروژن در گوشه های آن قرار می گیرد.



بدین ترتیب از بررسی سه نوع هیبریداسیون متوجه می شویم که نه تنها طول پیوند و انرژی تفکیک پیوند، از ویژگی های پیوند کوالانسی است، بلکه زوایای بین پیوندی نیز از ویژگی های آن به شمار می آید.

نقش جفت الکترون های غیرپیوندی:

اگر مولکول آمونیاک (NH_3) را در نظر بگیریم نیتروژن در آن مشابه کربن در متان است، یعنی نیتروژن دارای هیبریداسیون sp^3 می باشد، ولی فقط سه الکترون جفت نشده دارد وقتی هیدروژن ها به نیتروژن حمله میکنند، نیتروژن ها لایه های الکترونی خود را جمع میکند و برانگیخته میشود، وجود جفت الکترون غیرپیوندی باعث کم تر شدن زاویه پیوندی میشود، 107° درجه می باشد.



نیروهای درون مولکولی:

ساختارهای واقعی در یک مولکول تلفیقی از نیروهای دافعه و جاذبه در ارتباط با بار و اسپین الکترون می باشد.

۱- نیروی دافعه،

۲- نیروی جاذبه.

نیروی های دافعه:

الکترون ها به علت داشتن باریکسان و نیز اگر جفت نشده باشند به علت داشتن اسپینی یکسان میل دارند تا آنجا که جا داشته باشند، از یکدیگر فاصله بگیرد، هسته ی اتم ها نیز به علت داشتن باریکسان، یکدیگر را دفع میکنند

نیروهای جاذبه:

الکترونها بوسیله هسته ی اتمی و همچنین هسته بوسیله ی الکترونها جذب میشوند زیرا بار مخالف دارند، و در نتیجه تمایل دارند، منطقه ی محصور بین دو هسته را اشغال کنند، اسپین مخالف اجازه میدهد دو الکترون

یک منطقه ی معین را اشغال کند (هرچند خود به خود احتمالا تمایل به انجام چنین کاری ندارند). برای مثال: درمتان ۴ هسته ی هیدروژن تا آنجایی که برایشان امکان داشته است از یکدیگر فاصله گرفته اند، توزیع ۸ الکترون پیوندی به گونه ایی است که هریک از آنها، منطقه ی دلخواه به هسته، یعنی اوربیتال پیوندی را اشغال می کند، و تا آنجاکه برایشان امکان داشته باشد از سایر الکترون ها به جز الکترون های هم اوربیتالی خود فاصله میگیرند.

قطبیت در پیوند های کووالانسی:

دو اتمی که با پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل می شوند الکترون به اشتراک می گذراند و هسته هایشان بوسیله ی همان ابر الکترونی نگه داری میشوند ولی در بسیاری از موارد، توضیح ابر الکترونی بر روی دو هسته یکسان نیست، در حقیقت ابر الکترونی در اطراف یک اتم متراکم تر، از اتم دیگر هست. بنابراین یک سری پیوند نسبتا منفی و سردیگر آن مثبت میشود. قطبیت را میتوان با استفاده از نمادهای δ^- و δ^+ که به ترتیب بیانگر بارهای جزئی منفی و مثبت هستند، نشان میدهد اگر یک پیوند کووالانسی اتم هایی را به یکدیگر متصل کنند که تمایل آنها برای جذب الکترون متفاوت باشد، می توانیم (یعنی اتم هایی که الکترون گاتیوی متفاوتی دارند) انتظار قطبی بودن آن را داشته باشیم، هر اندازه، اختلاف الکترون گاتیوی بیشتر باشد. پیوند، مورد نظر قطبی تراست. از عناصری که در شیمی آلی بیشتر با آنها برخورد خواهیم داشت الکترون گاتیوی $F > O_2 > N_2 > Cl_2 > Br_2 > C > H_2$ از همه بالاتر بعد از آن اکسیژن، بعد نیتروژن، کلر بعد از آنها برم و سرانجام کربن قرار دارد. الکترون گاتیوی کربن و هیدروژن اختلاف چندانی با هم ندارند. و دقیقا معلوم نیست الکترون گاتیوی کدام یک بیشتر و یا کمتر است.



نکته: خواص فیزیکی و شیمیایی مواد ترکیبات ارتباط تنگاتنگی با قطبیت دارد.

انواع پیوندهای کووالانسی

۱- پیوند- σ :

یک پیوند بیضی شکل که با همپوشانی ابرهای الکترون "در امتداد خط محوری" اتصال هسته های اتم تشکیل شده است که با تقارن محوری مشخص می شود.

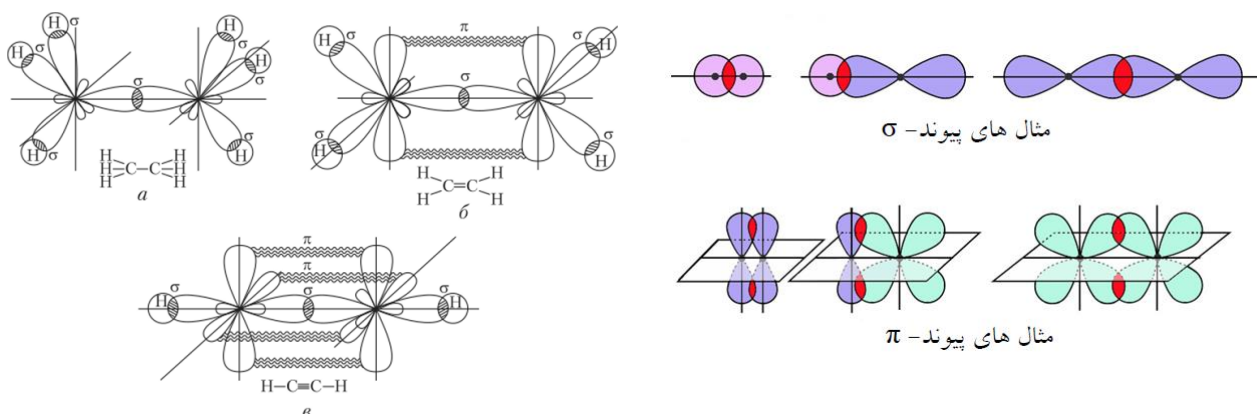
طول و قدرت، ویژگی اصلی پیوند سیگما است که به پیکربندی الکترونیکی اتم های تشکیل دهنده پیوند سیگما بستگی دارد.

هرچه غربالگری الکترونیکی هسته اتمی بیشتر باشد، الکترون لایه ظرفیت اتم از پوسته اتم دورتر می شود، طول پیوند سیگما طولانی تر و قدرت آن کمتر می شود.

اثر غربالگری هسته ها در کاهش فاصله بین سطح انرژی مغناطیسی هسته ای خلاصه می شود.

۲- پیوند- π :

پیوند کووالانسی با هم پوشانی اوربیتال های اتمی p تشکیل شده است. در مقابل پیوند سیگما، که با همپوشانی اوربیتال های s در امتداد خط اتصال اتمی انجام می شود، پیوندهای π هنگامی به وجود می آیند که اوربیتال های P در دو طرف خط اتصال اتمی همپوشانی داشته باشند. اعتقاد بر این است که یک پیوند- π در پیوندهای چندگانه تحقق می یابد - یک پیوند دوتایی متشکل از



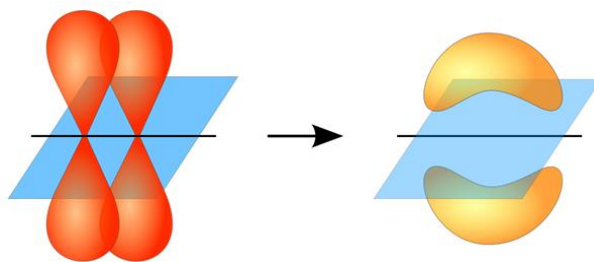
یک پیوند σ و یک پیوند π ، پیوند سه گانه متشکل از یک پیوند سیگما و دو π متعامل است.

اعتقاد بر این بود که پیوند سیگما به دلیل همپوشانی اوربیتال های هیبریدی کشیده و پیوند پی به دلیل همپوشانی اوربیتال های P شکل می گیرد.

پائولینگ اولین کسی بود که تئوری پیوندهای سیگما و پی را در دهه ۳۰ قرن گذشته میلادی مطرح نمود و به خاطر همین تئوری برنده جایزه نوبل گردید.

با این حال، خود پائولینگ از توصیف پیوندهای سیگما و پی راضی نبود. وی در سمپوزیوم "شیمی آلی تئوریک" که به یاد کوکله در سپتامبر ۱۹۵۸ در لندن برگزار شد، توصیفات σ ، π - را مورد انتقاد و رد قرار داد و نظریه پیوند شیمیایی خم شده را پیشنهاد کرد نظریه اخیر به وضوح معنای فیزیکی پیوند شیمیایی کووالانسی را در نظر گرفت.

پائولینگ نظریه پیوند دوگانه را به عنوان ترکیبی از دو پیوند خم شده یکسان ارائه داد. خم شدن پیوند شیمیایی در اثر دافعه الکترواستاتیک الکترون های تشکیل دهنده پیوند شیمیایی ایجاد می شود. تحت تأثیر نیروها کولنی دافعه الکترون، این دسته از خط اتصال هسته های مولکول جابجا می شوند.



پائولینگ خاطرنشان کرد که توصیف پیوندهای دوگانه و سه گانه با استفاده از مفهوم پیوندهای خم شده، برخی از خصوصیات آنها را به طرز چشمگیری توضیح می دهد.

محلول ها

خواص یک مخلوط ناهمگن با خواص اجزاء تشکیل دهنده آن یکسان است. از طرف دیگر، خواص یک مخلوط همگن، یک محلول، اغلب با خواص مستقل اجزاء تشکیل دهنده آن محلول تفاوت دارد. در این فصل طبیعت و خواص محلول ها و ارتباط آنها با طبیعت و خواص اجزاء تشکیل دهنده محلول ها بررسی می شود. اکثر سیستم های مورد بررسی دارای چند جزء می باشند. برای مثال، هوا، آب دریا و زمین همگی از چند جزء (ماده شیمیایی) تشکیل شده اند. در مطالعه خواص یک سیستم چند جزئی لازم است علاوه بر مطالعه خواص تک تک اجزاء، ارتباط بین اجزاء متفاوت در آن سیستم نیز بررسی شود. برای این منظور باید تغییراتی را که ممکن است در اثر اختلاط دو یا چند ماده رخ دهد، بررسی کنیم. به طور کلی از اختلاط دو یا چند ماده خالص یکی از موارد ذیل اتفاق می افتد

الف - در اثر اختلاط، یک واکنش شیمیایی رخ می دهد و ماده (یا مواد) جدیدی حاصل می شود. چنین فرایندی یک تغییر شیمیایی نامیده می شود. بدیهی است چون در اثر این امتزاج مواد جدیدی بوجود آمده است، خواص شیمیایی و به تبع آن خواص فیزیکی سیستم کاملا تغییر می کند. یک مثال در این مورد اثر گاز کلر بر فلز سدیم می باشد که نتیجه آن ایجاد بلور نمک طعام است، یعنی:



ب - به عکس مورد بالا، بین اجزاء مخلوط شونده هیچگونه برهم کنشی بوجود نمی آید.

