

رشد آموزش شیمی

شماره مسلسل ۱۱

سال سوم - بهار ۱۳۶۶ بها: ۱۰۰ ریال



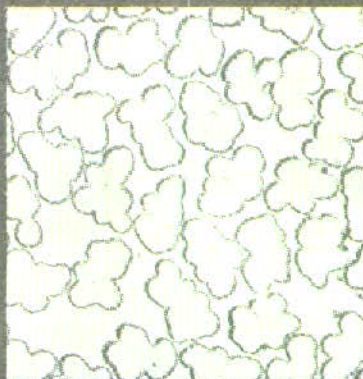
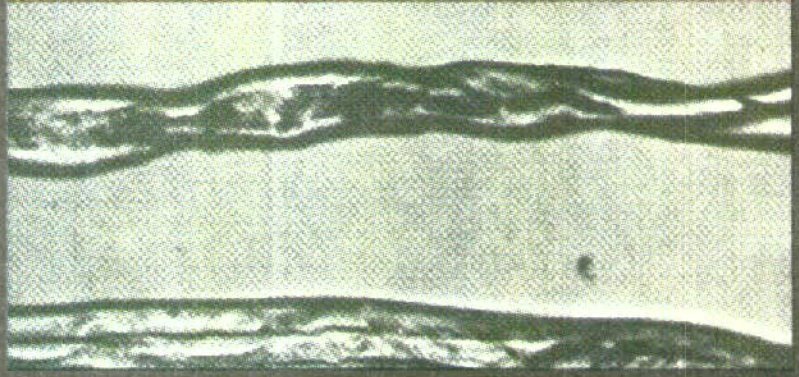
برخی الیاف در زیر میکروسکوپ

مقطع عرضی

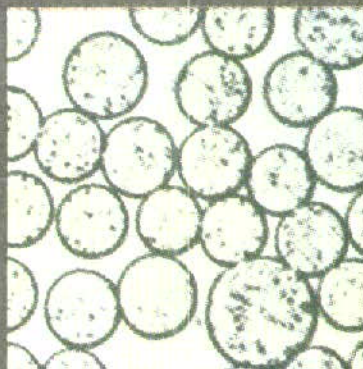
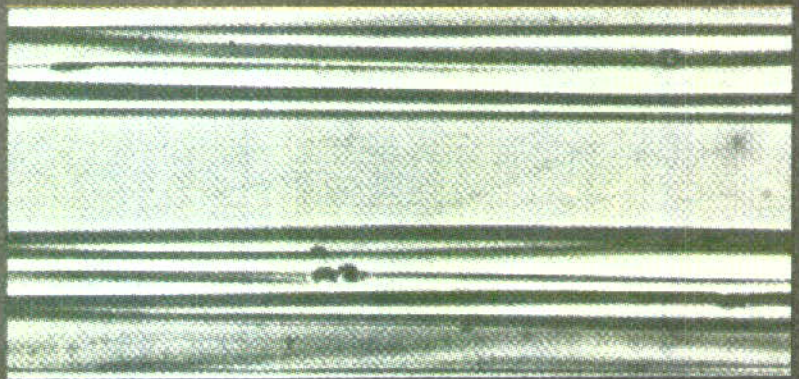


پنبه

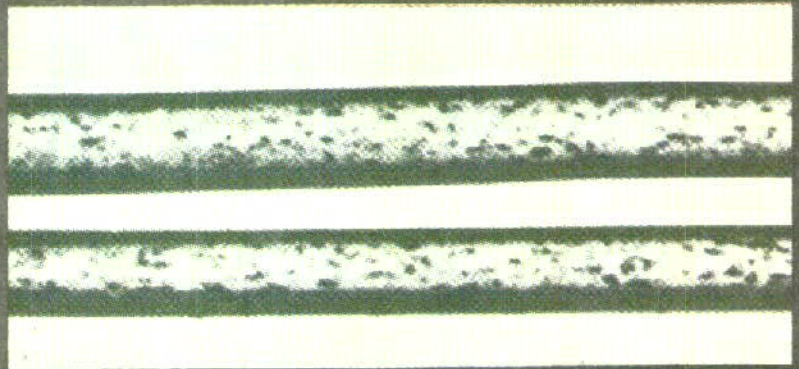
مقطع طولی



استات سلولز



نایلون





پیشگفتار

سلام بر معلم و گرامی باد روز معلم
(دوازدهم اردیبهشت)

معلم باغبان گل است. معلم دشمن جهل و جهل بلای جامعه است. معلم با نادانان درستی و با دانایان در صلح و صفاست. کلاس درس، گلخانه است. گنج، تخته، کتاب درسی و... ابزار معلم است. سلامت تن و روان معلم و دانش آموز و نیز شرایط و امکانات در پیشبرد اهداف آموزشی بسیار موثرند. در حکومت الهی مقام و مسوولیت معلم بهتر محسوس است. معلم پس از پدر و مادر مهمترین نقش را در تعلیم و تربیت انسانها دارد. نخستین موهبت الهی به انسانها که مورد تذکر خداوند مهربان قرار گرفته است، سنت تعلیم و تربیت است. خدای توانا در قرآن کریم در این باره می فرماید: ... علم الانسان ما لم يعلم به آدم آنچه را نمی دانست تعلیم داد. حضرت حسین بن علی «السلام علیک ایها الشهدید وابن الشهدید» یکی از معلمان بزرگ جامعه الهی است که در عاشورای ۶۱ هجری قمری با تقدیم جان خسود در راه مکتب اسلام، کار تعلیم و تربیت را به اوج خود رسانید و معلمان فراوانی در مکتبش پرورش یافتند و می یابند. تاکنون تعدادی از آنان شهید شده اند. یاد این شهیدان گرامی و راهشان جاودان باد. در نظام اسلامی انتظار می رود که برای ارتقاء سطح دانش معلمان و بهبود وضع آنان بیشتر تلاش و سرمایه گذاری کنند، زیرا معلم هر اندازه در کارش تقوی، مهارت و آگاهی داشته باشد، بر میزان قدرت معنوی و مادی کشور افزوده می شود. می توان گفت که اگر جامعه ای دارای معلمان با تقوی، علاقه مند و آگاه باشد، تقریباً مشکلات آن جامعه قابل حل خواهد بود. امام امت در اهمیت مقام معلم فرمودند که «معلم امانت داری است که غیر همه امانتها، انسان امانت اوست.»

سردبیر

رشد آموزش شیمی

سال سوم - بهار ۱۳۶۶ شماره مسلسل ۱۱
نشریه گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف
کتابهای درسی سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی
نشانی: خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شماره ۴
وزارت آموزش و پرورش تلفن ۴ - ۸۳۹۲۶۱ داخلی (۴۲)

سردبیر: سید رضا آقا پور مقدم

تولید: واحد مجلات رشد تخصصی

صفحه آرا: علی نجمی

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

فهرست

- پیشگفتار
زنگ خطر
مروری بر خواص برخی از اجسام آبدار
دکتر حسین آقائی ۸
- خواص بنیادی اتم در حالت گازی
دکتر محمدرضا ملاردی ۱۱
- مطالعه کاتالیزورها و مکانیسم تأثیر آنها...
دکتر کریم زارع ۲۰
- کمپلکسهای فلزات واسطه
دکتر منصور عابدینی ۲۶
- بعضی از مفاهیم اساسی
علی اکبر نوروزی ۳۴
- خواص بنیادی اتم
دکتر محمدرضا ملاردی ۳۶
- اثرات متقابل غیر کووالانسی
دکتر سعود روحی لاریجانی ۳۹
- سه پایه آزمایشگاهی
م. ی. نوروزیان ۴۵
- لاستیکهای سنتزی
دکتر علی پورجوادی ۴۶
- آموزش از طریق حل جدول اصطلاحات
از گروه شیمی ۵۳
- سنتز شیمیایی عنصر فلوئور
دکتر علی اکبر سودی ۵۴
- پرسش و پاسخ
حسام امینی ۵۶
- آشنایی با شیمی پلیمرها
دکتر علی پورجوادی ۶۰
- نقت
سید رضا آقا پور مقدم ۶۴
- طرح روی جلد: از میترا فرامرزی نیکنام

بسمه تعالی



وزارت آموزش و پرورش

سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی

دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف

شماره ۳۸۱۳۱۳۱۳۱۳

تاریخ ۶۶۲۲۸۰۰

پیوست ...

دفتر آموزش متوسطه

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

محمد مسعود ابوظالبی

مدیرکل دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف

رونوشت :

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



زنگ خطر

تحلیلی بر معضل حل مسائل عددی
شیمی توصیفی و راهبردی
برای برطرف کردن آن.

۱- خلاصه:

گروه برنامه‌ریزی شیمی دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی وزارت آموزش و پرورش گهگاه به نمونه پرسشهای امتحانات شیمی سالهای گوناگون متوسطه و حتی برخی امتحانات نهایی برخورد می‌کند که در جهت هدفهای آموزشی و برنامه شیمی رسمی کشور نیست، بسیاری از این پرسشها شامل نوعی مسائل عددی شیمی تجزیه و توصیفی وابسته به نظام آموزشی قدیم است که صرف وقت زیاد برای آنها مانع فراهم کردن فرصت کافی برای دسترسی به هدفهای برنامه آموزشی جدید است. آگاهی از این تحلیل و ارائه طریق برای جلوگیری از گرایش به سوی حل مسائل قدیمی و احتراز از اتلاف وقت و انرژی معلمان و دانش‌آموزان سایر مناطق آموزشی کشور ضرورت دارد.

۲- معرفی معضل و آثار سوء آن:

با دسترسی دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی به برخی پلی‌کپی پرسشهای امتحانات فصلی و نهایی کلاسهای گوناگون متوسطه،

این نگرانی روزافزون پیش آمده که برخی معلمان و نهادهای امتحانی مناطق آموزشی کشور، بر نوعی مسائل عددی شیمی وابسته به نظام آموزشی قدیم تاکید می‌کنند و گاهی سهم مهمی از نمرات امتحانی را برای آنها اختصاص می‌دهند. گاهی نیز پلی‌کپی‌های متعدد محتوی دهها مسئله از این قبیل را در اختیار دانش‌آموزان قرار می‌دهند و از آنان می‌خواهند که وقت عزیز خود را صرف حل آنها بنمایند.

از آنجا که این عارضه اثر زیان‌آوری روی کیفیت آموزش شیمی برنامه رسمی کشور می‌گذارد، به طوری که بخش زیادی از وقت و انرژی معلم و دانش‌آموز که باید به آموزش مفاهیم شیمی مدرن اختصاص یابد، صرف حل چنین مسائلی می‌شود این گرایش از یکسو نوعی دلپره و اضطراب در وجود دانش‌آموزان فراهم می‌کند که وقت و حوصله کافی برای آموزش انواع شیمی مدرن و قدیمی را ندارند، و از سوی دیگر به جای دسترسی به هدف ایجاد علاقه به آموزش علوم، دانش‌آموزان را نسبت به آن بیزار و متفر

می‌کند و آنان را مرتباً به سوی شیمی توصیفی و حل مسائل نظام قدیمی آن می‌راند که این خود مانع روی آوردن به شیمی مدرن و دسترسی به اهداف سازنده آن که مبتنی بر فطرت انسانی است، می‌شود. این اهداف بر پرورش فکر و دسترسی به مهارتهای شناختی و ذهنی تاکید می‌کند که مثال آنها استقراء و کشف نظامها، قیاس‌ها، تجزیه و تحلیل و مفهوم سازی، پیشگویی خواص همچنین جستجوی روابط علت و معلولی در بررسی مواد و پدیده‌های شیمیایی و ربط دادن خواص مواد به ساختمان آنها می‌باشد. چنین اهدافی همواره در انتشارات برنامه‌ریزی آموزشی شیمی و مقدمه کتابهای آنها مورد تأکید قرار گرفته و باید در کلیه مراحل تدریس، یادگیری و امتحان و ارزشیابی مورد توجه واقع شوند.

۳- زمینه تاریخی، علت پیدایش این معضل و عواقب آن:

دهها سال پیش و مطابق آنچه که فعلاً در برخی موزه‌های تاریخی علوم کشورهای خارجی در معرض دید تماشاچیان قرار می‌گیرد، ابزارها و روشهایی برای اندازه‌گیری نوع و کمیت عناصر و مواد شیمیایی در مواد مختلف خالص و ناخالص بدکار می‌رفت. این وسایل و روشها که در آزمایشگاهها، کارخانجات، بیمارستانها و مراکز تحقیقاتی آن زمان متداول بود، وقت‌گیر، غیر دقیق و پرازدحام بود. محاسباتی مربوط نیز کلیشه‌وار و مبنی بر مثنی روابط و فرمولهای استوکیومتری بود. و چنین امری و چنین نیاز قدیمی در کتابهای شیمی نیم قرن قبل اروپا منعکس شد و سپس ترجمه گردید و به ایران آمد، در آن زمان و تا چند سال پیش، بیش از نیمی از وقت و انرژی معلمان و دانش آموزان کلاسهای درس شیمی، به حل چنین مسائلی می‌گذشت و عملاً مانع پرداختن به آموزشهای سازنده و عمیق شیمی می‌شد. در عین حال و علیرغم آسان بودن تدریس این مسائل حتی به وسیله معلمان غیر متخصص شیمی، این نوع حل مسائل که برای هر يك از مباحث و فصول کتاب تکرار می‌شد، دانش آموزان را به وحشت و هراس دچار می‌کرد.

در آموزش متوسطه جهانی امروز و بعد از ادعای شیمی توصیفی که به شیوه شیمی قدیمی وبدون چون و چراهای کافی عرضه می‌شد، به مفاهیم شیمی مدرن روی آورده‌ایم که بیشتر بر مبنای پراجویی، استدلال، مفهوم-سازی و انجام پیشگویی‌ها استوار است. چرا که هدفها و روشهای آموزش علوم و از جمله شیمی کلا دگرگون شده و با نیازها و شرایط روز جامعه‌های رو بدرشدن آینده در علوم مطابقت می‌نماید. برای مثال، تشخیص نوع و کمیت عناصر و مواد معدنی

یا آلی، همگی دستگاهی شده و می‌توان اغلب آنها را با وسایل مختلف و گاهی ارزان قیمت در عرض چند ثانیه و یا کسری از ثانیه انجام داد، آنانکه در آزمایشگاههای طبی، تجزیه خون، ادرار و غیره کار می‌کنند، به خوبی می‌دانند که پاسخ سریع و نسبتاً دقیق به بیماران و ارباب رجوع متعدد، مستلزم کاربرد «تکنیکها» و وسایل ساده الکتریکی مبتنی بر حرکت يك عقربه یا تغییر رنگ و مقایسه آن با نوارهای رنگی معیار، فوتومتری، کروماتوگرافی، کاربرد الکترودهای تعیین غلظت بسیار حساس و ارزان قیمت، و سایر امکانات متفاوت است، همچنین تکنسین‌ها و حتی لیسانس‌های شیمی مشغول در آزمایشگاههای تصفیه آب، صنایع و پتروشیمی و غیره با انواع دستگاههای کوچک و بزرگ که ارزان قیمت یا گرانبها هستند، سروکار دارند و حداکثر در عرض چند ثانیه، تجزیه‌های کیفی و کمی دقیق انجام می‌دهند. در حال حاضر ما شاهد چنین امری در بسیاری از کارگاهها، کارخانهها و آزمایشگاههای کوچک و بزرگ در گوشه و کنار ایران هستیم و هرگز کاربرد از حل مسائل آنچنانی در این محیطها نمی‌بینیم.

با توجه به این الزامها بود که برنامه‌های آموزش شیمی کشورهای مختلف دگرگون شد و دهها سال پیش کلیه حل مسائل قدیمی مبتنی بر شیوه‌ها و تکنیکهای منسوخ و وقت‌گیر از کتابهای درسی حذف گردید. در ایران نیز با تنظیم برنامه و کتابهای نظام جدید، تقریباً کلیه مسائل عددی آنچنانی حذف شد و اغلب آنها مورد توجه طراحان تست سازمان سنجش نیز قرار نگرفت. فرض بر این است که فقط مقداری اندک از مسائل عددی تک مفهومی مانند انرژی پیوند، سرعت واکنش، تعادل، الکتروشیمی یا مسائل ساده وابسته به محاسبات کسره‌وایی و تهیه محلولهای سنجیده

و تیزتر کردن محلولهای نرمال و بالاخره محاسبه و تعیین فرمول یا تشخیص يك ماده ساده نگه داشته شود که اینها نیز باید همواره و برحسب نیازها و واقعیتهای روز مورد تجدید نظر قرار بگیرند.

انتشار پلی‌کیپها و سماهی جزواتی که شامل این گونه مسائل منسوخ و وقت‌گیر است از نظر برنامه‌ریزان و مسوولان آموزش و پرورش کشور، نوعی عقب‌گرد و بی‌توجهی به برنامه و هدفهای رسمی آموزش شیمی و بالاخره لطمه زدن به شرایط عاطفی و روحی دانش آموزان است که با وقت کم و مسوولیتهای زیاد خود، همواره در نوسان بین شیمی مدرن سازنده و شیمی قدیم بیهوده فرار می‌گیرند.

۴- ضرورت توجه به مفاهیم بنیادی شیمی و نه شیمی توصیفی:

تحقیقات فراوان برنامه‌ریزی در سطح جهان و به ویژه آنچه که توسط یونسکو در کشورهای جهان سوم به عمل آمده می‌رساند که برنامه‌های آموزش علوم تجربی و مخصوصاً شیمی پیش دانشگاهی باید از درگیر شدن با شیمی توصیفی که بسیار تفصیلی و محفوظاتی است، پرهیزد و بیشتر روی آموختن مفاهیم بنیادی و اساسی که در حکم عامل مشترک و علوم پایه برای هر نوع درس نظری یا کاربرد عملی در بازار کار است بپردازند. می‌دانیم که سالانه در حدود ۱۰٪ دیپلم‌ها راهی دانشگاه می‌شوند. اینان به استناد همان مفاهیم اساسی و بنیادی به تحصیل در رشته‌های تخصصی می‌پردازند. دانشگاه نیز مسوولیت جبران هر گونه کمبودی را در این آموختنی‌ها در همان سالهای اولیه تحصیل دانشگاهی به عهده می‌گیرد. بقیه خیل عظیم دیپلم‌ها و حتی ترك تحصیل‌کننده‌های دبیرستانی، که ممکن است بیش از ۹۰٪ جمعیت پیش دانشگاهی را که راهی

استفاده شود، مسئله دو بعدی مطرح نشود که موجب انجام محاسبات هم‌زمان ارزش حجمی و یدومتری باشد. طی چند سال گذشته این نکته در کتابهای درسی رعایت شد و بازهم در تجدید نظرهای بعدی مورد توجه قرار خواهد گرفت. علت تأکید بر این نکته آن است که وجود حتی يك مسئله از این نوع در کتابهای درسی و برنامه ویا در امتحانات نهایی و آزمونهای ورود به دانشگاه باعث مشروعبت بخشیدن به مطرح شدن صدها مسئله مشابه در باره سایر موارد و واکنشهای شیمیایی شده و در نتیجه وقت مفید آموزشی صرف این فعالیت‌های کم‌اهمیت می‌شود.

۶- سه‌م نمره مسائل عددی از مجموع ۲۰ نمره امتحان درس شیمی

با عنایت به تحلیل تفصیلی فوق و ضرورت اولویت دادن به هدفهای سازنده و مهم‌تر آموزشی شیمی، همچنین توجه به کم و کیف برنامه و کتابهای شیمی چهارساله متوسطه فعلی، سهم هر يك از نمرات مسائل عددی از کل نمره امتحانی برای هر يك از سالهای متوسطه، توسط گروه برنامه ریزی شیمی دفتر تحقیقات به صورت زیر ارائه می‌شود:

شیمی سال اول متوسطه	۳ نمره
شیمی سال دوم متوسطه	۳ نمره
شیمی سال سوم متوسطه	۵ نمره
شیمی سال چهارم متوسطه	۴ نمره

(معدنی ۱/۵ و آلی ۲/۵ نمره)

بدین‌ی است که نمره‌های نامبرده مطابق اصول بودجه‌بندی پرسشهای امتحانی و تنوع مسائل در دو قلمرو مسائل مفهومی و مسائل استوکیومتری و برحسب شرایط خاص برنامه و کتابهای درسی توزیع می‌شود.

گروه برنامه‌ریزی آموزشی شیمی دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی و تالیف

تعدادها، ثابتهای تعادلی و الکتروشیمی در این مجموعه می‌گنجد. چون هدف در اینجا ارزیابی میزان آموختن يك مفهوم علمی در سطح پیش‌دانشگاهی است، مسائل باید کوتاه، يك مفهومی و دور از پیچیدگی باشد تا اصل، فدای فرغ نشود و ارزیابی درك مفهوم، جای خود را به ارزیابی توانایی در انجام محاسبات عددی و یا ارزیابی مطالب دانشگاهی ندهد، و یا اینکه ارزیابی شیمی به ارزیابی هوش تبدیل نشود، برای مثال، هر گاه يك تمرین عددی در مورد ثابت انحلال داده شود، باید ساده‌ترین مثال ممکن که در حد درك مفهوم این ثابت باشد، ارائه شود؛ مانند محاسبه K_{sp} برای فرمول ساده AB (از قبیل $AgCl$ یا $CaCO_3$ و نه فرمول پیچیده‌تر A_2B مانند Ag_2CO_3 و یا $PbCl_2$ و ...).

۲- مسائل استوکیومتری

کلیه مسائل مربوط به تعیین وزن مواد و راندمان واکنش، همچنین غلظتهای درصد، معمولی، نرمالیتسه و مولاریته و بالاخره pH که همگی مربوط به نوعی فعالیت‌های شیمی تجزیه کمی است، در این بخش قرار می‌گیرند.

در این گونه مسائل نیز باید روال سنتی مربوط به نظام قدیم را فراعوش کرد و مسائل چند بعدی و یا آنتی‌پای را که دارای محاسبات متوالی و متعدد است، کنار گذاشت. همان‌طور که قبلاً بحث شد، ارزش یادگیرها در این گونه مسائل چند بعدی که کاربرد واقعی ناچیز دارند، به مراتب کمتر از آموختن مفاهیم شیمی مدرن است و نباید سهم مهمی از وقت و انرژی کلاس را برای آنها گذاشت.

مسائل استوکیومتری مطرح شده در سطح پیش‌دانشگاهی نیز تا آنجایی که ممکن است باید تك مفهومی باشد. برای مثال هر گاه از محلول پروکسیدیدروژن برای آزاد کردن ید از محلول یدیدپتاسیم

دانشگاه نمی‌شوند تشکیل دهد، جذب بازار کار می‌شوند. حال اگر سهم کوچکی از اینان جذب کارگاهها و کارخانجات شیمی صنعتی و آلی شوند، به استناد همان مفاهیم کلی و بنیادی شیمی که در سطح پیش‌دانشگاهی آموخته‌اند، می‌توانند از طریق تجربه و کارآموزی کوتاه مدت برای کار در همان محیط فنی آماده شوند. اما اگر اینان به جای آموختن مفاهیم اساسی و پایه‌ای از قبیل اصول طبقه‌بندی عناصر و مواد، رابطه خواص مواد با ساختمان آنها، سرعت واکنش و تعدادها، الکتروشیمی و مفاهیم بنیادی شیمی معدنی و آلی در سطح متوسطه، به آموختن خلاصه‌هایی از صدها نوع خواص و کاربردهای صنعتی و حل مسائل مربوط می‌پرداختند، به این امید که شاید یکی از این آموختنیها در آینده مورد استفاده در کارگاه و کارخانه قرار بگیرد، از بهره‌برداری از بقیه کوششهای فراوان خود در آموختن سایر قلمروهای شیمی توصیفی، محروم می‌مانند. این است که مبنای علمی برنامه‌ریزی بر آموختن مبانی مشترک علمی همراه با ذکر مثالهای کاربردی محدود، استوار است، نه مروری سریع بر صدها و بلکه هزاران نوع کاربرد و صنعت شیمیایی به صورت مختصر، سطحی و محفوظاتی.

۵- طبقه‌بندی و ویژگیهای مسائل عددی در شیمی

حال به منظور سهولت در طبقه‌بندی انواع مسائل عددی در شیمی، آنها را به دو مجموعه کلی دسته‌بندی کرده تا سهم هر يك از آنها را از لحاظ نمرات امتحانی ارائه دهیم:

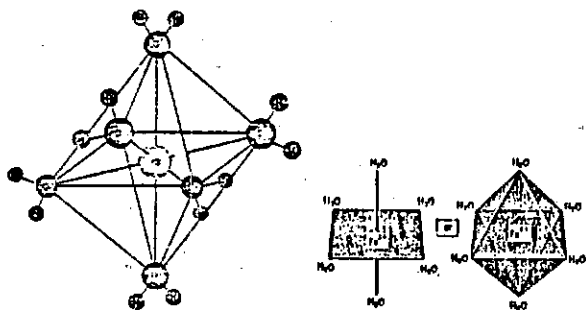
۱- مسائل مفهومی

کلیه مسائل مربوط به مفاهیم شیمی از قبیل انرژی پیوند، سرعت واکنش،

مروری بر خواص برخی اجسام آبدار

دکتر حسین آقائی: دانشیار دانشگاه تربیت معلم

در یونهای آبپوشیده‌ای مانند $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ و $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ، مولکولهای آب در گوشه‌های یک هشت وجهی منظم که یون مورد نظر در مرکز آن جای می‌گیرد، قرار دارند. در شکل ۱ چگونگی قرار گرفتن شش مولکول آب در اطراف یونهای Fe^{3+} و Cr^{3+} ترسیم شده است.



الف - یون Fe^{3+} آبدار شده
ب - یون Cr^{3+} آبدار شده
شکل ۱

یادآور می‌شویم که یونهای آبداری مانند $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ و غیره که در ساختمان آبدارهای جامد کاتیونی شرکت دارند، در حالت محلول نیز در اولین همسایگی آنها همان تعداد مولکول آب موجود است. در ساختمان آبدارهای جامد یونی، کاتیونهای آبدار و آنیونهای نظیر آنها شرکت دارند. این یونها در شبکه یونی، بایستی چنان آرایشی دارا شوند که یونهای دارای بارهای مخالف و اندازه‌های متفاوت، به نسبت استوکیومتری مناسب در شبکه جای گیرند و از آنجا شرایطی فراهم شود که نیروهای جاذبه الکتروستاتیکی بر نیروهای دافعه الکتروستاتیکی برتری یابد. غالباً بهتر است بلورهای یونی را مشکل از شبکه‌ای از یونهای حجیم‌تر در نظر گیرند که یونهای کوچکتر در حفره‌های آن شبکه جای می‌گیرند.

در دسته‌د دیگری از آبدارهای جامد، برخی از مولکولهای آب تبلور با کاتیون مورد نظر در ارتباطند و برخی دیگر با آنیون آن پیوند دارند. برای مثال در سولفات مس (II)

این مقاله در ارتباط با کتاب شیمی کلاس اول، کلاس سوم و کلاس چهارم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک تهیه شده است.

هنگامی که محلول عسده‌ای از نمکها را تبخیر می‌کنند، از آن جسم جامد تبلوری که با خود چند مولکول آب همراه دارد، به دست می‌آید. نمونه‌هایی از این نوع اجسام که به آنها اجسام جامد تبلور آبدار یا به اختصار آبدارها گفته می‌شود، عبارتند از: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ، $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ، $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ مانند آنها. چگونگی شرکت مولکولهای آب در ساختمان آبدارها، بر حسب نوع آنها متفاوت است. در برخی از آبدارها مانند $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ، $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ، $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ مولکولهای آب، با کاتیونهای فلزی مورد نظر در ارتباطند و به نحوی با آنها پیوند دارند. از همین نظر شاید بهتر باشد که فرمول آنها را به صورت زیر بنویسند؛ $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ، $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ و $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$

این آبدارها، به عنوان آبدارهای کاتیونی مشهورند و در آنها، کاتیونهای مورد نظر آبدار هستند. مثلاً در ترکیبات آبدار بالا، با یونهای آبدار $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ و $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ سروکار داریم.

نیروهای جاذبه بین مولکولهای آب و اغلب کاتیونهای فلزی، آن اندازه قوی است که می‌توان قبول کرد، میان کاتیون و مولکولهای آب، پیوندهای محکمی برقرار شده است. بسیاری از شیمی‌دانها پیوند بین آب و کاتیونهای به شرح بالا را از نوع پیوند کووالانسی کوئوردینانسی می‌دانند. یعنی هر مولکول آب یک زوج الکترون غیر پیوندی لایه ظرفیتش را با کاتیون به اشتراک می‌گذارد. برقراری چنین پیوندی با استفاده از اوربیتالهای خالی کاتیون فلزی و جفت الکترون غیر پیوندی آب به خوبی قابل توضیح است. این نظر وقتی که اوربیتالهای هیبرید شده کاتیون مسورد توجه واقع شود، بسیار سودمند خواهد شد. البته نظریه میدان لیگاند و نظریه اوربیتال مولکولی نتایجی می‌دهند که برای توجیه خواص این یونها دقیق‌تر است.

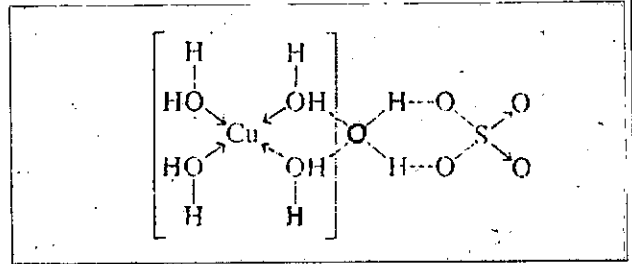
می گیرند معین نیست و در نتیجه از يك استوکیومتری مشخصی پیروی نمی کنند. بدین نوع آبدارها، آبدارهای ژئولیتی گفته می شود. خارج شدن آب از این نوع آبدارها باعث تغییر چندانی در آنها نمی شود و شبکه مورد نظر به همان حالت سخت باقی می ماند که در خود منافذ و حفره های زیادی دارد. ژئولیتها معمولاً به صورت شبکه سه بعدی با SiO_2 چهار وجهی اند که قادرند تعدادی مولکولهای آب را دریافت کنند و یا از دست بدهند، بدون آنکه در ساختمان بلوری آنها تغییری داده شود.

چگونگی نم پذیری و شکستگی در آبدارها

هر گاه جسم آبداری را در زیر سرپوشی بدون بخار آب قرار دهیم، برخی از مولکولهای آب همراه جسم آبدار، از آن جدا می شود و در فضای بالای جسم و در زیر سرپوش به حالت بخار جمع می شود. با افزایش مولکولهای بخار آب در فضای بالای جسم، برگشت برخی از آنها به جسم آبدار نیز ممکن می شود. پس از گذشتن زمان مناسبی، سرعت تبخیر مولکولهای آب از جسم آبدار و سرعت برگشتن مولکولهای بخار آب از فاز بخار به جسم آبدار، با هم مساوی می شود. در آن موقع میان جسم آبدار و بخار آب تعادل برقرار خواهد شد. مولکولهای بخار آب در زیر سرپوش، در موقع تعادل میان آب همراه جسم آبدار و بخار آب دارای فشار معینی هستند که به آن فشار بخار تعادلی جسم آبدار گفته می شود. این فشار بخار تابع دما و طبیعت جسم آبدار است. برای مثال فشار بخار آب تعادلی $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ و $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در دمای معمولی به ترتیب در حدود فشار ۱۴ و ۷/۸ میلی متر جیوه است.

با توجه به گفته های بالا، به آسانی می توان دریافت که چگونگی پایداری يك جسم آبدار در يك محیط، تابع میزان فشار بخار آب در آن محیط است. هر گاه فشار بخار آب در محیطی که يك جسم آبدار در آن قرار می گیرد، از فشار بخار آب خود آن جسم آبدار کمتر باشد، آن آبدار به محض قرار گرفتن در آن محیط شروع به آب از دست دادن و شکسته شدن می کند. نمك $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ آمادگی زیادی برای شکسته شدن دارد، هر گاه بلورهای این نمك در دمای معمولی در محیطی قرار گیرد که فشار بخار آب در آن محیط، از فشار ۱۴ میلی متر جیوه کمتر باشد، به سرعت شروع به آب از دست دادن می کند و شکسته می شود و به صورت گرد سفید رنگی

متبلور $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، از پنج مولکول آب تبلور، چهارنای آن به کاتیون Cu^{2+} تعلق دارد و پنجمی از طریق پیوند هیدروژنی با یون سولفات در ارتباط است. این مطلب، هم از طریق مطالعه پراش اشعه X و هم بدکمک تجزیه شیمیایی مورد تصدیق واقع شده است. چهار مولکول آب همراه یون مس به آن رنگ آبی می دهند. پنجمین مولکول آب تبلور در میان دو یون سولفات و دو مولکول آب متعلق به آبدار کاتیونی، به صورت زیر جای می گیرد،



هر گاه $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ جامد را تدریجاً گرم کنند، نخست دو مولکول از پنج مولکول آب تبلور خود را از دست می دهد. با گرم کردن بیشتر، دو مولکول آب دیگر نیز از آن جدا می شود. در این موقع بلورهای آبی رنگ نمك متلاشی و سفید رنگ می شوند. دست آخر در دماهای بالاتر از دمای 200°C ، آخرین مولکول آب نیز از نمك جدا و بخار می شود.

در عده ای از آبدارهای متبلور دیگر، مولکولهای آب مکانهای خاصی از شبکه را اشغال می کنند، بدون آنکه آنها به کاتیون یا آنیونی وابسته باشند. برای مثال، موقعیت مولکولهای آب در $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ دارای چنین وضعی است. با خارج شدن آب از شبکه $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، شبکه بلوری آن از هم می باشد و به صورت گرد درمی آید. این نوع آبدارها به آبدارهای شبکه ای مشهورند. در زاج آلومینیم، $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ، شش مولکول از دوازده مولکول آب با یون آلومینیم پیوند دارد و از نوع آب کاتیونی است؛ شش مولکول آب دیگر به صورت آب شبکه ای است که در اطراف یون پتاسیم و در موضعی معینی قرار گرفته اند. فاصله آنها تا یون مذکور، آن اندازه زیاد است که نمی توان آنها را متصل به آن یون در نظر گرفت.

در انواع دیگری از آبدارها، مولکولهای آب، بین لایه ها یا در حفره های شبکه بلورین جای می گیرند. عده مولکولهای آبی که در حفره ها یا بین لایه های شبکه قرار

اول حالت جامد دارا باشند، بازهم به همان حالت جامد باقی می‌مانند و رطوبت را در آن اندازه‌کده باعث محلول شدنشان شده، جذب نمی‌کنند. در مقابل، اجسام نم‌پذیر، رطوبت را در آن حد جذب می‌کنند که در نتیجه آن به صورت محلول غلیظی درمی‌آیند. در جدول زیر چند ماده شیمیایی نم‌پذیر، هیگروسکوپیک و شکفتنی ذکر شده‌اند.

برخی مواد نم‌پذیر	
CaCl ₂	کلرید کلسیم،
NaOH	سود،
KOH	پتاس،
NaNO ₃	نترات سدیم،
P ₂ O ₅	اکسید فسفر (V)،
FeCl ₃	کلرید آهن (III)،
برخی مواد هیگروسکوپیک	
CuO	اکسید مس (II)
CuSO ₄	سولفات مس (II) بی‌آب،
CaO	اکسید کلسیم،
H ₂ SO ₄	اسید سولفوریک غلیظ،
C ₂ H ₅ OH	الکل معمولی،
و تمام مواد نم‌پذیر دیگر	
برخی مواد شکفتنی	
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	کربنات سدیم متبلور
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	سولفات سدیم متبلور

- | | |
|------------------|------------------|
| 1- hydrates | 5- desiccant |
| 2- efflorescence | 6- deliquescent |
| 3- efflorescent | 7- deliquescence |
| 4- hygroscopic | |

مراجع:

- 1- College Chemistry, by, Nebergall and 1972.
- 2- Chemistry, by, Mortimer, 1975.
- 3- General Chemistry, by, Wendell, H.S. and 1971

در می‌آید. به شکفتگی اجسام آبدار متبلور در نتیجه از دست دادن آب تبلور، افلورسانس می‌گویند، جسمی که می‌شکفتد افلورسانت^۲ می‌خوانند.

سولفات مس (II) متبلور $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، در دمای معمولی، در محیطهایی که فشار بخار آب در آنها از فشار $7/8$ میلی‌متر جیوه بیشتر است، پایدار می‌باشد. اما در جاهایی که فشار بخار آب از مقدار یاد شده کمتر است، بلورهای سولفات مس (II) شروع به شکفتن می‌کنند. یعنی به تدریج آب تبلور خود را از دست می‌دهند و به گرد سفیدی تبدیل می‌شوند. سولفات مس (II) آبدار ممکن به صورت $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ باشد. هر یک از آنها فشار بخار آب مخصوص به خود دارد و لازم است که به آنها توجه دقیق معطوف شود.

برخی از اجسام آبدار متبلور که فشار بخار آب بسیار اندکی در دمای معمولی دارند، وقتی در معرض هوا قرار می‌گیرند، رطوبت هوا را جذب می‌کنند و عده مولکولهای آب خود را افزایش می‌دهند. کلرید کلسیم با دو آب تبلور $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ یکی از این نوع آبدارهاست. این نمک یک نمگیر بسیار قوی است و با جذب رطوبت هوا بر عده آب تبلور خود می‌افزاید. از $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ برای جذب رطوبت از هوا و از گازهای دیگر استفاده می‌شود.

به طور کلی هر ماده‌ای که توانایی جذب رطوبت از هوا داشته باشد، آنرا هیگروسکوپیک^۴ می‌نامند. اصطلاح هیگروسکوپ به معنای نم‌نما است. کلمه hygroscopic از دو بخش hygros به معنای رطوبت و skopein به معنای نظاره کردن که یونانی‌اند، ساخته شده است: اسید سولفوریک غلیظ به عنوان یک مایع و اکسید فسفر (V) به عنوان یک جامد هیگروسکوپیک‌اند و به عنوان عوامل خشک‌کننده^۵ می‌باشند.

برخی از جامدات هیگروسکوپیک و محلول در آب قادرند آن اندازه آب را از هوا جذب کنند که در آن آب حل شوند و تشکیل محلول دهند. به اینگونه اجسام، نم‌پذیر^۶ می‌گویند و فرایند جذب رطوبت از این راه را نم‌پذیری^۷ خوانند. برای مثال نمکهای بسیار محلولی مانند $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بی‌اندازه نم‌پذیرند.

در اینجا لازم است به تفاوت میان اجسام هیگروسکوپیک و اجسام نم‌پذیر اشاره‌ای کنیم. اجسام هیگروسکوپیک رطوبت هوا یا رطوبت گازهای دیگر را جذب می‌کنند و اما اگر از

این مقاله در ارتباط با کتاب شیمی کلاس دوم و
کلاس چهارم علوم تجربی - ریاضی و
فیزیک تهیه شده است.

خواص بنیادی اتم در حالت گازی

«قسمت دوم»

دکتر محمد رضا ملاردی
دانشیار دانشگاه تربیت معلم

یونیزاسیون اتم

یادآوری

هر الکترون ولت برابر 1.6×10^{-19} ژول و معادل $96/48$ کیلو ژول و یا $23/06$ کیلوکالری بر مول است. مثلاً، انرژی یونیزاسیون اتم نئودروژن که برابر $13/6$ الکترون ولت است، معادل $1312/2$ کیلو ژول بر مول و یا $313/6$ کیلوکالری بر مول، است.

در مورد اتمهای چند الکترونی، امکان جدا شدن متوالی همه یا تعدادی از الکترونها از اتم، امکان پذیر است. از اینرو، برای این نوع اتمها، یونیزاسیونهای متوالی را باید در نظر گرفت.

بدیهی است که با خارج شدن هر الکترون از اتم، بار موثر هسته و در نتیجه، نیروی جاذبه بین هسته و الکترونهای باقیمانده افزایش می یابد. از اینرو، برای یونیزاسیونهای بعدی، مقدار انرژی لازم، به ترتیب افزایش می یابد.

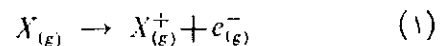
توضیح

گاهی به جای انرژی یونیزاسیون، اصطلاح پتانسیل یونیزاسیون را به کار می برند که بر حسب ولت بیان می شود و آن حداقل پتانسیل لازم برای جدا کردن یکی از سست ترین الکترونهای اتم خنثای گازی در حالت اصلی و تبدیل آن به یون مثبت گازی در حالت اصلی است. مثلاً، پتانسیل یونیزاسیون اتم نئودروژن برابر $13/6$ ولت است.

۲-۱ تعریف

جدا شدن الکترون از اتم (یعنی خارج شدن آن از میدان جاذبه الکتروستاتیکی هسته اتم) را اصطلاحاً یونیزاسیون (یعنی تبدیل اتم به یون مثبت) می نامند که اخیراً واژه «یونش» را برای معادل فارسی آن پیشنهاد کرده اند.

در این رویداد، اتم خنثای X ، در یک نیم واکنش اکسایش (اکسیداسیون) شرکت می کند. و به یون مثبت گازی X^+ ، تبدیل می شود:

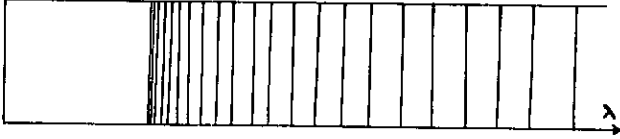


۲-۲ انرژی یونیزاسیون اتم

حداقل مقدار انرژی است که باید به اتم خنثای گازی (در حالت اصلی) داده شود تا یکی از سست ترین الکترون آن کنده شده، به یون مثبت گازی در همان حالت اصلی تبدیل شود. در حقیقت، این مقدار انرژی، برای ارتقای آن الکترون از ترازی که در حالت اصلی اتم در آن قرار دارد، به تراز بینهایت ($n = \infty$)، مصرف می شود.

این مقدار انرژی، بر حسب الکترون ولت (eV) براتم بیان شده و با علامت I ، IE و یا ΔH_{IE} نشان داده می شود. ولی معمولاً، انرژی یونیزاسیون را بر حسب کیلو ژول بر مول (و یا کیلو کالری بر مول) بیان می کنند، البته در این صورت، برابر مقدار انرژی لازم برای تبدیل یک مول اتم گازی در حالت اصلی، به یک مول یون مثبت گازی در حالت اصلی، است.

حالت گازی) نشان می‌دهد که در سمت طول موجهای کوتاهتر، خطوط طیفی تا حدی به یکدیگر نزدیک می‌شوند که از یکدیگر قابل تشخیص نیستند، به عبارت دیگر، مطابق شکل ۱، طیف اتم به صورت پیوسته درمی‌آید.



شکل ۱ - طیف نوری اتم نئیدروژن در ناحیه مرئی این رویداد، نشان می‌دهد که وقتی انرژی الکترون واحد معینی افزایش می‌یابد، از قید جاذبه هسته اتم خارج شده و تغییرات انرژی آن دیگر از محدودیت کوانتومی پیروی نمی‌کند. این مقدار انرژی در حقیقت همان انرژی یونیزاسیون اتم است. از اینرو، اگر طول موج آخرین خط طیفی قابل تشخیص (مرز بین قسمت خطی و قسمت پیوسته طیف) در طیف اتم، به کمک طیف‌نما، مشخص شود، از روی آن می‌توان انرژی لازم برای تشکیل چنین خط طیفی که در حقیقت همان انرژی یونیزاسیون اتم است را به دست آورد.

به عنوان مثال، در مورد اتم نئیدروژن، آخرین خط طیفی به طور تقریبی بر طول موج ۹۱۲ آنگستروم منطبق است. از اینرو، بر اساس روابط موجود بین مقادیر انرژی فوتون تابشهای الکترومغناطیسی و فرکانس و یا طول موج این تابشها، یعنی:

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

خواهیم داشت:

$$IE = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.625 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{912 \times 10^{-8}} = 2.179 \times 10^{-11} \text{ erg/atom}$$

$$IE = 13.6 \text{ (eV)}$$

توجه

همین نتیجه را با استفاده از مدل اتمی بوهر، بر اساس

رابطه ۴، نیز می‌توان به دست آورد:

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4)$$

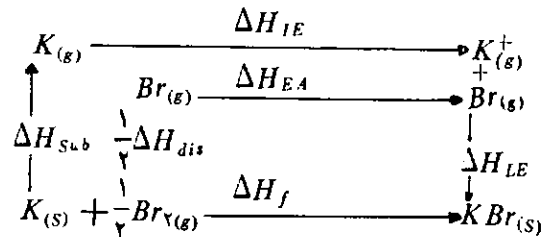
اگر، در این رابطه، $n_1 = 1$ (حالت اصلی اتم نئیدروژن) و $n_2 = \infty$ (آخرین ترازی که در واقع مرزهای الکترون از قید جاذبه هسته است)، در نظر گرفته شود، می‌توان نوشت:

۳-۲ اندازه‌گیری انرژی یونیزاسیون

آشنایی با چگونگی اندازه‌گیری انرژی یونیزاسیون، بدون شک مورد توجه همگان است. از اینرو، در اینجا دوروش متداول برای اندازه‌گیری انرژی یونیزاسیون را مورد بررسی قرار می‌دهیم؛

الف- روش ترمودینامیکی

این روش بر قانون هس (*Hess*) مبتنی بوده و در آن از چرخه بورن-هاپر (*Born-Haber cycle*) استفاده می‌شود. به عنوان مثال، برای اندازه‌گیری انرژی یونیزاسیون پتاسیم، باید «چرخه بورن-هاپر» را در مورد مراحل مختلف فرایند تشکیل بلور یک هالید پتاسیم، مثلاً برمید پتاسیم، مطابق طرح زیر، نوشت و با در دست داشتن سایر مقادیر انرژی (که از طریق اندازه‌گیریهای ترمودینامیکی معین می‌شوند)، با استفاده از رابطه موجود بین مقادیر این انرژیها (معادله ۲)، مقدار انرژی یونیزاسیون را به دست آورد:



بر اساس قانون هس داریم:

(۲)

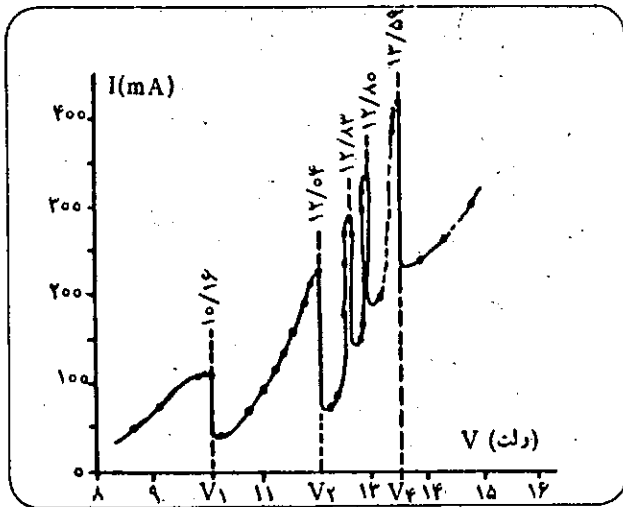
$$\Delta H_f = \Delta H_{Sub} + \frac{1}{2} \Delta H_{dis} + \Delta H_{LE} + \Delta H_{EA} + \Delta H_{IE}$$

ΔH_{Sub} (انرژی لازم برای تبدیل پتاسیم جامد به بخار پتاسیم) برابر 89.1 ، ΔH_{dis} (انرژی لازم برای جدا کردن مولکول برم) برابر 111.9 ، ΔH_f (انرژی آزاد شده ضمن تشکیل بلور برمید پتاسیم از پتاسیم جامد و برم مایع) برابر -392.2 ، ΔH_{LE} (انرژی آزاد شده ضمن تشکیل بلور برمید پتاسیم از یونهای گازی K^+ و Br^-) برابر -687.6 ، ΔH_{EA} (انرژی الکترونخواهی اتم برم) برابر 324.4 و ΔH_{IE} (انرژی یونیزاسیون پتاسیم (که باید محاسبه شود) بر حسب کیلوژول بر مول می‌باشند. با قرار دادن مقدار هر یک از این انرژیها در رابطه ۲، مقدار انرژی یونیزاسیون اتم پتاسیم برابر 418.8 کیلوکالری (معادله ۱) کیلوکالری) برمول بدست می‌آید.

ب- روش طیف‌نمایی

بررسی طیف اتم نئیدروژن (و طیف اتمهای دیگر در

(ولت $V' \approx 0.5$)، بیشتر باشد، تعدادی از الکترونها به صفحه می‌رسند و جریانی در مدار برقرار می‌شود که میلی آمپر متر (mA) شدت آنرا نشان می‌دهد. در چنین وضعیتی ممکن است برخورد الکترونها به اتمهای گازی تیدروژن درون حباب، برخوردی الاستیک بوده: بدون کاهش انرژی الکترونها، صورت گیرد. با افزودن بر مقدار پتانسیل V ، می‌توان تعداد الکترونها را که به صفحه P می‌رسند، سرعت و انرژی آنها را افزایش داد. تا حدی که انرژی این الکترونها به میزانی که برای اولین برانگیختگی اتم تیدروژن لازم است، برسد. در چنین وضعیتی، دیگر، برخورد الکترونها به اتمهای تیدروژن الاستیک نخواهد بود. زیرا، انرژی آنها توسط اتمهای تیدروژن جذب و صرف برانگیختگی این اتمها می‌شود. در نتیجه، بدلت کاهش ناگهانی انرژی الکترونها، تعداد آنها که به صفحه p می‌رسند، به شدت کاهش یافته و همان طوری که در شکل ۳، نشان داده شده است، شدت جریان نیز در مدار، سقوط می‌کند (اولین قسمت سمت چپ شکل ۳).



شکل ۳- نمودار پتانسیلهای برانگیختگی و پتانسیل یونیزاسیون اتم تیدروژن

اگر بازم به افزودن بر مقدار پتانسیل V ادامه دهیم، انرژی الکترونها نیز دوباره رو به افزایش گذاشته، تعداد بیشتری از آنها به صفحه p می‌رسند. در نتیجه، شدت جریان در مدار دوباره افزایش می‌یابد. تا اینکه انرژی الکترونها به میزانی که برای مرحله دوم برانگیختگی اتم تیدروژن لازم است، برسد. که در آن صورت، در اثر جذب انرژی آنها توسط اتمهای تیدروژن (جهت برانگیخته شدن). بار دیگر انرژی الکترونها و تعدادی از آنها که به صفحه p می‌رسند، به شدت کاهش یافته و شدت جریان نیز در مدار، یکبار دیگر سقوط می‌کند (قسمت دوم از سمت چپ شکل ۳).

$$v_{\infty} = 3/29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 3/29 \times 10^{15}$$

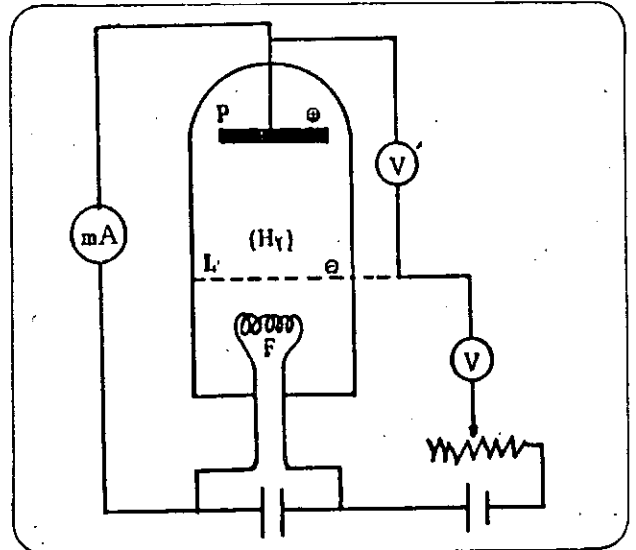
$$IE = hv_{(\infty)} = 6/625 \times 10^{-27} \times 3/29 \times 10^{15} = 2/179 \times 10^{11} \text{ (ارگت)}$$

$$IE = 13/6 \text{ (eV)}$$

۴-۲. اندازه گیری پتانسیل یونیزاسیون

یکی از روشهای بسیار دقیق اندازه گیری انرژی یونیزاسیون اتم، اندازه گیری پتانسیل یونیزاسیون اتم (و تبدیل آن به انرژی یونیزاسیون) است که مناسبترین روش برای اندازه گیری انرژی یونیزاسیونهای متوالی اتمها نیز می‌باشد. این روش که در واقع مبنای الکترونیکی دارد، اولین بار در سال ۱۹۲۵ توسط دو دانشمند بدنامهای فرانک (J. Franck) و هرتز (G. Heriz) ارائه شد. به لحاظ اهمیتی که این روش دارد، در اینجا چگونگی آنرا در مورد اندازه گیری پتانسیل یونیزاسیون اتم تیدروژن، مورد بررسی قرار می‌دهیم:

مطابق شکل ۲، در داخل حبابی که منحصراً حاوی گاز تیدروژن است، فیلامان (F) توسط جریان برق به حالت التهاب درآمده، ضمن گرم کردن فضای داخل حباب و تفکیک رادیکالی مولکولهای تیدروژن، پرتوی از الکترون منتشر می‌کند. به علت وجود اختلاف پتانسیل (V) بین فیلامان و شبکه (L)، این الکترونها به سمت شبکه کشیده می‌شوند. به طوری که برخی از آنها، جذب شبکه شده و برخی دیگر از آن خارج می‌شوند و به طرف صفحه مثبت (p) می‌روند.



شکل ۲- طرح دستگاه آزمایش فرانک - هرتز

اگر اختلاف پتانسیل متغیر V بین فیلامان و شبکه از اختلاف پتانسیل بین شبکه و صفحه p که مقدار ثابتی دارد

توجه

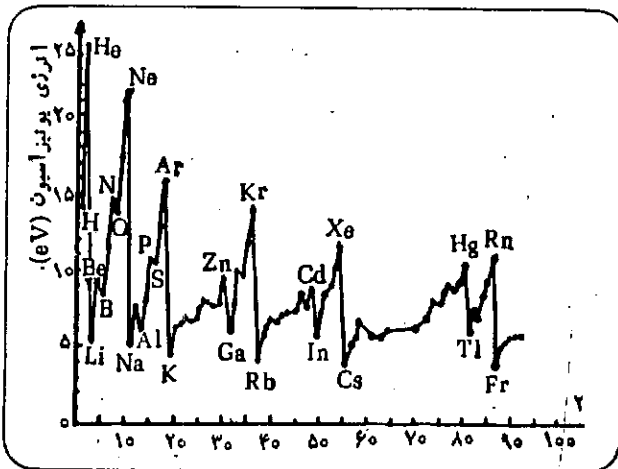
گرچه این رابطه تقریبی است، ولی از نظر چگونگی وابستگی انرژی یونیزاسیون به بار موثر هسته، بررسیهای کیفی و توجیه روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در دورهها و گروههای جدول تناوبی، اهمیت دارد.

۲-۶ توجیه روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در دورههای جدول تناوبی

بر اساس رابطه ۶، می توان دریافت که انرژی یونیزاسیون عناصر، به طور کلی در طول هر دوره از جدول تناوبی، به تدریج باید افزایش یابد. زیرا، با توجه به مفهوم دوره در جدول تناوبی، n برای تمام عناصر هر دوره، عدد ثابت مشخصی است و رابطه ۶ را در مورد عناصر هر دوره می توان به صورت زیر نوشت:

$$I \approx \frac{A}{n^2} \cdot Z^{*2} = B \cdot Z^{*2} \quad (7)$$

یعنی، تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر هر دوره، تابعی از مجذور بار موثر هسته است. چون همان طوری که در بحث بار موثر هسته گفته شد (به بحث درباره بار موثر هسته که در شماره ۱۰ این مجله، تحت عنوان خواص بنیادی اتم، قسمت اول آمده است، رجوع شود) در طول هر دوره، بار موثر هسته به تدریج افزایش می یابد، پس بر اساس رابطه ۷، در طول هر دوره، انرژی یونیزاسیون عناصر نیز بتدریج افزایش خواهد یافت. نمودار تغییرات انرژی اولین یونیزاسیون عناصر نسبت به عدد اتمی آنها در شکل ۴، نشان داده شده است.



شکل ۴- نمودار تغییرات انرژی اولین یونیزاسیون عناصر نسبت به عدد اتمی همان طوری که از این نمودار برمی آید، در هر دوره،

این عمل را می توان تکرار کرد تا اینکه انرژی الکترونها به حد لازم برای جدا کردن الکترون از اتم نئیدروژن (یعنی آخرین سقوط شدت جریان در مدار) برسد. مقدار پتانسیلی (V_1) که برای انجام این کار لازم است، همان پتانسیل یونیزاسیون اتم نئیدروژن است که مطابق شکل ۳، برابر $13/59$ ولت است (قسمت آخر سمت راست شکل ۳).

توضیح

در مورد اتمهای چند الکترونی، مشابه آنچه که در مورد نئیدروژن گفته شد، می توان عمل کرد و با افزودن تدریجی بر مقدار پتانسیل V ، این عمل را در مورد الکترونها بعدی ادامه داد. بدین ترتیب، انرژیهای برانگیختگی و انرژیهای یونیزاسیونهای متوالی، اتمها را می توان با دقت اندازه گیری کرد.

۲-۵ ارتباط انرژی یونیزاسیون اتم با بار موثر هسته آن

با توجه به اینکه برای جدا کردن الکترون از اتم، باید جاذبه الکتروستاتیکی بین آن الکترون و هسته اتم را خنثی کرد. از اینرو می توان نتیجه گرفت که انرژی یونیزاسیون اتم از لحاظ قدر مطلق باید با انرژی اتصال الکترون - هسته (E) برابر باشد. یعنی باید داشته باشیم:

$$I \approx -E$$

چون بر اساس نظریه اتمی بوهر داریم:

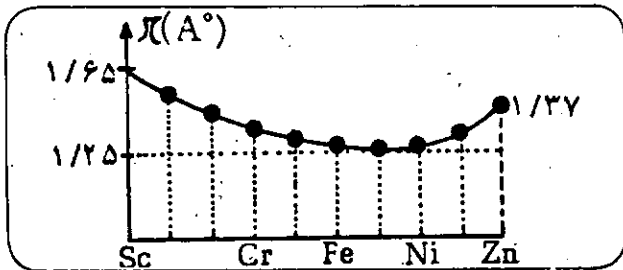
$$E = -\frac{2K\pi^2 m_e e^4 Z^{*2}}{h^2 n^2} \quad (5)$$

اگر $\frac{2K\pi^2 m_e e^4}{h^2}$ را که مقدار ثابتی است، با A نشان دهیم، می توان نوشت:

$$I = A \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2 \quad (6)$$

این رابطه نشان می دهد که انرژی یونیزاسیون، اصولاً به دو عامل بستگی دارد که عبارتند از:
 ۱) بار موثر هسته اتم (Z^*) که هرچه مقدار آن بیشتر باشد، انرژی یونیزان اتم نیز بیشتر خواهد بود.
 فاصله الکترون مورد نظر از هسته که به عدد کوآنتومی اصلی (n) یا شماره تراز اصلی انرژی که الکترون مورد نظر در آن قرار دارد، مربوط است. به طوری که هرچه این فاصله بیشتر (n بزرگتر) باشد، انرژی یونیزاسیون اتم مقدار کمتری خواهد داشت.

در مورد عناصر واسطه، روند تغییرات انرژی یونیزاسیون، از نظم کمتری برخوردار است، زیرا، اگرچه مطابق آنچه که در بحث بار موثر هسته گفته شد، بار موثر هسته آنها در طول هر دوره، به تدریج و به طور منظم افزایش می‌یابد، ولی شعاع فلزی آنها، با نظم مشخصی افزایش یا کاهش نمی‌یابد، بلکه، مثلاً در مورد عناصر واسطه دوره چهارم (عناصر واسطه سری اول)، مطابق شکل ۵، ابتدا کاهش یافته، در عناصر میانی سری، به کمترین مقدار خود می‌رسد و سپس، در عناصر آخر سری، رو به افزایش می‌گذارد.



شکل ۵ - روند تغییرات شعاع فلزی (r) عناصر واسطه دوره چهارم همان طوری که نمودار شکل ۴، نشان می‌دهد، انرژی یونیزاسیون اتم روی از یک طرف نسبت به اتم عناصر واسطه دیگر سری و از طرف دیگر، نسبت به اتم عنصر اصلی بعد از خود، یعنی گالیم، به طور غیر منتظره‌ای بالا است.

در مورد اول، با توجه به اینکه شعاع اتم روی نسبتاً بزرگ است (شکل ۵) و بار موثر هسته آن تفاوت چشمگیری نسبت به عناصر واسطه این سری ندارد، علت اساسی بالاتر بودن انرژی یونیزاسیون آنرا نسبت به عناصر واسطه دیگر دوره چهارم، به آرایش الکترونی متقارن $3d^5 4s^2$ که پایدار و قابل توجهی دارد و تا حد زیادی عمل جدا شدن الکترون از اتم را با دشواری روبرو می‌سازد، می‌توان نسبت داد.

در مورد دوم، یعنی بالاتر بودن انرژی یونیزاسیون اتم روی نسبت به اتم گالیم، با توجه به اینکه بار موثر اتم گالیم ($Z^* = 6/22$) از بار موثر اتم روی ($Z^* = 5/97$) بیشتر است، سه عامل زیر را می‌توان موثر دانست:

- ۱) آرایش الکترونی متقارن و پایدار $3d^10 4s^2$ در اتم روی.
- ۲) بزرگتر بودن اندازه شعاع اتم گالیم ($1/41 \text{ \AA}$) نسبت به شعاع اتم روی ($1/37 \text{ \AA}$).
- ۳) تراز تک الکترونی ($4p$) در اتم گالیم که الکترون از آن کنده می‌شود که در سطح بالاتری نسبت به تراز $4s$ اتم روی قرار دارد.

فلز قلیایی کمترین و گاز بی اثر بیشترین مقدار انرژی یونیزاسیون را دارد. چنین روندی دور از انتظار نیست. زیرا، مطابق آنچه که در بحث بار موثر هسته گفته شد، در هر دوره، اتم فلز قلیایی کمترین و گاز بی اثر بیشترین مقدار نیروی جاذبه را بر الکترون لایه ظرفیت خود وارد می‌کند. به علاوه، فلز قلیایی بزرگترین و گاز بی اثر کوچکترین شعاع را در بین عناصر هر دوره دارد.

توجه

در روند کلی تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر، موارد استثنایی و ظاهراً غیر منتظره‌ای به چشم می‌خورد. مثلاً در مورد بریلیم و بور، نیتروژن و اکسیژن در دوره دوم، منیزیم و آلومینیم، فسفر و گوگرد در دوره سوم، روی، گالیم و ... در دوره چهارم و غیره.

در مورد بریلیم و منیزیم (که انرژی یونیزاسیون بالاتری نسبت به عنصر بعد از خود یعنی بور آلومینیم دارند، علت را می‌توان به تفاوت سطوح انرژی ترازهایی که الکترون مورد نظر در آنها قرار دارد و به آرایش الکترونی نسبتاً پایدار s^2 لایه ظرفیت اتمهای بریلیم و منیزیم نسبت داد. یعنی، در بریلیم و منیزیم الکترون از تراز s که پر شده و دارای سطح انرژی پایین تری است کنده می‌شود، در صورتی که در اتمهای بور و آلومینیم این الکترون از تراز تک الکترونی p لایه ظرفیت که در سطح بالاتری نسبت به تراز s لایه ظرفیت قرار دارد و نیروی جاذبه هسته بر آن کمتر است، کنده می‌شود.

در مورد نیتروژن و فسفر (که انرژی یونیزاسیون بالاتری نسبت به عنصر بعد از خود، یعنی اکسیژن و گوگرد دارند)، با توجه به اینکه در این عناصر، الکترون از تراز p لایه ظرفیت کنده می‌شود، علت را می‌توان به وجود آرایش الکترونی متقارن (پر - نیم پر) و نسبتاً پایدار در اتمهای نیتروژن و فسفر و فراهم نبودن چنین شرایطی در اتمهای اکسیژن و گوگرد، نسبت داد. بدیهی است که وجود اریتمال جفت الکترونی در تراز p لایه ظرفیت اتمهای اکسیژن و گوگرد که دافعه الکتروستاتیکی بیشتری ایجاد کرده و باعث بالا رفتن سطح انرژی این تراز می‌شود، یکی دیگر از عوامل موثر در کاهش مقدار انرژی یونیزاسیون این اتمها است. به علاوه، تمایل به از دست دادن یک الکترون و رسیدن به آرایش الکترونی متقارن (نظیر آرایش الکترونی نیتروژن و فسفر) را می‌توان عامل موثر دیگری در پایین تر آمدن انرژی یونیزاسیون اتمهای اکسیژن و گوگرد، نسبت به انرژی یونیزاسیون اتمهای نیتروژن و فسفر به حساب آورد.

ولت است. که نسبت آنها برابر $0/725 = \frac{10/55}{15/54}$ است.

ملاحظه می‌شود که نتیجه حاصل از محاسبه فوق با آنچه که در تجربه به دست می‌آید، مطابقت دارد.

توجه

آنچه که گفته شد، در مورد عناصر سبک و عناصر سنگین تا هافنیم Hf (یعنی اوایل دوره ششم) صادق است. در مورد عناصر سنگین دوره ششم، وضعیتی معکوس پیش می‌آید. یعنی همان طوری که در جدول (۱) نشان داده شده است، انرژی یونیزاسیون عنصر دوره ششم، از انرژی یونیزاسیون عنصر هم‌گروه خود از دوره پنجم، بیشتر است:

همان طوری که این جدول نشان می‌دهد، مثلاً طلا که پایین‌تر از نقره در جدول قرار دارد و انتظار می‌رود که بر اساس روند کلی، انرژی یونیزاسیون کمتری نسبت به نقره داشته باشد، انرژی یونیزاسیون بالاتری (۱/۶۶) الکترون‌ولت (بیشتر) نسبت به نقره دارد و یا جیوه با اینکه پایین‌تر از کادمیم قرار دارد، انرژی یونیزاسیون بالاتری (۱/۴۴) الکترون‌ولت (بیشتر) نسبت به کادمیم دارد.

علت چنین رویدادی را به پدیده انقباض لانتانیدی (به صفحه ۲۲ از شماره ۷ مجله رشد آموزشی شیمی رجوع شود) نسبت می‌دهند. همان طوری که می‌دانید، انقباض لانتانیدی که در عناصر لانتانید روی می‌دهد، در عناصر واسطه بعد از لانتانیدها اثر می‌گذارد و موجب کاهش شعاع اتم این عناصر می‌شود، از آنجایی که کاهش شعاع با افزایش میزان نیروی جاذبه هسته بر الکترونهای لایه ظرفیت، می‌شود، در نتیجه، انرژی یونیزاسیون این عناصر نیز برخلاف انتظار، زیاد می‌شود. به طوری از حد انرژی یونیزاسیون عناصر هم‌گروه خود از دوره ماقبل (دوره پنجم) بالاتر می‌رود.

۲-۷ تفاوت ترتیب پایداری برخی از ترازهای انرژی در عناصر واسطه و عناصر اصلی.

۶-۲ بررسی روند تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر در گروههای جدول تناوبی

در هر گروه از عناصر جدول تناوبی، با افزایش عدد اتمی، به طور کلی انرژی یونیزاسیون کاهش می‌یابد. چنین روند کلی را می‌توان بر اساس رابطه ۶، به آسانی توجیه کرد. زیرا، اگرچه، در هر گروه از عناصر، با افزایش عدد اتمی، بار موثر هسته نیز به تدریج افزایش می‌یابد و بر اساس رابطه ۶، می‌بایست موجب افزایش انرژی یونیزاسیون شود. ولی از عنصر به عنصر بعدی در هر گروه، شعاع اتم و یا عدد کوآتومی (n) نیز افزایش می‌یابد که بر اساس رابطه ۶، موجب کاهش مقدار انرژی یونیزاسیون خواهد شد. چون تأثیری که عدد کوآتومی n بر یونیزاسیون اتم می‌گذارد، بر تأثیر بار موثر هسته بر انرژی یونیزاسیون در عناصر هر گروه غلبه دارد، در نتیجه، انرژی یونیزاسیون عناصر در هر گروه، با افزایش عدد اتمی، به طور کلی کاهش می‌یابد. برای روشن‌تر شدن مطلب، به حل یک تمرین می‌پردازیم:

تمرین - بار موثر هسته اتمهای نیتروژن و فسفر، بر الکترون لایه ظرفیت آنها، به ترتیب برابر $3/83$ و $4/89$ است. نسبت انرژی اولین یونیزاسیون آنها را معین کنید:

حل: بر اساس رابطه ۶، می‌توان نوشت:

$$IE \approx A \left(\frac{Z}{n} \right)^2$$

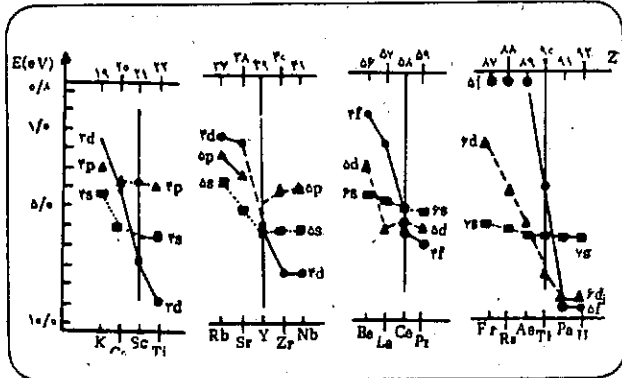
$$\frac{I_{(P)}}{I_{(N)}} = \frac{A \left(\frac{4/89}{3} \right)^2}{A \left(\frac{3/83}{2} \right)^2} = \frac{95/64}{132/02} = 0/725$$

قابل توجه است که مقادیر تجربی اولین انرژی اتمهای فسفر و نیتروژن به ترتیب برابر $10/55$ و $15/54$ الکترون

جدول ۱ - مقایسه انرژی اولین یونیزاسیون (eV) برخی از عناصر دوره پنجم و ششم جدول تناوبی

گروهها	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA
دوره پنجم	Rb ۴/۱۸	Sr ۵/۶۹	Y ۶/۳۸	Zr ۴/۱۸۶	Nb ۶/۱۸۸	Mo ۸/۱۱۰	Tc ۷/۲۸	Ru ۷/۳۶	Rh ۷/۴۶	Pd ۸/۳۳	Ag ۷/۵۶	Cd ۸/۹۹	In ۵/۷۸	Sn ۷/۳۲
دوره ششم	Cs ۳/۸۹	Ba ۵/۲۱	La ۵/۵۸	Hf ۵/۵	Ta ۷/۱۸۸	W ۷/۹۸	Re ۷/۸۷	SO ۸/۸۰	Ir ۹/	Pt ۹/	Au ۹/۲۲	Hg ۱۰/۴۳	Tl ۶/۱۱	Pb ۷/۴۲

همین دوره یعنی زیرکیم (Zr) به صورت: $5p > 5s > 4d$ درمی آید.



شکل ۷- مقایسه پایداری ترازهای لایه ظرفیت در عناصر واسطه و عناصر قلیایی و قلیایی خاکی در دوره ششم، در دو عنصر اول دوره (Ba و Cs): ترتیب قرار گرفتن سطح انرژی ترازهای لایه ظرفیت، به صورت: $4f > 5d > 6s$ است. در صورتی که در اولین عنصر واسطه این دوره یعنی لانان (La)، این ترتیب به صورت $4f < 5d < 6s$ درمی آید (در عناصر بعدی سری لانانیدها، به تدریج سطح انرژی تراز $4f$ پایین تر می رود).

اما در دوره هفتم، به علت اینکه تراز $5f$ ، تراز نسبتاً سطحی (دارای سطح انرژی نسبتاً بالا) است، تغییر ترتیب پایداری ترازهای لایه ظرفیت، نسبت به دوره ششم کمی تفاوت دارد. یعنی مطابق نمودارهای سمت راست در شکل ۷، نه تنها در دو عنصر اصلی اول دوره (Fr و Ra) بلکه حتی در اولین و دومین عنصر واسطه این دوره (Th و Ac) نیز سطح انرژی تراز $5f$ از ترازهای $5d$ و $7s$ بالاتر قرار دارد، یعنی:

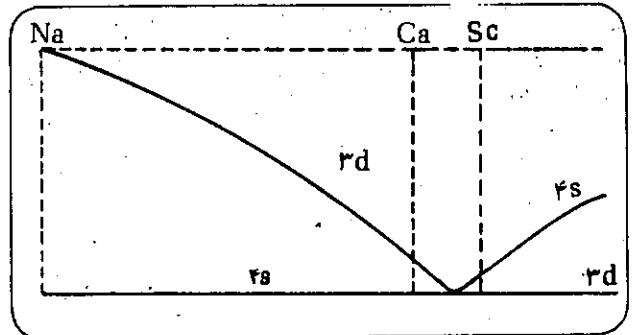
$$7s > 6d > 5f \quad \text{در عناصر فرانسیم، رادیم و آکتینیم}$$

$$6d > 7s > 5f \quad \text{در عنصر توریم}$$

$$4f > 6d > 7s \quad \text{از عنصر پروتاکتینیم (Pa) به بعد}$$

بر اساس این روندها، به بسیاری از پرسشها در مورد آرایش الکترونی و انرژی یونیزاسیون عناصر واسطه سنگین، لانانیدها و آکتینیدها، می توان به آسانی پاسخ داد. مثلاً با توجه به اینکه سطح انرژی تراز $5d$ در لانان خیلی پایین تر از تراز $4f$ است، الکترون متمایزکننده آن به جای تراز $4f$ در تراز $5d$ قرار می گیرد ($5d^1 6s^2 4f^0$ La). ولی دو عنصر بعد از آن (Ce)، به علت اینکه سطح انرژی تراز $4f$ پایین تر از تراز $5d$ قرار دارد و نه تنها، الکترون متمایزکننده آن در تراز $5d$ وارد نمی شود، بلکه الکترونی که در اتم لانان در تراز $5d$ قرار داشت، به تراز $4f$ منتقل

قابل توجه است که در عناصر دوره سوم و نیز از دوره چهارم به بعد، در اتم فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، سطح انرژی تراز $3d$ از سطح انرژی تراز $4s$ بالاتر است. با افزایش عدد اتمی، به تدریج بر پایداری تراز $3d$ نسبت به تراز $4s$ افزوده می شود تا اینکه در اولین عنصر واسطه دوره چهارم، ترتیب پایداری این دو تراز معکوس می شود. یعنی، همان طوری در شکل ۶، نشان داده شده است، تراز $3d$ نسبت به تراز $4s$ پایدارتر شده و در سطحی پایین تر از تراز $4s$ قرار می گیرد.



شکل ۶- ترتیب پایداری ترازهای انرژی $3d$ و $4s$ در عناصر دوره سوم و چهارم به بعد به تدریج، در طول دوره، بر میزان این پایداری افزوده شده و فاصله تراز $3d$ از تراز $4s$ بیشتر می شود. بر همین اساس است که اصولاً در عناصر دوره سوم، در حالت اصلی، الکترونهای نمی توانند در تراز $3d$ وارد شوند (زیرا سطح آن نسبت به $3p$ و یا $4s$ خیلی بالاتر است) و یا اینکه در دوره چهارم، الکترونهای متمایزکننده پتاسیم و کلسیم در تراز $4s$ وارد می شوند و به هنگام یونیزاسیون نیز، ابتدا الکترونهای همین تراز از اتم جدا می شود. ولی در عناصر واسطه این دوره، الکترون متمایزکننده اتم، در تراز $3d$ وارد می شوند و چون این تراز پایین تر از تراز $4s$ قرار دارد، به هنگام یونیزاسیون، ابتدا الکترونهای تراز $4s$ از اتم جدا می شود.

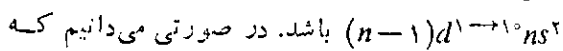
همان طوری که در شکل ۷، نشان داده شده است، نه تنها، چنین روندی در مورد ترازهای $3d$ و $4s$ ، بلکه به طور کلی برای ترازهای انرژی $(n-1)d$ و ns و همچنین برای ترازهای $(n-2)f$ ، $(n-1)d$ ، و ns لایه ظرفیت در عناصر دوره های بالاتر وجود دارد. مثلاً، در مورد عناصر دوره پنجم، در دو عنصر اول دوره (Rb و Sr)، ترتیب پایداری ترازهای لایه ظرفیت، مطابق شکل ۷، به صورت: $4d > 5p > 5s$ است ولی در اولین عنصر واسطه این دوره یعنی ایتیریم (Y)، این ترتیب به صورت $4p > 4d \sim 5s$ و در دومین عنصر واسطه

همان طوری که از این نمودارها برمی آید، مجموع I_1 و I_2 در طول هر سری، به موازات افزایش بار موثر هسته، به طور نسبتاً منظم، افزایش می یابد. آنچه که ممکن است غیر منتظره به نظر آید، این است که در هر گروه، به جای اینکه مجموع I_1 و I_2 ، به ترتیب: «دوره ششم» > «دوره پنجم» > «دوره چهارم» تغییر کند، به ترتیب:

دوره پنجم > دوره چهارم > دوره ششم، تغییر می کند. علت را همان طوری که در مورد انرژی اولین یونیزاسیون این عناصر (جدول ۱) توضیح داده شد، می توان به پدیده انقباض لانتانیدی، نسبت داد که موجب کاهش شعاع عناصر دوره ششم و در نتیجه افزایش میزان انرژی جاذبه هسته بر الکترونها لایه ظرفیت می شود و افزایش به ظاهر غیرمنتظره مجموع انرژیهای اولین و دومین یونیزاسیون این عناصر هم گروه خود از دوره های چهارم و پنجم را به همراه دارد.