در این صورت، خواص فیزیکی و شیمیایی مواد مخلوط شونده بدون تغییر می ماند، در نتیجه یک مخلوط ایجاد می شود. برای این مورد می توان مخلوط براده آهن و نمک طعام را مثال : در این صورت، خواص که چون در اثر اختلاط این دو، خواص هیچ یک از دو جزء آهن و نمک طعام تغییر نمی کند خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم هم ثابت می ماند.

ج - برهم کنش بین اجزاء مخلوط شونده نه مانند مورد (الف) است که آنقدر زیاد باشدی نه مانند مورد (ب) است که اصلا هیچگونه برهم کنشی بین اجزاء مخلوط شونده برقرار نمی شود. در این مورد برهم کنش بین اجزاء مخلوط شونده حد واسط دو مورد بالاست. در این مورد چون هیچ تغییر شیمیایی رخ نمی دهد، خواص شیمیایی سیستم هم تغییر نمی کند، لکن بعضی از خواص فیزیکی سیستم تغییر میکند. در این صورت می گوئیم فرایند اختلاط باعث ایجاد محلول شده است. مثلا از انحلال شکر در آب، محلول آب قند حاصل می شود و این محلول از لحاظ شیمیایی خواص آب و خواص شکر را دارد، اما رنگ سفید شکر و نقطه انجماد، نقطه جوش و فشار بخار آب از جمله خواص فیزیکی هستند که تغییر می کند. بعضی از خواص فیزیکی مانند بی رنگی آب، و شیرینی شکر در محلول حفظ می شود.

یک اختلاف اساسی بین محلول و مخلوط این است که محلول یک سیستم همگن و یکنواخت (اصطلاحا یک فازی) دارد، در صورتی که مخلوط عموما محیط ناهمگن با غیر یکنواخت (اصطلاحا چند فازی) دارد. مثلا مخلوط شن و براده سیاه آهن می توان در قسمت هایی از این مخلوط براده سیاه آهن و در قسمت های دیگر آن ذرات شن را مشاهده کرد، در صورتی که محلول قند آب یا آب نمک یک محیط کاملا همگن است (مشروط بر اینکه از حد اشباع نگذشته باشد، ممکن است پودر نرم آهن را با نمک ترم کاملا درهم مخلوط کرد، به طوری که یک محیط تقریبا همگن حاصل شود. در این صورت دقیق ترین روش برای تمیز دادن یک محلول از یک مخلوط، مطالعه خواص فیزیکی آن می باشد.

محلول ها انواع مختلفی دارند. انواع محلول های دو تایی عبارتند از :

(۱) محلولی که از انحلال گاز در گاز، گاز در مایع و گاز در جامد حاصل می شود.

(۲) محلولی که از انحلال مایع در گاز، مایع در مایع و مایع در جامد حاصل می شود.

(۳) محلولی که از انحلال جامد در گاز، جامد در مایع و جامد در جامد تولید می گردد. در یک تقسیم بندی کلی تر می توان محلولها را به سه نوع گازی، مایع و جامد تقسیم بندی نمود. در ذیل مشخصات کلی این سه نوع محلول اجمالا بررسی می گردد.

محلول گازی

گازها به هر نسبتی که با هم مخلوط شوند یک محیط همگن و یکنواخت می دهند و از این رو همیشه از اختلاط گازها یک محلول گازی تشکیل می شود. یک محلول گازی، از لحاظ ساختاری، شبیه به یک گاز خالص است، با این تفاوت که همه مولکول ها یکسان نیستند. هواکه عمدتا از اکسیژن و نیتروژن تشکیل شده است و مقدار کمی بخار آب، گاز کربن دی اکسید، آرگون، هلیوم و ده ها گاز دیگر در آن وجود دارد، نمونه ای از یک محلول گازی است. محلول گازی تقریبا تنها محلولی است که از لحاظ مقدار نسبی مواد مخلوط شونده هیچگونه محدودیتی برای آن وجود ندارد، یعنی در محلول های گازی (مانند مخلوط ها) هیچ محدودیتی وجود ندارد.

محلول مایع

ساختار مولکولی در یک محلول مایع مانند یک مایع خالص است، لکن مولکول های از یک نوع نیستند. بیشترین محلول های مورد توجه ما از نوع مایع هستند. آب های طبیعی که در آنها مقداری املاح کلسیم، منیزیم و غیره وجود دارد، نوعی محلول مایع است. محلول های مایعی که در آنها مولکول های مواد شیمیایی در آب احاطه شده اند، محلول های مایع خاصی هستند که بسیار مورد توجه می باشند. این محلول ها را محلول های مائی می نامند.

از آنجایی که محلول های مایع محیط مناسبی برای برخورد مولکولی و احتمالا انجام واکنش شیمیایی هستند، اهمیت خاصی دارند. به عنوان مثال، واکنش ذیل را در نظر بگیرید:



با وجود اینکه واکنش فوق از لحاظ ترمودینامیکی امکان پذیر است، ولی به علت اینکه بین یونهای دو بلور بر خوردی وجود ندارد، نقره نیترات و سدیم کلرید جامد با هم ترکیب نمی شوند. برای انجام شدن این واکنش باید ترتیبی دهیم که یونها متحرک شوند و با هم برخورد کنند. برای این منظور می توان این دو جامد را در آب حل کرد (یعنی محلول $AgNO_3$ و محلول $NaCl$ را تهیه کرد تا واکنش انجام شود).

محلول جامد

یک محلول جامد، مانند یک جامد خالص، دارای یک ساختار بلوری منظم است، ولی به علت اشغال بعضی از منافذ بلور، نظم در یک محلول جامد از یک جامد خالص کمتر می باشد. عملاً تشکیل یک محلول جامد از دو جزء تشکیل دهنده جامد (مانند آلیاژها) مورد نظر باشد، عملاً نمی توان این محلول را مستقیماً از مخلوط کردن آن در جامد تهیه نمود، اگر چه ممکن است این دو جزء تمایل داشته باشند که به طور خودبخودی تشکیل یک محلول جامد بدهند، ولی با علت کند بودن نفوذ یک جامد در جامد دیگر این فرآیند عملاً انجام نخواهد شد. یک راه عملی این است که ابتدا دو جزء جامد را ذوب و مخلوط کرد و سپس ماده مذاب را سرد و منجمد نمود.

غلظت

بسیاری از خواص محلولها بستگی به این دارد که مواد تشکیل دهنده محلول به چه نسبتی در آن وجود داشته باشند، جزیی را که مقدارش بیشتر است حلال، و سایر اجزاء را حل شده می نامند. مثلاً اگر یک گرم نمک یا یک گرم شکر را در ۱۰۰ گرم آب حل کنیم، آب را حلال و نمک یا شکر را ماده حل شونده می نامیم. معمولاً این طور تصور می شود که مولکولهای حلال در همه جای محلول وجود دارند و مولکولهای حل شده را مولکولهای حلال احاطه کرده اند.

معمولا برای بیان کمی و زیادی غلظت حل شده از واژه های رقیق و غلیظ استفاده می شود. این دو واژه نسبی اند و از آنها برای بیان کیفی مقدار ماده حل شده در محلول استفاده می شود. بنابراین مقدار NaCl در یک محلول غلیظ آب نمک بیشتر از مقدار آن در یک محلول رقیق آب نمک است. در بعضی موارد (در تجارت) برای مشخص نمودن محلولی با غلظت معین از واژه غلیظ استفاده می شود، مثلا اسید سولفوریک غلیظ تجارتي به محلولی اطلاق می شود که ۹۸ درصد جرمی آن اسید و ۲ درصد بقیه آب باشد. مهمترین واحدهای غلظت، کسر مولی، درصد مولی، مولاریته، مولالیتة درصد جرمی و نرمالیتة و ... می باشند که در ذیل به تعریف و تشریح آنها می پردازیم.

کسر مولی

کسر مولی با نماد X نمایش داده می شود و برای هر جزء از تقسیم نمودن تعداد مول آن جزء به تعداد کل مول های اجزاء موجود در محلول به دست می آید. اگر n تعداد مول ها را نمایش دهد که برای هر جزء با زیروند..... C, B, A مشخص می شود، می توانیم چنین بنویسیم

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

این را هم در نظر داشته باشید که در محلول ها، مجموع کسر مولی جزءها برابر ۱ است.

$$\sum X_n = 1$$

درصد مولی

درصد مولی هر جزء در یک محلول، تعداد مولهای آن جزء به ازای صد مول محلول تعریف می شود. مقدار درصد مولی هر جزء به سادگی از صد برابر کردن کسر مولی آن جزء به دست می آید، یعنی

$$A \text{ درصد مولی} = X_A \times 100 :$$

مولاریته C

تعداد مول ماده حل شده در یک لیتر محلول را مولاریته گویند. مولاریته از تقسیم نمودن تعداد مول ماده حل شده به حجم محلول بر حسب لیتر به دست می آید، یعنی :

$$C_A = \frac{n_A}{V_{\text{محلول}}}$$

مولالیت (m)

تعداد مول ماده حل شده در یک کیلو گرم حلال را مولالیت می نامند. مولالیت از نسبت تعداد مول ماده حل شده به جرم حلال بر حسب کیلو گرم به دست می آید، یعنی:

$$m_B = \frac{n_B}{\text{حلال جرم}}$$

محلولی که به ازای یک کیلو گرم حلال، سه مول ماده حل شده داشته باشد را محلول سه مولال (3m) می نامند.

درصد جرمی

مقدار گرم ماده حل شده در صد گرم محلول را در صد جرمی ماده حل شده می نامند. مقدار درصد جرمی از صد برابر کردن کسر جرمی به دست می آید (کسر جرمی برای هر جزء از نسبت جرم

آن جزء به جرم کل محلول حاصل می شود). اگر جرم اجزاء A, B, C, ... به ترتیب W_A , W_B , W_C , ... باشد، چنین داریم:

$$A \text{ درصد جرمی} = \frac{W_A}{W_A + W_B + W_C + \dots} \times 100$$

نرمالیتة (N)

نرمالیتة یک محلول، تعداد اکی والان (یا جرم های هم ارز) ماده حل شده در یک لیتر محلول است. مقدار جرم اکی والان (که اصطلاح وزن اکی والان نامیده می شود) یک ماده بستگی به واکنشی دارد که در آن شرکت می کند. بنابراین صحبت از نرمالیتة یک محلول بدون مشخص کردن واکنشی که در آن شرکت می کند بی مورد است. مثلا اگر اسید فسفوریك در یک واکنش اسید - باز نقش اسید را داشته باشد، به طوری که یک پروتون اسید در واکنش ختنی شود، جرم هم ارز اسید با جرم مولی آن برابر است. برای مثال در واکنش



جرم اکی والان اسید فسفوریك ۹۸ گرم می باشد. اما اگر در واکنش ختنی شدن، دو پروتون اسید مصرف شود، در این صورت جرم اکی والان اسید برابر با نصف جرم مولی آن است. مثلا در واکنش:



جرم اکی والان اسید برابر با $98/2 = 49$ گرم است.