توضیح

همان طوری که اشاره شد، نمودارهای شکل ۸، با فرض اینکه، هر دو الکترون از تراز s لایه ظرفیت اتم عناصر واسطه جدا شده باشند، رسم شده است. این فرض خود بر این اساس است که در تمام عناصر واسطه هر دوره، تراز s لایه ظرفیت اتم، دارای ۲ الکترون، یعنی آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها به صورت:



چنین نیست. زیرا در مورد عناصر واسطه هر دوره، موارد استثنایی وجود دارد. از اینرو، مقادیر « $I_1 + I_2$ » که از طریق تجربی برای عناصر واسطه به دست می آید، در مورد برخی از آنها با مقادیر داده شده در شکل ۸، مطابقت ندارد. برای توضیح بیشتر یادآور می شویم که مثلاً آرایش الکترونی عناصر گروه IIB (یعنی روی، کادمیم و جیوه) مشابه یکدیگر بوده و در همه آنها به تراز ۲ ختم می شود. از اینرو روند تغییرات « $I_1 + I_2$ » بر اساس شکل ۸، با مقادیر تجربی کاملاً مطابقت دارد که به ترتیب برابر ۲۷/۳۵، ۲۵/۸۹ و ۲۹/۱۸ الکترون ولت است (یعنی $Hg > Zn > Cd$).

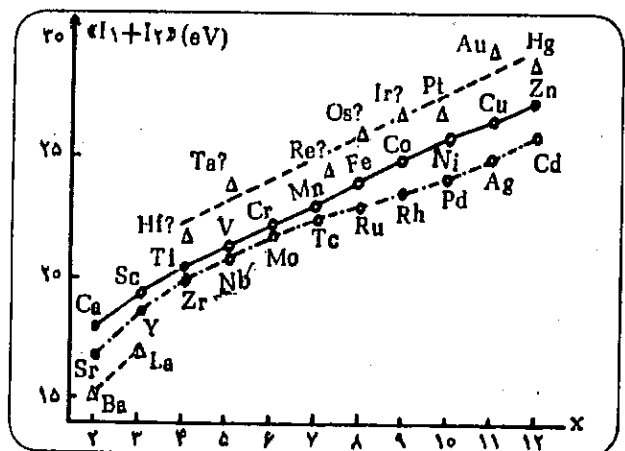
همچنین، در مورد عناصر گروه IVB (یعنی تیتان، زیرکیم و هافنیم) و یا عناصر گروه VB (یعنی وانادیم، نیوبیم و تانتال) که آرایش الکترونی آنها به تراز ۳ ختم می شود، یعنی هر دو الکترون از تراز s لایه ظرفیت اتم جدا می شود، روندی که برای تغییرات مقادیر « $I_1 + I_2$ »، در شکل ۸ نشان داده شده است، با مقادیر تجربی « $I_1 + I_2$ » برای آنها، مطابقت دارد.

می شود. در نتیجه آرایش الکترونی سریم به صورت: $5d^6 6s^2 4f^7 5d^6 6s^2$ در می آید.

همچنین با توجه به اینکه در آکتینیم و توریم، سطح تراز ۵f خیلی از سطح انرژی تراز ۶d بالاتر است، الکترونها متمایز کننده اتم آنها، در تراز ۶d وارد می شود (Th: $6d^1 7s^2 4f^7 5d^0$; Ac: $6d^1 7s^2 4f^7 5d^0$). ولی در عنصر بعدی، یعنی پروتاکتینیم (Pa)، سطح انرژی تراز ۵f از تراز ۶d پایین تر می آید. نه تنها الکترون متمایز کننده آن، در تراز ۶d وارد نمی شود بلکه یکی از دو الکترونی که در اتم قبل از آن (یعنی توریم) در تراز ۶d قرار گرفته بود، به تراز ۵f منتقل می شود و در نتیجه آرایش الکترونی لایه ظرفیت آن به صورت: $6d^1 7s^2 4f^7 5d^0$ در می آید. با توجه به این توضیحات، روشن می شود که مثلاً چرا آرایش الکترونی یون Th^{2+} را به $6d^1$ ولی آرایش الکترونی یون Pa^{2+} به $5f^2$ ختم می شود؛ در صورتی هر دو از عناصر سری اکتینیدها و دو عنصر متوالی این سری می باشند.

توجه

مقایسه مجموع انرژیهای اولین و دومین یونیزاسیون ($I_1 + I_2$) عناصر به ویژه در مورد عناصر واسطه، در توجیه برخی از خواص یونهای M^{2+} این عناصر و پایداری ترکیبات آنها اهمیت زیادی دارد. به لحاظ همین اهمیت است که در شکل ۸، نمودار تغییرات مجموع مقادیر انرژی اولین و دومین انرژی یونیزاسیون عناصر واسطه نسبت به الکترونها لایه ظرفیت (x) آنها نشان داده شده است.



شکل ۸- نمودارهای تغییرات « $I_1 + I_2$ » عناصر واسطه نسبت به مجموع تعداد الکترونها لایه ظرفیت (x) آنها قابل توجه است که نمودارهای این شکل با فرض اینکه هر دو الکترون از تراز s لایه ظرفیت جدا شده باشد، رسم شده است.

K_2PtCl_6 ، به نام پتاسیم هگزا کلسرو پلاتینات (IV) وجود دارد، در صورتی که برای نیکل ترکیب مشابهی شناخته نشده است.

۸-۲ یونیزاسیون رادیکالها و مولکولها

همانند اتمها، مولکولها نیز بر اثر جذب مقدار کافی انرژی، به ویژه در برخورد به ذراتی که انرژی زیاد دارند (نظیر اشعه کاتودیک و...)، الکترون از دست داده به یون مثبت تبدیل می شوند. مقدار انرژی لازم برای یونیزاسیون مولکولها را با همان روشهایی که برای اندازه گیری انرژی یونیزاسیون اتمها، به کار می رود، می توان معین کرد. در جدول ۲، انرژی اولین یونیزاسیون برخی از رادیکالها و مولکولها، گردآوری شده است:

از داده های جدول ۲ چنین برمی آید که انرژی یونیزاسیون مولکولها در مقایسه با انرژی یونیزاسیون بسیاری از اتمها، به طور قابل توجهی بیشتر است که آنرا می توان به پایداری بیشتر آرایش الکترونی این مولکولها نسبت به اتمهای تشکیل دهنده آنها نسبت داد.

۸-۲ از تباط انرژی یونیزاسیون با نوع پیوند بین اتمی

هرچه انرژی یونیزاسیون اتم فلز کمتر باشد، امکان تبدیل آن به کاتیون (ضمن شرکت در واکنشهای شیمیایی) و تشکیل ترکیبات یونی بیشتر است. البته، هرچه شعاع کاتیون حاصل بزرگتر و بار الکتریکی آن کمتر و شعاع آنیونی که با آن ترکیب می شود کوچکتر و بار الکتریکی آن کمتر باشد. این پیشگویی، از درستی بیشتری برخوردار خواهد بود، بر همین اساس است که فلزات قلیایی، بهتر و بیشتر از فلزات دیگر (در واکنش با هالوژنها و اکسیژن) ترکیبات یونی (و با با خصلت کووالانسی کم) به وجود می آورند.

۹-۲ از تباط انرژی یونیزاسیون با الکتروننگاتیوی اتم

به طور کلی هرچه انرژی یونیزاسیون اتمی بیشتر باشد، الکتروننگاتیوی آن نیز بیشتر خواهد بود و بر همین اساس بود که مالیکن (Mulliken)، روشی برای محاسبه الکتروننگاتیوی ارائه داد که در شماره آینده این مجله، ضمن بحث در مورد الکتروننگاتیوی اتم و روشهای اندازه گیری آن، این موضوع را مورد بررسی دقیق قرار خواهیم داد.

جدول ۲- انرژی یونیزاسیون برخی از رادیکالها و مولکولها (eV)

ولی در مورد عناصر واسطه برخی از گروهها، از جمله عناصر گروه نیکل که آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها شباهتی با یکدیگر ندارد، مثلاً در نیکل به صورت $3d^8 4s^2$ ، در پالادیم به صورت $4d^8 5s^1$ و در پلاتین به صورت $5d^8 6s^1$ است؛ در نتیجه، دو الکترونی که در مراحل اول و دوم یونیزاسیون از اتم آنها جدا می شوند، وضعیتهای متفاوتی دارند از این دو مقادیر « $I_1 + I_2$ » و روندی که برای آنها در شکل ۸، پیش بینی شده است، با مقادیر تجربی مطابقت ندارد. یعنی برای این سه عنصر، مجموع « $I_1 + I_2$ » به ترتیب برابر $25/78$ ، $27/75$ و $27/6$ الکترون ولت است که با ترتیب: $Pd \approx Pt > Ni$ مطابقت داشته و با روندی که در شکل ۸، برای آنها پیش بینی شده است (یعنی $Pt > Ni > Pd$)، تفاوت دارد. با توجه به اینکه، در پالادیم، هر دو الکترون از تراز d ، در پلاتین، یک الکترون از تراز s و الکترون دیگر از تراز d ولی در نیکل، هر دو الکترون از تراز s لایه ظرفیت جدا می شود. علت چنین روندی که با تجربه مطابقت دارد، کاملاً روشن است.

قابل توجه است که بر اساس مقادیر تجربی « $I_1 + I_2$ » عناصر واسطه، می توان به خواص ویژه یون M^{2+} آنها و یا ترکیبات مربوط، پی برد. مثلاً در گروه نیکل، خواص Pd^{2+} به خواص Pt^{2+} نزدیک است تا به خواص Ni^{2+} . علت آن است که مقادیر « $I_1 + I_2$ » برای پالادیم و پلاتین (همان طوری که قبلاً اشاره شد)، بدیکیگر نزدیکند و با مقدار « $I_1 + I_2$ » برای نیکل، تفاوت قابل توجهی دارند. از اینرو، بین خواص شیمیایی نیکل و پلاتین، تفاوتهای چشمگیری وجود دارد. مثلاً $NiCl_2$ کاملاً پایدار ولی $PtCl_2$ ناپایدار و احیا کننده است و یا $NiCl_4^{2-}$ (که دارای شکل هندسی چهاروجهی است) ترکیبی نسبتاً ناپایدار است. در صورتی که $PtCl_4^{2-}$ (که شکل هندسی مربعی دارد) ترکیبی کاملاً پایدار است. همچنین تبدیل Ni^{2+} به Ni^{4+} بسیار مشکل است و به صرف ۱۱۷ الکترون ولت انرژی نیاز دارد، از اینرو Ni^{4+} بسیار ناپایدار است. ولی تبدیل Pt^{2+} به Pt^{4+} نسبتاً آسانتر است و با صرف ۹۷/۱ الکترون ولت انرژی انجام می گیرد. از اینرو، ترکیبات بسیار پایبنداری از Pt^{4+} ، نظیر ترکیب کمپلکس

رادیکال یا مولکول	C_2H_5	NO	NO_2	CH_3	NH_2	O_2	OH	CO	CN	N_2	F_2
انرژی یونیزاسیون	۸/۴	۹/۲۷	۹/۷۸	۹/۸۴	۱۸/۴	۱۲/۰۶	۱۳/۱۷	۱۴/۰۱	۱۴/۵	۱۵/۵۸	۱۵/۷

مطالعه کاتالیزورها و مکانیسم تاثیر آنها در سرعت واکنشهای شیمیایی

دکتر کریم زارع

استاد شیمی دانشکده علوم دانشگاه شهید بهشتی،
تهران و مدیر گروه تخصصی شیمی دوره عالی
تحقیقات (دکتر) و معاون آموزشی و دانشجویی
دانشگاه آزاد اسلامی

این مقاله در ارتباط با کتابهای شیمی
سال دوم و چهارم علوم تجربی ریاضی
و فیزیک تهیه شده است.

واژه کاتالیزور را به برسیلیوس در سال ۱۸۳۵ نسبت می‌دهند. همچنین بعد از برسیلیوس، استوالسد، در سال ۱۸۹۵ کاتالیزور را ماده‌ای دانست که بدون اینکه انرژی گیس استاندارد واکنش (ΔH°) را تغییر دهد، سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد.

استفاده از کاتالیزور کار آیی یک فرآیند شیمیایی را زیاد کرده و در نتیجه قیمت کالی محصولات واکنش را برای تولید کنندگان کاهش می‌دهد.

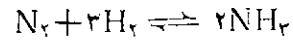
بنا بر این شگفت آور نیست که وقت فراوان و سرمایه‌های قابل ملاحظه‌ای برای یافتن کاتالیزورهای جدید و بهتر به کار می‌رود. با این وجود هنوز مکانیسم بسیاری از واکنشهای کاتالیزی بدخوبی شناخته نشده و کاتالیزورهای که در صنعت شیمیایی به کار می‌رود اکثراً توسط آزمایش و خطا به دست آمده و پژوهشهای معین بر روی آنها انجام نگرفته است. واکنش تجزیه اوره به آمونیاک را در نظر می‌گیریم:

کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت یک واکنش شیمیایی که از نظر ترمودینامیکی قابل انجام است، تغییر می‌دهد بنابراین، کاتالیزورها با وجود اینکه سرعت واکنشهای شیمیایی را افزایش می‌دهند، نمی‌توانند واکنشهایی را که از نظر ترمودینامیکی امکان پذیر نیستند، انجام پذیر سازند.

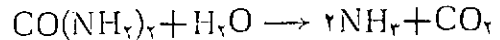
به کارگیری کاتالیزورها و شناخت مکانیسم آنها یکی از مسائل مهم واکنشهای شیمیایی می‌باشد. به همین دلیل علی‌رغم عدم شناخت دقیق از مکانیسم کاتالیزورها، واکنشهای کاتالیزوری همواره به‌ویژه در صنعت مورد توجه شیمیدانان بوده است و از قدیم می‌دانسته‌اند که با افزودن برخی از اجسام به محیط واکنش، سرعت آن واکنش تسریع می‌شود.

گرچه از نظر تاریخی در سال ۱۸۲۵ برای اولین بار فارادی که طبیعت جذب در سطوح را مطالعه می‌کرد، نظریه جذب واکنش دهنده‌ها قبل از انجام واکنش در سطوح کاتالیزورها را عنوان نموده است ولی در بیشتر منابع به کارگیری

بدعنوان مثال در فرآیند هابر داریم:



اوره آز



اگر واکنش بدون حضور کاتالیزور اوره آز انجام شود، زمان نیم عمر آن 10^9 ثانیه می باشد ولی در صورتیکه واکنش در حضور کاتالیزور اوره آز باشد، زمان نیم عمر آن به 10^{-4} ثانیه تنزیل می یابد. یعنی سرعت واکنش در حضور کاتالیزور مربوطه 10^{13} مرتبه افزایش می یابد.

چنانکه ملاحظه می شود کاتالیزور راه تازه ای را برای پیشرفت واکنش می یابد که انرژی فعالسازی مربوط کمتر از انرژی فعالسازی راهی است که همان واکنش بدون حضور کاتالیزور طی می کند. در حقیقت خواص کاتالیزور به شرح زیر خلاصه می شود:

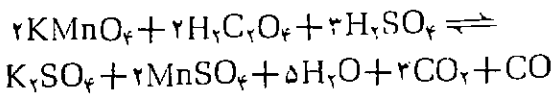
الف: کاتالیزور میل ترکیبی خفته واکنش دهنده ها را بیدار می کند، ولی به هیچ وجه نمی تواند در واکنشهایی که بدون حضور کاتالیزور ممکن نیست، موثر شود.

ب: حضور کاتالیزور در یک واکنش برگشت پذیر، ثابت تعادل را تغییر نمی دهد. ولی سرعت رسیدن به تعادل را افزایش می دهد. یعنی اگر مثلاً سرعت واکنش رفت دو برابر شود سرعت واکنش برگشت نیز دو برابر می شود. همچنین کاتالیزور می تواند در شرایطی که واکنش از نظر ترمودینامیکی نامناسب است، زمان رسیدن به تعادل را کاهش دهد.

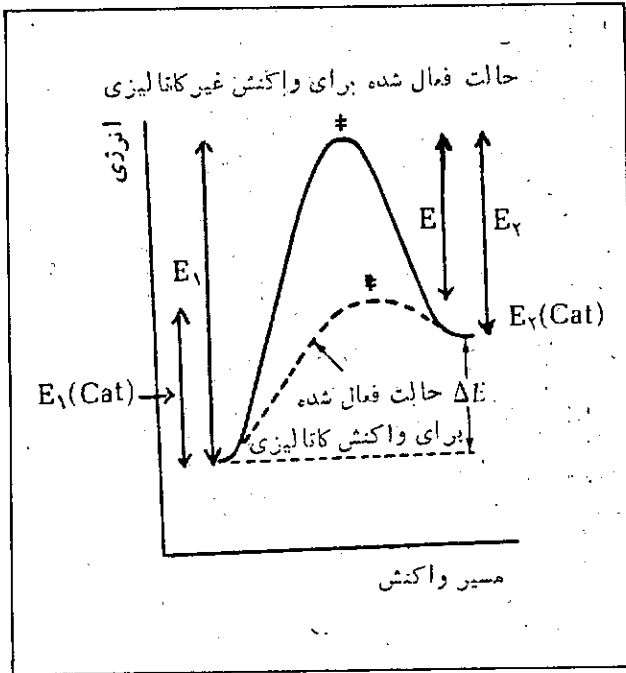
با توجه به اینکه آنتالپی استاندارد این واکنش برابر با $92/4$ کیلوژول بر مول و واکنش گرمازا است طبق اصل لوشاتلیه تهیه آمونیاک در فشار بالا و دمای پایین امکان پذیر تر است. ولی عملاً مشاهده می شود که در $200^\circ C$ ، سرعت واکنش به اندازه ای کند است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد. در صورتیکه با به کار بردن کاتالیزور مناسب و در فشار بالا، انجام واکنش در $450^\circ C$ با سرعت زیادی انجام پذیر می باشد.

ج: کاتالیزورها غالباً در پایان واکنش بدون تغییر برجای می مانند. در برخی مواقع یکی از فرآورده ها نقش کاتالیزوری ایفا می نماید که در اینصورت واکنش را اتوکاتالیز یا خود کاتالیز می نامند. به عنوان مثال واکنش اثر اسید اگسالیک در محیط اسیدی رقیق بر پرمنگنات پتاسیم به سبب نقش کاتالیزی که Mn^{2+} حاصل از واکنش در تسریع سرعت واکنش عمل اکسیداسیون

ایفا می کند، از نوع واکنشهای خود کاتالیز می باشد:



د: حضور کاتالیزور در یک واکنش موجب کاهش انرژی فعالسازی و بالا رفتن تعداد برخوردهای موثر در واحد زمان و نهایتاً افزایش ضریب وفور که موجب سریعتر شدن واکنش است می شود. برای روشن تر شدن مطلب شکل زیر در نظر می گیریم:



به شکل (۱) نمودار انرژی پتانسیل نشان دهنده سد انرژی فعالسازی پایین تر برای یک واکنش کاتالیزی

با استفاده از نمودار (۱) ملاحظه می شود که مقادیر E_1 و E_2 به ترتیب انرژی فعالسازی واکنشهای رفت و برگشت بدون حضور کاتالیزور بوده و مقدار E اختلاف بین انرژی فعالسازی در حضور و غیاب کاتالیزور می باشد، لذا می توان نوشت:

$$E'_1(\text{Cat}) = E_1 - E$$

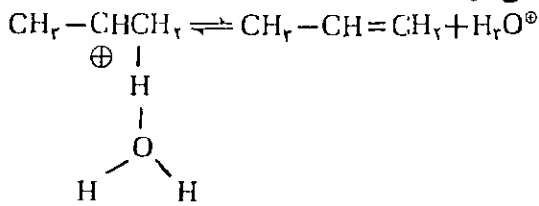
$$E'_2(\text{Cat}) = E_2 - E$$

لازم به یادآوری است که افزایش جسمی موسوم به سم کاتالیزور^(۱) یا مهارکننده^(۲) سرعت واکنش شیمیایی را کاهش می دهد.

در این مورد عبارات کاتالیزور منفی^(۳) را نیز معمولاً به کار می برند که این عمل موجب اشتباه می گردد زیرا مواد افزودنی^(۴) عموماً در واکنش مصرف می شود.

سپس کربوکاتیون به سرعت جهت تولید آلکن مربوطه

خنثی می شود.



چنانکه ملاحظه می شود پرتون H^+ که در اینجا به عنوان

کاتالیزور عمل می کند، درخاتمه واکنش به صورت هیدراته آن

یعنی H_3O^+ به خوبی باز یافته می شود.

بایستی توجه داشت که بسیاری از واکنشهای همگن در

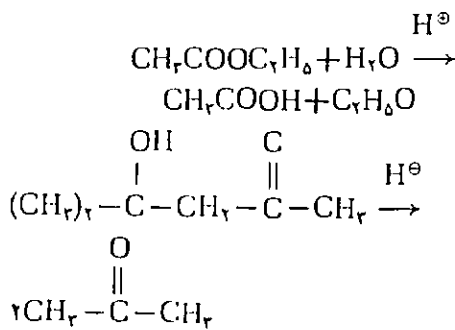
محلول بدوسیله اسیدها و بازها کاتالیز می شوند. به عنوان نمونه

هیدرولیز یک استر مثال خوبی از یک واکنش است که بدوسیله

اسیدها و یا بازها کاتالیز می شود.

به عنوان مثال واکنشهای استات اتیل در محیط اسیدی و

استون الکل در محیط بازی را می توان مورد توجه قرار داد:



در حالت کلی اگر غلظت واکنش دهنده را $[\text{S}]$ در نظر

بگیریم سرعت (V) و ثابت سرعت $K(\text{Cat})$ یک واکنش

کاتالیزی با استفاده از روابط زیر به دست می آید:

$$V = K(\text{Cat})[\text{S}]$$

$$K(\text{Cat}) = K_0 + K_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + K_{\text{HA}}[\text{HA}] + K_{\text{A}^-}[\text{A}^-]$$

در رابطه فوق K_0 ضریب سرعت برای واکنش غیر

کاتالیزی و K_{H^+} و K_{OH^-} و K_{HA} و K_{A^-} ثابتهای سرعت برای

گونههای مربوط می باشد.

در حالت کلی دو نوع کاتالیز اسید و باز مشاهده شده

است.

الف = کاتالیز ویژه اسید - باز * ب = کاتالیز عمومی اسید باز*

قانون کاتالیز بر نوشتند

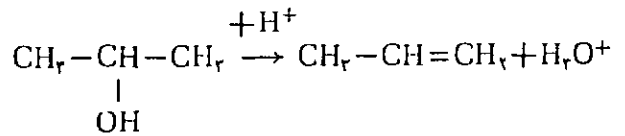
* تشریح این موارد از حوصله این مقاله خارج است و علاقه مندان به تشریح بیشتر این مطلب می توانند به منابع مورد استفاده مراجعه نمایند.

کاتالیز همگون (۵)

در این نوع واکنش کاتالیزی، مخلوط واکنش دهنده و

کاتالیزور یک فاز همگون تشکیل می دهند. به عنوان مثال

کاتالیزور اسید در آب دهندگی الکلها را در نظر می گیریم:



آب دهندگی این الکل در دمای معمولی بسیار کند

می باشد. همچنین می توان همین عمل را با بالا بردن دمای

الکل به طور سریعتر انجام داد. از طرفی انرژی فعالسازی این

واکنش نسبتاً بالا است زیرا انجام عمل آب دهندگی به گسیخته

شدن پیوند کربن - اکسیژن مربوط به الکل $-\text{C}-\text{OH}$

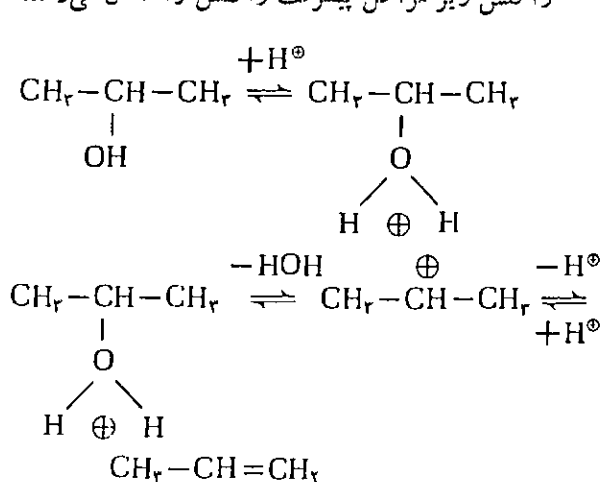
بستگی دارد.

بنابراین در صورتی که از اسید سولفوریک به عنوان

کاتالیزور استفاده شود ملاحظه می شود که سرعت واکنش به طور

قابل توجهی افزایش می یابد.

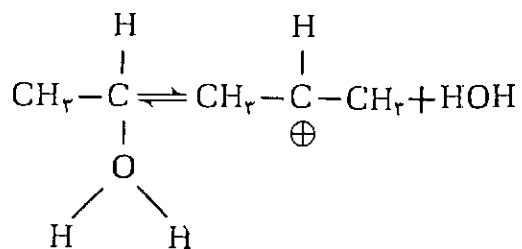
واکنش زیر مراحل پیشرفت واکنش را نشان می دهد:



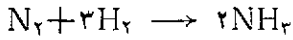
زمانی که پرتون بر روی الکل قرار می گیرد، اتم اکسیژن

دارای بار مثبت شده و پیوند کربن - اکسیژن را کشیده، و

شکستن این پیوند را آسان می کند.

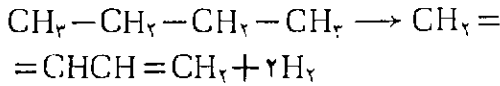


تنگستن

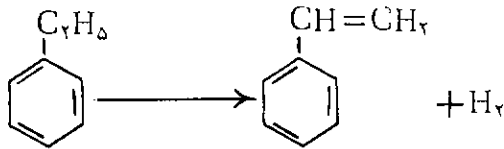


ج : هیدروژن زدایی:

اگر بوتان را از روی کاتالیزور اکسید آلومینیم - اکسید کروم (III) عبور دهیم بوتن‌ها مخصوصاً ۱، ۳ - بودتادین تولید می‌کند.



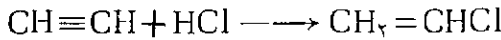
همچنین در حضور کاتالیزور تقویت شده اکسید آهن در ۶۵۰ درجه سانتیگراد اتیل بنزن به استیرن تبدیل می‌شود.



د : هیدروکاری کردن

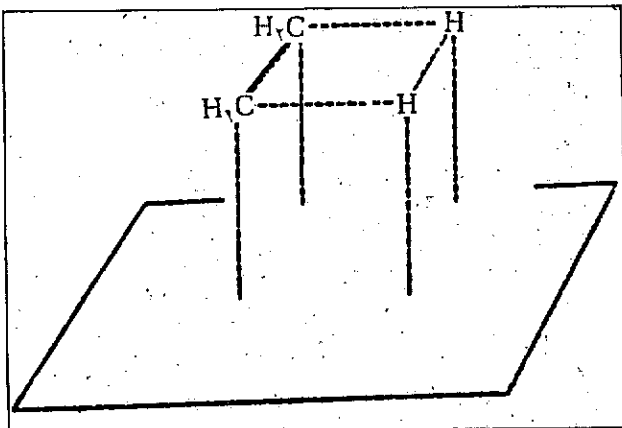
اگر استیلن با گاز کلر در مجاورت کلرید جیوه (II) روی زغال چوب عبور دهیم کلریدوینیل به دست می‌آید:

۲۰۰°C



جذب سطحی:

بدون وارد شدن به جزئیات پدیده‌های جذب سطحی شامل (کلمه جذب را به پدیده‌های تأثیر متقابل در سطح جامدات یا مایعات مخلوط نشدنی اختصاص می‌دهند)، دو نوع فیزیکی و شیمیایی می‌باشند. وقتی که نیروهای نگه دارنده مولکولهای جذب شده در سطح به گرمای جذب کمتر از ۱۰ کیلوکالری بر مول مربوط باشند، جذب فیزیکی انجام گرفته است. ولی در



شکل (۲) طرح ساده هیدروژناسیون اتیلن در سطح کاتالیزور

ثابت یونیزه شدن يك اسيد يا يك باز معیاری از قدرت يك اسيد يا باز بوده و بنابراین انتظار می‌رود اندازه‌ای از کار آیی آن به صورت کاتالیزور باشد.

برای يك اسيد رابطه بین ضریب سرعت کاتالیزی و ثابت یونیزه شدن اسيد یا باز به وسیله قانون کاتالیز برونشتد عبارت است از:

$$K_{(cat)} = G_a K_a^\alpha K_a^{OL}$$

در این رابطه K_a ثابت یونیزه شدن، α و G_a ثابت‌هایی هستند که مقادیر آنها معمولاً بین صفر و يك می‌باشد.

همچنین برای يك باز داریم:

$$K_{(cat)} = G_b K_b^\beta$$

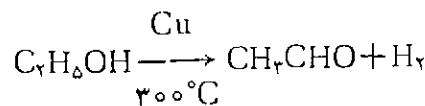
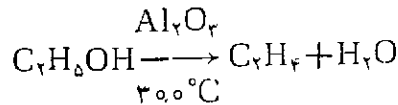
در این رابطه K_b ثابت یونیزه شدن باز بوده و β و G_b مقادیری ثابت می‌باشند.

کاتالیز ناهمگون

واکنشهای فراوانی به وسیله فرآیندهایی کاتالیز می‌شوند که در مرز جدایی بین دو فاز نظیر سطح مشترک گاز - جامد یا گاز - مایع رخ می‌دهند. در چنین واکنشهایی جامد به عنوان کاتالیزور تلقی می‌شود. با توجه به اینکه سرعت به غلظت واکنش دهنده‌ها در تماس با سطح خارجی بستگی دارد، مهم است که جامد دارای سطح خارجی بزرگ باشد. واکنشهای زیر که از فرآیندهای صنعتی می‌باشند مثالهای خوبی برای نشان دادن کاتالیزی ناهمگون می‌باشند.

الف: تجزیه مواد آلی:

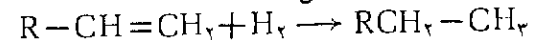
عبور بخار اتانول از روی اکسید آلومینیم تولید اتیلن می‌کند، در صورتیکه اگر به جای این کاتالیزور از مس به عنوان کاتالیزور استفاده شود، تولید استالندئید می‌کند.



چنانکه ملاحظه می‌شود یکی از ویژگیهای کاتالیزورها انتخابی بودن آنها است.

ب : هیدروژنه شدن:

نیکل



مکانیسم گاز - جامد

مکانیسم واکنشهای گاز - جامد بر پایه فرضیه لانگمور در سال ۱۹۱۶ ارائه شده و واکنشهای فراوانی را که در صنعت انجام می‌شود، در بر می‌گیرد.

مراحل مکانیسم پیشنهادی لانگمور به شرح زیر می‌باشد:
الف: بوسیله جابجایی یا پخش حرکت مولکولهای گاز به طرف سطح کاتالیزور انجام می‌شود.

ب: مولکولهای واکنش دهنده در سطح جذب می‌شود.

ج: در بسیاری از حالتها اول جذب فیزیکی انجام و سپس جذب شیمیایی ظاهر می‌شود

د: مولکولهای فرآورده از سطح رها می‌شوند.

ه: توسط جابجایی یا پخش مولکولهای گاز به دور از ناحیه سطح حرکت می‌کنند.

برای درک بهتر موضوع جذب شیمیایی و فیزیکی مکانیسمی که مربوط به جذب هیدروژن مولکولی در سطح نیکل است، مورد بررسی و توجه قرار می‌دهیم.

چنانچه در شکل ۳ ملاحظه می‌شود اثر متقابل جذب فیزیکی بین نیکل و هیدروژن که توسط منحنی P نمایش داده شده دارای چاه انرژی پتانسیل معینی از سطح می‌باشد.

در صورتیکه منحنی C که مربوط به جذب شیمیایی فرآیند مذکور در فوق است، نمایانگر چاه انرژی پتانسیل عمیقی است که متفاوت از انرژی پتانسیل مربوط به جذب فیزیکی است.

یعنی در مواردی جذب فیزیکی به جذب شیمیایی تبدیل می‌شود که سد انرژی پتانسیل موجود از بین برود.

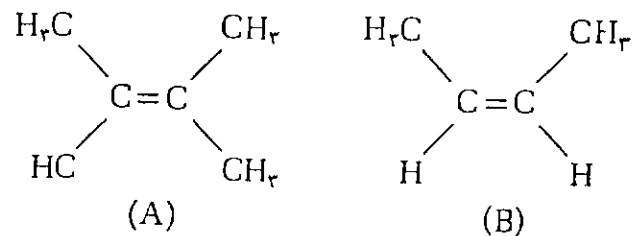
لازم به یادآوری است که گرچه قسمت اعظم فرآیندهای صنعتی که کاتالیز می‌شوند از نوع کاتالیزورهای گاز - جامد بوده و مکانیسم پیشنهادی لانگمور را در بر می‌گیرد.

ولی مکانیسم پیشنهادی لانگمور ویژه کاتالیزورهای ناهمگن گاز - جامد بوده و کاتالیزورهای همانند آنزیمها^(۶) که به کاتالیزورهای ناهمگن ریز^(۷) نیز مشهورند، دارای مکانیسمهایی متفاوت هستند. به عنوان نمونه در کاتالیزورهای ناهمگن گاز - جامد، انتخابی بودن کاتالیزور مورد توجه بوده، در صورتیکه در واکنشهای آنزیمی عمدتاً اختصاصی بودن آنزیم مطرح می‌باشد*.

صورتیکه نیروی بین جذب کننده و گاز متفاوت از نیروهای واندروالس باشد، جذب سطحی دارای خاصیت شیمیایی است. به عنوان نمونه هیدروژناسیون یک هیدروکربن اتیلنی یا استیلنی توسط هیدروژن مولکولی در حضور نیکل تقسیم شده انجام می‌گیرد. در حقیقت مکانیسم عمل بدین صورت است که ابتداء مولکولهای هیدروژن در سطح کاتالیزور جذب شده و این عمل سبب سست شدن پیوند گشته و موجب افزوده شدن اتمهای هیدروژن بر روی مشتق اتیلن که خود در سطح کاتالیزور جذب شده است، می‌شود.

به عنوان نمونه مولکولی را که می‌خواهند هیدروژنه شود، هر چه بیشتر در سطح پیوند دو گانه قرار گیرد عمل جذب مولکول «قرار گیری» بر روی کاتالیزور به همان اندازه مشکلتتر خواهد بود.

به عنوان مثال هیدروژنه شدن مشتق اتیلنی «A» از هیدروژنه شدن مشتق اتیلن «B» مشکل تر می‌باشد:



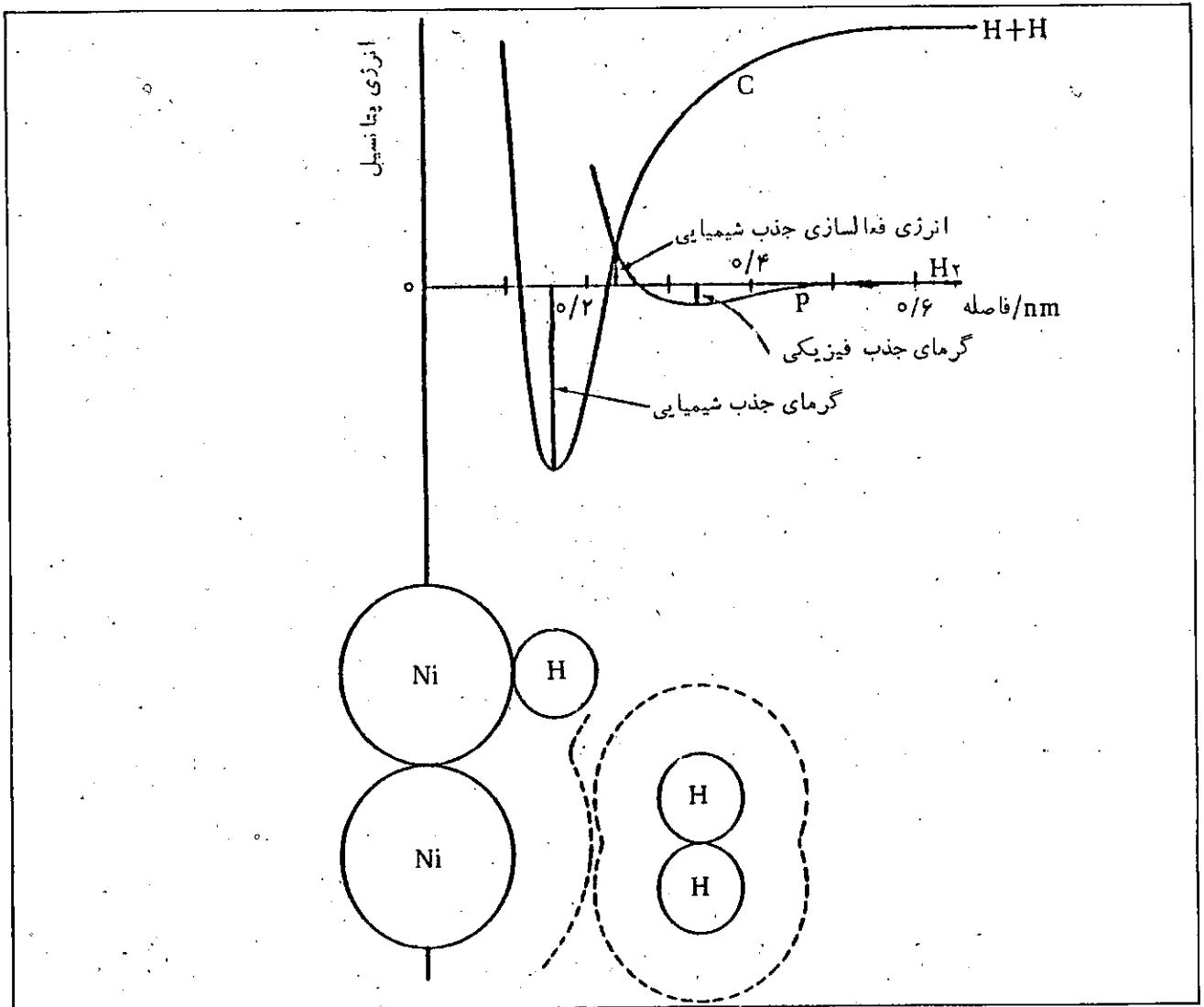
همچنین انتخابی بودن کاتالیزور در کاتالیزهای ناهمگن دارای اهمیت فراوانی می‌باشد. به عنوان نمونه ماهیت فلزی نوعی از این خاصیت می‌باشد. چنانکه می‌دانیم برای سنتز آمونیاک واکنش را می‌توان در حضور اسمیم و نیز در حضور تنگستن انجام داد.

در صورتیکه عمل سنتز در حضور اسمیم انجام گیرد انرژی فعالسازی برابر با ۸۵ کیلو کالری بر مول است، ولی در صورتیکه واکنش مذکور در قبل در حضور تنگستن انجام گیرد انرژی فعالسازی برابر با ۳۵ کیلو کالری بر مول می‌شود. یعنی در مرحله دوم که از تنگستن به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود، سرعت واکنش به مراتب سریعتر از سرعت واکنش در مرحله اول می‌باشد.

بحث پیرامون چگونگی انجام مراحل جذب با استفاده از نظریه لانگمور به صورت زیر می‌باشد*.

* برای بررسی کامل بحث چگونگی انجام مراحل جذب و مکانیسم به کتاب «اصول سینتیک و مکانیسم آنها» ترجمه اینجاناب ودونفر از همکاران که به وسیله مرکز نشر دانشگاهی منتشر شده مراجعه فرمایید در شماره ۱۵ مجله رشد آموزش شیمی معرفی شده است.

* برای مطالعه چگونگی واکنشهای آنزیمی به منابع معرفی شده می‌توان مراجعه نمود.



شکل (۴) نمودار انرژی پتانسیل برای جذب فیزیکی و جذب شیمیایی هیدروژن روی سطح نیکل

منابع خارجی:

منبع فارسی:
 ۶- اصول سینتیک شیمیایی و مکانیسم واکنشهای، نوشته اج-ای
 - اوری ترجمه دکتر داد فرشباف، مهندس خلیل صوتی، دکتر
 کریم زارع
 مراجع عمومی برای مطالعه بیشتر،
 7) PHYSICAL CHEMISTRY IRAN. N. LEVIN (1981)
 8) CHEMICAL KINETICS (1981) J. N. GURTU
 9) CHEMICAL KINETICS (1977) GURDIP RAJ CHH-
 ATWAL Dr. HARISH MEHRA
 10) PHYSICAL CHEMISTRY (1974) WALTER J. MOORE

1) Chemical Kinetics J. LAIDLER (1978)
 2) ELEMENTS DE CHIMIE-PHYSIQUE Structure de
 la matiere. Cinétique chimique J. FICINI.N. LU-
 MBROSO J. C. DEPEZAY (1978)
 3) PHYSICAL CHEMISTRY Keith J. Lailor. John H.
 Meiser (1982)
 4) PHYSICAL CHEMISTRY Gilbert. W. Castellan
 (1983)
 5) CHEMISTRY STRUCTURE AND DYNAMICS (1984)

- | | | | |
|---------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 1) Catalytic Poison | 3) negative Catalyst | 5) Homogeneous Catalyst | 7) Microheterogeneous catalysis |
| 2) Inhibitor | 4) Additives | 6) Enzyme catalysis | |

کمپلکسهای فلزات واسطه

این مقاله در ارتباط با کتاب شیمی کلاس سوم علوم تجربی - ریاضی و

فیزیک تهیه شده است.

مربوط به سخنرانی مورخ

۱۵۱۱۱۶۵ برای دبیران شیمی تهران

دکتر منصور عابدینی
استاد دانشگاه تهران

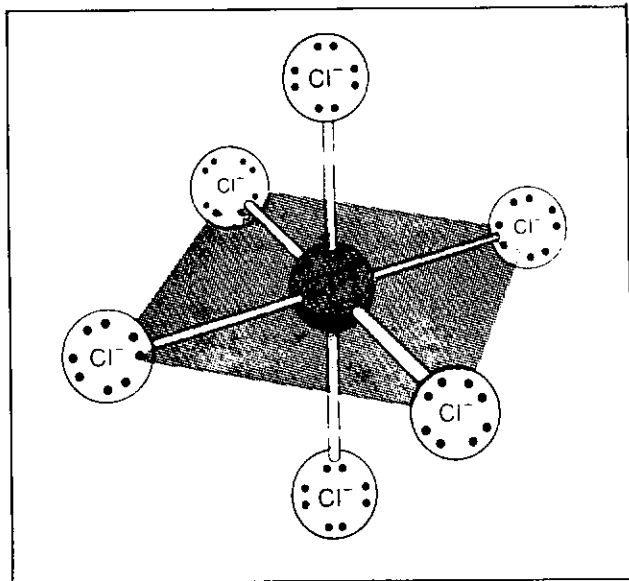
در جدول تناوبی به ترتیب عناصر انتهایی در سریهای واسطه اول، دوم و سوم هستند جزو عناصر واسطه به شمار نمی آیند زیرا ما کسیم حالت اکسایش آنها ۲+ است و در این حالت، آرایش الکترونی تراز انرژی d آنها کامل است. با اینهمه، با توجه به تمایل آنها به تشکیل ترکیبات کمپلکس، خواصی مشابه فلزات واسطه از خود نشان می دهند. در اینجا برای بررسی خواص الکترونی فلزات واسطه، فقط عناصر واسطه سری اول را مطرح می کنیم. عناصر واسطه سری اول عبارتند از اسکاندیم Sc، تیتانیوم Ti، وانادیم V، کروم Cr، منگنز Mn، آهن Fe، کبالت Co، نیکل Ni و مس Cu و آرایش الکترونی آنها همراه با آرایش الکترونی Zn زیر داده شده است:

در جدول تناوبی عناصر، سه سری عناصر واسطه در تناوبهای چهارم، پنجم و ششم وجود دارند. سری اول شامل ۹ عنصر با اسکاندیم (Sc، عدد اتمی ۲۱) شروع و به مس (Cu، عدد اتمی ۲۹) ختم می شود. سری دوم شامل ۹ عنصر با ایتیریم (Y، عدد اتمی ۳۹) شروع و به نقره (Ag، عدد اتمی ۴۷) ختم می شود. و سری سوم هم شامل ۹ عنصر با لوتسیم (Lu، عدد اتمی ۷۱) شروع و به طلا (Au، عدد اتمی ۷۹) ختم می شود. تعریفی که در کتابهای معتبر شیمی معدنی برای عناصر واسطه ذکر شده این است که به حالت اتمی (مانند Sc، $[Ar]3d^1 4s^2$) یا در یکی از حالتهای اکسایش پایدار خود (مانند Cu^{2+} ، $[Ar]3d^9$) تراز انرژی d تکمیل نشده داشته باشند. بنابراین، روی، کادمیم و جیوه که

IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

تعداد الکترونها در لایه های بیرونی

گرفته و يك آرایش هشت وجهی به وجود آورده‌اند تشکیل شده است.



در بین کمپلکسهای فلزات واسطه، آرایش هندسی متداول آرایش هشت وجهی است ولی آرایشهای هندسی دیگر مثل آرایش مسطح مربعی نظیر یونهای کمپلکس ترانسیانونیکیلات (II)، $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ ؛ ترا آمین پلاتین (II)، $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ و ترا کلرو اورات (III)، $[\text{AuCl}_6]^{-}$ و آرایش چهار وجهی نظیر یون تراکلورو کبالتات (II)، $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ، نیز وجود دارند. در اینجا فقط درباره کمپلکسهای هشت وجهی گفتگو می‌کنیم.

پتاسیم فری سیانید فرمز تیره $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ و پتاسیم فروسیانیید زرد رنگ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ از واکنشگرهای متداول آزمایشگاه به‌شمار می‌آیند و مخلوطی از این دو $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ که يك Fe^{2+} و يك Fe^{3+} دارد همان رنگدانه آبی پروس است که در چاپ اوزالید به کار می‌رود. یون هگزاسیانوفرات (III)، $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ و یون هگزاسیانوفرات (II)، $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ، هر دو آرایش هشت وجهی دارند که در آنها Fe^{2+} یا Fe^{3+} به وسیله شش یون سیانید $\text{C}\equiv\text{N}^-$ احاطه شده‌اند. لیگندهایی نظیر سیانید CN^- ، هیدروکسید OH^- ، آمین NH_3 و مونوکسید کربن: $\text{C}\equiv\text{O}$ ؛ جزو لیگاندهای يك دنداندهی هستند زیرا هر يك از آنها فقط يك محل را در فضای کوئوردیناسیون یون فازی مرکزی از طریق به اشتراك گذاشتن زوج الکترون تنهای خود، اشغال می‌کند. یونهای کربنات و اگسلات و مولکول اتیلن دی آمین (علامت اختصاری

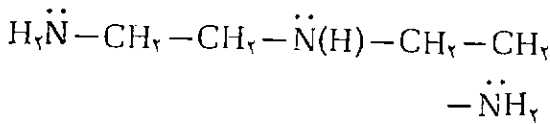
در تصویر قبل قسمت مرکزی نماینده آرایش آرگون است که در کلیه عناصر مذکور مشترك است. در کلیه این عناصر به استثنای کروم و مس، دو الکترون در تراز انرژی ۴s وجود دارد. آرایش الکترونی لایه‌های بیرونی در کروم به صورت $3d^5 4s^1$ و در مس به صورت $3d^{10} 4s^1$ است در اولی تراز انرژی ۳d به صورت نیم پر (هر اریبتال d يك الکترون دارد) و در دومی کاملاً پر است و این آرایشها پایداری خاصی دارند. مثلاً تراز انرژی d اتم منگنز به صورت نیم پر است $(3d^5 4s^2)$ ، در محلول آبی یون پایدار منگنز، Mn^{2+} و یون پایدار آهن، Fe^{2+} نیز آرایش نیم پر $3d^5$ دارند و یونهای Mn^{3+} ($3d^4$) و Fe^{3+} ($3d^5$) در محلول آبی پایداری کمتری دارند؛ اولی به صورت اکسیدکننده و دومی به صورت احیاکننده عمل می‌کنند. در مورد مس، کاتیون Cu^{1+} ($3d^{10}$) در محلول آبی پایدار است.

فلزات واسطه به خاطر داشتن الکترونهاي d، حالتهاي اکسایش متعدد دارند و در سری واسطه اول، تنها منگنز حالت اکسایش ماکسیمم با مجموع الکترونهاي s و d مطابقت دارد: $+3$ برای اسکاندیم، $+4$ برای تیتانیوم و $+7$ برای منگنز. از آهن به بعد به خاطر زوج شدن الکترونها در اریبتالهاي d حالت اکسایش ماکسیمم از مجموع الکترونهاي s و d کمتر است. این ماکسیمم برای آهن، $+6$ [در یون فرات (VI)، $[\text{FeO}_4]^{2-}$] و برای Ni، Co و Cu $+4$ [در یونهای کمپلکسی به فرمول $[\text{M}(\text{F}_6)]^{2-}$ ، $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$] است.

شرکت اریبتالهاي d در تشکیل پیوند

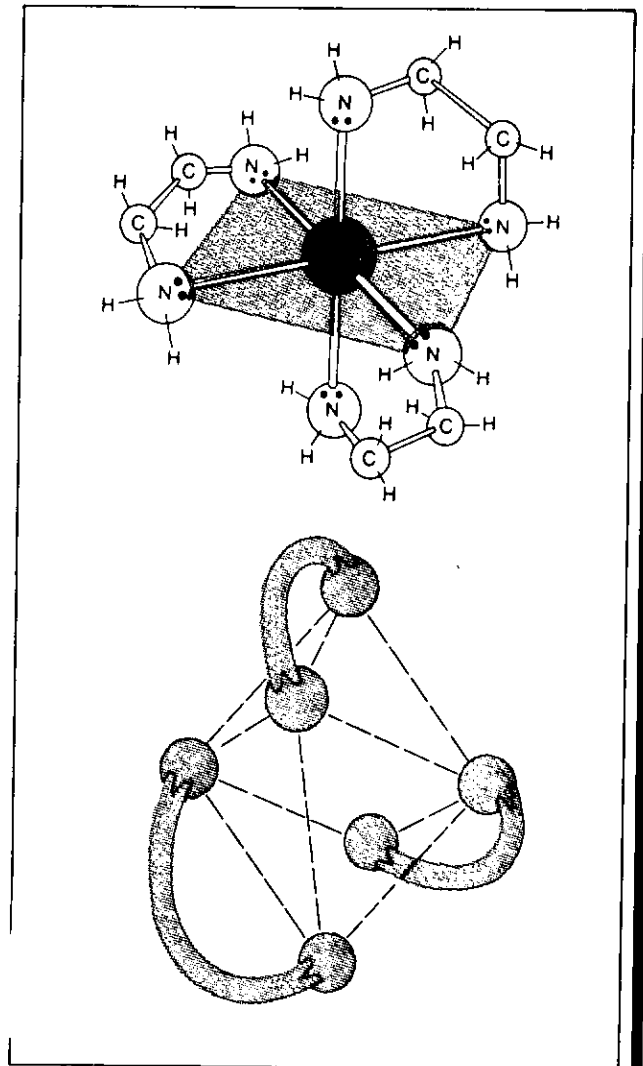
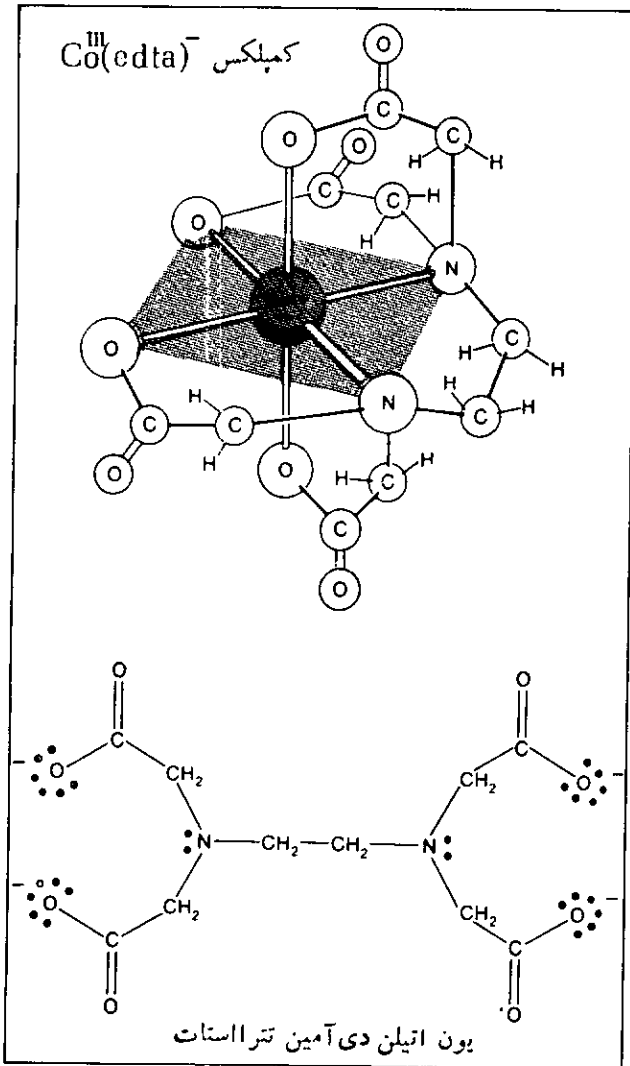
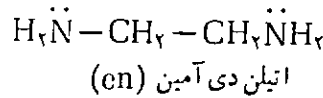
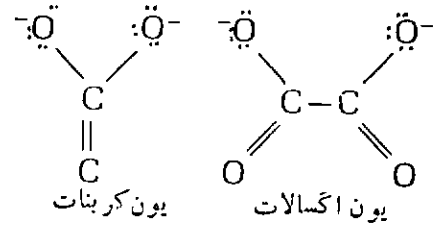
یکی از ویژگیهای فلزات واسطه این است که اریبتالهاي و الکترونهاي d آنها در تشکیل پیوند شرکت می‌کنند. تعداد ترکیبات شیمیایی که تحت عنوان کمپلکسهای فلزات واسطه شناخته شده‌اند زیاد است. این کمپلکسها، مولکولهاي یا یونهاي هستند که در آنها گروههایی که زوج الکترون تنها دارند، این زوج تنها را با يك یون فلزی مرکزی به اشتراك گذاشته‌اند. این گروهها ممکن است به صورت مولکول خنثی (مثل NH_3) یا (H_2O) ، آنیون (مثل Cl^- یا $\text{C}\equiv\text{N}^-$) یا کاتیون (مثل $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ - (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^-$) باشند. هر يك از این گروهها يك لیگاند نامیده می‌شود. به عنوان نمونهای از يك یون کمپلکس می‌توان یون هگزاکلرو کبالتات (III)، $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ که تصویر آن در زیر داده شده را مثال زد. این یون کمپلکس از يك یون Co^{3+} و شش یون کلرید، Cl^- که در اطراف آن قرار

آرایش یون کمپلکس تریس (اتیلن دی آمین) پلاتین (IV)،
 $Pt(en)^{4+}$ نشان داده شده است. این یون کمپلکس با تصویر
 آیندهای خود قابل انطباق نیست و از این رو دارای ایزومرهای
 نوری راست بر و چپ بر است. مولکول دی اتیلن تری آمین
 (علامت اختصاری (dien)،



یک لیگاند سه دندانه‌ای است و در آن سه اتم لیگاند شونده
 نیتروژن وجود دارند و دو مولکول از این لیگاند برای پر
 کردن فضای کوئوردیناسیون در اطراف یک یون فلزی مرکزی
 کفایت می‌کند. یون اتیلن دی آمین تتراسنات (علامت اختصاری

(en) که در زیر نشان داده شده اند جزو لیگاندهای دودندانه‌ای
 به شمار می‌آیند زیرا هر یک از این لیگاندها می‌توانند در آن
 واحد دو محل را در فضای کوئوردیناسیون یون فلزی مرکزی
 اشغال کنند و به‌این ترتیب با یون فلزی یک حلقه بوجود
 می‌آورند.



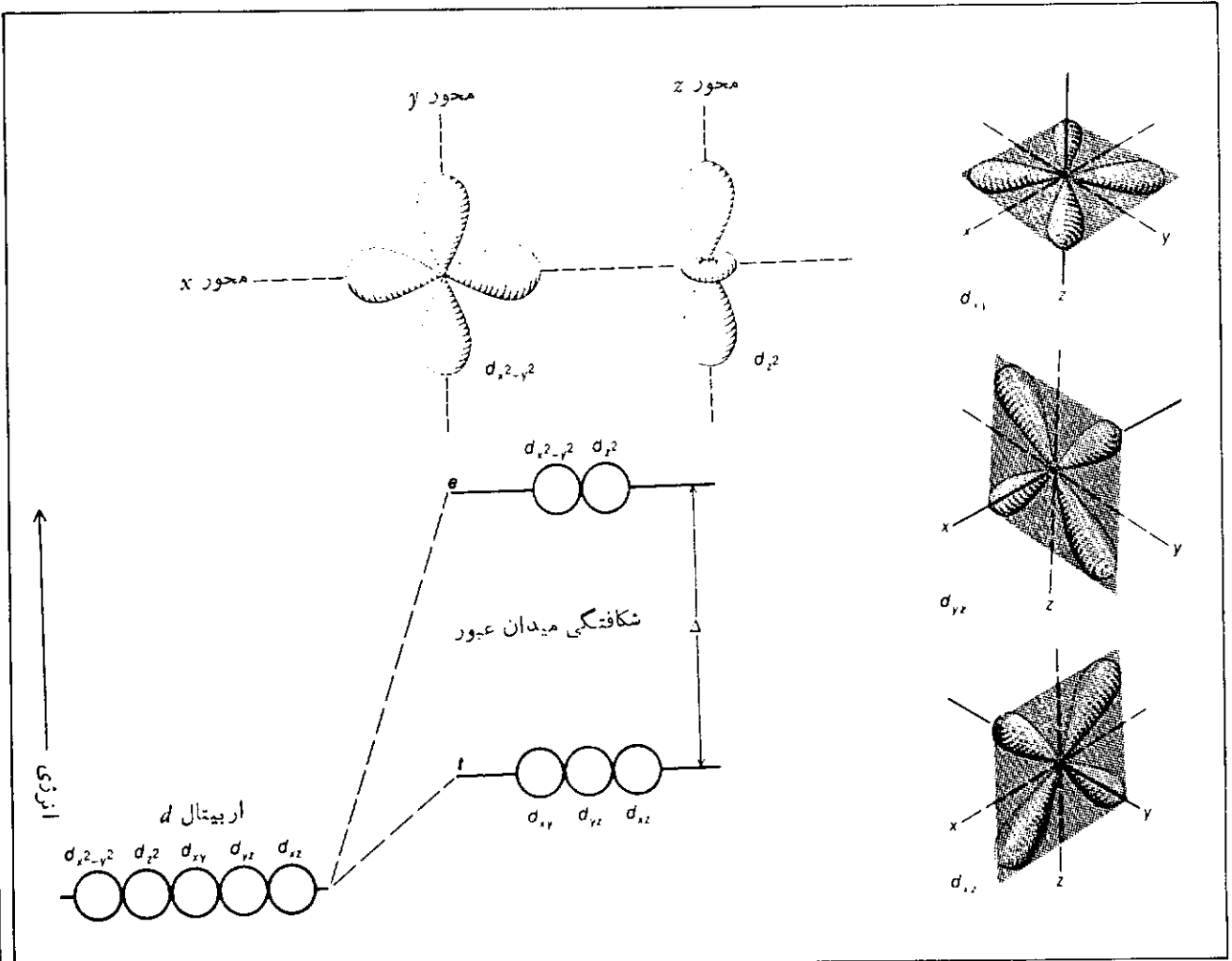
(edta) که تصویر آن در بالا داده شده یک لیگاند شش‌دندانه‌ای
 است و می‌تواند از طریق دو اتم نیتروژن و چهار اتم اکسیژن،

که آن را حلقه کی‌لیت می‌نامند. در بالا آرایش هشت وجهی
 سه‌لیگاند دو دندانه‌ای در اطراف یک یون فلزی مرکزی و

قطبی مثل آمونیاک یا بارمنفی لیگاندهای آبیونی) از فاصله‌ای دور در امتداد جهات x ، y و z در هشت وجهی به یون فلزی نزدیک شوند (شکل ۱)، لپه‌های (lobes) مربوط به اربیتالهای $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} تحت تأثیر مستقیم این بارها قرار می‌گیرند و چنانچه این اربیتالها بدوسیله الکترونها اشغال شده باشند انرژی آنها بدعلت دافعه الکتروستاتیک بین بارهای همنام، ترقی می‌کند. برعکس، در مورد اربیتالهای d_{xy} ، d_{yz} و d_{zx} ، چون لپه‌های آنها بین لیگاندها واقع می‌شوند و با آنها زاویه 45° دارند بدعلت خفیفتر بودن اثر دافعه، انرژی الکترونها در این اربیتالها بدمیزان کمتری دچار اختلال می‌شود. پس تراز انرژی اصلی اربیتال d بدو تراز انرژی یکی دارای هم‌ترازی دوگانه که با علامت e مشخص می‌شود و دیگری دارای هم‌ترازی سه‌گانه که با علامت t مشخص می‌شود تقسیم می‌گردد و شکاف بین آنها را با Δ نشان می‌دهند.

شش زوج الکترون پیوندی برای تشکیل شش پیوند با یک یون فلزی مرکزی تأمین کند. یون cd^{2+} با یون فلزی مرکزی تشکیل پنج حلقه می‌دهد و در واقع مثل پیله کرم ابریشم آن را احاطه می‌کند و جاذبه آن برای یونهای فلزی بداندازه‌ای قوی است که می‌تواند این یونها را از مولکولهای آنزیم بیرون بکشد.

اکثر کمپلکسهای فلزات واسطه رنگی هستند و وجود رنگ نشان می‌دهد که این کمپلکسها نور مرئی را جذب می‌کنند دلیل آن این است که در یک آرایش هشت وجهی، لیگاندها انرژی اربیتالهای d فلز را به‌طور نابرابر تغییر می‌دهند و شکاف ایجاد شده بین ترازهای انرژی d کوچک است و در گستره طیف مرئی قرار می‌گیرد. انرژی هر پنج اربیتال d در یک یون فلز واسطه در غیاب لیگاندها برابر است حال اگر شش بار منفی (سرمنفی دو قطبی الکتریکی در مولکولهای

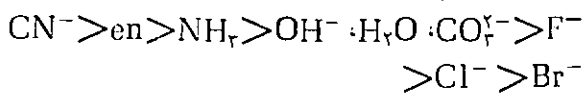


شکل (۱) نمایش شکافته شدن تراز انرژی d در یک میدان الکتروستاتیک هشت وجهی

جدول (۱) رنگ کمپلکسهای Co^{2+}

رنگ مشاهده شده	رنگ جذب شده	طول موج جذب شده (Å)	کمپلکس
سبز	قرمز	۷۰۰۰	CoF_6^{2-}
آبی مایل به سبز	قرمز نارنجی	۶۲۰۰	$Co(CO_3)_2^{2-}$
آبی	نارنجی	۶۰۰۰	$Co(H_2O)_6^{2+}$
ارغوانی	زرد	۵۲۵۰	$Co(NH_3)_6Cl^{2+}$
قرمز تمشک	سبز-آبی	۵۰۰۰	$Co(NH_3)_6OH^{2+}$
زرد نارنجی	آبی	۴۷۵۰	$Co(NH_3)_6^{2+}$
زرد نارنجی	آبی	۴۷۰۰	$Co(en)_3^{2+}$
زرد لیوایی	بنفش	۴۱۵۰	$Co(CN)_6Br^{2-}$
زرد کمرنگ (دنباله جذب بهمرئی کشیده می‌شود)	در فرابنفش جذب می‌کند	۳۱۰۰	$Co(CN)_6^{2-}$

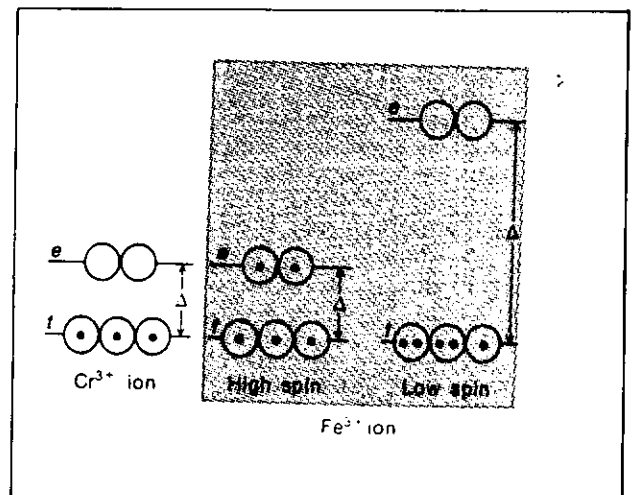
با توجه به رابطه‌ای که بین رنگ و انرژی در این کمپلکسها و کمپلکسهای مشابه وجود دارد می‌توانیم لیگاندهای مختلف را بر حسب قدرت آنها در ایجاد شکافتگی به صورت زیر مرتب کنیم:



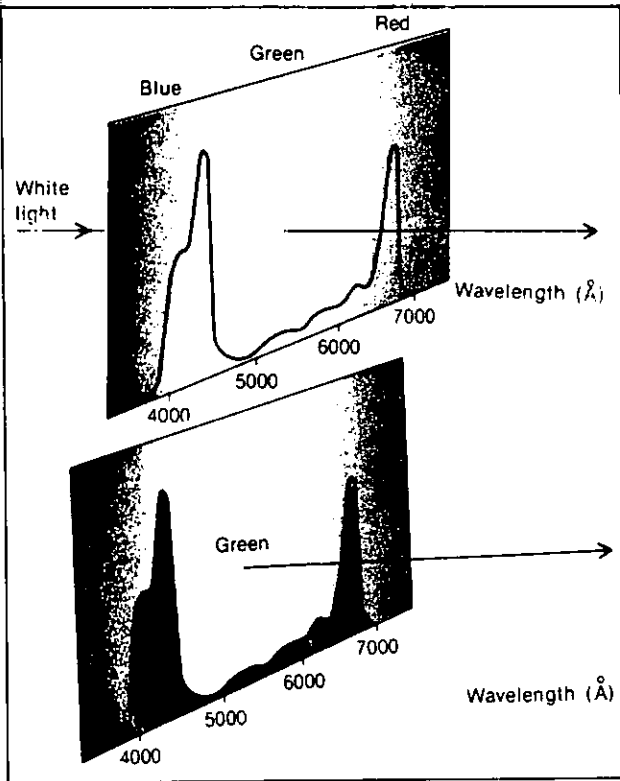
این ترتیب از يك يون فلزی به یون فلزی دیگر تا حدودی فرق می‌کند ولی به طور کلی می‌توان گفت که هر اندازه تمرکز بار منفی روی اتم لیگاند شونده بیشتر باشد، شکافتگی میدان بلور، Δ ، هم بزرگتر است برای مثال، زوج الکترون تنهای اتم نیتروژن در اتیلن دی آمین یا آمونیاک چون مستقر است نسبت به دایر بخش شده (رقیقتر) بار منفی در یون برومید برای ایجاد شکاف مؤثرتر است. برای لیگاندهای قویتر که شکاف بزرگتری ایجاد می‌کنند فوتون پر انرژی تری (طول موج کوتاهتر) برای انجام جهش الکترونی به کار می‌آید.

یون هگزا فلورو کربنات (III) يك کمپلکس پراسپین است و چهار الکترون جفت نشده دارد و با توجه به ضعیف بودن میدان الکتروستاتیک یونهای فلورید، شکافتگی میدان

نحوه توزیع الکترونهاى بیرونی در يك يون فلز واسطه، بین این دو تراز انرژی، به میزان شکاف ایجاد شده بین آنها، که انرژی شکافتگی میدان بلور، Δ ، نامیده می‌شود، بستگی دارد. یون Cr^{3+} دارای سه الکترون بیرونی است و در حالت اصلی این یون هر يك از سه ارییتال d_{xy} ، d_{yz} و d_{xz} در تراز t_2 دارای يك الکترون است. در مورد Fe^{3+} که پنج الکترون بیرونی دارد چنانچه شکافتگی میدان بلور، Δ ، کوچک باشد، الکترونها با اسپینهای موازی در هر پنج ارییتال d توزیع می‌شوند زیرا قرار گرفتن دو الکترون در يك ارییتال معین با صرف انرژی همراه است و مقدار Δ برای تأمین این انرژی کافی نیست. چنین کمپلکسی را پراسپین می‌نامند. تعداد الکترونهاى جفت نشده را از روی اندازه گیریهای مغناطیسی تعیین می‌کنند. چنانچه شکافتگی ایجاد شده به وسیله لیگاندها زیاد باشد ممکن است انرژی لازم برای زوج شدن الکترونها در ارییتالهای t_2 از انرژی لازم برای قرار گرفتن دو الکترون در ارییتالهای e_g (d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$) کمتر بشود. در آن صورت پنج الکترون d موجود در Fe^{3+} در ارییتالهای t_2 وارد شده و ارییتال جفت الکترونی و يك ارییتال تک الکترونی خواهیم داشت چنین کمپلکسی را کم اسپین می‌نامند (شکل ۲) در کمپلکسهای پراسپین و کم اسپین، الکترونها در تراز t_2 می‌توانند فوتونهای نور را جذب و به تراز e_g جهش کنند و ما می‌توانیم مقدار شکافتگی میدان بلور، Δ ، را از روی طیف جذبی يك کمپلکس اندازه بگیریم. در جدول (۱) چند کمپلکس هشت وجهی از Co^{2+} با طول موجی که جذب می‌کنند و رنگی را که دارند داده شده است.

شکل (۲) نمایش ترازهای انرژی d در Fe^{3+} و Cr^{3+}

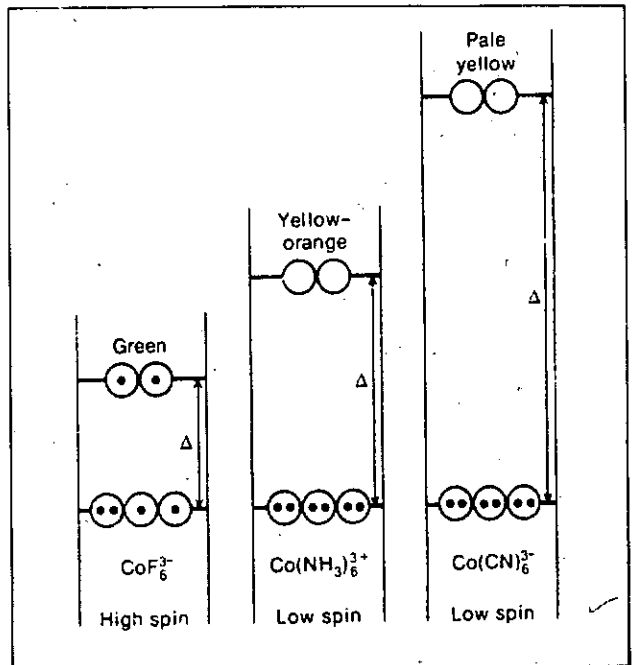
ناحیهٔ فرابنفش جذب می‌کند و بیرنگ است. کلروفیل کمپلکسی از Mg^{2+} - پورفیرین است که نور مرئی را در دو انتهای آبی و قرمز طیف جذب می‌کند ولی نور سبز را عبور می‌دهد (شکل ۴)



شکل (۴) چرا رنگ چمن سبز است.

عنوان این بخش را «شرکت اربیتالهای d در تشکیل پیوند» قرار دادیم ولی تسا به حال سخنی از تشکیل پیوند کووالانسی بین یون فلزی مرکزی و لیگاندها به میان نیاورده‌ایم. نظریه ساده میدان بلور که برای توضیح شکافگی ترازهای انرژی d بدکار رفته برای این بنا شده که بین لیگاندها به عنوان نقاط بارویون فلزی مرکزی فقط یک تأثیر متقابل الکتروستاتیک برقرار است. در راه حل اربیتال مولکولی که واقع بینانتر است یک اربیتال s ، سه اربیتال p ، و دو اربیتال d از فلز را که متوجه لیگاندها هستند با شش اربیتال سیگما مربوط به لیگاندها ترکیب می‌کنند و از ترکیب آنها دوازده اربیتال مولکولی بدو وجود می‌آیند که شش اربیتال از نوع پیوندی و شش اربیتال دیگر معادل ضد پیوندی آنها هستند. شش زوج الکترونی که توسط لیگاندها تأمین می‌شوند برای پر کردن اربیتالهای مولکولی پیوندی کافی است و به این ترتیب پیوندهای کووالانسی بین فلز و لیگاندها برقرار می‌شوند. اربیتالهای d_{xy} ، d_{yz} و d_{zx} فلز چون تقارن لازم برای مشارکت در تشکیل

بلور، Δ ، در یون CoF_6^{3-} کوچک است. این یون نور قرمز را جذب می‌کند و رنگی کسه به چشم ما می‌خورد سبز است. آمونیاک لیگاند قویتری است و موجب می‌شود که شش الکترون d در یون Co^{3+} در اربیتالهای d_{xy} ، d_{yz} و d_{zx} به صورت زوج در آیند. برای جهش الکترون از t_2g به e_g در $Co(NH_3)_6^{3+}$ نور آبی لازم است و ما این کمپلکس را بدرنگ زرد نارنجی می‌بینیم. یون سیانید کسه لیگاند بازهم قویتری است شکافگی بزرگتری را ایجاد می‌کند و ما کمپلکس جذب برای $Co(CN)_6^{3-}$ در ناحیهٔ فرابنفش قرار می‌گیرد ولی چون دنباله آن به ناحیهٔ بنفش کشیده می‌شود محلول این یون کمپلکس زرد کم رنگ است. (شکل ۳)



شکل (۳) نمایش شکافگی میدان بلور، Δ ، در سه نمونه از کمپلکسهای Co^{3+}

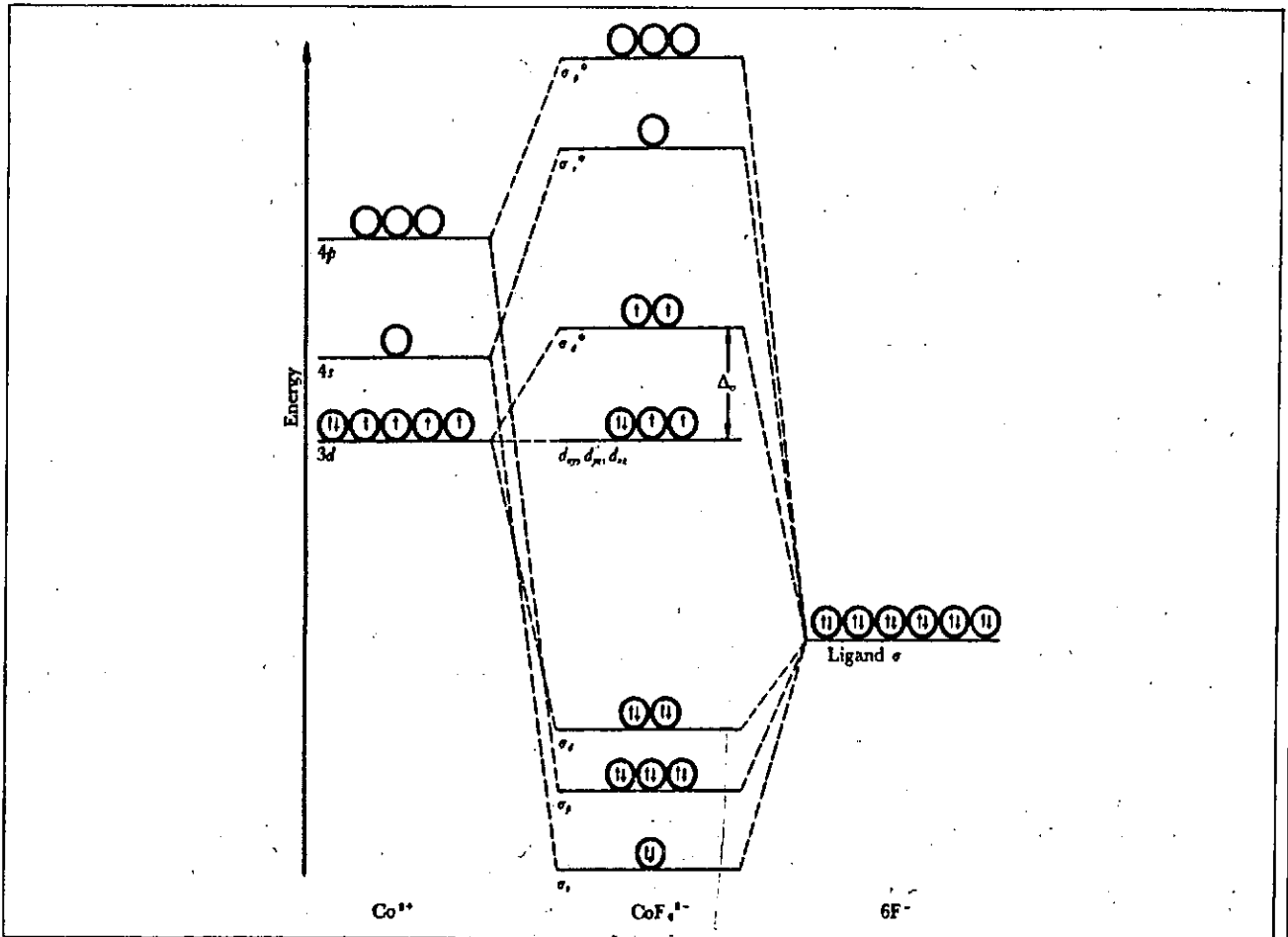
یونهای MnO_4^- و CrO_4^{2-} الکترون d ندارند ولی در ناحیهٔ طیف مرئی جذب می‌کنند. یون پرمنگنات در 5550 \AA جذب می‌کند در نتیجه ارغوانی است یون کرومات هم در 3840 \AA جذب می‌کند و رنگی که مشاهده می‌کنیم زرد است. رنگ در این یونها مربوط به انتقال بار (Charge transfer) است، یعنی الکترون ناپیوندی p از اکسیژن به تراز e در یون مرکزی برانگیخته می‌شود. هر اندازه حالت اکسایش یون فلزی مرکزی پایتتر باشد فوتون پسر انرژی تری برای انتقال بار به کار می‌آید به طوری که یون ارتوانادات VO_4^{3-} در

ماهیت پیوند در جایی بین این دو حد قرار دارد.