به طور کلی اگر یک ماده شیمیایی در واکنش اسید - باز شرکت داشته باشد، آن مقدار از اسید که یک مول پروتون در اختیار واکنش میگذارد را جرم اکی والان اسید گویند. آن مقدار باز که با یک مول پروتون ترکیب شود، جرم اکی والان باز می باشد، مثلا در واکنش:



یک سوم مول از اسید فسفریک، یک مول پروتون در اختیار واکنش می گذارد، لذا جرم اکی والان اسید فسفریک با یک سوم جرم مولی آن برابر است. چون در واکنش بالا یک سوم مول اسید فسفریک با یک مول NaOH ترکیب می شود پس جرم اکی والان سود با جرم مولی آن برابر است.

جرم اکی والان یک نمک در واکنش های غیر اکسایش - کاهش را می توان از تقسیم جرم مولی نمک به حاصلضرب تعداد بنیان اسیدی نمک در ظرفیت اسید (یا تعداد بنیان بازی در ظرفیت باز) به دست آورد. مثلا جرم اکی والان $(Al_2(SO_4)_3)$ در واکنش های غیراکسایش - کاهش معادل جرم مولی سولفات آلومینیم تقسیم بر 2×3 (یا 2×3) می باشد. ۳ تعداد بنیان اسیدی (SO_4^{2-}) و ۲ ظرفیت اسید (سولفوریک) است.

خواص کولیگاتیو و فشار بخار محلول

بعضی از خواص محلولها به ماهیت ماده حل شده بستگی ندارد، بلکه فقط به غلظت ذرات حل شده بستگی دارد. این خواص را خواص کولیگاتیو می نامند. خواص کولیگاتیو به میزان تغییری که در اثر انحلال ذرات حل شده در فراریت مولکولهای حلال ایجاد می شود بستگی دارد. این خواص شامل کاهش فشار بخار محلول، نزول نقطه انجماد، صعود نقطه جوش و فشار اسمزی است. در اینجا فشار بخار محلول، و بعد در همین فصل سایر خواص کولیگاتیو را مورد مطالعه قرار می دهیم.

در این بخش صرفا محلولهایی مورد نظر ماست که حلال فرار و حل شده غیرفرار باشد. یک نمونه از چنین محلولهایی، محلول آب نمک است، که در آن فراریت آب بسیار بیشتر از فراریت نمک می باشد. محلولهایی که در آنها فراریت حلال و حل شده تفاوت چندانی ندارد را در بخش بعد (قانون راول مطرح می کنیم.

میزان فراریت محلول از فشار بخار آن سنجیده می شود. از فصل مایعات می دانیم که فشار بخار یک مایع خالص در یک دمای معین به کسری از مولکولها با انرژی جنبشی کافی برای فائق شدن بر

جاذبه با مولکولهای مجاور) بستگی دارد. فشار بخار به غلظت مولکولها در فاز بخار بستگی دارد. توجه کنید که در این بخش فرض بر این است که حل شونده غیر فرار باشد، از این رو در فاز بخار محلول فقط مولکولهای حلال وجود دارند. تعداد مولکولهای حلال در فاز بخار محلول کمتر از تعداد مولکولهای حلال در فاز بخار حلال خالص است. در محلول تمام مولکولهای سطحی از نوع حلال نیستند، لذا تعداد مولکول کمتری نسبت به حلال خالص) می تواند از سطح محلول فرار کند. در این صورت سرعت تبخیر مولکولهای حلال از محلول کمتر از سرعت تبخیر مولکولهای حلال از حلال خالص است. این یک توجیه ساده است. علت دقیق کاهش فشار بخار محلول این است که مولکولهای حلال در محلول (در مقایسه با آنها در حلال خالص) پایداری بیشتری دارند و لذا تمایل کمتری برای رفتن به فاز بخار دارند.

به علاوه چون مایع و بخار در تعادل می باشند، در فاز بخار، سرعت میعان بخار محلول کمتر از سرعت میعان بخار حلال خالص در همان دما است. وقتی سرعت میعان بخار محلول از سرعت میعان بخار حلال کمتر می باشد که غلظت مولکولها در فاز بخار محلول کمتر از مقدار آن در فاز بخار حلال خالص باشد و در این صورت فشار بخار محلول از فشار بخار حلال خالص کمتر می باشد.

قانون راول

اگر در یک محلول نیروهای بین مولکولی از نوع حلال - حلال، حلال - حل شده و حل شده - حل شده یکسان باشد این محلول را ایده آل گویند. براساس قانون راول در یک دمای ثابت، فشار جزئی مربوط به هر جزء از یک محلول ایده آل از حاصلضرب کسر مولی آن جزء در فشار بخار حلال آن جزء به دست می آید. برای یک محلول با حلال فرار (جزء ۱) و حل شد؛ غیر فرار (جزء ۲)، با توجه به اینکه در فاز بخار فشار جزئی حل شده نسبت به حلال بسیار ناچیز است، می توانیم چنین بنویسیم:

$$P_i = P_1 = x_1 P_1^0$$

که در این فرمول P_1 و P_1^0 به ترتیب فشار بخار حلال (که در این محلولها با فشار بخار کل محلول یعنی P_i برابر است) و فشار بخار حلال خالص و x_1 کسر مولی حلال می باشد.

چون $x_1 = 1 - x_2$ است پس:

$$P_1 = (1 - x_2) P_1^0$$

یا

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$$

بر اساس این رابطه، کسر کاهش فشار بخار حلال در اثر انحلال حل شده با کسر مولی حل شده مساوی است.

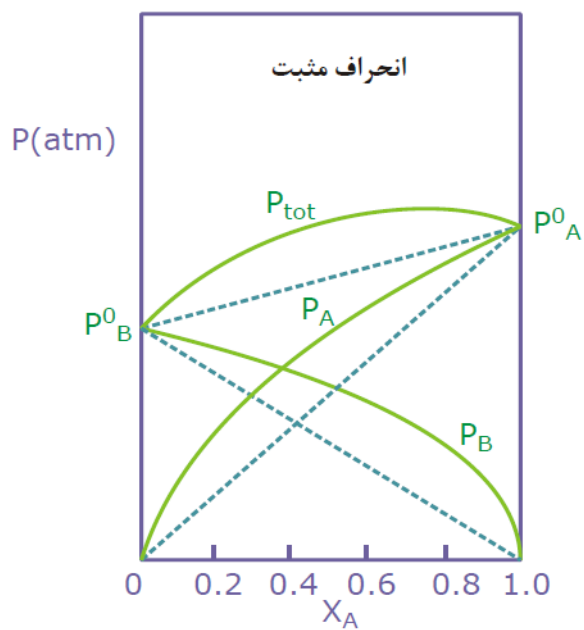
با استفاده از قانون راول می توان جرم مولی مواد غیر فرار را تعیین نمود. این روش وقتی معتبر است که محلول آنقدر رقیق باشد که ذاتا رفتار ایده آلی از خود نشان دهد، و در ضمن حل شده باحلال ترکیب نشود. مشکلی که در این روش برای تعیین جرم مولی وجود دارد این است که چون باید محلول رقیق باشد، کاهش فشار بخار کم می باشد و این مقدار کاهش فشار بخار ممکن است در اندازه گیری فشار بخار اشکال ایجاد نماید. از طرف دیگر، اگر محلول غلیظ باشد ممکن است به مقدار قابل توجهی از رفتار ایده آلی منحرف شود.

هر گاه هر دو جزء یک محلول دو تایی ایده آل فرار باشد، قانون راول برای هر جزء صادق است.

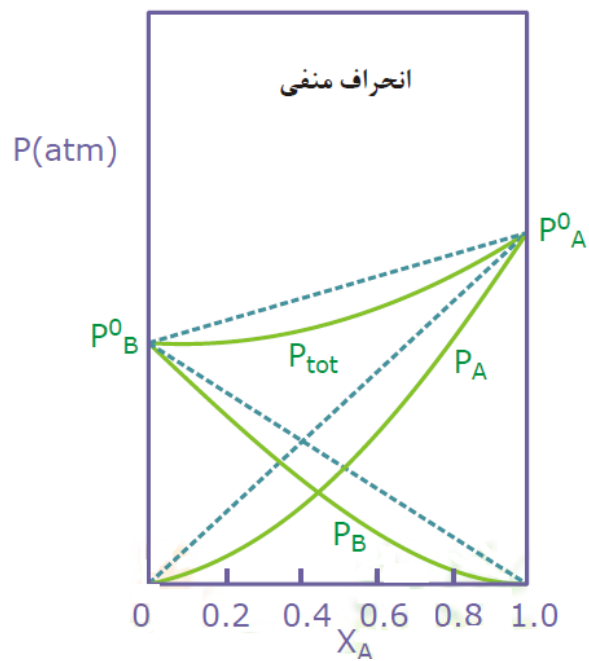
تعداد کمی از محلولها ایده آل هستند. غالباً، قدرت نیروهای جاذبه بین مولکولی $A - A$ برابر با قدرت جاذبه بین مولکولی $B - B$ یا $B - A$ نیست و از این رو محلول به دست آمده ایده آل نیست. دو گونه انحراف از قانون رانول مشاهده شده است:

۱. انحراف مثبت. در این انحراف، فشارهای جزئی A و B و فشار بخار کل بیشتر از فشارهای پیش بینی شده است (شکل ۱). این گونه انحراف وقتی مشاهده می شود که نیروهای جاذبه بین مولکولهای A و B ضعیف تر از نیروهای جاذبه بین دو مولکول A یا دو مولکول B باشد. در این حالت، مولکولهای A به راحتی می توانند از محلول فرار کنند و از این رو، فشار جزئی A بیشتر از مقدار پیش بینی شده است. رفتار مولکولهای B نیز به همین نحو است.

۲. انحراف منفی. در این انحراف، فشارهای جزئی A و B و فشار بخار کل کمتر از فشارهای پیش بینی شده است (شکل ۲). جاذبه های $A - B$ قویتر از جاذبه های $A - A$ یا $B - B$ است. در این حالت، مولکولهای A نمی توانند به راحتی از محلول فرار کنند و از این رو، فشار بخار A کمتر از مقدار پیش بینی شده است. رفتار مولکولهای B نیز به همین نحو است.



شکل (۱). نمونه منحنیهای فشار بخار کل و فشارهای جزئی برای محلولهایی که از قانون راول انحراف مثبت نشان می دهند.

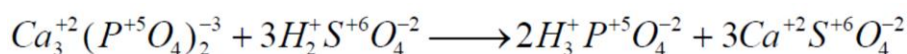


شکل (۲). نمونه منحنیهای فشار کل و فشارهای جزئی برای محلولهایی که از قانون راول انحراف منفی نشان می دهند.

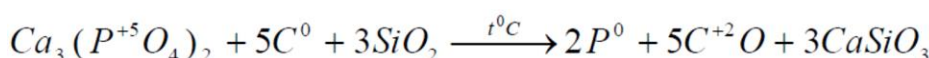
واکنش‌های اکسیداسیون و احیا (اکسایش و کاهش)

واکنش‌های شیمیایی را می‌توان عمدتاً به ۲ گروه بزرگ تقسیم نمود:

(۱) واکنش‌هایی که بدون تغییر درجه‌ی اکسیداسیون انجام می‌پذیرند.



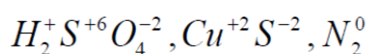
(۲) واکنش‌هایی که با تغییر درجه‌ی اکسیداسیون انجام می‌پذیرد.



در مورد اول عدد اکسیداسیون یا درجه‌ی اکسیداسیون اتم‌ها چه قبل و چه بعد از واکنش تغییر نمی‌کند. در مورد دوم درجه‌ی اکسیداسیون فسفر ۵ درجه کاهش می‌یابد و کربن ۲ درجه افزایش می‌یابد. به واکنش‌هایی که در آن عدد اکسیداسیون تغییر می‌کند واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء (واکنش‌های اکسایش و کاهش) می‌گویند. خصوصیت واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء انتقال و یا جابه‌جایی جفت الکترون از یک ماده (اتم، مولکول، یون) به دیگری می‌باشد. در نتیجه اتم‌ها دارای بار الکتریکی خواهند شد. بار اتم بعد از چنین تغییر آرایش الکترون‌ها ظرفیت الکتروشیمیایی (عدد اکسیداسیون) می‌نامیم.

بدین ترتیب درجه‌ی اکسیداسیون بار شرطی که یک اتم (یک مولکول، یک یون) در شرایط ترمودینامیکی ثابت یا در پایداری ترمودینامیکی کامل پیدا می‌کند.

درجه‌ی اکسیداسیون ممکن است مثبت، منفی و یا صفر وجود داشته باشد.



برای تعیین درجه‌ی اکسیداسیون اتم‌های مواد مختلف با احتساب ساختار الکترونی آن‌ها پیشنهاد می‌شود از روش ذیل استفاده نمود:

(۱) حداکثر درجه‌ی مثبت اتم‌ها از شماره‌ی گروه در جدول مندلیف بیشتر نمی‌شود.

۲) حداکثر درجه‌ی اکسیداسیون منفی اتم‌ها در یک مولکول نباید بیشتر از اختلاف عدد ۸ با گروه آن اتم باشد.

۳) جمع جبری تمام درجه‌ی اکسیداسیون اتم‌ها در یک مولکول باید برابر صفر و در یون‌ها برابر با بار یون باشد.

۴) درجه‌ی اکسیداسیون ثابت در ترکیبات مختلف برای عناصر به شرح زیر می‌باشد.

الف- فلزات قلیایی دارای درجه‌ی اکسیداسیون +۱ می‌باشد.

ب- فلزات گروه دوم به غیر از جیوه دارای درجه‌ی اکسیداسیون +۲ می‌باشد.

ج- آلومینیوم و بور دارای درجه‌ی اکسیداسیون +۳ می‌باشند.

د- هیدروژن همیشه دارای عدد اکسیداسیون +۱ می‌باشد (به استثناء هیدرید فلزات)

ه- درجه‌ی اکسیداسیون اکسیژن در تمام ترکیبات برابر با -۲ می‌باشد به غیر از پراکسیدها، نادرپراکسیدها، اوزونیدها و فلورید اکسیژن.

و- درجه‌ی اکسیداسیون عناصر در شرایط عادی برابر صفر می‌باشد.

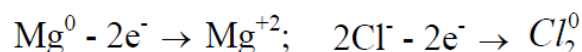
۵) درجه‌ی اکسیداسیون اتم‌های میانی اسیدها بدون تغییر در هر نمک یا انیدرید اسید بدون تغییر باقی می‌ماند.

در اکثر واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء در اغلب موارد هم زمان ۲ فرآیند اکسیداسیون (اکسایش) و احیاء اتفاق می‌افتد.

اکسیداسیون

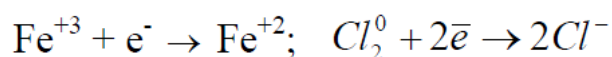
فرآیند از دست دادن الکترون اتم‌ها، مولکول‌ها و یا یون‌ها که به همراه افزایش درجه‌ی اکسیداسیون آن ذره باشد، اکسیداسیون می‌گویند و خود ماده احیاء کننده نامیده می‌شود.

به عنوان مثال منیزیم یا منگنز و یا کلر



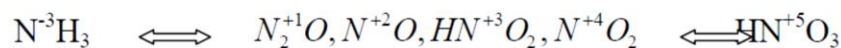
احیاء (کاهش)

فرآیند گرفتن یا تصاحب الکترون توسط اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول که به همراه کاهش عدد اکسیداسیون آن ذره می‌انجامد احیاء (کاهش) نامیده می‌شود و خود ماده (اکسید کننده) نام می‌گیرد.



در واکنش‌های اکسیداسیون تعداد الکترون‌های داده شده توسط احیاء کننده برابر است با تعداد الکترون‌های گرفته شده توسط اکسیدکننده. لازم به یادآوری است که عناصر با بالاترین عدد اکسیداسیون (منظور عناصری مثل Mn^{+7} , Cr^{+6} , P^{+5} , S^{+6}) فقط می‌توانند اکسید کننده باشند چرا که این عناصر فقط توانایی گرفتن الکترون را دارند و عناصری که دارای حداقل درجه‌ی اکسیداسیون می‌باشند (S^{+2} , N^{+3} , Cl^- , P^{-3}) فقط می‌توانند احیاء کننده (کاهنده) باشند چرا که فقط می‌توانند الکترون بدهند.

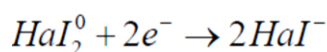
موادی که در آن عناصر با عدد اکسیداسیون میانی قرار دارند می‌توانند هم خاصیت اکسیداسیون و هم احیاء داشته باشند. این مواد در آزمایش‌های انجام گرفته می‌توانند یا الکترون بدهند یا بگیرند.



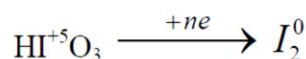
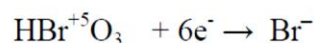
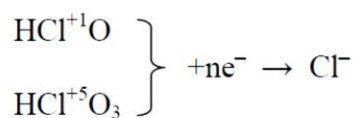
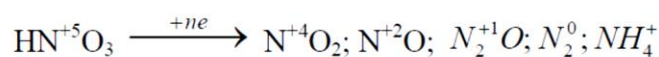
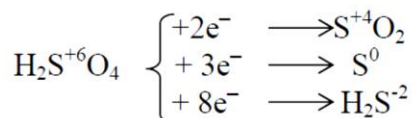
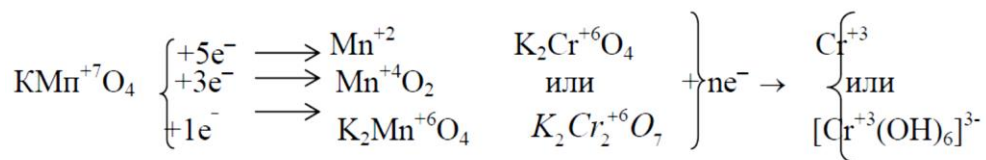
حال مثال‌هایی برای اکسیدکننده‌ها و کاهنده‌ها بررسی می‌کنیم:

اکسیدکننده‌ها:

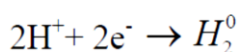
(1) عناصر غیرفلزی در حالت عنصری خود (F₂, Cl₂, Br₂, I₂)



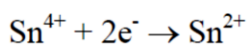
(2) اسیدهای حاوی اکسیژن و نمک‌های آنها



(3) هیدروژن با عدد اکسیداسیون +1 به عنوان اکسیدکننده فقط در محلول‌های اسیدی در واکنش آنها با فلزات به عنوان اکسیدکننده شرکت می‌کنند.

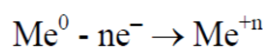


(4) یون فلزات با بالاترین عدد اکسیداسیون (Sn⁺⁴, Fe⁺³, Cu⁺², Hg⁺²)

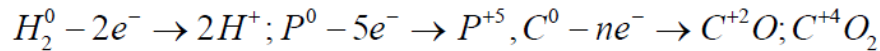


احیاء کننده‌ها:

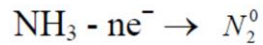
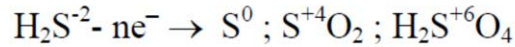
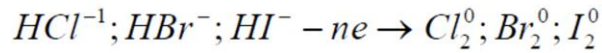
(1) فلزات در حالت عنصری خود به خصوص فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (کاهنده های خیلی قوی) Zn, Al, Fe و غیره



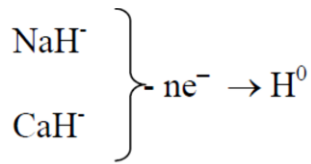
۲) هیدروژن، کربن، فسفر:



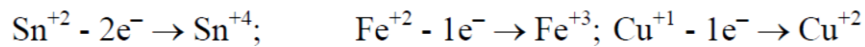
۳) یون‌های دارای بار منفی غیر فلزات در پایین‌ترین عدد اکسیداسیون خود:



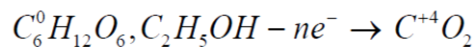
۴) هیدرید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی



۵) فلزات با پایین‌ترین عدد اکسیداسیون خود:



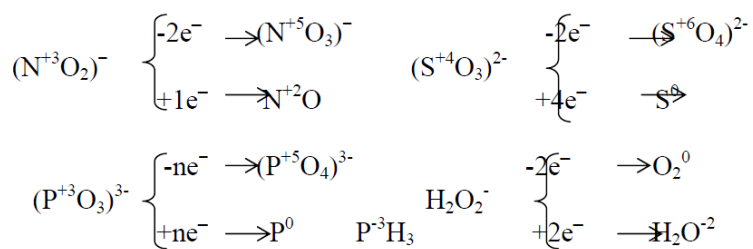
۶) ترکیبات آلی:



ترکیباتی با خواص دوگانه اکسیداسیون و احیاء

در ذیل طرح ساده‌ی ترکیباتی با خواص دوگانه‌ی اکسیدکننده و کاهش‌دهنده ارائه می‌گردد.

این ترکیبات معمولاً شامل نیتريت‌ها، سولفیت‌ها، فسفیت‌ها و پراکسید هیدروژن می‌باشد.