منابع

- 1) R. E. Dickerson and I. Geis, *Chemistry, Matter, and the Universe*, W. A. Benjamin, Inc., 1976
 - 2) R. L. Dekock and H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc., 1980
- (۳) منصور عابدینی، شیمی فلزات، انتشارات فاطمی، ۱۳۶۶

پیوندهای سیگما را ندارند، دست نخورده باقی می‌مانند و الکترونها ی بیرونی فلز می‌توانند بین این اربیتالها (که همانند تراز t در نظریه میدان بلور است) و دو اربیتال مولکولی ضد پیوندی که پایینترین انرژی را دارند (معادل تراز e در نظریه میدان بلور) توزیع شوند. (شکل ۵). در نظریه میدان بلور پیوند بین فلز و لیگاندها یونی و در نظریه اربیتال مولکولی، کووالانسی تلقی می‌شوند ولی واقعیت این است که



شکل (۵) نمایش اربیتالهای مولکولی برای یون کمپلکس CoF_6^{2-}

می‌کنیم. در اینجا می‌توان تصور کرد که ابر بار d^{10} بر اثر نزدیک شدن لیگاندها تغییر شکل می‌دهد و چنانچه این دو لیگاندها در امتداد محور z ها به یون فلزی نزدیک شوند این تغییر شکل به صورتی است که دانستید بار در صفحه xy زیاد می‌شود و این افزایش بار مانع از نزدیک شدن لیگاندهای دیگر می‌شود. برای Cu^+ آنیون خطی CuCl_2^- شناسایی شده است.

پاسخ پرسشها:

۱) عدد کوئوردیناسیون ۲ برای Cu^+ چگونه توجیه می‌شود؟
یون Cu^+ دارای آرایش الکترونی d^{10} است. آرایش خطی عدد کوئوردیناسیون ۲ را بیشتر در بین یونهای d^{10} به خصوص یونهای بزرگتر و سنگینتر مثل Ag^+ و Au^+ مشاهده

۳) ساختمان Fe_3O_4 چگونه است؟
 Fe_3O_4 اکسیدمختلط $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ است و ساختمان اسپینل وارون دارد. در آرایش مکعبی فشرده (CCP) یونهای اکسید تمامی یونهای Fe^{2+} در حفره‌های هشت وجهی قرار می‌گیرند ولی از یونهای Fe^{3+} ، نیمی در حفره‌های چهار وجهی و نیمی دیگر در حفره‌های هشت وجهی هستند. در ساختمان اسپینل $MgOAl_2O_4$ یونهای $2 + (Mg^{2+})$ در حفره‌های چهاروجهی و یونهای $3 + (Al^{3+})$ در حفره‌های هشت وجهی به وجود آمده از روی هم قرار گرفتن لایه‌های تنگ چین یونهای اکسید به صورت ABCABCABC... که به پیدایش آرایش مکعبی فشرده منتهی می‌شود، قرار می‌گیرند.

کمپلکسهای دو کوئوردینانسی نسبت به کوئوردیناسیونهای بالاتر پایداری کمتری دارند و این مطلب را می‌توان برای یون $Cu(CN)_2^-$ مشاهده کرد که در $K_2Cu(CN)_4$ جامد ساختمان زنجیری دارد ($-CN-Cu(CN)-CN-$) و یون Cu^+ دارای عدد کوئوردیناسیون سه است.

۲) ظرفیتهای متعدد Mn چگونه توضیح داده می‌شود؟
 منگنز یک فلز واسطه است و در فلزات واسطه ما کسیمم حالت اکسایش معمولاً با مجموع الکترونها s و d مطابقت دارد البته در سری واسطه اول از منگنز به بعد ما کسیمم حالت اکسایش از مجموع این الکترونها کمتر است زیرا به علت زوج شدن الکترونها در اوربیتالهای d و افزایش بار مؤثرسته جدا کردن همه آنها میسر نیست. برای منگنز ما کسیمم حالت اکسایش $+7$ است که در MnO_4^- مشاهده می‌شود. اصولاً برای عناصر واسطه کلیه حالت‌های اکسایش از صفر تا ما کسیمم اکسایش و حتی حالت‌های اکسایش منفی شناخته شده‌اند این حالت‌های اکسایش مختلف برای منگنز به قرار زیر است:

$Mn(CO)_5^-$	دوهرمی مثالی		عدد کوئوردیناسیون ۵		Mn^{-1}
	CO	CO	CO	CO	CO
Mn^{-1}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	xx	xx	xx	xx	xx
} d_{sp}^2					
$(CO)_5Mn - Mn(CO)_5$	هشت وجهی	عدد کوئوردیناسیون ۶	d^0, Mn^0		
$Mn(CO)_5Cl$	هشت وجهی	عدد کوئوردیناسیون ۶	d^6, Mn^I		
$Mn(H_2O)_6^{2+}$	هشت وجهی	عدد کوئوردیناسیون ۶	d^5, Mn^{II}		
$[Mn(C_2O_4)_3]^{2-}$	هشت وجهی	عدد کوئوردیناسیون ۶	d^4, Mn^{III}		
$MnCl_4^{2-}$	هشت وجهی	عدد کوئوردیناسیون ۶	d^2, Mn^{IV}		
MnO_4^{2-}	چهار وجهی	عدد کوئوردیناسیون ۴	d^0, Mn^V		
MnO_4^{3-}	چهار وجهی	عدد کوئوردیناسیون ۴	d^1, Mn^{VI}		
MnO_4^-	چهار وجهی	عدد کوئوردیناسیون ۴	d^0, Mn^{VII}		

چگالی نسبی

علی اکبر نوروزی

ماده‌ای که در داخل دماسنج‌های معمولی است جیوه (*mercury*) یا الکل می‌باشد. با افزایش دما، جیوه یا الکل بالاتر می‌رود چون جیوه یا الکل بیشتر از شیشه در اثر گرما منبسط می‌شوند. در هر دمایی اندازه انبساط جیوه برابر $\frac{1}{100}$

انبساط الکل است

دماهای استاندارد

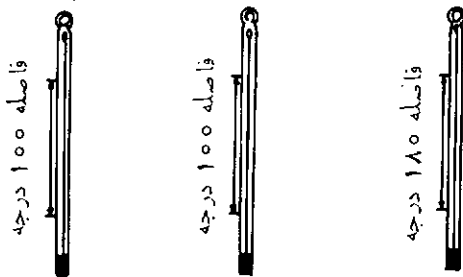
دانشمندان لازم دیده‌اند که دماهای ثابتی در نظر بگیرند که به آسانی تعیین گردد. دو دمای ثابت که در نظر گرفته شده است عبارتند از نقاط انجماد و جوش آب در فشار یک جو (اتمسفر) که همان ۷۶۰ میلی‌متر جیوه است، می‌باشند. در مقیاس سلسیوس (*Celsius*) سانتیگراد نقطه انجماد آب، صفر درجه نقطه جوش آن ۱۰۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شده است.

در مقیاس فارنهایت (*Fahrenheit*)، نقطه انجماد آب ۳۲ درجه و نقطه جوش آن ۲۱۲ درجه فارنهایت در نظر گرفته شده است. فاصله بین این دو نقطه ثابت به ۱۸۰ قسمت مساوی یا درجه است، تقسیم شده است. بنابراین، یک درجه فارنهایت برابر $\frac{100}{180} = \frac{5}{9}$ یک درجه سانتیگراد است.

رابطه بین درجه فارنهایت و درجه سانتیگراد به قرار

زیر است:

$$\frac{F - 32}{180} = \frac{C}{100} \quad C = \frac{5}{9}(F - 32) \quad F = \frac{9}{5}C + 32$$



مقیاس فارنهایت مقیاس سلسیوس مقیاس کلونین

مقایسه دمای مقیاس‌های فارنهایت، سلسیوس و کلونین

توجه: درجه را با علامت ° که درست راست و بالای

عدد نوشته می‌شود نشان می‌دهند.

مثال دوم: $50^\circ F$ را به مقیاس سلسیوس و مقیاس کلونین

تبدیل کنید.

$$C = \frac{5}{9}(F - 32) = \frac{5}{9}(50 - 32) = 10^\circ$$

اصطلاح چگالی، مربوط به نسبت جرم یک جسم (ماده) به جرم جسم دیگر هم حجم با جسم اولیه است. معمولاً جسم دیگر را جسم مرجع (*reference substance*) گویند. جسم مرجع برای جامدات و مایعات، معمولاً آب است.

$$\text{چگالی جامد یا مایع} = \frac{\text{جرم جامد یا مایع}}{\text{جرم هم حجم آب}}$$

باید توجه کرد که چگالی، نسبت بین دو جرم است و بنا بر این واحدی ندارد در صورتی که جرم حجمی دارای واحد g/cm^3 یا g/ml (یا g/ml^{-1}) می‌باشد.

علت واحد نداشتن چگالی این است که صورت (*numerator*) و مخراج (*denominator*) هر دو دارای یک نوع واحد می‌باشد (گرم) و بنا بر این حاصل کسر که همان چگالی است بدون واحد می‌شود.

مثال: یک پیکنومتر (*Pycnometer*) خالی ۲۱۰ گرم، و وقتی پر از آب باشد ۳۷۰ گرم وزن دارد. چنانچه این پیکنومتر پر از گلیسرین (*glycerine*) باشد ۴۱۲ گرم وزن دارد. چگالی گلیسرین چقدر است؟

$$\text{چگالی گلیسرین} = \frac{\text{جرم گلیسرین}}{\text{جرم هم حجم آب}} = \frac{412 - 210}{370 - 210} = \frac{202}{160} = 1/26$$

پس چگالی گلیسرین $1/26$ می‌باشد.

جسم مرجع برای تعیین چگالی گازها، هوا و نیتروژن

است.

چنانچه در واحد سیستم متری عمل شود جرم حجمی هر جسم، عملاً همان عددی است که چگالی همان جسم دارا است. (وقتی که جسم مرجع آب). به عنوان مثال، جرم حجمی گلیسرین $1/26$ گرم بر سانتیمتر مکعب بوده و چگالی آن نیز $1/26$ می‌باشد که چگالی آن بدون واحد است.

دما و اندازه‌گیری آن (*temperature and its measurement*)

دما مربوطه به گرمی (*hotness*) و سردی (*coldness*) یک ماده است. بعضی از خواص فیزیکی با دما تغییر می‌کند. تقریباً تمام اجسام با افزایش دما، منبسط (*expand*) و با کم شدن دما منقبض می‌شوند و همین خاصیت اساس ساخت دماسنج‌های معمولی است.

سلسیوس.

ظرفیت گرمایی يك گرم آب: يك كالری است و بنا بر این ظرفیت گرمایی هر مقدار آب از نظر عددی برابر است با وزن آن مقدار آب بر حسب گرم. هر چه جرم جسمی بیشتر باشد ظرفیت گرمایی آن جسم بیشتر است.

گرمای ویژه يك جسم يك خاصیت فیزیکی است که ممکن است در توصیف جسم به کار رود. عبارت است از تعداد كالری-های گرمای لازم برای بالا بردن دمای يك گرم جسم به اندازه يك درجه سلسیوس.

هر جسمی گرمای ویژه مخصوص به خود را دارد. گرمای ویژه فلزات پایین تر از گرمای ویژه آب است. فقط چند جسم گرمای ویژه بیشتر از آب دارند. گرمای ویژه مس، ۰/۰۹ كالری به ازاء هر گرم و هر درجه است.

عدم قطعیت در اندازه گیری

هر نوع اندازه گیری مقداری عدم قطعیت دارد و این عدم قطعیت بستگی به دقت اندازه گیری، مهارت عمل کننده و نوع وسیله دارد. مثلاً مقدار عدم قطعیت در توزین يك جسم بستگی به نوع ترازو دارد.

عدم قطعیت در اندازه گیری: در تمام اندازه گیری‌ها درجه عدم قطعیت وجود دارد که اندازه آن بستگی به دقت بودن وسیله و مهارت عمل کننده دارد. مثلاً جرم جسمی به وسیله ترازویی که حساسیت آن ۰/۰۱ گرم است برابر ۴/۵۳۴ گرم باشد می گویند عدم قطعیت دارد و ممکن است ۳ و یا ۵ باشد.

ارقام معنی دار (بامعنی) (*Significant Figures*):

مثال: عدد ۰/۰۰۳۵ را در نظر بگیرید این عدد دارای دو رقم معنی دار می باشد یکی ۳ و دیگری ۵. در این عدد سه تا صفر می باشد (یکی سمت چپ ممیز و دو تای دیگری در سمت راست ممیز) که رقم معنی دار نمی باشند و صرفاً جهت نشان دادن موقعیت دو عدد معنی دار (۳ و ۵) می باشند.

بقیه در صفحه ۴۴

مقیاس کلوین $K = C + 273 = 10 + 273 = 283$
توجه: [بر طبق قرارداد SI، علامت درجه (°) با مقیاس کلوین به کار برده نمی شود. بنابراین در بعضی از کتاب‌ها، اعداد مقیاس کلوین را بدون علامت درجه می نویسند. مثلاً نوشته می شود $273 K$ و $273^\circ K$ نمی نویسند.

در جدول زیر بعضی از درجات فارنهایت، سلسیوس و کلوین بایکدیگر مقایسه شده اند:

K	°C	°F
0	-273	-460
273	0	42
293	20	68
310	37	98.6
373	100	212

معمولاً دما را به عنوان اندازه گرمی و سردی اجسام می شناسند. همیشه، گرما خود به خود از جسم بادامی بیشتر به جسم بادامی کمتر جریان می یابد.

دما را به عنوان يك خاصیت ذاتی می دانند یعنی مقدار آن بستگی به مقدار جسم معینی ندارند. بنابراین دو نمونه از يك مایع ممکن است دمای یکسان داشته باشند گرچه ممکن است حجم یکی از دو نمونه يك لیتر و دیگری ده لیتر باشد.

جرم حجمی نمونه دیگری از خاصیت ذاتی است. زیرا مقدار آن نیز بستگی به مقدار جسم ندارد به عنوان مثال، جرم حجمی جیوه $13.6 g/cm^3$ می باشد. چه مقدار جیوه ۱۰۰ گرم باشد یا ۱۰۰۰ گرم، جرم حجمی جیوه همان $13.6 g/cm^3$ است. در مقابل، جرم و حجم خواص عارضی به شمار می روند چون آن‌ها بستگی به مقدار جسم دارند.

محتوای گرمایی نیز جزو خاصیت عارضی يك جسم به شمار می آید.

خاصیت ذاتی را خاصیت ویژه و خاصیت عارضی را خاصیت تصادفی نیز گویند.

اندازه گیری گرما، واکنش‌های شیمیایی یا جذب و یا از دست دادن انرژی همراه هستند و معمولاً این انرژی به صورت گرماست.

واحد اندازه گیری گرما، كالری می باشد که در سیستم SI هر كالری برابر با 4.184 ژول (*Joule*) است. هر كالری برابر با مقدار گرمایی است که دمای يك گرم آب خالص را يك درجه سلسیوس افزایش دهد. کیلو كالری که با *Kcal* نشان داده می شود برابر ۱۰۰۰ كالری است.

ظرفیت گرمایی يك بیکره ماده، عبارت است از تعداد كالری‌های لازم برای افزایش دمای آن ماده به اندازه يك درجه

۱. گاهی جهت سهولت محاسبه بعضی از رقمهای بعد از ممیز را کم یا زیاد و یا حذف می نمایند. مثلاً گاهی عدد $35/452$ را به صورت $35/45$ یا مثلاً $11/17$ را به صورت $11/2$ و یا $59/54$ را به صورت $59/5$ می نویسند؛ این عمل را گرد کردن و یا روند کردن اعداد می نامند و برای اطلاع بیشتر به کتاب ریاضی مراجعه کنید.

بقیه مقاله مندرج در شماره قبل

خواص بنیادی اتم

دکتر محمد رضا ملاردی دانشیار دانشگاه تربیت معلم

۲-۵ نقش الکترونخواهی در قدرت اسیدی ترکیبات دو تایی نیتروژن دار

به طور کلی، در مورد عناصر غیر فلزی هر دوره از جدول تناوبی، هر چه الکترونخواهی عنصری بیشتر باشد، خصلت اسیدی ترکیب آن عنصر با نیتروژن، بیشتر خواهد بود. به عنوان نمونه، در عناصر دوره دوم، الکترونخواهی نیتروژن، اکسیژن و فلورین به ترتیب: $N < O < F$ افزایش می‌یابد، یعنی مطابق آنچه که در بند ۳-۲ گفته شد، تمایل اتم فلورین به تشکیل آنیون، از اکسیژن و نیتروژن بیشتر و تمایل اتم اکسیژن به تشکیل آنیون از فلورین کمتر ولی از نیتروژن بیشتر است. بر همین اساس است که HF کاملاً خصلت اسیدی داشته، H_2O ترکیبی خنثی است و NH_3 کاملاً خصلت بازی دارد.

نکته مهم

از آنجایی که در کتابهای درسی شیمی دوره دبیرستان، توجه و حتی اشاره‌ای به الکترونخواهی اتم (که اهمیت آن کمتر از یونیزاسیون اتم نیست) نشد و الکتروننگاتیوی اتم اساس توجیه بسیاری از خواص عناصر و ترکیبات آنها در نظر گرفته شد. ممکن است تصور شود که فعالیت غیر فلزات به الکتروننگاتیوی آنها وابسته است. بر این اساس است که مثلاً وقتی مشاهده می‌شود که انرژی پیوندی $F-F$ از $Cl-Cl$ کمتر است، چنین رویدادی، غیر منتظره به نظر می‌آید. زیرا، با معیار قراردادن الکتروننگاتیوی اتم و مقایسه الکتروننگاتیوی کلر با الکتروننگاتیوی فلورین، توجیه نمی‌شود.

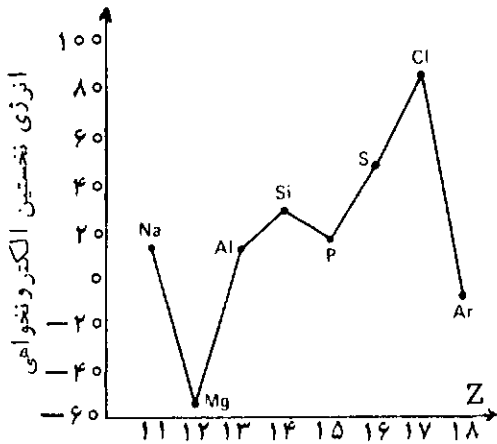
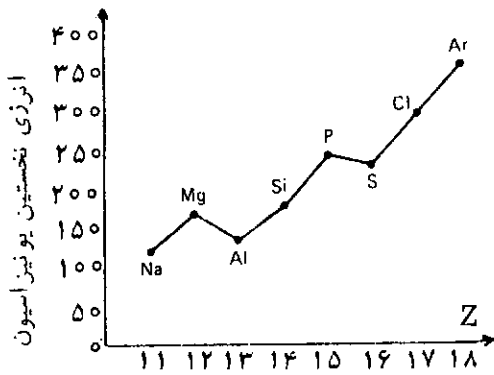
واقعیت این است که الکتروننگاتیوی نمی‌تواند اساسی برای مقایسه فعالیت شیمیایی عناصر باشد. زیرا، مثلاً الکترو-نگاتیوی نیتروژن و کلر برابر است، ولی، نیتروژن عنصری کم

اثر است و در دمای معمولی از آن به جای گازی بی‌اثر در بسیاری از آزمایشهای تحقیقاتی استفاده می‌شود. در صورتی که کلر در همان شرایط فعال است. البته این تفاوت را می‌توان تا حدی به انرژی پیوندی نسبت داد، زیرا، می‌دانیم که عناصر غالباً به صورت اتم آزاد در واکنشها شرکت می‌کنند. با توجه به اینکه برای تفکیک مولکول نیتروژن، مقدار ۲۲۵ کیلو کالری بر مول و برای تفکیک مولکول کلر ۵۸ کیلو کالری بر مول انرژی لازم است. پس برای تشکیل نیتروژن اتمی، نسبت به کلر اتمی، انرژی بیشتری لازم است. از اینرو، فعالیت نیتروژن، فقط در دماهای بالا، قابل توجه است. این استدلال اگر چه ممکن است در مورد تشکیل ترکیبات کووالانسی تا حدی درست باشد. ولی در مورد ترکیبات یونی که برای تشکیل آنها، اتم، غیر فلز باید به صورت آنیون درآید و در نتیجه الکترونخواهی آن نقش اساسی پیدا خواهد کرد، قابل قبول نیست. برای روشن شدن مطلب، به شرح مثالی می‌پردازیم:

بررسیها نشان داده است که در شرایط یکسان، اگر اکسیژن اتمی با فلزاتی نظیر طلا و پلاتین، مجاور شوند، کلر به آسانی با این فلزات واکنش می‌دهد. در صورتی که اکسیژن عملاً بر آنها اثر نخواهد داشت. در اینجا، اگر الکتروننگاتیوی اساس میزان فعالیت شیمیایی غیر فلزات قرارداده شود، رویداد فوق دور از انتظار به نظر می‌آید. زیرا، الکتروننگاتیوی اکسیژن (۳/۵) از الکتروننگاتیوی کلر (۳)، بیشتر است. پس چگونه می‌توان این پدیده را توجیه کرد؟

برای یافتن پاسخی برای این پرسش، باید الکترونخواهی اتمها را مورد توجه قرار داد. واقعههای تجربی نشان می‌دهد که کلر اتمی به صورت یون Cl^- در ترکیب با طلا و پلاتین وارد می‌شود، مثلاً ضمن حل شدن طلا و یا پلاتین در نیتراب سلطانی (به مقاله‌ای که تحت عنوان خواص شیمیایی فلزات در

اولین یونیزاسیون و اولین الکترونیخواهی عناصر دوره سوم، نسبت به عدد اتمی آنها، در شکل ۳، نشان داده شده است:



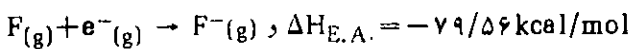
شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی‌های نخستین یونیزاسیون و الکترونیخواهی عناصر دوره سوم (برحسب کیلوکالری برمول) نسبت به عدد اتمی.

یادآوری

علامت انرژی الکترونیخواهی در نمودار شکل ۳، عکس علامت ΔH الکترونیخواهی در نظر گرفته شده است:

توضیح

اصولاً در مورد هر عنصر، ΔH الکترونیخواهی اتم خنثی (X) با ΔH یونیزاسیون آنیون حاصل از آن (X^-)، از لحاظ قدر مطلق برابر است. مثلاً در مورد فلوتور، داریم:



به طوری که جمع جبری مقادیر ΔH های این دو نیم واکنش (E)، برابر صفر است:

$$E = \Delta H_{E.A.} + \Delta H_{I.E.} = 0 \quad (14)$$

ولی، هرگاه اتم دارای بار الکتریکی مثبت شود، الکترونیخواهی آن افزایش یافته $\Delta H_{E.A.}$ عدد کوچکتری می‌شود و بر مقدار یونیزاسیون آن افزوده می‌شود. به طوری

شماره ۸ مجله رشد آموزش شیمی به چاپ رسیده است، رجوع شود). می‌دانیم که تبدیل کلر به یون Cl^- که همان نیم‌واکنش الکترونیخواهی کلر است، گرمازا بوده و با آزاد شدن $83/3$ کیلوکالری انرژی به ازاء هر مول، همراه است

$$(\Delta H_{E.A.} = -83/3 \text{ kcal/mol})$$

در صورتی که اگر قرار بود، اکسیژن با طلا یا پلاتین واکنش دهد، می‌بایست به صورت یون O^{2-} در ترکیبات حاصل وارد شود. که در آن صورت با توجه به مقادیر انرژی‌های اولین و دومین، الکترونیخواهی، چون تبدیل اکسیژن به یون O^{2-} ، واکنشی گرماگراست و مستلزم صرف $168/3$ کیلوکالری انرژی به ازای هر مول، می‌باشد، چنین واکنشی انجام پذیر نیست. با توجه به این توضیحات، می‌توان دریافت که در مورد فعالیت غیر فلزات، به ویژه در مواردی که به صورت آنیون در ترکیبات وارد می‌شوند، الکترونیخواهی اتم، نقشی تعیین کننده دارد.

۶-۲ ارتباط الکترونیخواهی و یونیزاسیون اتم

به طور کلی، هر چه انرژی یونیزاسیون اتم بیشتر باشد، تمایل آن به دست دادن الکترون کمتر بوده و انتظار می‌رود که تمایل آن به جذب الکترون و به عبارت دیگر، الکترونیخواهی آن بیشتر باشد. هر چند که این پیشگویی در برخی از موارد، درست است. مثلاً انرژی یونیزاسیون فلوتور از اکسیژن و با انرژی یونیزاسیون کلر از برم بیشتر است و الکترونیخواهی فلوتور نیز از اکسیژن و الکترونیخواهی کلر نیز از برم بیشتر است. ولی غالباً تغییرات الکترونیخواهی، روندی هماهنگ با روند تغییرات یونیزاسیون ندارد. زیرا، مثلاً یک عامل معین، مثلاً کوچکی اتم، بر الکترونیخواهی و یونیزاسیون اتم، تأثیر یکسانی ندارد. زیرا، الکترونیخواهی همواره با تشکیل یون منفی و در نتیجه افزایش میزان نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین الکترونها در یون حاصل، همراه است. از اینرو، هر چه اتم کوچکتر باشد، میزان این نیروی دافعه در آن بیشتر و الکترونیخواهی اتم کمتر است. در صورتی که یونیزاسیون، با تشکیل یون مثبت و در نتیجه کاهش تعداد الکترونها و کاهش میزان نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین آنها در یون حاصل همراه است. از اینرو، کوچک بودن اتم، عاملی برای کاهش میزان انرژی یونیزاسیون آن نبوده، بلکه به علت افزایش دادن مقدار نیروی جاذبه هسته بر الکترونها لایه خارجی اتم، موجب زیاده‌تر شدن مقدار انرژی یونیزاسیون اتم می‌شود. بر همین اساس است که به عنوان مثال، در هر گروه از عناصر جدول تناوبی، به طور کلی، الکترونیخواهی عنصر دوره دوم از الکترونیخواهی عنصر دوره سوم کمتر است. در صورتی که انرژی یونیزاسیون آنها از انرژی یونیزاسیون عناصر دوره سوم، بیشتر است. به عنوان نمونه و برای مقایسه تأثیر حجم و آرایش الکترونی اتم بر یونیزاسیون و الکترونیخواهی آن، نمودار تغییرات انرژی‌های

کرده و در نتیجه مقدار E نیز، با شدت بیشتری افزایش می‌یابد. در صورتی که با کاهش مقدار بار الکتربیکی اتم، تغییرات مقدار E، نسبتاً کمتر است (شاخه سمت چپ در نمودارهای شکل ۴).

۲-۷ ارتباط الکترونیخواهی اتم با الکترونگاتیوی آن

به طور کلی، هرچه انرژی الکترونیخواهی بیشتر اتم باشد، مقدار الکترونگاتیوی آن نیز باید بیشتر باشد. بر همین اساس بود که مالیکن (Mulliken) توانست روشی برای محاسبه الکترونگاتیوی عناصر ارائه دهد که در شماره‌های بعدی این مجله، ضمن بحث در مورد انرژی یونیزاسیون و الکترونگاتیوی اتم و روشهای اندازه‌گیری آن، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲-۹ الکترونیخواهی مولکولها و رادیکالها

همانند برخی از اتمها، بسیاری از مولکولها و رادیکالها نیز، تمایل به جذب الکترون و تبدیل شدن به یون منفی را دارند. قابل توجه است که الکترونیخواهی مولکولها و رادیکالها، عموماً نیم واکنشی گرمازا ($\Delta H_{EA} < 0$) است. علت را می‌توان به بزرگتر بودن حجم این مولکولها و یونها نسبت به اتمها و وجود هسته‌های بیشتر و در نتیجه بار مثبت بیشتری در آنها نسبت داد که موجب کاهش میزان نیروهای دافعه الکتروستاتیکی و ایجاد جاذبه بیشتری برای قبول الکترون اضافی خواهد شد. به علاوه، بر اساس نظریه اربیتال مولکولی (Molecular orbital Theory)، این مولکولها، رادیکالها، دارای اربیتال خالی یا نیم‌پری هستند که سطح انرژی آن‌چندان بالا نیست و وارد شدن یک الکترون در آن اربیتال، موجب ناپایداری آنیون حاصل نخواهد شد. در جدول ۴، ΔH_{EA} الکترونیخواهی چند مولکول و رادیکال، به عنوان نمونه، گردآوری شده است:

جدول ۴- ΔH_{EA} الکترونیخواهی برخی از مولکولها و رادیکالها (کیلوکالری بر مول).

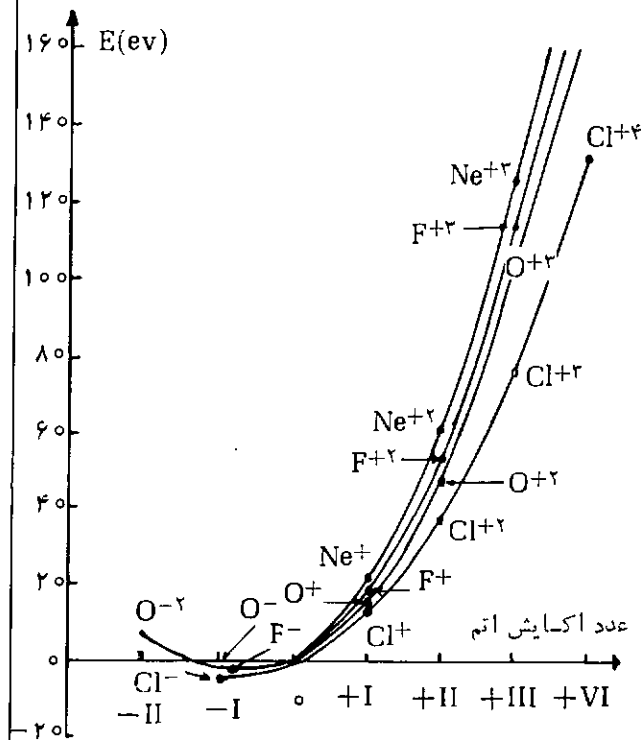
ΔH_{EA}	رادیکال	ΔH_{EA}	مولکول
-۲۲/۳	OH	-۱۱/۵	O _۲
-۳۳/۲	NH _۲	-۲۵/۴	O _۲
-۸۸	CN	-۲۳/۹	SO _۲
-۴۹/۲	SCN	-۳۳	NO
-۹۵/۸	NO _۲	-۵۵	NO _۲
-۱/۹	CH _۳	-۷۱	F _۲
		-۵۵/۳	Cl _۲
		-۵۹/۸	Br
		۵۷/۳	I _۲

که همواره مقدار E به سمت اعداد مثبت و بزرگتری میل می‌کند. بر عکس، وقتی که اتم دارای بار منفی می‌شود، الکترونیخواهی آن کاهش یافته (ΔH_{EA} عدد بزرگتری می‌شود) و از مقدار انرژی لازم برای یونیزاسیون آن نیز کاسته می‌شود ولی در این حالت، تغییرات ΔH_{EA} های یونیزاسیون و الکترونیخواهی به صورتی خواهد بود که مطابق شکل ۳، مقدار E ابتدا به سمت اعداد منفی و کوچکتر میل کرده، پس از رسیدن به یک مقدار حداقل، در جهت رسیدن به عددی بزرگتر و مثبت، افزایش می‌یابد.

بررسیها نشان داده‌است که رابطه مقدار E با عدد اکسایش یا بار الکتربیکی اتم (q) معادله‌ای درجه دوم، به صورت زیر:

$$E = \beta q^2 + \alpha q \quad (15)$$

و نمودار تغییرات آن نسبت به q، به شکل یک سهمی است، روند این نمودار، برای نمونه، در مورد فلز ثور، کلر، اکسیژن و نئون در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس این نمودارها، می‌توان دریافت که هرچه انرژی یونیزاسیون اتم بیشتر باشد، شیب منحنی مربوط به تغییرات E، در مورد آن بیشتر است. مثلاً، چون انرژی یونیزاسیون نئون بیشتر و انرژی یونیزاسیون کلر کمتر است، شیب منحنی، در مورد نئون بیشتر و در مورد کلر کمتر است. این بدان معنی است که با افزایش مقدار بار الکتربیکی (یا عدد اکسایش) اتم، انرژی یونیزاسیون



شکل ۴- نمودار تغییرات E نسبت به عدد اکسایش کلر، اکسیژن، فلز ثور و نئون.

آن با شدت بیشتری نسبت به انرژی الکترونیخواهی آن تغییر

«اثرات متقابل غیر کووالانسی»

این مقاله در ارتباط با کتاب شیمی
کلاس چهارم تهیه شده است.

دکتر مسعود روحی لاریجانی دانشیار دانشگاه تهران

نمودیم و با این بیان بین این نوع تأثیرات متقابل با آنچه که بیشتر متداول است یعنی ترکیب کووالانسی بین اتم‌ها و مولکول‌ها فرق قایل می‌شود.

یک مولکول معمولی مجموعه‌ای از اتم‌هاست که به‌طور تنگاتنگ بدوسیله یک یا چند پیوند کووالانسی بهم پیوسته‌اند. پیوندهای کووالانسی مشخص کننده همبستگی بسیار پایدار بین دو اتم است که با به اشتراک گذاشتن الکترون به وجود می‌آید.

سیستم‌های بیولوژیکی به ترکیب کووالانسی به عنوان منبع تأمین کننده انرژی‌های لازم جهت فرآیندهایی که نیاز به انرژی دارند و برای اغلب عناصر ساختمانی در کلیه ارگانیسم‌ها در سطوح مختلف وابسته‌اند.

اما برای انجام این امور و برای تنظیم سرعت‌ها و جهت واکنش‌هایی حیاتی، سیستم‌های نیاز به انعطاف بیشتری دارد. که این انعطاف را با به کارگیری تعداد کثیری از اثرات متقابل غیر کووالانسی تأمین می‌نماید، این به کارگیری تعداد زیاد اثرات متقابل غیر کووالانسی موجب می‌شود تا دو یا چند مولکول مجموعاً و با هم یک واقعیت بیولوژیکی به خصوص را ایجاد نمایند. تشکیل کمپلکس‌های غیر کووالانسی بین مولکول‌های A و B بیش از به هم پیوستن دو مولکول با پیوند کووالانسی A-B ایجاد راهی سریع و برگشت پذیر برای به هم پیوستن دو مولکول با خصوصیات و نقشی که یک مولکول به تنهایی قادر به ایفاء آن نبوده است، مؤثر است. این خصوصیت اجازت دوباره به کارگیری مولکول‌های حیاتی چون آنزیم‌ها، هورمون‌ها، ویتامین‌ها که سنتز و یا فراهم کردن آنها از محیط اطراف دشوار است را میسر می‌سازد.

در عین حال اثرات متقابل غیر کووالانسی سبب فدا کردن حالت تخصصی که از ضروریات یک واکنش بیوشیمیایی منحصر

در اغلب ترکیبات آلی از تباطؤ بین اتم‌ها از نوع کووالانسی می‌باشد. همچنین در ترکیبات بیولوژیکی که این نوع از تباطؤ سبب استحکام ساختمانی و منبع تأمین کننده انرژی برای سیستم‌های حیاتی است اما بین این حالت و اثرات متقابل غیر کووالانسی در مولکول‌های بیولوژیکی تفاوت فاحش وجود دارد چه آنکه این تأثیر متقابل غیر کووالانسی است که کلیدی برای گشودن معمای اختصاصی بودن و انعطاف پذیری بیولوژیکی است. زیرا در مطالعه ترکیبات بیولوژیکی خواه ناخواه مسائلی از قبیل آنچه که در ذیل به آن اشاره می‌شود در ذهن مطالعه کننده مطرح می‌شود: چگونه پادتن چنان مستحکم و تا این حد اختصاصی با پادزهر-های مربوطه ترکیب می‌شود؟ و یا اینکه مبنای این امر که غالباً اسید دوزو کسی ریونوکلئیک (DNA) به حالت دوتایی به شکل رشته تابدار تنگاتنگ بهم چسبیده‌اند چه می‌باشد؟ و اینکه چرا هورمون‌ها به صورت برگشت پذیر به غشاء سلول‌های هدف متصلند و نه به غشاء سلول‌های دیگر و یا اینکه کدام عامل در انتقال آهن و تغذیه آن به‌طور کلی به سلول‌هایی که برای بیوسنتز هموگلوبین به آن نیاز دارند نقشی ایفا می‌کند؟ و چرا مولکول هموگلوبین شامل مجموعه‌ای از چهار زنجیر پلی‌پپتیدی است و بالاخره چگونه ممکن است که جایگزین شدن یکی از ۳۵۰ آمینواسید (اسید آمینه) در موئاسیون هموگلوبین در یک سلول داسی شکل خونی در آنمی (Anemia) شکل کل مولکول را بهم بریزد و آنرا به حالت نامتعارف در آورد و چراهایی از این قبیل.

برداشت کلی که می‌تواند در توجیه مطالب فوق و بسیاری از پدیده‌های دیگر بیولوژیکی باری دهنده باشد همانا تبیین آن بر مبنای تأثیرات متقابل بین مولکولی از نوع غیر کووالانسی می‌باشد که آنرا تحت عنوان اثرات متقابل غیر کووالانسی عنوان

مولکول چون دو رشته DNA یا رسوب پادزهر - پادتن بدهد.