روش های نوشتن معادلات اکسیداسیون در احیاء

در هنگام نوشتن معادلا اکسیداسیون و احیاء معمولاً یکی از روش های ذیل را انتخاب می کند.

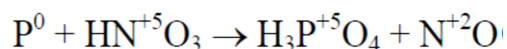
۱- روش بالانس الکترونی

۲- روش یونی-الکترونی

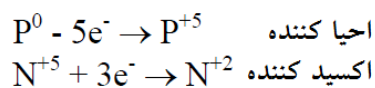
روش بالانس الکترونی:

روش بالانس الکترونی براساس مقایسه ی درجه ی اکسیداسیون اتم ها در مواد اولیه نسبت به محصول نوشته می شود. برای نوشتن معادله ی واکنش ها با روش فوق به ترتیب ذیل عمل می نماییم:

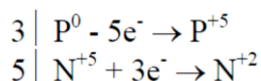
(۱) نوشتن طرح واکنش با قراردادن عدد اکسیداسیون هر کدام از عناصر بالای آن



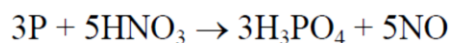
(۲) نوشتن فرمول الکترونی واکنش و قرار دادن مقدار الکترون های داده شده یا گرفته شده



(۳) محاسبه کردن تعداد الکترون های داده شده و گرفته شده به صورت ضربدری



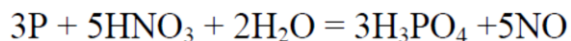
۴) نوشتن معادله جدید با احتساب ضرایب جدید



۵) انتخاب ضریب برای عناصری که دچار اکسایش و کاهش نشده‌اند.

راحت‌ترین کار برای انجام این مرحله ابتدا پیدا کردن ضریب برای فلزات، سپس اکسیژن و در نهایت هیدروژن می‌باشد.

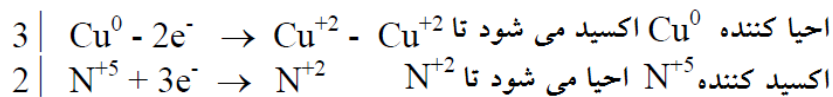
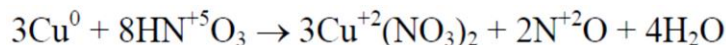
در مثال فوق فلز و یا باقیمانده‌ی ترکیب اکسیژن دار وجود ندارد. با توجه به مقایسه‌ی تعداد اتم‌های هیدروژن در دو طرف معادله ملاحظه می‌شود که در سمت چپ واکنش ۴ اتم هیدروژن کم است. در چنین مواردی به سمت چپ معادله به اندازه‌ی دو مول آب اضافه می‌نماییم.



"تیپ‌های مختلف واکنش‌های اکسیداسیون و احیا"

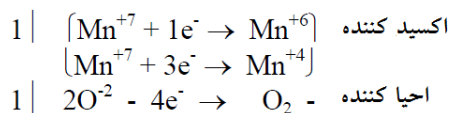
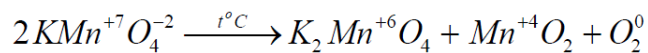
۱- واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء بین مولکولی

واکنش‌هایی هستند که در آن‌ها تغییرات عدد اکسیداسیون اتم‌ها در بین تمام اتم‌های اصلی موجود در بین مولکول‌های مواد اولیه به وقوع می‌پیوندد.



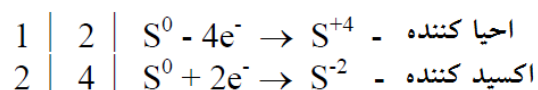
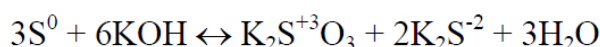
۲- واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء درون مولکولی

خصوصیات این واکنش‌ها تغییر عدد اکسیداسیون اتم‌های ترکیبات مختلف که درون یک ترکیب وجود دارند اتفاق می‌افتد.



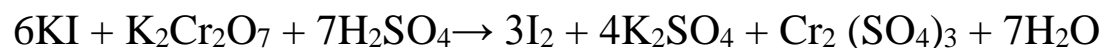
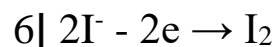
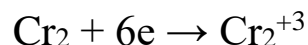
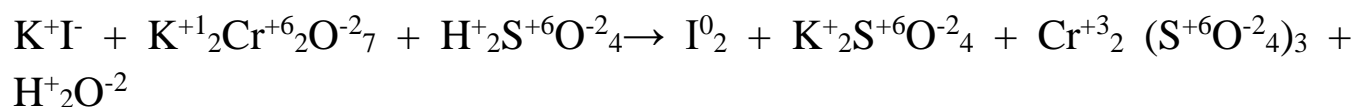
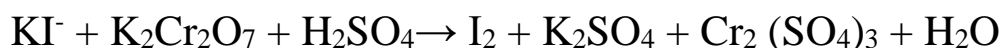
۳- واکنش‌های خود اکسیدشونده و خود احیاء شونده

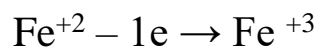
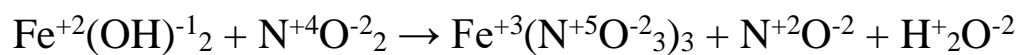
در این واکنش‌ها اتم‌های یک ترکیب می‌توانند هم اکسید کننده باشند و همزمان احیاء کننده نیز می‌باشند.



تمرین)

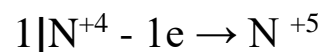
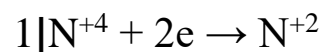
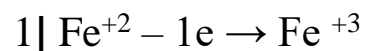
معادلات زیر را موازنه کنید:





ازت در این جا هم اکسید کننده است و هم احیا کننده بنابراین برای در نظر گرفتن ضریب الکترونی حاصل جمع جبری آنها را در نظر می گیریم

$$2 + (-1) = 1$$



تعدادل شیمیایی

واکنش های شیمیایی اکثرا تا حد معینی انجام می شوند، که آن حد معین را نقطه یا حالت تعدادل سیستم می نامند. به عبارت دیگر، پدیده های شیمیایی آنقدر پیش می روند تا تعدادل برقرار شود. میزان پیشرفت یک واکنش عموما بستگی به شرایط واکنش دارد. در این فصل سعی بر آن داریم که حالت تعدادل یک سیستم را تشریح کنیم و سپس وابستگی آن را به شرایط واکنش بررسی کنیم. در نهایت اثر تغییر شرایط بر روی یک سیستم تعدادلی بررسی خواهد شد.

در بسیاری از واکنش های شیمیایی، تحت شرایط خاص میزان پیشرفت واکنش اهمیت دارد. مخصوصا این مورد در سنتز آزمایشگاهی مواد شیمیایی، تولید صنعتی مواد، میزان انحلال گازها، مایعات و جامدات در یکدیگر (تشکیل محلول) اهمیت زیادی دارد. سؤال مهمی که در اینجا بایستی مطرح گردد این است که یک واکنش شیمیایی نهایتا تا چه حد پیش می رود؟ برای سهولت درک مطلب به یک مثال ساده توجه کنید. ظرفی را در نظر بگیرید که صفحه گیره داری آن را به دو بخش مساوی تقسیم کرده است. دمای هر دو بخش یکسان ولی فشار گاز در یک بخش بیش از مقدار آن در بخش دیگر است. حالا گیره را بردارید تا صفحه بتواند حرکت کند. چه اتفاقی می افتد؟ صفحه آنقدر حرکت می کند تا فشار طرفین آن برابر شود. در این حالت دو گاز اصطلاحا به تعدادل رسیده اند. در این مثال ابتدا یک سیستم غیر تعدادلی داشته ایم و به علت عدم وجود تعدادل بین دو طرف صفحه (یعنی فشارهای متفاوت) صفحه آنقدر حرکت نموده تا تعدادل برقرار شود (یعنی فشارها برابر شوند). بنابراین می توان نتیجه گرفت که حرکت صفحه برای ایجاد تعدادل در سیستم می باشد. تعدادلی که در این مثال بررسی شد به تعدادل مکانیکی موسوم است. این تعدادل وقتی در یک سیستم برقرار می شود که فشار در تمام نقاط سیستم یکی باشد. اگر چنین فشار یکنواختی وجود نداشته باشد سیستم در تعدادل مکانیکی نیست و

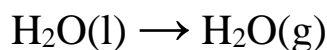
وضعیت ناپایداری دارد. یک نوع تعادل دیگری که عموماً در مباحث فیزیکی با آن سروکار داریم تعادل حرارتی است. در این موارد وقتی دو جسم گرم و سرد را در کنار هم میگذاریم، دائماً گرما از جسم گرم تر به جسم دیگر منتقل می شود، تا اینکه دمای هر دو جسم برابر شود، در این صورت می گوئیم بین این دو جسم تعادل حرارتی برقرار شده است. وقتی تعادل حرارتی برقرار شد دمای این دو جسم و در نتیجه دمای کل سیستم دیگر تغییر نمی کند. بنابراین، از دو مثال بالا نتیجه می گیریم که اولاً، فرایندهای فیزیکی (که بین قسمت های مختلف یک سیستم اتفاق می افتد برای برقراری تعادل بین اجزاء آن سیستم است. ثانیاً، وقتی که تعادل بین اجزاء یک سیستم برقرار شد، خواص ماکروسکوپی مانند دما، فشار و غیره در سیستم تغییر نمی کند. بنابراین، نهایتاً نتیجه می گیریم که عموماً حرکت و تحولات فیزیکی در یک سیستم برای ایجاد تعادل بین کلیه اجزاء آن سیستم است، یعنی حالت نهایی یک سیستم نقطه تعادل آن است. بحثی را که در اینجا در مورد حرکت و تحولات فیزیکی ارائه دادیم برای پدیده های شیمیایی هم صادق است، با این تفاوت که در پدیده های شیمیایی تعادل از نوع دیگری است که به آن تعادل شیمیایی گویند. یعنی علت این که در سیستمی فرآیند (یا فرآیندهای) شیمیایی رخ می دهد این است که بین اجزاء آن سیستم تعادل شیمیایی وجود ندارد و تحول شیمیایی آنقدر سیستم را از نظر شیمیایی تغییر می دهد تا بالاخره بین کلیه مواد موجود در آن سیستم تعادل شیمیایی برقرار شود.

سؤال دیگری که در این رابطه ممکن است مطرح شود این است که چرا سیستمها تمایل دارند بین اجزاء خود تعادل برقرار کنند؟ با توجه به اینکه کلاً تحولاتی که بدون کمک عوامل خارجی در یک سیستم تحقق می یابد، جهت پایدارتر شدن سیستم به وقوع می پیوندد، جواب سؤال فوق روشن می باشد. به عبارت دیگر، وقتی که بین تمام اجزاء یک سیستم تعادل برقرار شود، پایدارترین حالت برای آن سیستم در آن شرایط حاصل شده است.