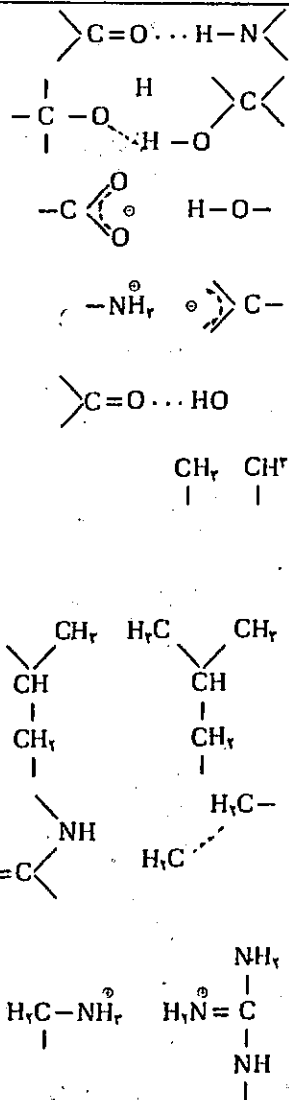
این دیدگاه یعنی انتظاراثرمتقابل مکرر بد صورتی که دو ما کرو مولکول دارای رابطه فضایی مکمل باشند شدیداً افزون تر از آن است که دو ما کرو مولکول دارای رابطه فضایی مشابه باشند. اولین بار در سال ۱۹۴۵ این مطلب به وسیله ساولینگ (L. Pawling) و دلبروک (M. Delbruck) تذکر داده شد که در فرایند سنتز و تاشدن مولکولهای بسیار پیچیده در سلول زنده علاوه بر تشکیل پیوند کووالان تعداد قابل ملاحظه ای از اثرات متقابل بین مولکولی نیز به وجود می آید. این اثر متقابل

است نخواهد شد. به این ترتیب انطباق، انتخاب برگشت پذیری و صرفه جویی با اتصال ظریف شیمیایی بین مولکول های با اندازه های متفاوت در سیستم حیاتی تشویق می شود.

ساخته های مکمل - همان طوری که انتظار می رود این اثرات متقابل غیر کووالان بین مولکولی در مقایسه با اتصال کووالان پیوندی ضعیف تر است. چه یک پیوند ساده کووالان دارای گرمای تشکیلی حدود ۵۰ تا ۱۵۰ کیلو کالری بر مول می باشد و یک پیوند غیر کووالان مثلاً از نوع پیوند تیدروژنی فقط به ۲ تا ۱۰ کیلو کالری بر مول نیاز دارد، همان طوری که در جدول زیر نشان داده است:

جدول (۱) پیوندهای غیر کووالان و تأثیرات متقابل در پروتئین؟

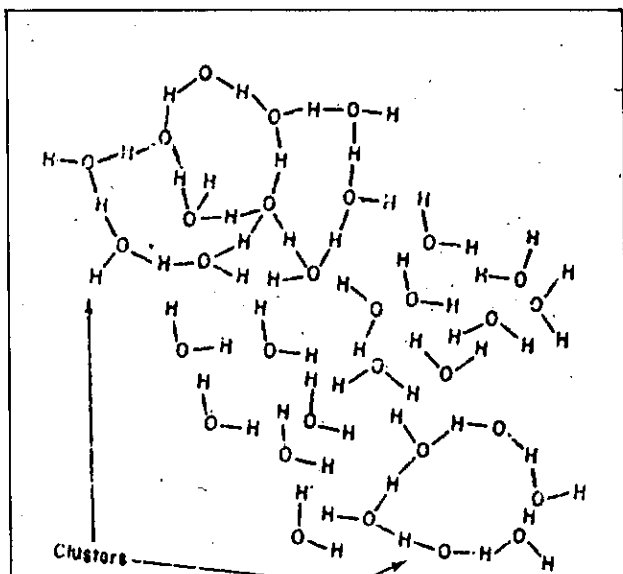
انرژی پایداری تقریبی بر حسب kcal/mole	
۵-۲	پیوند تیدروژنی بین پیوندها
۵-۲	پیوند تیدروژنی بین گروه های خنثی
۵-۲	پیوند تیدروژنی بین گروه های خنثی و باردار
۱۰)	پیوند تیدروژنی یا پیوند یونی پیوند گروه های باردار که شدیداً به فاصله آنها بستگی دارد.
۵-۲	پیوند تیدروژنی بین پیوندها و گروه های R
۰/۳	اثرات متقابل آب گریزی
۱/۵	اثرات متقابل آب گریزی ناشی از تابستگی حلقه های اروماتیک
۱/۵	تأثیرات متقابل آب گریزی (تیدروفوبیک)
۰/۳ برای هر CH _۲	اثرات متقابل تیدروفوبیک بین گروه های R (با بین R نسمتی از R نظیر بنزین) و پیوند پتیدی. این اثر متقابل معمولاً شامل گروه های R تیدروفوبیک اسید آمینه با مشارکت گروه کربوکسیل در پیوند
۵)	اثرات متقابل دافه بین گروه های با بارهای مشابه شدیداً به فاصله بستگی دارد.



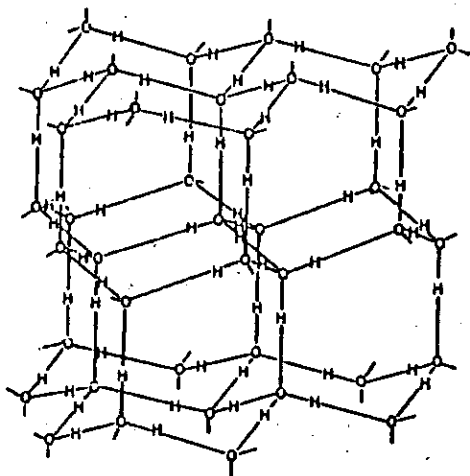
به سیستمی که شامل دو مولکول با ساختمان مکمل که بد نحو صحیح در کنار هم قرار گرفته باشند پایداری بیشتری نسبت به دو مولکولی که الزاماً دارای ساختمان مشابه می باشند

استحکام اثرات متقابل کووالان ناشی از تعدد و گاهی به علت معاونت مولکولها می باشد. جمع نیروهای چندین اثر متقابل غیر کووالان می تواند پایداری قابل ملاحظه ای به دو ما کرو

توجیه نمود تصاویر شماره I و II نمایاننده این نوع از تأثیرات متقابل است. هم چنین می توان بیوندهای ئیدروژنی را برای توجیه پایداری در مارپیچ دو گانه مولکول DNA یا هیبرید DNA-RNA به کار برد. پیشنهاد ابتکاری واتسون (Watson) و کریک (Crick) در مورد مارپیچ دو گانه بر مبنای تشکیل سد پیوند ئیدروژنی بین هر زوج گوانین سیتوزین استوار است اکنون می دانیم که به هم پیوستن دو رشته DNA نیز تا حدودی مدیسون انباشتگی مضاعف زوج بازهای پورین - پیریمیدین است که در جاذبه‌هایی از نوع واندروالس نسبت به یکدیگر شرکت دارند.



شکل ۱- نمایش مدل آب مایع.



شکل ۲- طبیعت بلوری ساختمان یخ (در فشار کم).

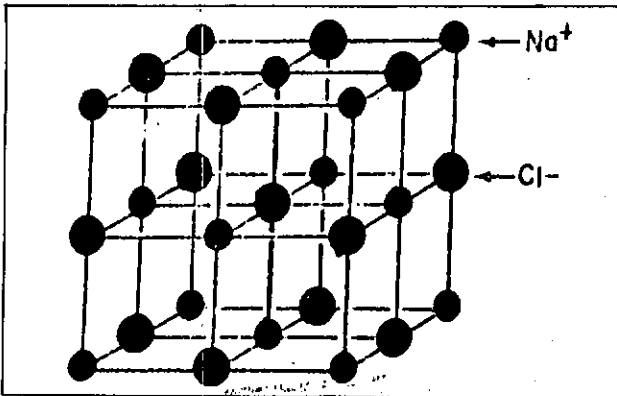
پروتئین‌ها شامل گروه‌های شیمیایی متعددی می باشند که قادر به تشکیل پیوندهای ئیدروژنی مخصوصاً با نیتروژن و اکسیژن موجود در اتصال پپتیدی می باشند که آنرا در تصویر

خواهد داد، آنها در استدلال خود چنین بیان نمودند که نیروی جاذبه بین مولکول‌ها با عکس تسوان فاصله بین آنها تغییر می کند، حداکثر پایداری يك کمپلکس زمانی به دست می آید که تا حد ممکن بتوان مولکول‌ها را به هم نزدیک نمود در این طریق گروه‌های حامل بار مثبت و دو قطبی‌های الکتریکی از لحاظ جهت یابی متقابل در موقعیت‌های مناسب قرار می گیرند و حد بالایی از اختصاصی بودن وقتی حاصل می شود که سطوح مراکز مکمل شامل تعداد قابل ملاحظه‌ای از واحدهای ساختمانی با اثرات متقابل باشند به این ترتیب برای دستیابی به حداکثر اختصاصی بودن و پایداری بیشتر دو مولکول باید سطوح مکمل داشته باشند مثل قفل و کلید هم چنین علاوه بر این باید توزیع مناسبی از گروه‌های فعال مکمل وجود داشته باشند. البته پاولینگ و همکارش این احتمال را نادیده نگرفتند که دو ساختمان مکمل ممکن است مشابه باشند فقط متذکر شدند که دوام کمپلکس حاصل از دو مولکول بیشتر به ساختمان مکملی آن بستگی دارد تا به تشابه آن لازم است برای این مطلب تأکید شود که يك طیف پیوسته از نظر قدرت پیوندی بین قوی ترین پیوند کووالان تا ضعیف ترین اثر متقابل کووالان بین آنها و مولکول وجود دارد. چون پیوند کووالان در شیمی ساختمان مولکول‌های کوچک بر اثرات متقابل غالب است، برقراری این نوع پیوند بهتر قابل درک است اما وقتی مولکول‌ها به سوسوی متعدد شدن و اثرات متقابل کم دوام تر و افزایش پیچیدگی یا به عبارت دیگر در جهت اثرات متقابل غیر کووالان پیش می روند تصویر پیوندی از وضوح کمتری برخوردار بوده و از دقت کمتری بهره مند است. برای روشن شدن بیشتر مطلب به توضیح سه نوع اصلی از اثرات متقابل غیر کووالان که در سیستم حیاتی نقش عمده دارند پرداخته می شود، که عبارتند از: (۱) پیوند هیدروژنی (۲) پیوند یونی (۳) پیوندهای ئیدروفوبیک (غیر قطبی) و نیروهای واندروالس.

انواع اثرات متقابل غیر کووالان - مهم ترین

اثرات متقابل غیر کووالان در بین مولکول‌های حیاتی همانا پیوند ئیدروژنی است. این نوع پیوند توجیه کننده اثرات متقابل يك اتم ئیدروژن که به اتم الکترون گاتیوی متصل است با اتم الکترون گاتیو دیگر مخصوصاً نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد می باشد این پیوند در نظر اول خصلت یونی دارد با قدرت پیوندی بین ۲ تا ۱۵ کیلوکالری بر مول اما مجموع‌ای از این نوع پیوند به اندازه کافی برای ایجاد يك توده بسیار پایدار قدرت دارد. باره‌ای از خواص غیر عادی آب از قبیل نقطه - جوش بالا، گرانیروی زیاد، ساختمان خاص یخ را فقط با تشکیل تعداد زیاد پیوند ئیدروژنی بین مولکولی می توان

اسیدهای اسپارتیک و گلوتامیک با بار منفی و زنجیر جانبی ارژینین، هیستیدین یا لیزین با بار مثبت وجود دارد. کربوکسیلات انتهایی و گروههای آمینه پروتون دار شده هم چنین می توانند اثرات متقابل یونی به وجود آورند. چون تمام این گروهها در پیوند ثیدروژنی شرکت می کنند باید پذیرفت که چون بیشتر اثرات متقابل الکتروستاتیک با غلظت زیاد نمک تضعیف می شود، پیوند یونی کمتر از پیوند ثیدروژنی و یا ثیدروفوبیک عمومیت دارد. معهذ نقش تأثیر متقابل نیروهای الکتروستاتیک در موارد زیادی از موقعیت های مهم بیولوژیکی اساسی است.

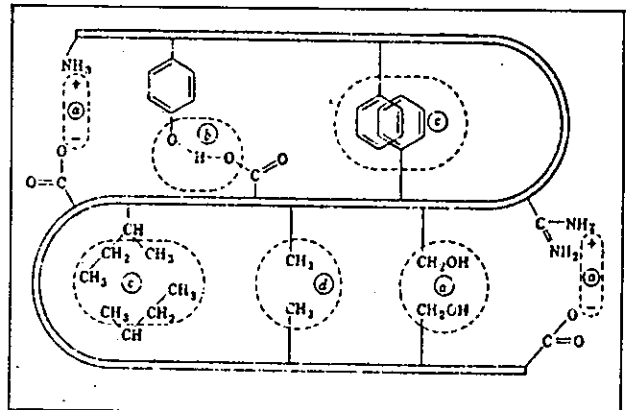


شکل ۴- یک واحد بلوری کلرید سدیم - شبکه ای، مکعبی با سطح مرکزی.

هسته سلول اکثراً مشکل از نوکلئوپروتئین که یک کمپلکس با بار مثبت از پروتئین های بازی هیستون (*Histone*) است که با اتصال مضاعف نمکی به مولکول های DNA با بار منفی پیوند دارد. فعالیت آنزیم ها شدیداً به pH حساس هستند و علت آن تفاوت تأثیر یونیزاسیون گروههای شیمیایی در مورد آنزیم ها برای تشکیل کمپلکس آنزیم - سوبسترا می باشد. همانطور که یادآوری شد چهار زنجیر هموگلوبین در اثر تجمع تعدادی از ساختمانهای مکمل با بار مثبت و منفی حاصل از هر پلی پپتید که به کمک پاره های پیوند ثیدروفوبیک به هم چسبیده اند نتیجه می شود.

یکی از انواع کاملاً منحصراً تأثیر متقابل ناشی از آن است که مولکول حیاتی دارای تعداد مهمی از گروههای غیر قطبی است. این گروهها شامل زنجیرهای جانبی غیر قطبی آمینو- اسیدهایی چون لوسین، والین (*Valine*)، ایزولوسین، فنیل آلانین و غیره می باشد. هم چنین زنجیرهای طویل الیفاتیک یا زنجیر ثیدروکربن در لپیدها از آنجمله است بر مبنای داده های ترمودینامیکی برای محلول های ثیدروکربن ها و سایر گروههای غیر قطبی در حلال های قطبی و غیر قطبی و اثر کوزمان (*W. Kouzmann*) فرض نمود که اثرات متقابل غیر قطبی یا

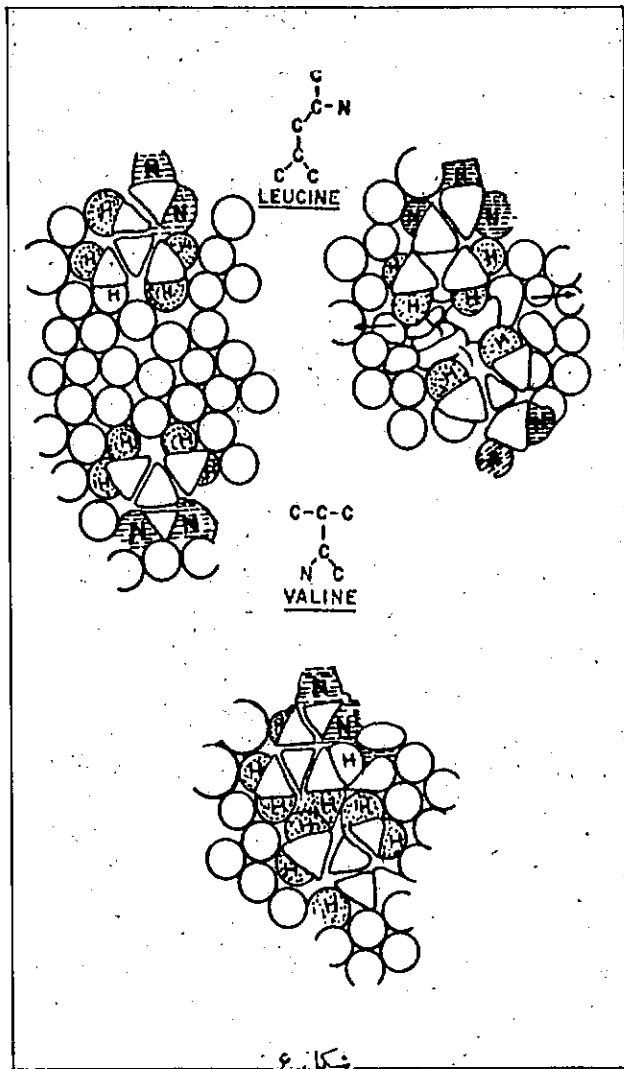
شماره III با کمک زیر نویس مشخص نموده ایم. پیوندهای بین پپتیدی اتم هایی که تشکیل دهنده ساختمان اصلی یا به عبارت دیگر ستون فقرات پپتید می باشد زمینه اساسی برای توجیه مارپیچ (*Helix*) و سایر ساختمانی است که در پروتئین ها به وسیله پاولینگ- کری (*Corey*) پیدا شده، در پروتئین ها تعدادی گروهها در شاخه های جانبی وجود دارد که می توانند ایجاد پیوند ثیدروژنی درون مولکولی یا بین مولکولی نمایند، از آنجمله می توان گروههای فنولی تیروزین و گروههای آمینو باردار در آمینو اسیدهای اساسی لیزین و ارژینین یا گروههای آمینو انتهایی در آمینو اسیدها، و گروههای کربوکسیل در اسیدهای اسپارتیک و گلوتامیک را نام برد. هم چنین گروه کربوکسیل انتهایی در آمینو اسیدها و فور گروههای ثیدروکسیل در کربوهیدراتها و گروههای کربوکسیل در لپیدها نیز منبع خوبی برای تشکیل پیوندهای ثیدروژنی در این ترکیبات است، اگرچه در میزان شرکت پیوند ثیدروژنی در پایداری این ترکیبات اطمینان نیست ولی تقریباً بدون تردید می توان گفت که در همه جا اثر متقابل غیر کووالان وجود دارد.



شکل ۳- ه- تأثیر متقابل الکتروستاتیک b- پیوند ثیدروژنی بین باقیمانده تیروزین و گروه کربوکسیلات در زنجیر جانبی c- تأثیر متقابل غیر قطبی زنجیر جانبی ناشی از رانش متقابل حلال.

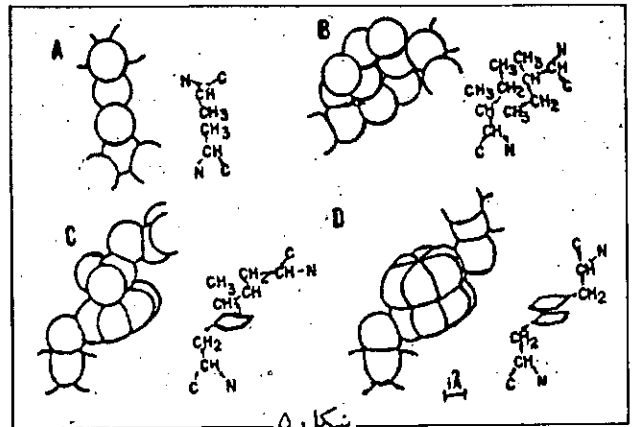
ترکیبات بیولوژیکی چه آنهایی که از مولکول های بزرگ و چه آنهایی که از مولکول های کوچک تشکیل شده اند مشتمل بر گروههای عاملی هستند که عده ای از آنها قادر به حمل بار مثبت یا منفی در pH فیزیولوژیکی می باشند. هنگامی که یک گروه با بار مثبت (کاتیون) با گروه حامل بار منفی (آنیون) برخورد می کند نتیجه آن تشکیل پیوند یونی ناشی از کشش الکتروستاتیک بین این گروههای با بار مخالف می باشد. اثر مقابل یون سدیم و یون کلرید در تشکیل بلور مثال کلاسیکی از پیوند یونی است که در تصویر شماره IV نشان داده شده در پروتئین ها مخصوصاً در pH ۷ تا ۸ کشش بین زنجیر جانبی

واندروالسی حالت خاصی از آن می باشد و برای تشکیل پیوندهای ئیدروفوبیک نیروی محرکه ضعیف تری به حساب می آید. انباشتگی فشرده اتم ها و مولکول ها در حالت بلور و رفتار غیر-ایده آل مولکول ها در حالت گاز گواهی است بر اهمیت نیروهای واندروالسی در چنین شرایطی. اما در حلال خیلی قطبی چون آب پیوند ئیدروژنی، تشکیل زوج یونی، و اثر متقابل ئیدروفوبیک را باید به عنوان عامل تعیین کننده در نظر گرفت. اطلاعات مادر حال حاضر اجازه یک ارزیابی کمی از مفهوم نسبی این اثر متقابل غیر کووالانسی را خواه از لحاظ نظری و خواه از نظر عملی به ما نمی دهد. با وجود این می توانیم اثرات آنها را همانطور که اشاره شد در بی نهایت واکنش های مختلف بیوشیمیایی که رفتار معمول را کنترل می کند بررسی نماییم.



اثرات متقابل پادتن-پادزهر- واکنش های پساد زهر با پادتن مثال کلاسیکی از تاثیر مضاعف غیر کووالانسی که در آن مکمل بودن شدید دوما کروم و مولکول منعکس است می باشد. در حقیقت تشکیل پادتن بستگی به طبیعت شیمیایی و کنفورماسیون پادزهر

ئیدروفوبیک از نظر انرژی در موقعیت مناسبی برای تجمع بین مولکولی یا درون مولکولی به منظور خارج ساختن آب قرار داد. این اثر متقابل بین گروههایی که در اثر آب دفع می شوند سبب پایداری کنفورماسیون فضایی می شود که آغازگر تماس بسیار نزدیک بین گروههای غیرقطبی به نحوی که منجر به تشکیل پیوندهای غیرقطبی یا ئیدروفوبیک شود می باشد. یک اثر متقابل ئیدروفوبیک هنگامی قابل قبول است که دو یا چندین گروه غیرقطبی با هم در تماس قرار گیرند و نتیجه آن کم شدن گسترش تداخل یک مولکول با تاثیر متقابل با خود^۲ آب در حلالی که آنرا احاطه کرده است؛ برای دو شاخه جانبی جدا گانه مشتق از آمینو اسیدها پیوند در اثر نزدیک شدن آن دو زنجیر در حلدی که آنها به هم برسند هم زمان با کاهش تعداد مولکولهای آب نزدیک به آنها به وجود می آید.



مطلب فوق را به کمک تصویر شماره (V) و زیر نویس- های آن بهتر می توان درک نمود اثر آن روی کنفورماسیون کل پروتئین عبارتست از هدایت نمودن قسمت عمده ای از زنجیرهای جانبی غیرقطبی به طرف ناحیه داخلی مولکول و در نتیجه دور نمودن از آبی که بعنوان حلال آنها را احاطه کرده، وجود این نواحی غیرقطبی داخلی در پروتئین ها به وسیله آنالیز ساختمان بلوری پروتئین ها به کمک اشعه X تایید شده است نیروی محرکه برای تشکیل پیوندهای ئیدروفوبیک غالباً ناشی از دفعه گروههای غیرقطبی و مولکول های آبی است که آنها را در بر گرفته تصویر شماره VI در حقیقت به وسیله عده ای از محققین از جمله لومری (R. Lumry) توصیه شده که در این مورد پیوند لیپوفوبیک (lipophobic) تعریف دقیق تری است چون تاکید بر لیپوفوبی سیتی (lipophobicity) آب به عنوان دلیل اولیه برای توجیه اثر شاخه های جانبی غیرقطبی پروتئین ها روی ساختمان درون مولکولی یا بین مولکولی پروتئین ها مناسب تر است. کشش ذاتی گروههای غیرقطبی شاخه جانبی نسبت به یکدیگر همان نیروی پراکنندگی شناخته شده است که نیروهای

پاولینگ و لاندستاینر (Landsteiner) و دیگر همکاران آنها را تا آن حد تحت تاثیر قرار داد که منجر به استنتاج تئوری تولید پادتن و ساختمان پروتئین شده است در حقیقت پاولینگ ناموفقانه کوشید که پادتن خاصی را بدون کمک از سلولهای معمولی تهیه نماید. درحالی که سلول پلاسما که به پادزهر پاسخ می‌دهد نه تنها مولد پروتئین پادتن است که مکمل پادزهر خاصی است بلکه هم چنین اثر ژنتیکی خود را بر باقی مانده ساختمان مولکول پادتن به جامی گذارد به طوری که پاره‌ای از خصوصیات اجزاء باقی می‌ماند. ترکیب پاد زهر و پادتن منعکس کننده حداکثر جمع پذیری انواع اثرات متقابل غیر قطبی چون پادتن تقریباً در اثر تحریک مستقیم و تاثیر پادزهر به وجود می‌آید.

دنباله دارد

1) Viscosity

2) self-interaction

بقیه از صفحه ۳۵

هم چنین صفهای موجود در عدد $۷/۲۵۰۰$ معنی دار نمی‌باشند بشرطی که این عدد وزن يك ماده‌ای را نشان دهد که با يك ترازو معین شده باشد و یا با گرد کردن (*Rounding OFF*) يك وزنی که بدقت اندازه گیری شده باشد بدست آمده باشد. چنانچه همین عدد $۷/۲۵۰۰$ بوسیله وزن کردن جسمی در ترازوی بسیار دقیق تجزیه‌ای بدقت $۰/۰۰۰۱ - ۰/۰۰۰۲$ گرم بدست آمده باشد هر دو صفر معنی دار خواهند شد. صفهائی که در وسط يك عدد باشند مانند تمام صفهائی موجود در عدد $۱۰/۰۳۰۵$ ، معنی دار هستند.

به مثال زیر دقت نمایید:

اگر اعداد زیر پس از وزن کردن موادی بدست آمده باشند مانند:

گرم $۲/۱۲$ و گرم $۳/۷$ و گرم $۰/۰۷۵$ و

گرم $۵/۲۷۳۱$

و بخواهند آنها را باهم جمع کنند گاهی جهت سهولت آنها را گرد کرده (رؤند) و با همدیگر جمع می‌نمایند:

گرم $۱۱/۱۷ = ۲/۱۲ + ۳/۷ + ۰/۰۸ + ۵/۲۷$

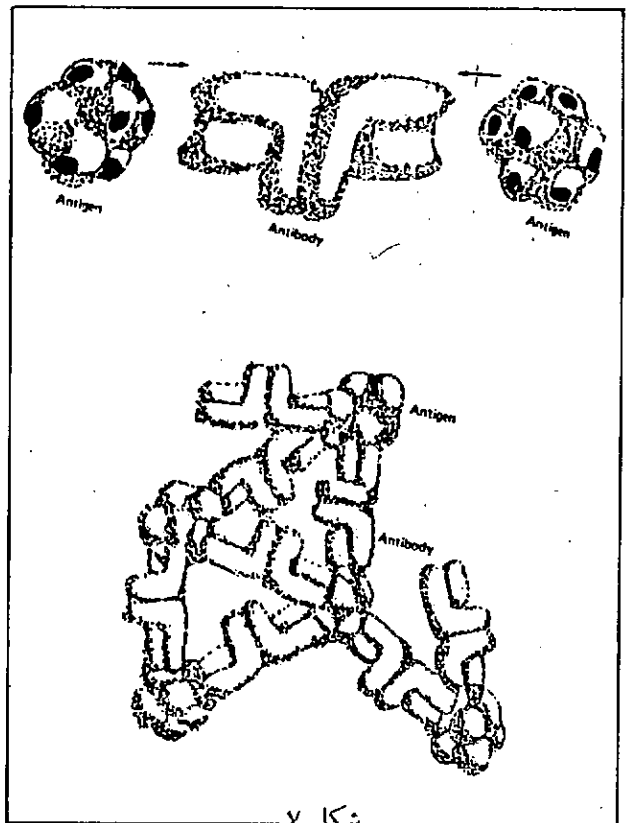
گرم $۱۱/۲$ و یا

در ضرب و تقسیم نیز گاهی گرد کردن اعداد به کار می‌رود.

منابع مورد استفاده:

Chemistry the Central Science Brown Lemay ۱۹۸۵
Collage Chemistry Holtzclai ۱۹۸۲

دارد. يك پادتن پروتئینی است که از سیستم ایمنی در پاسخ به پادزهر خارج می‌شود و با آن به شکل قابل توضیح و نمایش ترکیب می‌شود، پادزهر هم يك ماده خارجی است که به وسیله سلول پلاسما گرفته شده و آنرا ملزم به پذیرش راه تازه‌ای در سنتز پروتئین برای ایجاد يك پروتئین تازه به نام پادتن که ساختمان آن شدیداً مکمل پادزهر ترشح شده است می‌نماید. پس عمل سلول پلاسما، خنثی نمودن اثر ماده خارجی یعنی پادزهر است که این کار را با تولید پادتن ویژه‌ای که شدیداً با پادزهر اثر متقابل دارند انجام می‌دهد عمل سلول به نحوی است که از تاثیر سمی پادزهر جلوگیری می‌کند.



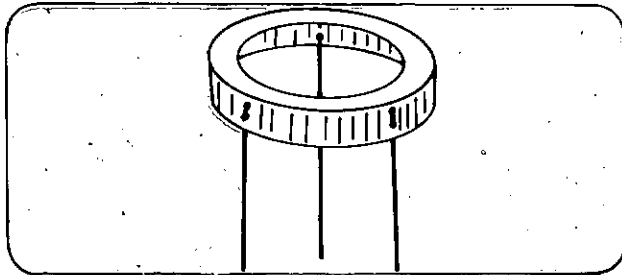
شکل ۷

پادتن، مولکول‌های میله‌ای شکلی هستند که شامل چهار زنجیر پلی پپتیدی با جرم مولکولی $۱۵۰,۰۰۰$ می‌باشد. همانطور که در تصویر شماره VII نشان داده شده آنها حداقل دو محل اتصال که دقیقاً مکمل هستند دارند تا بتوانند ساختمان ظاهری پادزهر را تعیین نمایند. وجود دو محل اتصال یا بیشتر در يك پادتن امکان تشکیل يك شبکه سه بعدی متناوب از مولکول‌های پادزهر - پادتن را میسر می‌سازد، هنگامی که این شبکه بدان اندازه کافی رشد نمود مولکول بزرگ در سرم رسوب می‌کند. چنین به نظر می‌رسد که سلول مولد پادتن قادر به تغییر ساختمان پادتن است تا تقریباً با هر نوع پروتئینی که در مقابل آن قرار می‌گیرد متناسب شود. و هم این قابلیت تنوع پذیری بوده است که

سه پایه آزمایشگاهی جمع شو Tripod

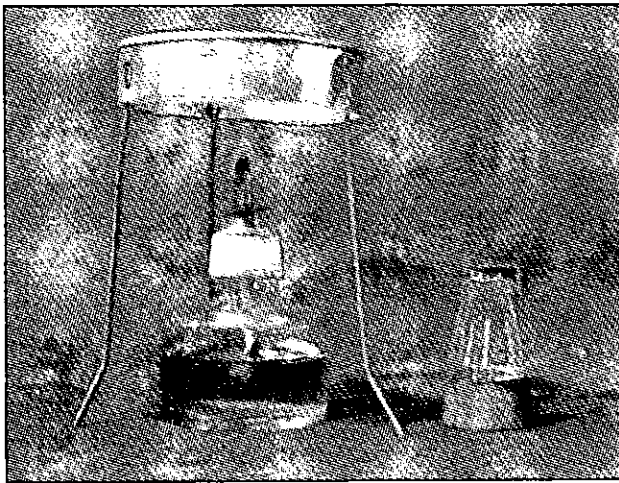
از: م- ی- نوروزیان

در سوراخها قرار دهید.



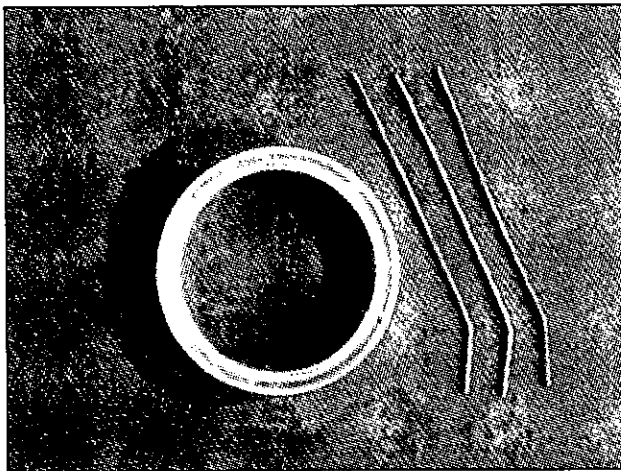
ش ۱-۳

حدود سه سانتی متر از قسمت پایین، میلهها را به بیرون خم کنید. تصویر ۱-۴



تصویر ۱-۴

- برای جمع کردن، پایهها را در آورید. تصویر ۱-۵



تصویر ۱-۵

الف- هدف ساختن يك سه پایه با وسایل ساده و دورریز.

ب- وسایل لازم جهت ساختن:

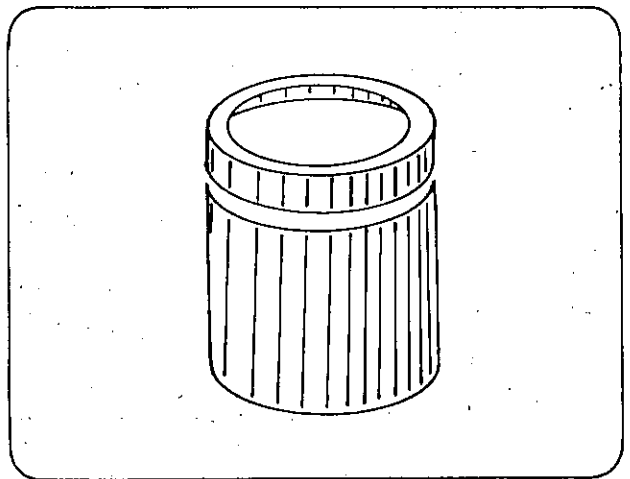
- مفتول ملزی ۴۵ سانتی متر

- قوطی فلزی در دار مثل قوطی شیر بچه

ج- طریقه ساختن:

- حدود ۱/۵ سانتی متر از قسمت در قوطی را دور تا

دور ببرید. شکل ۱-۱.

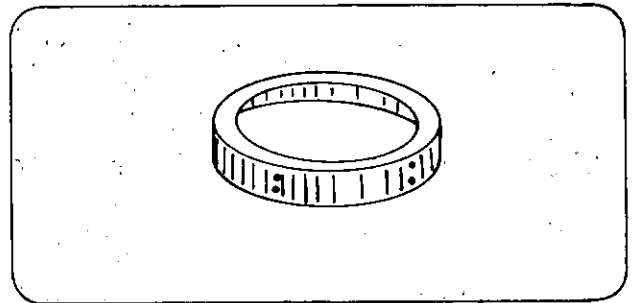


شکل ۱-۱

- با متر نواری محیط بیرونی قوطی را به سه قسمت مساوی تقسیم کنید.

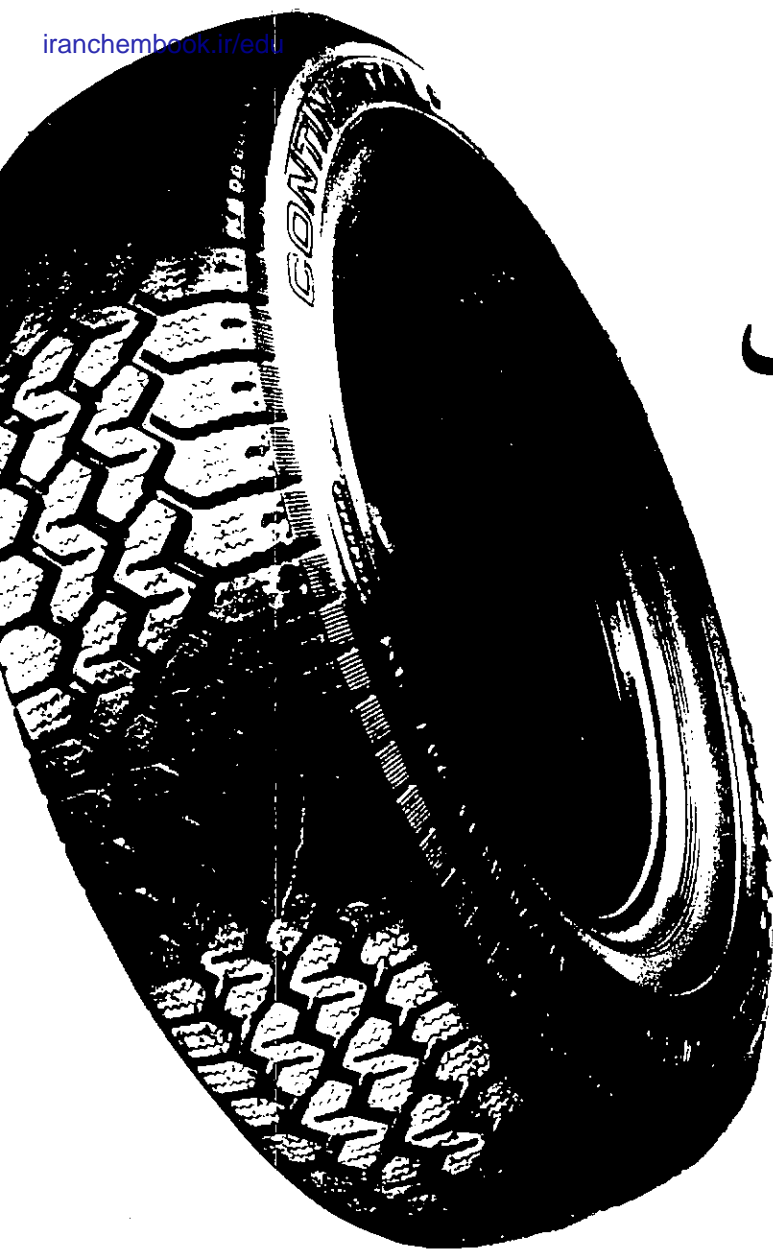
با درفش دو سوراخ به فاصله ۵/۷ سانتی متر از همدیگر و رو به روی هم ایجاد کنید.

دقت کنید قطر این سوراخها به اندازه قطر مفتول فلزی باشد. شکل ۱-۲



ش ۱-۲

- مفتول را سه قسمت مساوی ببرید. آنها را مثل شکل ۱-۳



لاستیکهای سنتزی

دنباله مقاله، از شمارهٔ مسلسل ۸

● این مقاله در ارتباط

با کتاب شیمی سال

چهارم تهیه شده

است.

دکتر علی پورجوادی

می تواند باعث سرد کردن محیط شود. مواد داخل ظرف توسط بهمن مخلوط می شود و دمای محیط حدود 50°C خواهد بود. پس از ۱۲ تا ۱۵ ساعت ۷۵ تا ۷۰ درصد از تکپارهای اولیه بسیار می شوند. در این لحظه با افزودن يك متوقف کننده بسیار، واکنش را متوقف کرده سپس به مخلوط ضداکسنده اضافه می کنیم. هر دو ماده اضافه شده محصول را پایدار می نمایند. آن قسمت از تکپارهایی که تغییر پیدا نکرده اند جمع آوری و از محیط خارج می کنیم، بوتادین به راحتی به کمک خلاء جدا شده و استیرن نیز در فشار کم همراه با بخار آب حذف می شود. برای این که لانکس سنتزی به صورت دانه های کوچک در آید به آن محلول کلرید سدیم و اسید سولفوریک رقیق اضافه می نمایم. به جای کلرید سدیم می توان از سایر الکترولیتها مانند کلرید کلسیم، سولفات آلومینیم یا زاج سفید استفاده نمود. پس از این که دانه ها شستشو و خشک شد، آن را به صورت قطعات بزرگی متراکم می کنند.

۳-۲ همبپارهای بوتادین - استیرن

همبپارهای بوتادین-استیرن از لحاظ مقدار تولید مهم ترین لاستیک سنتزی می باشند. لازم به تذکر است که اولین تولید زیاد این نوع لاستیک در چین جنگ جهانی دوم بین سالهای ۱۹۴۲ تا ۱۹۴۴ توسط ایالات متحده تحت عنوان لاستیک دولتی (G. R) انجام گرفت. از بین مواد تولید شده، الاستومر به دست آمده از همبپارش بوتادین و استیرن به نام G. R. S نامگذاری شد.

۱-۳-۲ کلیاتی در مورد ساخت همبپارش بوتادین - استیرن - همبپارش بوتادین و استیرن به حالت امولسیون صورت می گیرد. به وسیله عامل امولسیون کننده امولسیون از دوتکپار در فاز آبی بوجود می آوریم، سپس بعضی از موادی که می تواند روی طول و ساختار زنجیر درشت مولکولی تأثیر بگذارد اضافه می نمایم. این مواد را تغییر دهنده زنجیر نامیده اند. این واکنش در ظرفهای دوجداره صورت می گیرد که جریان آب

در زیر برای نمونه موادی که مورد استفاده قرار گرفته اند همراه با نقش و خواص آنها آورده می شود:

مقدار ماده	نقش	ترکیب
۱۸۰	حلال	آب
۵	امولسیون کننده	صابون
۵/۵۰	تغییر دهنده	دودسیل مرکپتان
۵/۳۰	کاتالیزور	پرسولفات پتاسیم
۲۵	واکنشگر	استیرن
۷۵	واکنشگر	بوتادین
۵/۱۰	متوقف کننده	هیدروکینون
۱/۲۵	ضداکسنده	فنیل نفتیل آمین

در زیر درباره هر یک از ترکیبات بالا توضیح مختصری داده می شود.

الف) عوامل امولسیون کننده - مهمترین امولسیون کننده هایی که در ایالات متحده به کار می رود عبارتند از صابون و مخلوط املاح سدیم اسیدهای چرب. از مشتقات کلوفان نیز به عنوان امولسیون کننده استفاده می شود، در این صورت لازم است بعضی از مواد از نوع آبتیک که نقش بازدارنده بسیارش را بازی می کنند از محیط حذف شود.

در آلمان از نمک سدیم دی ایزوبوتیل - نفتالین - سولفونیک اسید با نام تجاری نکال ب - ایکس (Nekal B X) استفاده می شود.

بالاخره می توان واکنش را در محیط کمی اسیدی در مجاورت نمکهای آمین با جرم مولکولی زیاد به خصوص نمکهای دودسیل آمین انجام داد.

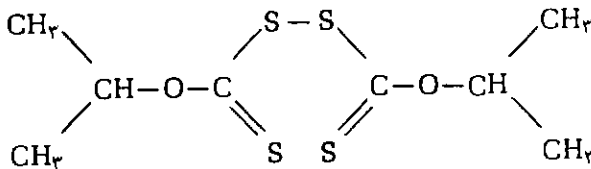
ب) کاتالیزورها - بررسیهای عمیق و زیادی روی کاتالیزورهای قابل استفاده انجام گرفته است. چراکه ازدونظر انتخاب کاتالیزور مهم است: نخست روی کیفیت فنی مواد حاصل تأثیر می گذارد و بعد به خاطر این که در سرعت بسیارش نقش تعیین کننده ای دارد:

به عنوان کاتالیزور می توان از عوامل اکسنده^۲ به خصوص پرسولفاتهای قلیایی و بنزوئیل پراکسید استفاده کرد، در این صورت لازم است سیستمهای رودکس به کار گرفته شود یعنی مخلوط دوماهه یکی احیاکننده^۲ و دیگری اکسنده. از میان آنها می توان از مخلوط نمکهای آهن (II) پر اکسید، گلوکز - پرسولفات، سولفیت سدیم - آب اکسیژنه را نام برد، در مورد نمکهای فرو - پروکسید موادی که وجود دارند عبارتند از: هیدروپروکسیدهای کومن، ایزوپروپیل کومن، متان و فنیل سیکلو هگزان. از سیستمهای رودکس نیز به عنوان کاتالیزورهای

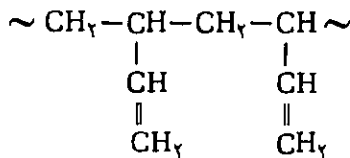
بسیار فعال استفاده می شود. این کاتالیزورها به طور قابل ملاحظه ای (۵ تا ۲۰ بار) مدت بسیارش را کوتاه کرده و اجازه انجام واکنش در دماهای پایین را می دهند.

آمریکاییها در حین جنگ جهانی دوم ۴۵ تا ۱۹۳۹ برای رسیدن به این خصوصیات آزمایشهای زیادی برای امکان بسیارش در ۴۰°C یا ۳۰°C و حصول بسیارهای مرغوب انجام دادند ولی تهیه بسیارهای مرغوب نتیجه بخش نبود و واکنش در دماهای بسیار پایینتر به موفقیت نرسید. در پایان جنگ، آمریکاییها از فرمول کاتالیزورهای رودکس آلمانیها اطلاع پیدا کردند و این درحالی بود که خود آلمانیها تحقیقاتی روی ترکیبات دی آزوئیک به عنوان بازدارنده های بسیارش در ۵°C انجام می دادند. از این تاریخ کارهای زیادی به منظور پیدا کردن مخلوطی که بتواند برای دماهای بسیار پایین جهت بسیار شدن مناسب باشد انجام گرفت به طوری که هم اکنون انجام واکنش در ۴۰°C - امکان پذیر است.

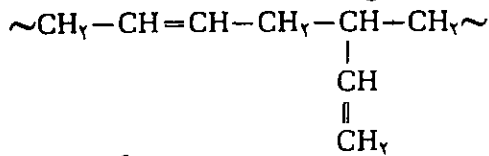
دی آزوتیواترها (که از ترکیب نمک دی آزونیوم با یک تیوالکل یا مرکپتان به دست می آید)، بازدارنده های فعالی بوده و اجازه می دهند دما تا ۱۸°C - پایین رود. ولی بهترین کاتالیزور در ابتدای تولید نمک فرو - آب اکسیژنه بود که در پی آن تولید آمریکایی لاستیک سرد^۴ توسعه یافت، نتایج بهتری با استفاده از هیدروپروکسید کومن - فرو پیروفسفات به دست آمد. **ج) تغییر دهنده زنجیر -** تغییر دهنده های زنجیر که به نام تنظیم کننده نیز معروف اند در روند بسیارش تأثیر می گذارد. آنها را به دو دلیل مورد استفاده قرار می دهند، نخست سبب می شوند زنجیرهای کوتاهتری به دست آیند در نتیجه الاستومرها خاصیت پلاستیکی بیشتری از خود نشان داده، دوم این که تعداد پیوندهای عرضی که روی زنجیر اصلی تشکیل می شود را کاهش می دهد. در ایالات متحده همان طور که قبلاً دیدیم مرکپتانها بیشتر استفاده می شوند در صورتی که در سایر ممالک به خصوص آلمان از دی سولفید دی ایزوپروپیل گزانتوزن استفاده می شود.



این ماده از ترکیب کربن دی سولفید CS_۲ بر الکل ایزوپروپیل CH_۳-CHOH-CH_۳ به دست می آید و به نام تجاری دی پروکسید معروف است. تغییر دهنده ها به مقدار ۵/۲ تا ۱ درصد از ترکیب مخلوط اولیه بسیارش اضافه می شوند.



چنانچه بسپارش به طور همزمان روی کربنهای ۱ و ۲ و نیز ۱ و ۴ صورت گیرد نوع زنجیر به شکل زیر خواهد بود:



اما بر حسب این که چه تعداد افزایش روی کربنهای ۱ و ۴ و ۱ و ۲ انجام شود ساختارهای متعددی را می‌تواند به وجود آورد.

به علاوه گروه جانبی $-\text{CH}=\text{CH}_2$ که در نتیجه افزایش بر روی کربنهای ۱ و ۲ به وجود آمده خود می‌تواند موجب تشکیل زنجیر جدیدی شود که در آن افزایشهای ۱ و ۲ و ۱ و ۲ به طور متغیر انجام می‌گیرد.

بالاخره، چنانچه حالت همبسپارش بوتادین-استیرن را در نظر بگیریم، می‌بینیم که رادیکال C_6H_5 می‌تواند در نسبتهای متغیری در افزایشهای ۱ و ۲ جایگزین گروه $-\text{CH}=\text{CH}_2$ بشود.

همان طور که مشاهده کردیم به ساختاری می‌رسیم که پیچیده بوده و یک درشت مولکول بلند نخ شکل نخواهیم داشت بلکه مجموعه‌ای زنجیرهای پیچیده با طولهای متفاوت همراه با گروههای جانبی. با استفاده از روشهای متعدد شیمیایی و شیمی فیزیکی بررسیهای عمیقی بر روی ساختار واقعی محصولات انجام گرفته است. در این زمینه میزان غیر اشباع بودن (نسبت تعداد پیوندهای دوگانه به تعداد کل پیوندها)، نسبت بین افزایش روی کربنهای ۱ و ۲ به افزایش روی کربنهای ۱ و ۴، ترتیب زنجیرهای مختلف و غیره اندازه‌گیری شده است.

با استفاده از این آزمایشها می‌توان به همبسپارهای بوتادین-استیرن منظمتری رسید که در نتیجه مرغوبیت فنی الاستومر حاصله را در بردارد. در حال حاضر به نظر می‌رسد بهترین روش برای به دست آوردن ساختار منظم از یک طرف کاهش دمایی است که در آن بسپارش انجام می‌گیرد و از طرف دیگر انتخاب کاتالیزور مخصوص به ویژه نمک پایدار آمین آروماتیک نیتروژندار که در بازار به نام نیترازول CF مشهور است.

۳-۳-۲ انواع اصلی همبسپارهای بوتادین-استیرن تجاری

همان طور که قبلاً دیدیم در آمریکا تمام الاستومرهای حاصل از همبسپارش بوتادین-استیرن با علامت G.R.S نامگذاری

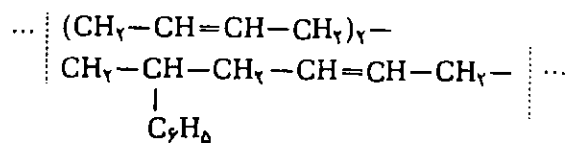
(د) متوقف‌کننده‌های زنجیر- از این مواد برای متوقف کردن واکنش در زمانی که بسیار بهترین خواص را پیدا نموده استفاده می‌شود. بدین منظور فنلها به کار برده می‌شوند (به خصوص از هیدروکینون و مشتقات کروزول مانند دی بوتیل پاراکروزول). معذک برای بسپارش در سرما ترجیح داده می‌شود از دی تیوکرباماتها استفاده شود.

(ه) ضد اکسندها - مواد حاصل از عمل بسپارش می‌باید پایدار شوند، مهمترین آنها N-فیل بتانفتیل آمین می‌باشد.

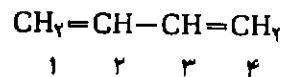
تکپاره‌های اولیه - لازم است نخست به بوتادین و استیرن، کاملاً خالص اشاره شود. عمل خالص کردن به میزان وسیعی توسط تولیدکنندگان و با حذف ۱-۴ پنتادین و سیکلو-پنتادین که نقش بازدارنده را بازی می‌کنند صورت می‌گیرد. در هنگام انبار کردن، تکپارها به خصوص استیرن تبدیل به دوپار می‌شود. جهت جلوگیری از دوپار شدن بازدارنده بسپارش مثل دی بوتیل پروکاتشول اضافه می‌نمایند. حذف این بازدارنده درست قبل از شروع واکنش بسپارش توسط شستوی تکپارهای انبار شده به وسیله سود انجام می‌گیرد.

۳-۳-۲ ساختار همبسپار بوتادین-استیرن

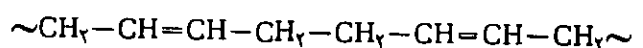
با فرض این که همبسپارش با ترکیب شدن سه مولکول بوتادین با یک مولکول استیرن انجام می‌گیرد، از لحاظ نظری می‌باید زنجیر درشت مولکولی به دست آید که واحدهای تکراری آن در طول زنجیر به صورت زیر باشد:



از این جهت شیمیدان باید قادر باشد روند بسپارش را طوری تنظیم کند که ساختار درشت مولکول شیبه ساختار لاستیک طبیعی شود. در واقع، بدین صورت نخواهد بود، زیرا چند شکل بسپارش ممکن است اتفاق افتد، برای مثال حالت بوتادین تنها را در نظر می‌گیریم:



بسپارش می‌تواند روی کربنهای ۱ و ۲ صورت گیرد و زنجیر زیر را بدهد:



ممکن است بسپارش روی کربنهای ۱ و ۲ صورت گیرد و زنجیر زیر را بدهد:

می‌شوند. اولین نوع این محصول که مدت‌های زیادی به نام G.R.S استاندارد نامیده می‌شد، دارای ۷۶ قسمت بوتادین و ۲۴ قسمت استیرن بود و به وسیله صابون قلیایی اسیدهای چرب به صورت امولسیون درمی‌آمد. کاتالیزور آن پرسولفات پتاسیم تنظیم‌کننده آن دودسیل مرکپتان و بالاخره پایدارکننده ضد اکسیژن آن فنیل-بتا-نفتیل آمین (که از تراکم دی فنیل آمین با استن به دست می‌آید) بود. این محصول با نام تجاری BLE وارد بازار شد. دمای این همسپارش 50°C و لاستیک به دست آمده می‌توانست مستقیماً پلاستیسیته شود. در میان انواع متعدد محصولهایی که به بازار آمده است می‌توان از مواد زیر نام برد:

— G.R.S 10 در تهیه این محصول به جای نمک قلیایی اسیدهای چرب از صابون اسید رسینیک استفاده شده است.

— G.R.S 20 در این محصول فقط ۲۰٪ استیرن وارد واکنش شده است. خاصیت پلاستیسیته آن بیشتر از مقدار استاندارد است.

— G.R.S 60 که در آن همسپارش در حضور مقدار کمی وینیل بنزن انجام می‌گیرد.

— G.R.S 65 دارای خاصیت دی الکتریک بسیار خوبی است.

بعدها که کارخانه‌های دولتی آمریکا توسط شرکت‌های خصوصی خریداری شد از همان علامت G.R.S برای محصولات خود استفاده کردند و نام یک علامت تجاری را که مخصوص خودشان بود به آن اضافه نمودند مثل آمرپول (Ameripol)، بوتاپرن (Butaprene)، هرکروول (Herecrol) فنیل پرن (Philprene)، پلوفلکس (Plioflex)، پلی ژن (Polygen)، سینپل (Sinpol) و غیره.

لازم به یادآوری است که انجمن آمریکایی آزمایش مواد^۵ (ASTM) در سال ۱۹۵۶ نامگذاری جدیدی را برای لاستیک‌های سنتزی پیشنهاد کرد، که عبارت بود از حرف اول تکپار به کار رفته به اضافه حرف R (حرف اول Rubber)، از این جهت الاستومرهای گروه G.R.S هم اکنون به نام S.B.R (Styrene-Butadiene Rubber) نامیده می‌شوند. در آلمان لاستیک‌های حاصل از همسپارش بوتادین-استیرن به نام بونا S (Bunna S) معروف است.

پس از تولید بونا‌های S_۱ و S_۲ بونا S_۳ که همسپار استاندارد است وارد بازار شد. برای تهیه آن از ۷۱ قسمت بوتادین و ۲۹ قسمت استیرن استفاده می‌شود. امولسیون‌کننده آن نکال B ایکس (Nekal BX)، کاتالیزور آن پرسولفات پتاسیم و تنظیم‌کننده آن دی پروکسید می‌باشد. همسپارش در 50°C انجام می‌گیرد. بونا S_۳ نسبتاً سخت بوده و می‌باید قبل

از مصرف به کمک حرارت پلاستیفه شود. کارخانه آلمانی سازنده عمده لاستیک طبیعی (Chemische Werke Buna) علاوه بر بونا S_۳ محصولات زیر را نیز تولید می‌نماید:

بونا S_۴ که بهترین پلاستیسیته را دارد این محصول احتیاج به عملیات حرارتی ندارد.

— بونا S_{۴L} این محصول چنانچه برای مدت زیاد در مقابل نور قرار گیرد به رنگ قهوه‌ای درخواهد آمد.

— بونا S_{۴T} این محصول مقاومت خوبی در مقابل ساییدگی دارد.

— بونا S_۵ این محصول حاوی مقدار زیادی استیرن است و در روکش کابل‌های الکتریکی از آن استفاده می‌شود. بونا S_۵ این محصول حاوی ۴۰٪ پلاستیسیان بوده و مورد استفاده آن در ساخت تیوپ و پاشنه کفش می‌باشد.

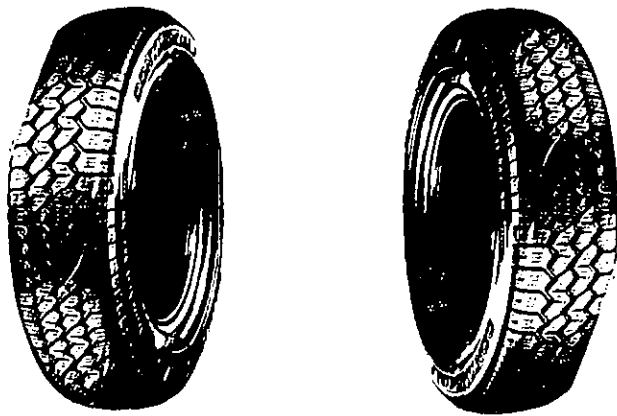
در کانادا polymercorporation لاستیک‌های مشابه G.R.S را به نام پلی سارز S (Polysars S) تولید می‌کند. در شوروی، الاستومرهای از نوع بوتادین-استیرن با نام S.L.S ساخته می‌شود.

در فرانسه شرکت فرانسوی مواد شیمیایی شل (Shell) با نام کاری فلکس (Cariflex) این محصول را تولید می‌کند و بالاخره در ایتالیا شرکت A.N.I.C آنرا با نام اروپرن (Europrene) تهیه می‌نماید.

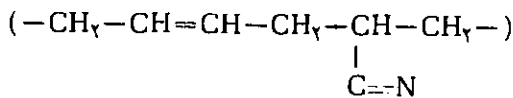
لازم به یادآوری است که در کنار تولید محصولات لاستیک سنتزی حاصل از عمل بسپارش در 50°C (نوع گرم) محصولات دیگری نیز که نتیجه عمل بسپارش در 5°C است، ساخته می‌شود (نوع سرد) این عمل در حضور یک سیستم کاتالیزور رودکس انجام می‌گیرد و لانکس همسپار را با داده کربن و یا روغن قبل از انعقاد مخلوط می‌نمایند.

۲-۳-۴ خواص و موارد استفاده- همسپار بوتادین-استیرن با لاستیک طبیعی دارای خصوصیات مشترکی است. در اینجا به بعضی از اختلافها که در کاربرد آنها مؤثر است اشاره می‌شود. نخست این که محصولات سنتزی در مقابل پارگی زنجیرها مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند و این بدین خاطر است که محصولات سنتزی نسبت به محصولات طبیعی زمان بیشتری برای افزایش خاصیت پلاستیسیته احتیاج دارند. برای افزایش خاصیت پلاستیسیته همسپار سنتزی می‌توان از موادی مثل فورفورال-فنیل هیدرازون استفاده کرد.

G.R.S ها (یا بهتر بگوییم S.B.R ها) از خود خاصیت چسبندگی نیز نشان می‌دهند که اشکالاتی را پیش می‌آورند. برای رفع این اشکال یا به صمغ سنتزی ۱۰ تا ۵ درصد لاتکس طبیعی و یا کروژین اضافه می‌نمایند.



واکنش در دمای حدود 30°C انجام می‌گیرد. چنانچه زنجیر بندی واحدهای تکراری تکپار همیشه یکی بوده و منظم باشند می‌باید زنجیر درشت مولکولی با واحدهای تکراری زیر به دست آید:



ولی در واقع، مانند حالت همپسار بوتادین-استیرن، ممکن است نظمهای مولکولی مختلفی تولید شود، در این صورت از نظم کامل زنجیر جلوگیری می‌شود. بنابراین در اینجا ساختار از ساختار همپسار بوتادین استیرن دارای بی‌نظمی کمتری است چراکه اکریلونیتریل به صورت افزایش ۵-۱ روی بوتادین می‌نشیند. چنانچه دمای همپسارش تا 5°C پایین‌رود ساختاری بانظم بیشتر حاصل می‌شود. در این صورت آنرا همپسار سرد نامند.

۴-۴-۲ انواع مختلف تجارتنی - در آلمان بونا N از سال ۱۹۳۵ با نام تجارتنی پربونان (Perbonan) تولید شد. این ماده در حدود ۲۵٪ اکریلونیتریل داشت. در حال حاضر انواع مختلف پربونان توسط سایر تولید می‌شود. درصد اکریلونیتریل به وسیله دورقم اول عددی که پس از نام پربونان می‌آید مشخص می‌شود مانند پربونانهای ۲۸۱۸ و ۲۸۱۵؛ پربونان ۳۳۱۵، پربونانهای ۳۸۱۵ و ۳۸۰۵ که به ترتیب ۲۸، ۳۳ و ۳۸ درصد نیتریل دارند.

در آمریکا، مقدار کمی توسط کارخانجات دولتی با نام GR-A (A = اکریلونیتریل) ساخته می‌شود. در حال حاضر کارخانجات خصوصی زیادی این ماده را تولید می‌نمایند که مهمترین آنها عبارتند از گودریچ (Goodrich) که به عنوان نمونه مواد زیر را تولید می‌کند: Hycar-OR-25 (با ۳۳٪ نیتریل)، Hycar-OR-15 (با ۴۰٪ نیتریل)، گودیسر (Goodyear) که محصول خود را با نام کمیگام (Chemigum) به بازار می‌دهد، فایرستون (Fireston) این ماده را با نام بوناپرن (Banaprene) می‌سازد.

برای بالابردن خواص فیزیکی و مکانیکی، لازم است به همپسار ولکانیده دوده کربن اضافه نمود. افزایش دما موجب پایین آمدن مقاومت در مقابل پارگی برای S.B.R می‌شود تا برای لاستیک طبیعی. برای لاستیک سنتزی زمانی که دما را از 15°C به 100°C بالا بریم این مقاومت به میزان ۶۵٪ کاهش می‌یابد در حالی که برای لاستیک طبیعی مقاومت به میزان ۲۵٪ کاهش می‌یابد S.B.R ها برای مدت طولانی‌تری نسبت به صمغ طبیعی در مقابل خمیدگی از خود مقاومت نشان می‌دهند و زمانی که یکبار ترک خوردگی در آنها ایجاد شود نسبت به مواد طبیعی این ترک خوردگی گسترش بیشتری پیدا می‌کند مقاومت در مقابل پارگی در مورد S.B.R کمی کمتر است تا در مورد لاستیک طبیعی، بالعکس مقاومت در مقابل فرسودگی برای S.B.R بیشتر است مخصوصاً در حالت اکسایش در برابر گرما. در پایان تذکر داده می‌شود که S.B.R هایی که در سرما تهیه می‌شوند در مقابل ساییدگی مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند تا S.B.R های معمولی و گاهی در مقایسه با لاستیک طبیعی نیز مقاومت بیشتری در برابر ساییدگی از خود نشان می‌دهند.

همپسارهای بوتادین-استیرن اهمیت زیادی در لاستومر-های سنتزی داشته و کاربرد اصلی آنها در صنایع لاستیک سازی است.

۴-۲ همپسارهای بوتادین-اکریلونیتریل

۴-۲-۱ طرز تهیه - طرز تهیه این همپسار تقریباً شبیه طرز تهیه همپسارهای بوتادین-استیرن است. ولی در عمل به مشکلات زیادی برخورد می‌شود. از جمله این که همپسار بوتادین غیر قابل حل بوده در نتیجه سیستم ناهمگن خواهد شد. از طرف دیگر اکریلونیتریل حلالیت قابل توجهی در آب داشته و در مقابل سایر مواد موجود در واکنش به خصوص کاتالیزورها فعالیت و واکنش پذیری بزرگی را از خود نشان می‌دهند.

جدول زیر مثالی از ترکیب استفاده شده برای همپسار را نشان می‌دهد:

ترکیب	نقش ترکیب	قسمت مقدار استفاده شده
آب	حلال	۱۵۰
نکال BXG	امولسیون کننده	۳/۶۰
دی پروکسید	تعمیر دهنده	۵/۳۰
پرسولفات پتاسیم	کاتالیزور	۵/۵۸
بوتادین اکریلونیتریل	واکنشگر	۷۲
اکریلونیتریل	»	۲۸

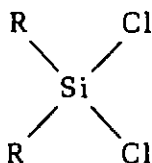
بوده و در روکشهای الکتریکی به کار برده می‌شود. شرکت گودریچ این ماده را با نام Hycar 2202 می‌سازد که عبارت است از یک لاستیک بوتیل برم دار که مقدار برم آن حدود ۱ تا ۳ درصد است این ماده با صمغ طبیعی یا S.B.R رقابت می‌کند.

درفرانسه - Societé du Caoutchouc Butyl (SO. BU)
در سال ۱۹۵۹ اقدام به تولید لاستیک بوتیل نمود، واکنش مزبوطه در 100°C - انجام می‌گیرد.

۴-۶ لاستیکهای سیلیکون

لاستیکهای سیلیکون به علت ساختمان و خواص آنها جای ویژه‌ای در مجموعه الاستومرهای سنتزی دارند. زنجیر اصلی درشت مولکولی آنها حاوی اتمهای سیلیسیم و اکسیژن می‌باشد.

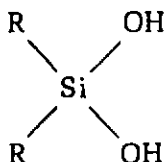
۴-۶-۱ طرز تهیه - نخست دی‌الکیل کلروسیلان به فرمول



از دو روش زیر تهیه می‌شود. الف) از واکنش

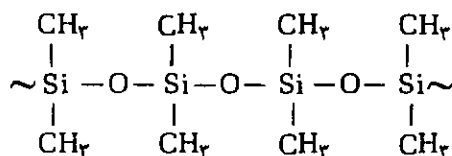
یک مشتق ارگانومیزیم (مشتق گرینیار) با سیلیسیم تتراکلرید SiCl_4 . ب) از سنتز سیلیسیم با مشتق هالوژنه $\text{R}-\text{Cl}$.

سپس دی‌الکیل سیلان تهیه شده را هیدرولیز کرده



دی‌الکیل سیلیکون به دست می‌آید که در آن

R تقریباً همیشه گروه متیل CH_3 می‌باشد. با بسپارش این تکپار که همراه با حذف آب است لاستیک سیلیکون به دست خواهد آمد که در زیر، زنجیر مولکول آن نشان داده می‌شود:



اگرچه این بسپار اشباع شده می‌باشد ولی می‌توان آنرا ضمن گرم کردن با بنزوئیل پراکسید و لکانیده کرد. مکانیزم عمل به این صورت است که پراکسید بنزوئیل تسولید رادیکالهای آزاد کرده، این رادیکالها هیدروژن مولکولهای بسپار شده را کنده و الانهای آزادی تهیه می‌شوند که می‌توان آنرا توسط مواد و لکانش به صورت شبکه درآورد. لازم به تذکر است که برای حصول به موادی با خواص الاستیک مورد توجه می‌بایست دی‌کلروسیلان اولیه دارای خلوص بسیار بالایی باشد.

U. S. Rubber CO. محصول خود را بانام پاراکریل

(Paracril) تولید می‌کند و استاندارد اوپل (Standard Oil) آنرا با نام استانکو پر بونان (Stanco-Perbunan) تولید می‌نماید. بالاخره در کانادا پلی‌سارها (Polysars) توسط Polymer Corporation و در فرانسه بوتاکریلها Butacril Ugine ساخته می‌شود.

۲-۵-۲ بسپارها و همبسپارهای ایزوبوتیلن

۲-۵-۱ تهیه و خواص آن - بسپارش ایزوبوتیلن در محلول، در دمای پایین و در حضور فلئوئورید بور BF_3 با کلرید آلومینیم AlCl_3 انجام می‌گیرد. برای این که الاستومر داشته باشیم بسپار می‌باید دارای جرم مولکولی حداقل ۶۰۰۰۰ باشد، در صنعت جرم مولکولی معمولاً بین ۶۰۰۰۰ و ۲۰۰۰۰۰۰ می‌باشد. خاصیت کشیده شدن آنها به ۱۰۰٪ می‌رسد. این ماده را همچنین به صورت مخلوط با سایر لاستیکها برای بهتر کردن مقاومت آن در برابر مواد شیمیایی مصرف می‌کنند. پلی‌ایزوبوتیلن به عنوان ایزوله کننده به کار می‌رود (گازها در مقابل آن نفوذ ناپذیر است). در آلمان این ماده بانام اپانول (Oppanol) و در آمریکا به نام ویتانکس (Vitanex) به بازار می‌آید.

ولی چنانچه همبسپارش ایزوبوتیلن با مقدار کمی ایزوپرن انجام گیرد، در این صورت محصول به دست آمده دارای مقداری ترکیب غیر اشباع خواهد بود که برعکس پلی‌ایزوبوتیلن تنها می‌تواند و لکانیده شود. در اینجا محصول و لکانیده مقاومت خوبی در برابر اکسیژن و مواد اکسنده از خود نشان می‌دهد. از آنجاکه گازها را نیز از خود عبور نمی‌دهد لذا مصارف گوناگونی می‌تواند داشته باشد. این محصول را لاستیک بوتیل می‌نامند.

در عمل ایزوبوتیلن را با مقادیر مختلف ایزوپرن (بین ۱/۵ تا ۴/۵ درصد وزنی ایزوبوتیلن وارد واکنش می‌کنند. حلال به کار رفته کلرید متیلن و دمای واکنش 80°C - است. در کلرید متیلن محلولی ۵٪ درصد کلرید آلومینیم اضافه می‌کنیم و واکنش سریع بوده و بسپار به صورت سوسپانسیون در کلرید متیلن تشکیل می‌شود در خاتمه سوسپانسیون را در آب گرم ریخته رسوب حاصل را پس از خشک کردن توسط مخلوط کن خرد می‌نمایند.

۲-۵-۲ انواع مختلف تجاری - تولید لاستیک بوتیل

در آمریکا از سال ۱۹۴۳ توسط استاندارد اوپل (Standard Oil CO) و سپس توسط کارخانجات دولتی بانام $\text{I}=\text{G}-\text{R}-\text{I}$ (ایزوبوتیلن) تولید شد. در حال حاضر مجدداً استاندارد اوپل این ماده را تولید و با نام انجی بوتیل (Engay Butyl) تولید و به بازار عرضه می‌نماید. در کانادا این ماده توسط Corporation Polymer بانام پلی‌سار بوتیل تولید می‌شود. Engay Butyl دارای ۱/۵ تا ۳/۵ درصد ایزوپرن

۲-۶-۲ خواص - برجسته ترین خاصیت لاستیکهای سیلیکون نگهداری خواص الاستیک آن در محدوده زیاد دما است (مثلاً بین ۵۰- و ۳۰۰°C).

به این لاستیک می توان همان موادی که به سایر لاستیکها اضافه می نمایند اضافه نمود مثل دوده کربن به عنوان موافعال، اکسید روی یا اکسید منیزیم به عنوان مواد خنثی، حتی گاهی به دلیل مصارف خوب آن در زمینه نگهداری گرما به آن مواد غیر قابل حساس در برابر گرما اضافه می شود مثل پنبه کوهی، پشم شیشه یا گرد میکا.

لاستیک سیلیکون را می توان به صورتهای مختلف نرم شده ونخی شکل مورد استفاده قرارداد.

لاستیکهای سیلیکون در مقابل روغن، اوزون و اشعه فرابنفش مقاومت کرده و دارای خواص الکتریکی خوبی است. برعکس لاستیک طبیعی، پس از این که آنرا برای مدت زیاد تحت فشار قرار دهیم، تغییر شکل نخواهد داد. برای مثال یک مکعب لاستیکی از این ماده را در ۱۵۰°C بین دو صفحه فولاد تحت فشار قرار می دهیم به طوری که ارتفاع آن نزدیک $\frac{1}{3}$ کاهش یابد. پس از قطع فشار دوباره به ارتفاع اولیه خود بازمی گردد.

۲-۶-۳ کاربرد - لاستیک سیلیکون را به مقدار زیاد در تولید اتصالات مختلف به کار می برند. اتصالاتی که یا در دمای بالا به کار می روند یا متحمل تغییرات سریع در دما هستند. لاستیکهای سیلیکون در صنایع هواپیما سازی نیز موارد استفاده زیادی دارد. چرا که در ارتفاع بالا در دمای ۷۰°C - لاستیک طبیعی در واقع ترد شده خاصیت الاستیسیته خود را از دست می دهد. از طرف دیگر اوزون در ارتفاع بالا به سرعت اغلب لاستیکهای معمولی را فاسد می کند در حالی که سیلیکونها بسیار پایدار بوده خواص الاستیک خود را حفظ می نمایند. ضمناً در هواپیما از این لاستیک برای بسیاری از هدایت کنندم های هوا که دمای آن به ۳۰۰°C می رسد استفاده می نمایند. در ساخت تیوبهایی که هوای ۲۰۰°C را در خود جای می دهند و برای روشن کردن توربینها به کار می روند از این لاستیک استفاده می شود در صنایع اتومبیل سازی نیز از لاستیک سیلیکون برای ساخت اتصالات زیادی که گاهی تعداد آن به ۳۰ نمونه می رسد استفاده می شود.

بالاخره برخی از روغنهای سیلیکون به مخلوطهای معمولی به منظور تهیه لاستیکهای با مشخصات فوق اضافه می شود. این لاستیکها را «لاستیکهای تغییر یافته به سیلیکون» می نامند.

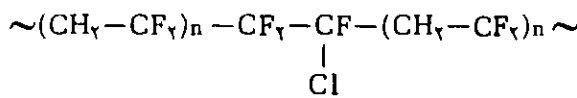
۲-۶-۴ انواع مختلف تجارتي - مقدار زیادی از این ماده از دی متیل سیلیکون به دست می آید مع ذلک بعضی از آنها دارای مقدار کمی رادیکال C_6H_5 است. در آمریکا این لاستیک به نام سیلاستیک^۶ (Dow corning corporation)

لاستیکهای لندسیلیکون^۷ (Union Carbide) و لاستیکهای جی - ای^۸ (General Electric Co) و در آلمان به نام سیلوپرن^۹ (Bayer) و سیلیکون-کاتوچو^{۱۰} (Wacker) در فرانسه به نام الاستومر رودورسیل^{۱۱} (Rhône-Poulenc) و در آلمان به نام لاستیکهای آی - سی - آی سیلیکون^{۱۲} یا سیلکور (Imperial Chemical industries) معروف است.

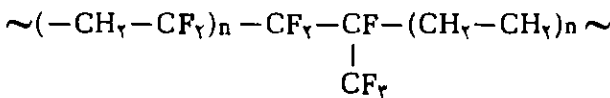
۲-۷ لاستیکهای فلوئوردار

اولین بسپارهای فلوئوردار که به طور صنعتی تولید شدند مواد پلاستیکی بودند که مهمترین آنها تفلون است. سپس مواد الاستیکی نیز از درشت مولکولهای فلوئوردار تهیه گسردید. برای آن هیدروکربنهای فلوئوردار یا کلروفلوئوردار غیر اشباع را با فلوئورید وینیلیدن همبند می نمایند این مواد را از لحاظ صنعتی به دودسته تقسیم می نمایند:

۱- همبندهای مونوکلروتری فلوئور اتیلن با فلوئورید وینیلیدن. در آمریکا این ماده به نام Kel-F-Elastomers معروف است این بسپارهای خطی که زنجیر آن دارای ساختمان زیراست بیشتر از ۵۰ درصد فلوئور دارند.



۲- همبندهای هگزافلوئور پروپیلن با فلوئورید وینیلیدن. در آمریکا این ماده به Viton A و Fluorel معروف است. ویتون آ دارای زنجیر زیر است:



این ماده حدود ۶۵ درصد فلوئور دارد.

لاستیکهای فلوئوردار معمولاً در مقابل گرما و حلالها و مواد شیمیایی مقاوم بوده و گازها نیز در آنها غیر قابل نفوذند. در خاتمه اضافه می شود که لاستیکهای سیلیکون فلوئوردار به نام Silastics L. S تهیه می شود که مقاومت خوبی در مقابل سرما و گرما از خود نشان داده و در مقابل مواد شیمیایی نیز مقاوم است.

- | | | |
|---|--------------------------|----------------|
| 1- Government rubber | | |
| 2- oxydant | 3- reductant | 4- cold rubber |
| 5- American Society for Testing Materials | | |
| 6- Silastic | 7- Linde silicone rubber | |
| 8- G.E. Rubbers | 9- Silopren B | |
| 10- Silicon-Kautschuk | | |
| 11- Elastomer Rhodorcil | | |
| 12- I.C.I Silicone Rubbers | 13- Silcosets | |

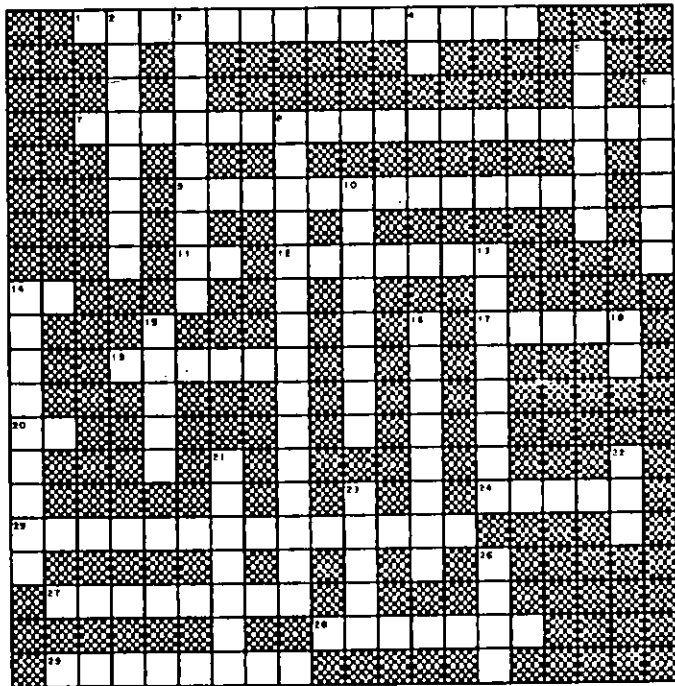
آموزش از طریق حل جدول اصطلاحات شیمی

برای این که دانش آموزان عزیز با اصطلاحات انگلیسی آشنایی بیشتر و عمیق تری پیدا کنند بر آن شدیم که جدولهایی به زبان انگلیسی بیاوریم. جدول زیر شامل اصطلاحات مربوط به فلزات است که برای هر کدام شرح ساده ای داده شده است، در شماره بعد پاسخ درست آن را چاپ خواهیم کرد.