تحت شرایط خاص، حالت تعادل از هر حالت غیر تعادلی تحت همان شرایط پایدارتر است، لذا تمایل طبیعی سیستمها (جهت دست یابی به پایدارترین حالت) این است که به سری حالت تعادل حرکت کنند تا بالاخره خود را به حالت تعادل برسانند.

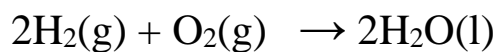
وقتی که یک سیستم به حالت تعادل رسید خواص آن سیستم (مانند فشار، دما، غلظت،...) ثابت می ماند، یعنی ظاهره دیگر در سیستم تحولی رخ نمی دهد. اما این تصور نادرست است. مثلاً فرض کنید که بین یک مخزن یک لیتری و یک مخزن دو لیتری موقعی تعادل برقرار می شود که در مخزن اول ۱۰ مولکول و در دومی ۲۰ مولکول باشد و تعداد این مولکول ها همواره در مخزنها ثابت بماند. فرض کنید مولکولها را با شماره برچسب بزنیم، به طوری که مولکولهای شماره یک تا ده در مخزن اول و مولکولهای شماره یازده تا سی در مخزن دوم باشد. تعادل مورد نظر ما در این مثال تعداد مولکولها است. وقتی تعداد مولکول ها در مخزن اول ده عدد و در دومی بیست عدد شد بین مولکولها در این دو مخزن تعادل برقرار گردیده است. اما برای اینکه سیستم مذکور در حالت تعادل باقی بماند دو راه وجود دارد: یکی اینکه هیچ انتقال مولکولی بین این دو مخزن صورت نگیرد و دیگر آنکه در هر لحظه به تعداد مساوی مولکول از مخزن یک به دو و از مخزن دو به یک انتقال یابد. در هر دو حالت تعادل بین دو مخزن حفظ می شود. اولی را تعادل ایستا و دومی را تعادل دینامیکی می نامند. اگرچه در هر دو حالت تعداد مولکولها در هریک از مخزنها ثابت می ماند، ولی در تعادل ایستا همواره مولکولهای شماره یک تا ده در مخزن یک و مولکولهای شماره یازده تا سی در مخزن دو قرار دارند در صورتی که در تعادل دینامیکی چنین نیست.

در سیستمهای شیمیایی تعادل از نوع دینامیکی است. برای اینکه چگونگی ایجاد یک تعادل دینامیکی روشن شود، مقداری آب را در یک ظرف بریزید در ظرف را بر روی آن بگذارید. اگر غلظت آب در فضای بالای مایع در ظرف را بررسی کنید متوجه می شوید که غلظت بخار آب بتدریج در بالای مایع افزایش می یابد. یعنی تبخیر صورت می گیرد:

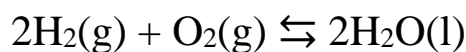


اما با گذشت زمان سرعت افزایش غلظت بخار آب در بالای مایع کم می شود و بالاخره زمانی می رسد که از آن پس غلظت بخار آب تغییر نمی کند. این نقطه، که در آن غلظت بخار آب ثابت می ماند، را حالت تعادل بین فاز بخار و فاز مایع می نامند. آیا وقتی که در این سیستم تعادل برقرار شد دیگر عمل تبخیر صورت نمی گیرد؟ واقعیت این است که عمل تبخیر با سرعت ثابت ادامه خواهد داشت. پس چطور غلظت بخار آب ثابت می ماند؟ تنها یک راه وجود دارد و آن اینکه بخار هم مایع شود و ضمن سرعت میعان و تبخیر برابر باشند، یعنی در نقطه تعادل سرعت میعان $\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ با سرعت تبخیر یکسان است. این مفهوم تعادل دینامیکی است. در واکنشهای شیمیایی هم وقتی تعادل برقرار می شود، سرعت تبدیل مواد اولیه به محصولات با سرعت تبدیل محصولات به مواد اولیه برابر می باشد.

مانند پدیده های فیزیکی، در تحولات شیمیایی سیر طبیعی در جهت برقراری تعادل بین مواد اولیه و محصولات است. در حالت تعادل چون تمایل واکنش در هر دو جهت یکسان می باشد، غلظت ها و فشارهای جزئی ثابت می مانند. بنابراین، در نقطه تعادل مقداری از مواد اولیه (اگر چه ممکن است بسیار ناچیز باشد) همواره در سیستم به صورت ترکیب نشده باقی می ماند. در بعضی از موارد مقدار ماده اولیه باقیمانده آنقدر ناچیز می باشد که عملاً قابل اندازه گیری نیست. در این مورد می گوئیم واکنش کامل است، یعنی صددرصد پیش می رود. مثلاً از ترکیب دو مول H_2 و یک مول O_2 در مجاورت کاتالیزور، واکنش زیر سریع صورت می گیرد:



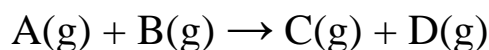
این واکنش آنقدر ادامه خواهد داشت (یا اصطلاحاً پیش می رود تا بالاخره تعادل زیر برقرار شود:



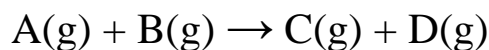
اگرچه در این مورد می‌گوییم هیدروژن و اکسیژن کاملاً با یکدیگر ترکیب می‌شوند، لکن هنوز مقدار بسیار کمی از آنها در سیستم باقی می‌ماند.

حالت تعادل در واکنش‌های شیمیایی

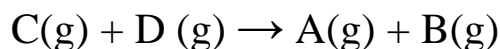
سیستم زیر را در نظر بگیرید :



که (g) مشخص کننده حالت گازی مواد است. فرض کنید در ظرفی مقداری A و مقداری B موجود باشد و وسیله‌ای در دست باشد که به کمک آن بتوان تغییر غلظت مواد را دنبال کرد. بر اساس این شکل با گذشت زمان غلظت تمام مواد تغییر می‌کند. واکنش در زمان t_1 شروع می‌شود و در زمان t_1 غلظت A و B کمتر، و غلظت C و D بیشتر شده است. در هر لحظه غلظت‌های C و D برابر می‌باشند، چون براساس واکنش فرضی بالا، D, C به نسبت یک به یک تولید می‌شوند. در زمان t_2 غلظت A و B کاهش بیشتری و غلظت C و D افزایش بیشتری یافته‌اند ولی در زمان t_2 سرعت تغییر غلظت‌ها از زمان t_0 کمتر می‌باشد. در زمان t_3 غلظت‌ها دیگر تغییری نمی‌کند. در زمان t_0 واکنش فقط به سمت راست پیش می‌رود :

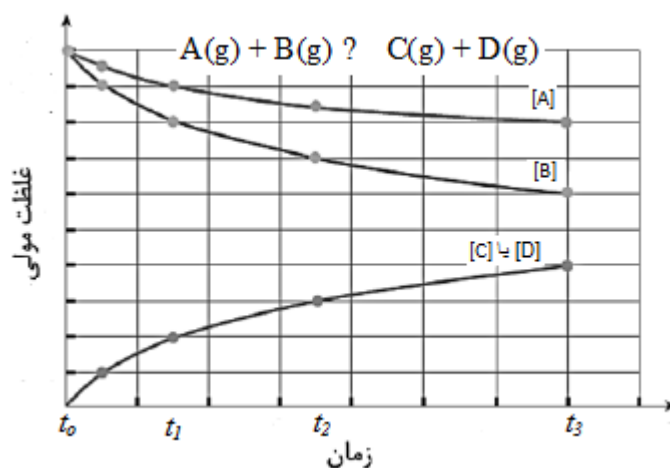
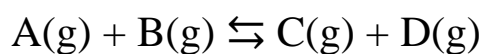


اما در زمان را، چون مقداری C و D ایجاد شده است، واکنش معکوس هم می‌تواند انجام شود:

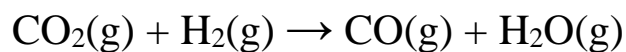


هنگامی که واکنش به سمت راست انجام می‌شود سرعت آن کاهش می‌یابد (زیرا از [A] و [B] بتدریج کاسته می‌شود. در همین مدت سرعت واکنش معکوس بتدریج زیاد می‌شود، چون [C] و [D]

بتدریج افزایش می یابد، به طوری که قبل از زمان t_3 سرعت واکنش به سمت راست مرتبا کاهش و سرعت واکنش معکوس بتدریج افزایش یافته است، تا اینکه در زمان ما این دو سرعت با هم برابر شده اند. از این زمان به بعد هیچ تغییری در غلظتها رخ نمی دهد، چون که در نقطه تعادل مواد اولیه و محصولات با سرعت یکسان مصرف و تولید می شوند.



یعنی بین مواد اولیه و محصولات یک تعادل دینامیکی برقرار شده است. با روشهای مختلف می توان تعادل برقرار کرد. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



یک راه برای برقراری تعادل این است که تعداد مول مساوی (مثلا یک مول) از H_2 و CO_2 را در ظرفی وارد کنیم و صبر کنیم تا غلظتها ثابت شوند. روش دوم این است که مقادیر مولی مساوی، مثلا یک مول از CO و یک مول از H_2O را در ظرف وارد کنیم در این حالت واکنشی که اول انجام می شود واکنش معکوس می باشد. غلظت نهایی تعادلی برای کلیه مواد در دو حالت فوق یکسان است. از وارد نمودن مقدار متفاوتی مول H_2 و CO_2 در ظرف، تعادل برقرار می شود. در این حالت $[H_2]$ و $[CO_2]$ هر دو کاهش می یابند و $[CO]$ و $[H_2O]$ هر دو افزایش می یابند، اما غلظت ها در این تعادل با موارد (الف)

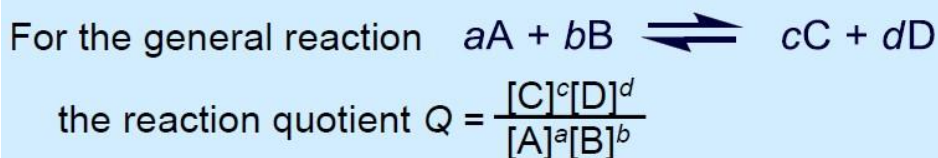
و(ب) متفاوت هستند. روش چهارم در این مورد تعداد مول مساوی از CO_2 و H_2 وارد ظرف شده است و همراه با آن مقداری CO هم اضافه گردیده است. مجدداً در این مورد در حال تعادل غلظت های جدیدی حاصل می شوند. اصولاً می توان در هر واکنش با غلظت های متفاوت از مواد اولیه و محصولات تعادل برقرار نمود، مشروط بر اینکه حداقل تمام مواد اولیه یا محصولات در مخلوط اولیه وجود داشته باشند.

در مطالب قبل گفته شد که اکثر واکنشها دو طرفه اند و تحت شرایط مناسب به تعادل می رسند.

در حالت تعادل سرعت واکنش رفت و برگشت یکی است. در واقع تعادل یک حالت دینامیک است و در آن واکنش متوقف نمیشود ولی در سطح ماکروسکوپی تغییری در غلظتها مشاهده نمیشود.

At equilibrium: rate_{forward} = rate_{reverse}

وقتی واکنش انجام می شود در هر لحظه می توان برای آن خارج قسمت واکنش یعنی Q را به صورت زیر نوشت:

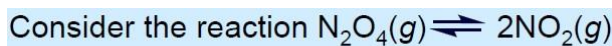


وقتی واکنش به تعادل برسد Q برابر K (ثابت تعادل) می شود (به شکل 17-3 توجه کنید).

سوال: اگر Q کوچکتر از K باشد واکنش به راست پیش می رود یا چپ؟ اگر Q کوچکتر از K باشد چطور؟ چرا؟

بنابراین با توجه به مقدار Q و K می توان جهت پیشرفت واکنش را تعیین کرد.

واکنش تجزیه دی نیتروژن تترا اکسید را در نظر بگیرید:



At equilibrium rate_{fwd} = rate_{rev}

$$\text{so } k[N_2O_4]_{eq} = k[NO_2]_{eq}^2$$

$$\text{then } \frac{k_{fwd}}{k_{rev}} = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}}$$

$$K = \frac{k_{fwd}}{k_{rev}} = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}}$$

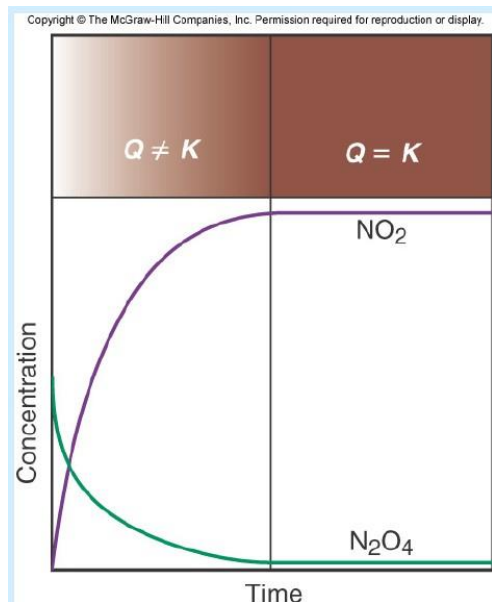


Figure 17.3 The change in Q during the N_2O_4 - NO_2 reaction.

به جدول 17-1 توجه کنید. واکنش را با غلظت‌های اولیه مختلفی از مواد درگیر در واکنش می‌توان شروع کرد و Q در لحظه شروع را محاسبه نمود. واکنش انجام می‌شود (در چه جهتی؟) و به تعادل می‌رسد. غلظت‌ها در حالت تعادل غلظت‌های تعادلی نام دارند. با استفاده از این غلظت‌های تعادلی می‌توان ثابت تعادل را محاسبه نمود. توجه کنید که مقدار K در آزمایش‌های مختلف یکسان است.

Table 17.1 Initial and Equilibrium Concentration Ratios for the N_2O_4 - NO_2 System at 200°C (473 K)

Expt	Initial			Equilibrium		
	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$Q, \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	$[N_2O_4]_{eq}$	$[NO_2]_{eq}$	$K, \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}}$
1	0.1000	0.0000	0.0000	0.0357	0.193	10.4
2	0.0000	0.1000	∞	0.000924	0.0982	10.4
3	0.0500	0.0500	0.0500	0.00204	0.146	10.4
4	0.0750	0.0250	0.0833	0.00275	0.170	10.5

در نمونه مسئله 17-1 نوشتن Q و K را تمرین می‌کنید.

به نمونه مسئله زیر توجه کنید. با توجه به غلظت‌های اولیه در آزمایش داده شده می‌خواهیم ببینیم واکنش در چه جهتی پیش می‌رود؟

Sample Problem 17.6

Using Concentrations to Determine Reaction Direction

PROBLEM: For the reaction $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, $K_c = 0.21$ at 100°C. At a point during the reaction, $[N_2O_4] = 0.12 M$ and $[NO_2] = 0.55 M$. Is the reaction at equilibrium? If not, in which direction is it progressing?

PLAN: We write an expression for Q_c , find its value by substituting the giving concentrations, and compare the value with the given K_c .

SOLUTION:

$$Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.55)^2}{(0.12)} = 2.5$$

$Q_c > K_c$, therefore the reaction is not at equilibrium and will proceed from right to left, from products to reactants, until $Q_c = K_c$.

مقدار K و تمایل واکنش به انجام شدن

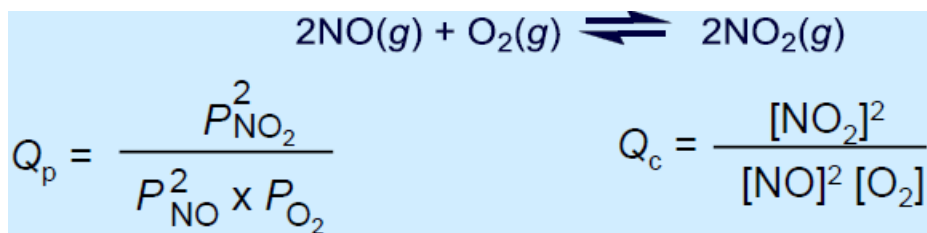
هر چه K بزرگتر باشد تمایل واکنش برای انجام، بیشتر است و منجر به تولید محصولات با بازده بیشتر می شود. به اسلاید 7 و 8 توجه کنید.

سوال: اگر واکنشی در یک ضریب ضرب شود، یا واکنشی عکس شود (به عبارت دیگر در 1- ضرب شود) و یا واکنشی از جمع چند واکنش دیگر به دست آید Q و K جدید چگونه محاسبه می شود؟

برای پاسخ این سوال به اسلایدهای شماره 14 و 15 مراجعه و نمونه مسئله 17-2 و 17-3 را ببینید.

نوشتن ثابت تعادل و یا خارج قسمت واکنش با توجه به فاز مواد موجود در واکنش:

- برای مواد محلول از غلظت مولار استفاده می شود. در این صورت ثابت تعادل با K_c نمایش داده می شود و ثابت تعادل غلظتی نام دارد. - برای گازها می توان از فشار جزئی گاز استفاده کرد. در این صورت ثابت تعادل با K_p نمایش داده می شود و ثابت تعادل فشاری نام دارد. به عنوان مثال خارج قسمت واکنش برای واکنش زیر:



- غلظت جامدات و مایعات خالص ثابت در نظر گرفته می شود و در رابطه ثابت تعادل نوشته نمی شود.



$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

- بین ثابت تعادل غلظتی و فشاری با توجه به قانون گازها می توان رابطه زیر را نوشت:

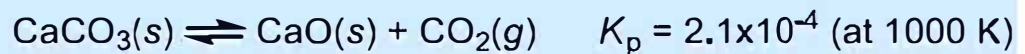
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n(\text{gas})}$$

سوال: در چه صورت $K_p = K_c$ خواهد بود؟

Sample Problem 17.4

Converting Between K_c and K_p

PROBLEM: A chemical engineer injects limestone (CaCO_3) into the hot flue gas of a coal-burning power plant for form lime (CaO), which scrubs SO_2 from the gas and forms gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Find K_c for the following reaction, if CO_2 pressure is in atmospheres.



PLAN: We know K_p , so to convert between K_p , we must first determine Δn_{gas} from the balanced equation before we calculate K_c . Since pressure is in atmospheres, $R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$.

SOLUTION: $\Delta n_{\text{gas}} = 1 - 0$ since there is one gaseous product and no gaseous reactants.

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad K_c = K_p / (RT)^{\Delta n} = (2.1 \times 10^{-4})(0.0821 \times 1000)^{-1}$$

$$\boxed{= 2.6 \times 10^{-6}}$$

حل مسائل تعادل

مسائل تعادلی به دو صورت به کار می رود:

- 1- پیدا کردن ثابت تعادل با استفاده از غلظت‌های تعادلی
- 2- استفاده از ثابت تعادل برای محاسبه غلظت‌های تعادلی

• ابتدا حالت اول:

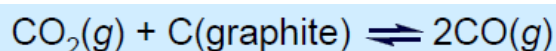
اگر همه غلظت‌های تعادلی مورد نیاز معلوم نباشد می توان از جدول واکنش (reaction table) برای پیدا کردن آنها کمک گرفت.

جدول واکنش شامل قسمت‌های زیر است:

- the balanced equation,
- the *initial* quantities of reactants and products,
- the *changes* in these quantities during the reaction
- the *equilibrium* quantities.

به مثال زیر توجه کنید:

محاسبه K_p در واکنش اکسید شدن گرافیت با گاز CO_2 در دمای 1080 کلوین.



گاز CO_2 با فشار اولیه 0/458 اتمسفر به گرافیت اضافه می شود و فشار کل در حالت تعادل 0/757 اتمسفر می شود.

حل: رسم جدول واکنش (به قسمت‌های مختلف آن توجه کنید):

Pressure (atm)	$\text{CO}_2(g)$	+	$\text{C}(\text{graphite})$	\rightleftharpoons	$2\text{CO}(g)$
Initial	0.458		-		0
Change	$-x$		-		$+2x$
Equilibrium	$0.458-x$		-		$2x$

تغییرات با توجه به استوکیومتری واکنش ←

فشار کل در حالت تعادل جمع فشار گازهای موجود است:

The total pressure at equilibrium is $0.757 \text{ atm} = P_{\text{CO}_2(\text{eq})} + P_{\text{CO}(\text{eq})}$

بنابراین با داشتن فشار اولیه و فشار کل می توان x و در نتیجه فشار تعادلی گازهای موجود را یافت:

$$0.757 \text{ atm} = \underbrace{0.458 - x} + \underbrace{2x} \quad (\text{from reaction table})$$

$$0.757 \text{ atm} = 0.458 + x$$

$$x = 0.757 - 0.458 = 0.299 \text{ atm}$$

At equilibrium $P_{\text{CO}_2(\text{eq})} = 0.458 - x = 0.458 - 0.299 = 0.159 \text{ atm}$

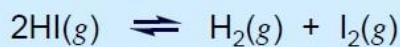
$$P_{\text{CO}} = 2x = 2(0.299) = 0.598 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2(\text{eq})}^2}{P_{\text{CO}(\text{eq})}} = \frac{0.598^2}{0.159} = 2.25$$

به طور مشابه می توانید نمونه مسئله 7-17 (واکنش تجزیه هیدروژن یدید) را حل کنید.

Sample Problem 17.7 Calculating K_c from Concentration Data

PROBLEM: In order to study hydrogen halide decomposition, a researcher fills an evacuated 2.00-L flask with 0.200 mol of HI gas and allows the reaction to proceed at 453°C .



At equilibrium, $[\text{HI}] = 0.078 \text{ M}$. Calculate K_c .

غلظت تعادلی HI داده شده است و غلظت اولیه آن را می توان با داده های مسئله به دست آورد:

$$[\text{HI}] = \frac{0.200 \text{ mol}}{2.00 \text{ L}} = 0.100 \text{ M}$$

جدول واکنش:

Concentration (M)	$2\text{HI}(g) \rightleftharpoons$	$\text{H}_2(g) +$	$\text{I}_2(g)$
Initial	0.100	0	0
Change	- 2x	+ x	+ x
Equilibrium	0.100 - x	x	x

با داشتن غلظت تعادلی HI، مقدار X و در نتیجه غلظت تعادلی گونه های دیگر و K محاسبه می شود:

$$[\text{HI}] = 0.078 = 0.100 - 2x; \quad x = 0.011 \text{ M}$$

$$Q_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(0.011)(0.011)}{(0.078)^2} = 0.020 = K_c$$

• اما حالت دوم یعنی تعیین غلظت‌های تعادلی با استفاده از K:

نمونه مسائل 8-17 و 9-17 در این رابطه است. توجه کنید که اگر داده ها بر حسب تعداد مول موجود در حجم مشخصی است، ابتدا باید غلظت‌های مولار را محاسبه کنید. در صورتیکه جهت واکنش برای رسیدن به تعادل مشخص نباشد، با مقایسه Q و K مشخص می شود.

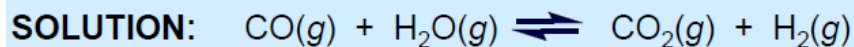
نمونه مسئله 8-17 (تبدیل متان به سوخت‌های CO و H₂) را حل کنید.

نمونه مسئله 9-17 (مخلوط سوختها):

Sample Problem 17.9 Determining Equilibrium Concentrations from Initial Concentrations and K_c

PROBLEM: Fuel engineers use the extent of the change from CO and H₂O to CO₂ and H₂ to regulate the proportions of synthetic fuel mixtures. If 0.250 mol of CO and 0.250 mol of H₂O are placed in a 125-mL flask at 900 K, what is the composition of the equilibrium mixture? At this temperature, K_c is 1.56.

حل:



ابتدا محاسبه غلظت‌های اولیه:

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{0.250 \text{ mol}}{0.125 \text{ L}} = 2.00 \text{ M}$$

سپس جدول واکنش:

Concentration (M)	CO(g)	+ H ₂ O(g)	⇌	CO ₂ (g)	+ H ₂ (g)
Initial	2.00	2.00		0	0
Change	-x	-x		+x	+x
Equilibrium	2.00 - x	2.00 - x		x	x

$$Q_c = K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(x)(x)}{(2.00 - x)(2.00 - x)} = \frac{(x)^2}{(2.00 - x)^2}$$

$$\sqrt{1.56} = \frac{x}{2.00 - x} = \pm 1.25 \quad x = 1.11 \text{ M} \quad 2.00 - x = 0.89 \text{ M}$$

[CO] = [H₂O] = 0.89 M

[CO₂] = [H₂] = 1.11 M

استفاده از تقریب در محاسبه غلظت‌های تعادلی برای ساده کردن محاسبات:

به نمونه مسئله 17-10 (تجزیه فسژن) توجه نمایید:

Sample Problem 17.10

Making a Simplifying Assumption to Calculate Equilibrium Concentrations

PROBLEM: Phosgene is a potent chemical warfare agent that is now outlawed by international agreement. It decomposes by the reaction $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$; $K_c = 8.3 \times 10^{-4}$ at 360°C . Calculate $[\text{CO}]$, $[\text{Cl}_2]$, and $[\text{COCl}_2]$ when the following amounts of phosgene decompose and reach equilibrium in a 10.0-L flask.

(a) 5.00 mol COCl_2

(b) 0.100 mol COCl_2

واکنش در دو غلظت اولیه (با استفاده از داده های a و b و حجم ظرف بایستی بر حسب مولار محاسبه شود) انجام می شود. مطلوب است غلظت تعادلی گازها.

حل:

ابتدا غلظت‌های اولیه محاسبه شده و سپس جدول واکنش رسم می شود:

SOLUTION:

(a) Calculating initial concentrations, $[\text{COCl}_2] = \frac{0.500 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.500 \text{ mol/L}$

Let x = amount of COCl_2 that reacts:

Concentration (mol/L)	$\text{COCl}_2(g)$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(g)$	+	$\text{Cl}_2(g)$
Initial	0.500		0		0
Change	- x		+ x		+ x
Equilibrium	$0.500 - x$		x		x

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{x^2}{0.500 - x} = 8.3 \times 10^{-4}$$

حال برای ساده شدن محاسبه از تقریب استفاده می کنیم. به نظر شما در کدام قسمت معادله می توان تقریب زد؟

جایی که جمع یا تفریق داریم. یعنی:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{x^2}{0.500 - x} = 8.3 \times 10^{-4}$$

از آنجایی که K کوچک است از مقدار x در مقایسه با غلظت اولیه 0/05 مولار میتوان صرف نظر کرد، در نتیجه:

$$K_c = 8.3 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0.500} \quad x^2 \approx (8.3 \times 10^{-4})(0.500)$$

$$\text{so } x \approx 2.0 \times 10^{-2}$$

At equilibrium, $[\text{COCl}_2] = 0.500 - 2.0 \times 10^{-2} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
and $[\text{Cl}_2] = [\text{CO}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

توجه کنید که بعد از تقریب زدن همیشه باید درستی تقریب را امتحان کنیم.

همانطور که مشاهده می شود x به دست آمده در مقایسه با 0/05 کوچک است. می توانیم خطای نسبی حاصل از این فرض را به صورت زیر حساب کنیم. در صورتی که خطای نسبی کمتر از 5 درصد باشد قابل قبول است.

$$\frac{x}{[\text{COCl}_2]_{\text{init}}} \times 100 = \frac{2.0 \times 10^{-2}}{0.500} \times 100 = 4\%, \text{ which is } < 5\%, \text{ so the assumption is justified.}$$

حال محاسبات را برای حالت b تکرار کنید و خطای حاصل از تقریب را مشاهده کنید. خواهید دید که به دلیل خطای زیاد نمی توان از تقریب استفاده کرد و محاسبات بایستی بدون تقریب انجام شود.

Sample Problem 17.10

(b) Calculating initial concentrations, $[\text{COCl}_2] = \frac{0.100 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.0100 \text{ mol/L}$

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{x^2}{0.0100 - x} = 8.3 \times 10^{-4}$$

If we assume that $0.0100 - x \approx 0.0100$

$$\text{then } K_c = 8.3 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0.0100} \quad \text{and } x \approx 2.9 \times 10^{-3}$$

Checking the assumption:

$$\frac{2.9 \times 10^{-3}}{0.0100} \times 100 = 29\%, \text{ which is } > 5\%, \text{ so the assumption is not justified.}$$

به طور خلاصه برای حل مسائل تعادلی، مراحل زیر را در نظر بگیرید:

Figure 17.6 Steps in solving equilibrium problems.

PRELIMINARY SETTING UP

1. Write the balanced equation.
2. Write the reaction quotient, Q .
3. Convert all amounts into the correct units (M or atm).

WORKING ON THE REACTION TABLE

4. When reaction direction is not known, compare Q with K .
5. Construct a reaction table.

✓ Check the sign of x , the change in the concentration (or pressure).

SOLVING FOR x AND EQUILIBRIUM QUANTITIES

6. Substitute the quantities into Q .
7. To simplify the math, assume that x is negligible:

$$([\text{A}]_{\text{init}} - x = [\text{A}]_{\text{eq}} \approx [\text{A}]_{\text{init}})$$

8. Solve for x .

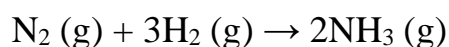
✓ Check that assumption is justified ($< 5\%$ error). If not, solve quadratic equation for x .

9. Find the equilibrium quantities.

✓ Check to see that calculated values give the known K .

تبادل شیمیایی و اصل لوشاتلیه

موقعی که در یک واکنش تعادلی اختلالی ایجاد شود، عکس العمل واکنش در جهت مقابله با آن اختلال خواهد بود. این را اصل لوشاتلیه می نامند. در اثر این عکس العمل موقعیت تعادل در سیستم به نفع محصول بیشتر یا مواد اولیه بیشتر تغییر می کند. اگر این تغییر، تعادل را در جهت ایجاد محصول بیشتر سوق دهد، آن را " رفتن به راست " میگویند (چون محصول در سمت راست واکنش شیمیایی نوشته می شود)، و اگر این تغییر باعث ایجاد مواد اولیه بیشتر شود، آن راه رفتن به چپ " می گویند. بعنوان مثال تعادل ذیل را در نظر بگیرید: .



فرض کنید N_2 ، H_2 و NH_3 را در یک دمای ثابت در ظرفی وارد کرده ایم و صبر کرده ایم تا سیستم به تعادل برسد. اگر غلظت این سه ماده طبق شکل ۳-۹ باشد، در این صورت در شش

آنچه که لوشاتلیه مطرح کرد ابتدا بعنوان یک اصل کلی پذیرفته شد، لیکن بعد مشخص شد که مواردی وجود دارد که با این اصل ناسازگار است. در مواردی که فقط یک متغیر در تعادل اختلال ایجاد کند این اصل صادق است و در مواردی که بیش از یک متغیر تعادل را تحت تاثیر قرار می دهد ممکن است این اصل صادق نباشد.

بر اساس اصل لوشاتلیه، اگر تغییری بر یک تعادل تحمیل شود، تعادل در جهتی (به راست یا چپ) جابه جا می شود که تغییر تحمیل شده را جبران نماید.

تغییراتی که می تواند تحمیل شود، شامل موارد زیر است:

- اثر تغییر غلظت مواد درگیر در واکنش
- اثر تغییر فشار
- اثر تغییر دما
- استفاده از کاتالیزور

اثر عوامل بالا را بر تعادل با بررسی دو مثال زیر در کتاب مطالعه و خلاصه نمایید.



در واکنش سنتز (تهیه) آمونیاک، چه راههایی برای افزایش بازده محصول وجود دارد؟

جدول 4-17، اثرات آشفستگی های مختلف روی سیستم تعادلی را نشان می دهد. این اثرات را به دقت تحلیل نمایید.

Table 17.4 Effects of Various Disturbances on a System at Equilibrium

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Disturbance	Effect on Equilibrium Position	Effect on Value of K
Concentration		
Increase [reactant]	Toward formation of product	None
Decrease [reactant]	Toward formation of reactant	None
Increase [product]	Toward formation of reactant	None
Decrease [product]	Toward formation of product	None
Pressure		
Increase P (decrease V)	Toward formation of fewer moles of gas	None
Decrease P (increase V)	Toward formation of more moles of gas	None
Increase P (add inert gas, no change in V)	None; concentrations unchanged	None
Temperature		
Increase T	Toward absorption of heat	Increases if $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} > 0$ Decreases if $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} < 0$
Decrease T	Toward release of heat	Increases if $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} < 0$ Decreases if $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} > 0$
Catalyst added	None; forward and reverse rates increase equally; equilibrium attained sooner	None