جدول شماره ۲

ACROSS

- Forms when carbon compounds are burned in an oxygen-deficient atmosphere.
- A bleaching agent.
- The oxide of a nonmetal.
- The ending for the most common oxyacids.
- The process used to manufacture nitric acid.
- Arsenic
- An element that forms bonds with hydrogen bridges.
- The element that is the basis of organic chemistry.
- A group VI element.
- The number of electrons in the outer energy level of noble gases.
- Its anhydride has 4 P's and 10 O's.
- A pale green gas with seven outer energy electrons.
- A group V element whose compounds are renowned as poisons.
- Group VII elements.



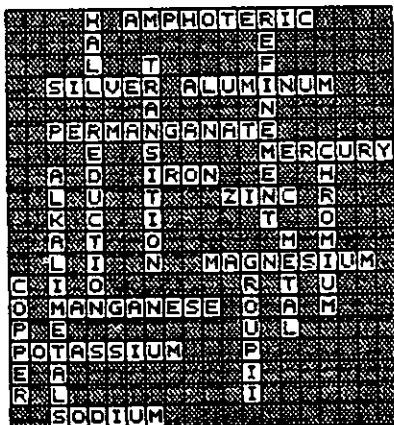
DOWN

- An ion formed when a common compound of nitrogen acts as a base and accepts a proton.
- A very weak acid used as an anti-septic.
- A noble gas.

- Organic compounds structurally related to ammonia.
- This element is used for filling lighter-than-air craft.

- An unpleasant smelling gas that is formed on heating thioacetamide.
- A colorless, odorless, tasteless gas that composes 78% by volume of the air.
- A compound of boron containing 2 boron and 6 hydrogen atoms.
- A different form of the same element.
- A compound that can hydrogen bond.
- The most common oxy-acid of sulfur.
- A noble gas.
- An element that is a brown liquid.
- The ending for the name of a salt formed from an acid that ends in "ic."
- The commercial process for making ammonia.
- The type of compound that forms when an oxide of a non-metal is dissolved in water.

Metals



پاسخ جدول شماره ۱

(مربوط به شماره ۱۰ زمستان ۶۵)

Journal of chemical education

شماره ۱۲ دسامبر ۱۹۸۵

سنتز شیمیایی

عنصر فلوئور

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

از مجله شیمی معدنی (Inorganic chemistry) شماره ۲۱ اکتبر ۱۹۸۶ نوشته کارل - و - کریست (Christe)

ترجمه: دکتر علی اکبر سودی - استادیار دانشکده کشاورزی زنجان

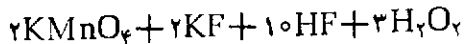
این عدم موفقیت‌ها با این واقعیت توأم است که فلوئور الکترو نگاتیو‌ترین عناصر بوده و اصولاً قوی‌ترین پیوندهای ساده را در ترکیباتش با عناصر دیگر تشکیل می‌دهد، که در واقع به این عقیده قابل پذیرش منجر شده است که: «تولید فلوئور با روشهای کاملاً شیمیایی غیر ممکن است».

منظور از این نوشته، گزارش اولین سنتز کاملاً شیمیایی عنصر فلوئور با راندمان و غلظت قابل توجه است. این سنتز بر این واقعیت استوار است که فلوئوریدهای فلزات واسطه حالات اکسایش (اکسیداسیون) بالا و از نقطه نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده به تشکیل آنیون می‌توانند پایدار شوند. از این رو NiF_4 و CuF_4 یا MnF_4 ناپایدار در فرم آنیونهای مربوطه MF_4^- پایدار می‌شوند. به علاوه به خوبی مشخص شده است که یک اسید لوئیس ضعیف تر نظیر MF_3 از نمک‌های

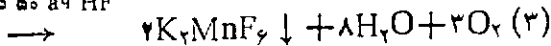
سنتز شیمیایی عنصر فلوئور وسیله بسیاری از شیمیدانان برجسته از جمله دیوی^۱، فرمی^۲، موآسان^۳ و راف^۴ برای حداقل مدت ۱۷۱ سال دنبال شده است. تمام کوششهای این شیمیدانان با عدم موفقیت مواجه شده بود و تنها سنتز عملی مشهور فلوئور، فرایند الکترو شیمیایی موآسان است، که دقیقاً ۱۰۰ سال قبل کشف شد.

اگرچه در اصل، تجزیه حرارتی هر فلوئوریدی به محصول فلوئور محدود می‌شود، دماهای واکنش مورد نظر و شرایط آنقدر شدید هستند که واکنش سریع فلوئور متصاعد شده با دیواره‌های ظرف عمل داغ، بسر جداسازی مقدار قابل توجه فلوئور پیشی می‌شود. از این رو، حتی در مورد واکنش K_2PbF_6 که در مورد آن تبلیغات زیادی شده است فقط مقادیر اندکی فلوئور جدا می‌شود.

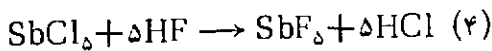
آبی HF، تهیه شده است.



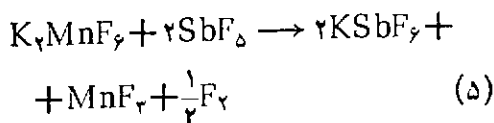
درصد ۵۰ a۹ HF



بازده ۳۰ درصد که قبلاً گزارش شده بود. به ۷۳ درصد افزایش یافت و احتمالاً این بازدهی از طریق اصلاح روش شستشو دادن (به کار بردن استون به جای HF) می‌تواند افزایش یابد. ماده اولیه دیگر SbF_5 است که با درصد بالا از SbCl_5 و HF می‌توان تهیه کرد.



چون هر دو ماده اولیه K_2MnF_6 و SbF_5 بدون به کار گیری F_2 از محلول HF تهیه می‌شوند، واکنش:



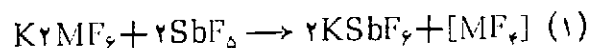
یک سنتز کاملاً شیمیایی فلوتور را نشان می‌دهد. واکنش جا به جایی بین K_2MnF_6 و SbF_5 در یک ظرف از فولاد زنگ‌نزن عایق شده با تفلون در ۱۵۰ درجه سانتیگراد برای یکساعت انجام می‌گیرد. گساز فرار در ۱۹۶ - درجه سانتیگراد به وسیله PVT اندازه‌گیری و واکنش با جیوه و بوی مشخص آن تولید فلوتور را روشن ساخت. مشخص شد که محصول فلوتور بر اساس واکنش (۵) بیش از ۴۰ درصد است، اما امکان بسیار دارد که با ایجاد شرایط مناسب آزمایشی، مقدار آن را افزایش داد گاز فلوتور با فشار بیش از یک اتمسفر در این روش تولید شد.

به طور خلاصه، تولید کاملاً شیمیایی عنصر فلوتور را می‌توان در محصول با بازدهی و غلظت بالا و طریق یک جا به جایی خیلی ساده بین مواد اولیه‌ای که با بازدهی زیاد از محلول HF تهیه می‌شوند و بیش از ۸۰ سال از شناسایی آنها می‌گذرد انجام داده نظیر موارد شیمی گاز کمیاب یا NF_3 ، سنتز موفقیت آمیز عنصر فلوتور نشان می‌دهد که هرگز با عقاید پذیرفته شده تلاش انتقاد آمیز را نباید متوقف ساخت.

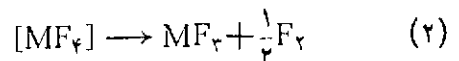
پانوشتها :

1. Davy
2. Fermy
3. Moissan
4. Ruff

خود به وسیله یک اسید لوئیس قویتر مانند SbF_5 می‌تواند جا بجا شود.



اگر MF_4 آزاد شده از نظر ترمودینامیکی ناپایدار باشد، به خودی خود به فلوتورید نظیر MF_3 یا MF_2 همزمان با آزاد شدن فلوتور تجزیه خواهد شد:

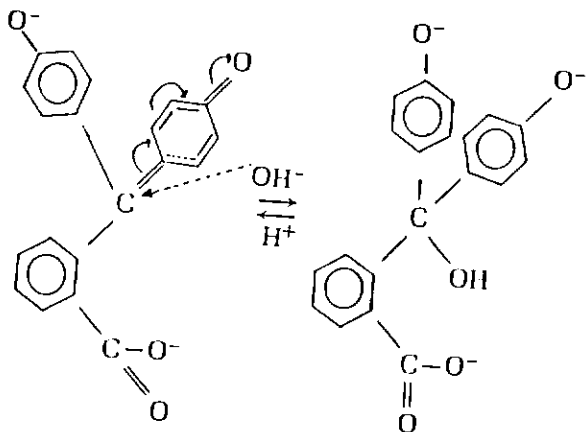


چون واکنش معکوس (۲) از نظر ترمودینامیکی مساعد نیست، فلوتور را حتی در فشارهای نسبتاً بالایی توان تولید کرد. در نتیجه، تولید شیمیایی عنصر فلوتور را به وسیله یک جا به جایی خیلی ساده می‌توان انجام داد، مشروط بر اینکه یک کمپلکس آنیونی فلوتور و مناسب انتخاب شود که بدون به کار گرفتن عنصر فلوتور تهیه شده و از یک مولکول که از سطر ترمودینامیکی ناپایدار باشد مشتق شود. نمکی که برای این تحقیق انتخاب شده، K_2MnF_6 بود. نمک مزبور از سال ۱۸۹۹ به این طرف شناخته شده و به بهترین وجه از محلول

پرسش و پاسخ

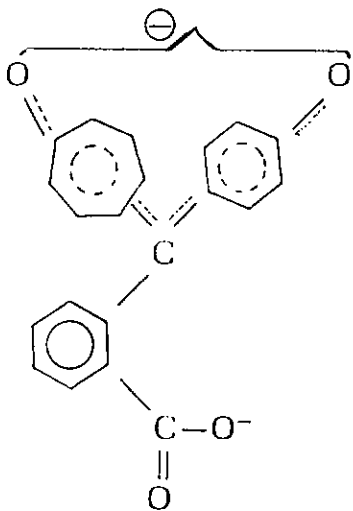
حسام امینی
مدرس تربیت معلم

معرف به مشتقات تری فنیل کریبنول مبدل می‌شود، ترکیب اخیر بی رنگ است.



فنل فتالین (بی رنگ)

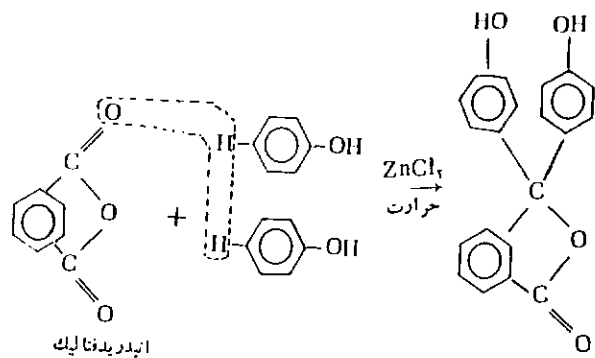
توجه - فنل فتالین به رنگ ارغوانی شامل سیستم مزدوج گسترده (*extended conjugated system*) است. از این نظر فرمول ساختمانی آن را بهتر است به صورت زیر



فنل فتالین جامد است، با بلورهای بی رنگ، در 254°C ذوب می‌شود، در الکل بخوبی محلول است. در آزمایشگاه به

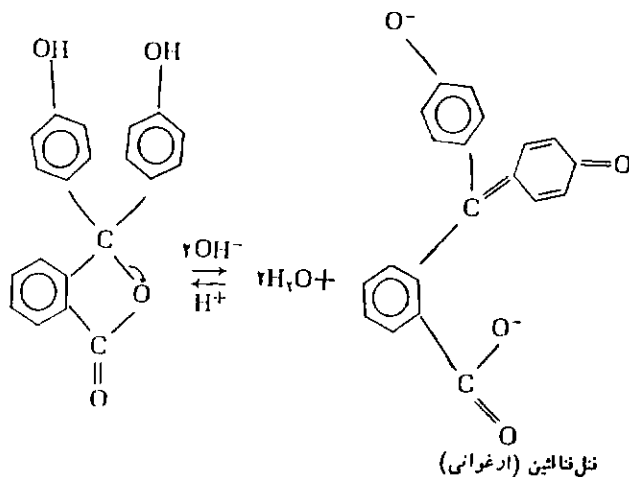
پرسش ۱- آیا فنل فتالین در محیط قلیایی غلیظ بی رنگ است؟

پاسخ - فنل فتالین *Phenol phthalein* به فرمول مولکولی $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ از معرفهای مشهور است. از حرارت دادن انیدرید فتالیک با فنل معمولی در مجاورت ZnCl_2 یا اسید سولفوریک حاصل می‌شود:



فنل فتالین (بی رنگ) نقطه ذوب 254°C

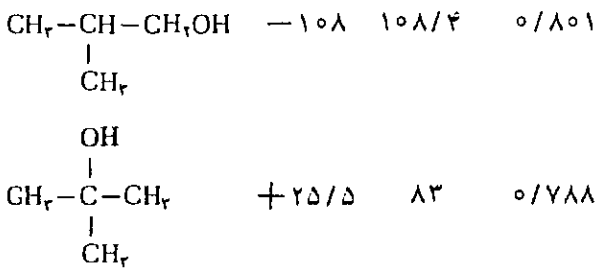
این معرف در محیط اسیدی بی رنگ است و لسی در محیط قلیایی رقیق در pH حدود ۸/۳ تا ۱۰/۴ به رنگ قرمز ارغوانی درمی‌آید. تغییر فرمول ساختمانی فوق در محیط قلیایی رقیق به صورت زیر است:



فنل فتالین (ارغوانی)

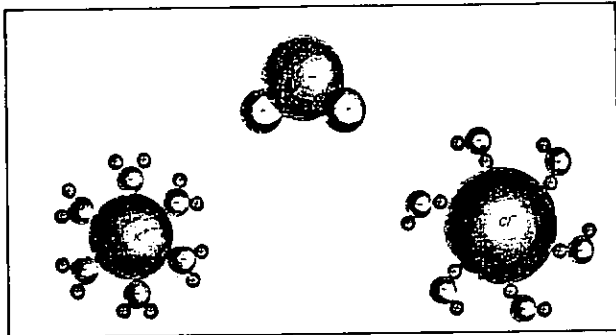
در محیط قلیایی غلیظ (pH های بالاتر از ۱۰/۴) این

جرم حجمی نقطه جوش نقطه ذوب



پرسش ۳- چرا قابلیت انحلال کلرید سدیم در آب، با تغییر دما، تغییر چندانی نمی‌کند؟
پاسخ- انحلال مواد یونی در آب، به طور عمده شامل دو مرحله زیر است:

الف- گسستن شبکه یونی و تفکیک یونها از یکدیگر و بخش شدن آنها در لابلای مولکولهای حلال. این مرحله چون شامل گسستن پیوند است گرما گیر است (ΔH مثبت دارد).
ب- احاطه شدن یونهای نمک توسط مولکولهای آب (مرحلهٔ ئیدراتاسیون) این مرحله چون شامل تشکیل پیوند است گرمازا است (ΔH منفی دارد) باید در نظر داشت دومرجه فوق، به‌طور تساوم انجام می‌گیرد یعنی بسا قرار گرفتن نمک در آب مولکولهای آب، از طرف قطب‌های مثبت ئیدروژن یونهای منفی نمک و از طرف قطب‌های منفی اکسیژن، یونهای مثبت نمک را تحت تأثیر نیروی جاذبه قرار می‌دهند.
شکل زیر انحلال کلرید پتاسیم را در آب نشان می‌دهد:



در مورد انحلال هر نمک در آب از دیدگاه تبادل انرژی دو مورد قابل تشخیص است

۱- انحلال گرمازا، در صورتیکه انرژی حاصل از ئیدراتاسیون یونها، بیش از انرژی شبکه بلوری نمک باشد، انحلال، گرمازا خواهد بود. با افزایش دما، قابلیت انحلال آنها در آب کاهش می‌یابد و هرچه ΔH کمتر باشد (قدرمطلق ΔH بیشتر باشد) قابلیت انحلال آنها با افزایش دما کمتر خواهد

عنوان معرف محیط‌های قلیایی مصرف می‌شود.

همانطور که گفته شد در محیط قلیایی آنیون دو ظرفیتی آن ارغوانی و آنیون سه ظرفیتی آن بی‌رنگ است. قابل ذکر است که فنل فتالین به عنوان ملین مصرف پزشکی دارد.
پرسش ۲- تغییرات نقاط جوش و ذوب در انواع الکلها چگونه است؟

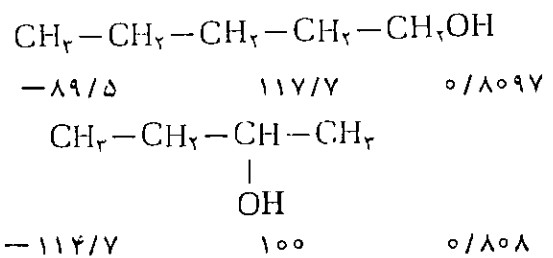
پاسخ - می‌دانیم آندسته از مواد آلی که دارای عامل ئیدروکسیل ($\text{O}-\text{H}$) هستند (مانند الکلها، فنلها و اسیدهای کربوکسیلیک) در تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی شرکت می‌کنند. بنابراین در الکلها نیز (به ویژه در الکلهای کم کربن) پیوند هیدروژنی در نقطه جوش آنها نقش عمده‌یی دارد.

حال باید در نظر داشت که در مولکول يك الکل هر چه تعداد گروههای آلیلی که عامل OH را در میان گرفته‌اند کمتر باشد امکان پیوستگی مولکولهای الکل با مولکولهای مجاور از طریق پیوند هیدروژنی فراهم‌تر است که در این صورت نقطه جوش نیز بالاتر خواهد بود.

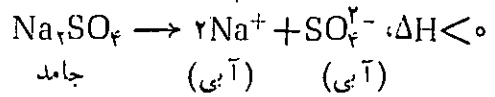
بنابراین الکلهای نوع اول نسبت به الکلهای نوع دوم و آنها نیز نسبت به الکلهای نوع سوم ایزومر نقطه جوش بالاتری خواهند داشت و مسلم است که در صورت یکسان بودن نوع الکل آنکه شاخه کمتری دارد به علت قوی‌تر بودن نیروی واندروالسی در نتیجه امکان بیشتر نزدیک شدن مولکولها نقطه جوش بالاتر و حتی جرم حجمی بیشتری خواهد داشت. در مورد نقطه ذوب انواع الکلها باید گفت، الکلهایی که ساختمان مولکولی متقارن دارند نسبت به سایر ایزومرها نقطه ذوب بالاتری خواهند داشت زیرا مولکولهایی که ساختمان متقارن و کروی دارند ضمن انجماد بهتر و آسانتر می‌توانند در شبکه بلور قرار گیرند
از اینرو الکلهای نوع سوم نسبت به انواع دیگر الکلها نقطه ذوب بالاتری دارند.

مثال- نقطه ذوب و جوش ایزومرهای بوتانل چنین است:

جرم حجمی نقطه جوش ($^{\circ}\text{C}$) نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)



بود. مانند انحلال سولفات سدیم:

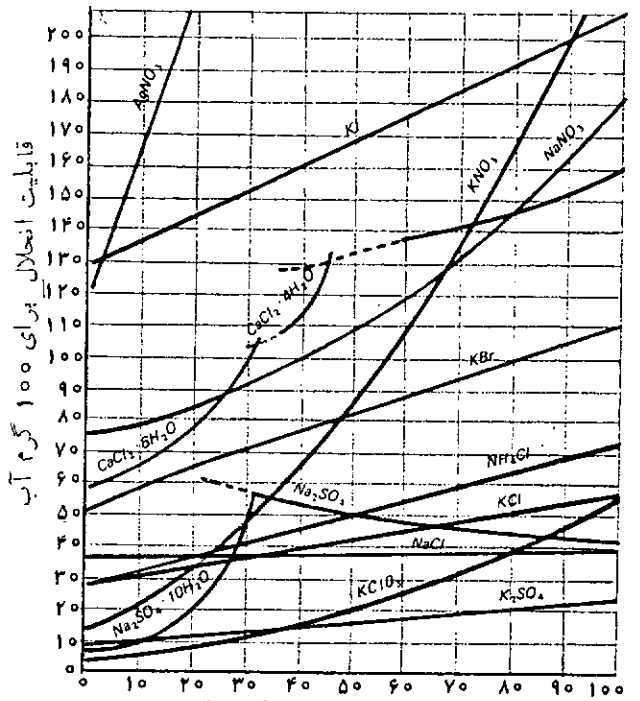


انحلال این نمکها در دمای معمولی، بدویزه درموردی که انحلال در جهت افزایش میزان بی نظمی باشد به خوبی انجام می گیرد.

۲- انحلال گرما گیر، انحلال نمکهایی که دارای انرژی شبکه بلوری زیادی بوده و انرژی حاصل از هیدراتاسیون یونها کمتر از انرژی شبکه بلوری آنها باشد پدیده بی گرما گیر خواهد بود. انحلال اینگونه نمکها در آب هنگامی به خوبی صورت می گیرد که در جهت افزایش میزان بی نظمی باشد (ΔS واکنش مثبت باشد)

(باید در نظر داشت که انحلال اکثر نمکها در آب در جهت افزایش آنتروپی یعنی میزان بی نظمی است). روشن که قابلیت انحلال این نوع نمکها با افزایش دما، افزایش می یابد (افزایش دما، موجب افزایش اثر عامل آنتروپی می شود) و هرچه ΔH بیشتر باشد. قابلیت انحلال آنها با دما افزایش بیشتری خواهد داشت.

نمودار زیر تغییرات قابلیت انحلال چند نمک را بر حسب تغییرات دما نشان می دهد:

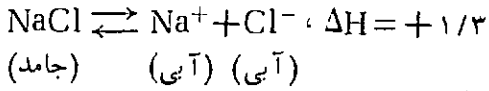


دمای سلسیوس (سانتیگراد)
حال به موضوع مورد نظر یعنی انحلال کلرید سدیم، در آب باز می گردیم برای هر مول کلرید سدیم، انرژی شبکه

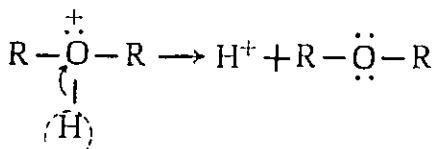
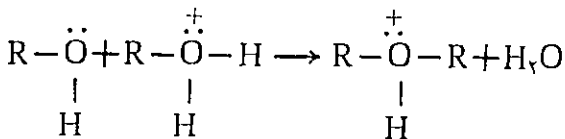
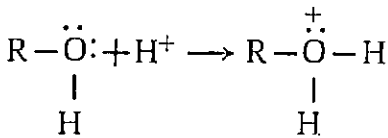
بلوری برابر ۱۸۴ کیلو کالری و انرژی هیدراتاسیون برابر ۱۸۲/۷ کیلو کالری برمول است. پس:

$$\Delta H = E_1 - E_2 = 184 - 182.7 = +1.3 \text{ kcal/mol}$$

با توجه به مقدار ΔH ، پاسخ پرسش روشن می شود زیرا کم بودن مقدار ΔH نشانه آن است که تغییر دما در جابجایی تعادل زیر نقش زیادی ندارد:

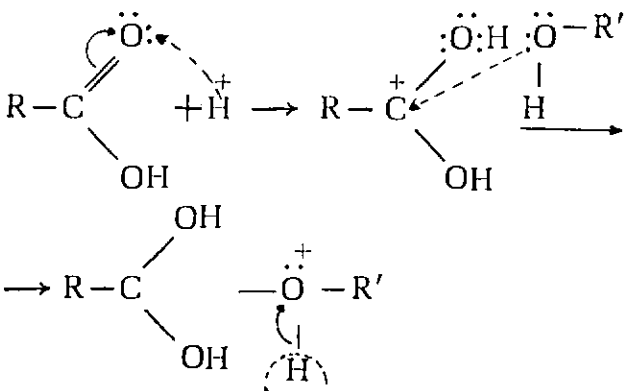


پرسش ۴- مکانیسم جذب آب از الکلها و تشکیل اتر اکسید چگونه است؟
پاسخ- در صورتی که از دو مولکول الکل (در شرایط مناسب) یک مولکول آب جدا شود، اتر اکسید به دست می آید. مکانیسم این واکنش را در محیط اسیدی به صورت زیر می توان نشان داد:



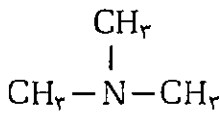
پرسش ۵- مکانیسم واکنش استری شدن چگونه است؟
پاسخ- واکنش استری شدن از آنجا که با تبادل انرژی چندانی همراه نیست بسیار کند است. و در مجاورت مقدار کمی H^+ به عنوان کاتالیزور شروع می شود.

مکانیسم این واکنش را به صورت زیر می توان نشان داد:

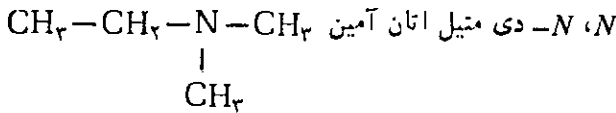


پرسش ۶- نامگذاری آمینهای نوع دوم و سوم بدروش آریو باک چگونه صورت می گیرد؟
 پاسخ- در مورد نامگذاری آمینهای نوع دوم، ابتدا پیشوند N (از کلمه Nitrogen)، سپس نام بنیان سبکتر آنگاه نام ئیدرو کربن هم کربن با بنیان سنگین تر و در آخر کلمه آمین می آورند. مثال:

CH₃-NH-CH₃ N-متیل متان آمین
 CH₃-CH₂-NH-CH₃ N-متیل اتان آمین
 در مورد آمینهای نوع سوم، پیشوند N به تعداد شاخه‌ها تکرار می شود مثال:

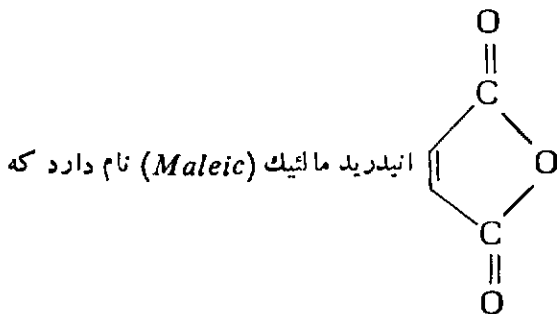
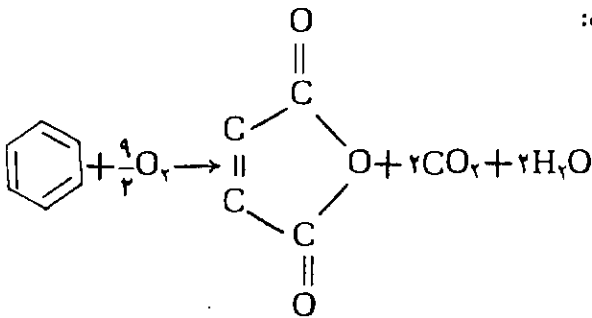


N، N- دی متیل متان آمین

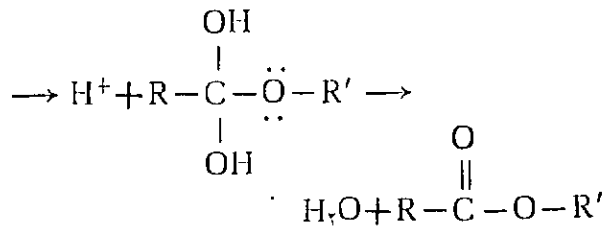


پرسش ۷- بنزن در چه شرایطی اکسید می شود؟

پاسخ- حلقه بنزن در مقابل اکسیداسیون مقاومت می کند، پرمنگنات پتاسیم و دی کرومات پتاسیم بر آن بی اثرند، اما اکسیژن هوا در مجاورت کاتالیزور پتو کسید و انادیم در دمای بالا آن را اکسید می کند و اکسیداسیون بنزن به صورت زیر است:

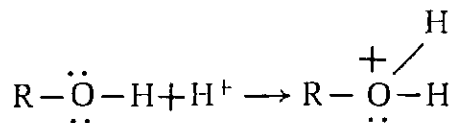


اسید مربوط به آن به نام اسید مالئیک به فرمول HOOC-CH=CH-COOH می باشد.

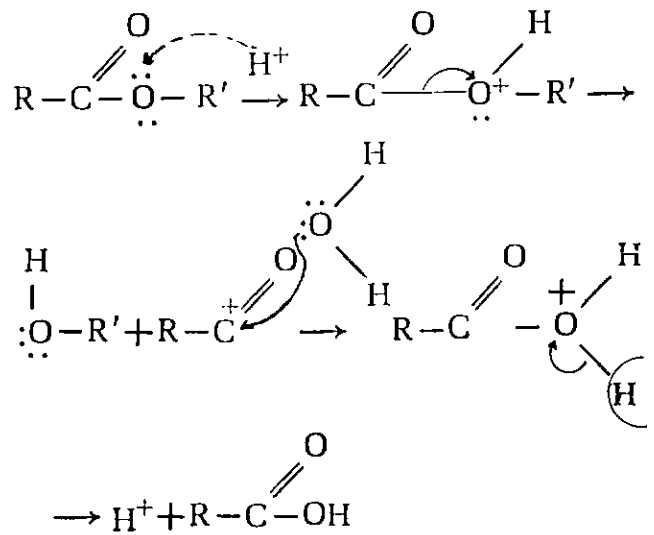


به طوری که ملاحظه می شود آغاز واکنش با حمله پروتون به اکسیژن دارای پیوند π که از بار منفی قابل توجهی برخوردار است صورت می گیرد. این عمل منجر به تشکیل یون کربنیم می شود. این یون نیز به نوبه خود مورد حمله نوکائوفیلی الکل قرار می گیرد (به علت وجود جفت الکترونیهای غیر پیوندی در لایه اکسیژن، الکل خصالت نوکائوفیلی دارد). که منجر به تشکیل یون اکسورنیم می شود. با گرایش الکترونیهای پیوند O-H به سوی اکسیژن، H⁺ باز یابی می شد و عمل استری شدن را ادامه می دهد.

نکته قابل توجه اینکه H⁺ به کار رفته به عنوان کاتالیزور در صورتی که زیاد تر از مقدار لازم باشد، مانع پیشرفت واکنش می شود زیرا H⁺ می تواند مولکول الکل را به ترتیب زیر پروتونه کرده



و مانع حمله نوکائوفیلی الکل به یون کربنیم حاصل شود. قابل ذکر است که واکنش ئیدرولیز یعنی اثر آب بر استر نیز در مجاورت H⁺ کاتالیز می شود مکانیسم واکنش چنین است:



این مقاله در ارتباط با کتاب شیمی
کلاس چهارم علوم تجربی - ریاضی
و فیزیک تهیه شده است.

آشنایی با شیمی پلیمرها (بسیارها)

جهانی دوم عاملی جهت تسریع ساخت مواد بسیاری شد و برخی از مواد بسیاری مانند پلی آمید، پلی استروآکرلیک به صورت الیاف به بازار آمد. فن تولید فیلمها و پلاستیکها در این دوره با ساخت مواد جدیدی نظیر سیلیکونها، پلی آمیدها و پلی استرها رونق گرفت و جهت مطالعه و شناسایی آنها از کروماتوگرافی گازی، زیرقرمز و پراش اشعه X استفاده شد. دهه ۶۰-۱۹۵۰ را دهه «مهندسی مولکولی» می نامند. بدین معنی که پژوهشگران موادی را که به نظر می رسید جالب باشند طراحی و سپس با استفاده از مولکولهای کوچک آنها را سنتز نمودند.

در دهه ۷۰-۱۹۶۰ فرصتی پیش آمد تا کارهای آزمایشگاهی بیشماری که قبلاً انجام گرفته بود به مرحله صنعتی برسد و بدین ترتیب مصارف مهمی را در صنایع اتومبیل سازی و هواپیما سازی پیدا نماید. کارهای انجام گرفته از سال ۱۹۷۰ تاکنون به قدری وسیع و متنوع است که ذکر نام آنها حتی به صورت فهرست وار از حوصله این مقاله خارج است ولی به هر حال ما نتایج کارهای انجام گرفته را به خوبی در محیط اطراف خود و نیز در صنایع مواد پلاستیکی، الیاف سنتزی، پاک کننده ها، چسب، فیلم، چرم مصنوعی و ... را می بینیم.

طبقه بندی درشت مولکولها

مواد درشت مولکولی به سه دسته تقسیم می شوند.

- ۱- بسیاری طبیعی؛ همان طور که از نامشان پیداست در طبیعت وجود دارند و دارای ساختار منظم اند سلولز، پروتئین (پلی آمینو اسیدها) کائوچو طبیعی (پلی ایزوپرن سیس ۱-۴) و بسیاری معدنی مثل سیلیکاتها از این نوعند.
- ۲- بسیاری مصنوعی؛ این نوع مواد در اثر تبدیل شیمیایی بسیاری طبیعی (بدون تغییر ساختاری در زنجیر اصلی) به دست می آیند. اسات سلولز و نیترات سلولز از این

مربوط به سخنرانی مورخ ۶۵/۱۲/۱۴ برای دبیران
شیمی تهران دکتر علی پور جوادی استاد یار دانشگاه
صنعتی شریف

مقدمه

شیمی بسیارها یکی از شاخه های علم شیمی است که راجع به مولکولهای بزرگ با جرم مولکولی بین چند هزار تا بیش از یک میلیون بحث می نماید. درشت مولکولها از مولکولهای کوچکی کسب تکپار نامیده می شوند و به صورت زنجیری به دنبال هم قرار گرفته اند تشکیل یافته اند. بشر بسیاری طبیعی مثل پنبه، کتان، پشم و ابریشم را قرنها بدون اینکه اطلاعی در مورد ساختار آن داشته باشد مورد استفاده قرار می داده است. در اوائل قرن جاری ابریشم مصنوعی و در سال ۱۹۱۴ لاستیک سنتزی تهیه شد ولی هنوز از ساختار و خواص آن اطلاعی در دست نبود تا اینکه با کوششهای اشتودینگر (Staudinger) و سپس کارهای کاروتز (Carothers) که در سالهای ۱۹۳۰-۱۹۲۰ انجام گرفت نظریه مربوط به ساختار درشت مولکولی بسیارها مطرح گردید. بدین ترتیب شیمی بسیارها متولد شد از این تاریخ پیشرفتهای زیادی در این زمینه به دست آمد که در زیر به صورت فهرست وارد به برخی از آنها اشاره می شود. در دهه ۴۰-۱۹۳۰ نظریه درشت مولکولی مورد قبول تمام دانشمندان واقع شد و بسیاری مهمی مانند پلی استیرن، پلی وینیل کلرید، نایلون، لاستیک سنتزی تهیه شد. ساخت پلی اتیلن در فشار بالا در این دهه انجام گرفت و توانست در جنگ جهانی دوم به عنوان روکش کابلهای زیر دریایی نقش مهمی را بازی کند. در دهه ۵۰-۱۹۴۰، جنگ

دسته‌اند.

۳- بسپارهای سنتزی؛ این نوع مواد درشت مولکولی که به صورت شیمیایی سنتز می‌شوند متشکل از مولکولهای کوچکی هستند که به طور پی‌درپی با هم زنجیر شده‌اند. هر گاه یک نوع تکپار در ساخت درشت مولکول مورد استفاده قرار گرفته باشد محصول را جور بسپار (*homo polymer*) و زمانی که زنجیر از دو نوع واحد تکپار تشکیل شده باشد محصول را همسپار (*copolymer*) می‌نامند و باز بنا به طرز قرار گرفتن تکپارها در کنار هم نامهای اتفاقی، متناوب، دسته‌ای و پیوندی را خواهند داشت.

بسپارها را بنا به خصوصیات که دارند و نیز مصارف ویژه‌ای که پیدا می‌نمایند به پنج دسته پلاستیکها، لاستیکها، لیاف، روکشها و چسبها می‌توان تقسیم نمود. پلاستیکها خود به دو دسته گرماسختها (*thermosets*) و گرمانرمها (*thermo plastics*) تقسیم می‌شوند. دسته اول به موادی گویند که پس از یکبار شکل‌دهی چنانچه مجدداً گرم شوند نمی‌توان شکل جدیدی به آن داد. الکیدها، اپوکسی‌ها، پلی‌استرهای غیر اشباع، اوره و ملامین، آلیدیکها، سیلیکونها و اورتانها از این جمله‌اند. دسته دوم به موادی گویند که برای بارهای متعدد با گرم کردن می‌توان شکل جدیدی به آن بخشید. پلی‌کربناتها، پلی‌استرهای اشباع، پلی‌ایتن سنگین و سبک، پلی‌پروپیلن، پلی‌استیرن، پلی‌آمیدها (نایلونها) از این دسته‌اند.

لاستیکها به دو دسته طبیعی و سنتزی تقسیم می‌شوند (برای اطلاع بیشتر در این زمینه بدرشد شیمی شماره ۸ مراجعه کنید). لیاف را به صورت طبیعی، مصنوعی و سنتزی می‌شناسیم. لیاف طبیعی خود بر حسب این که منشأ آنها چه باشد به نامهای لیاف حیوانی مانند (پشم، ابریشم، مو)، لیاف گیاهی (مانند پنبه، کتان، کف، چنایی) و لیاف معدنی (مانند پنبه کوهی، شیشه) معروف هستند لیاف مصنوعی در حقیقت همان لیاف طبیعی هستند که طی واکنشهای شیمیایی تغییرات جزئی در ساختار آنها به وجود آمده (مانند استات سلولز و نترات سلولز رایون کوپر آمونیوم) و بالاخره لیاف سنتزی که به طور سنتزی در آزمایشگاه از مولکولهای کوچک تهیه می‌شوند (در این زمینه نیز به رشته شیمی شماره ۱۰ مراجعه کنید) به عنوان روکشها (*coating*) می‌توان رنگها را مثال آورد که مهمترین آنها عبارتند از رنگهای وینیلی، اپوکسی، آکریلی، سلولزی، پلی‌استری، فنی، قیری، لانتکس (TiO_2).

چسبها به طرر کلی به هفت دسته زیر تقسیم می‌شوند:

۱- چسبهای معدنی مانند سیلیکات سدیم و اکسی کلرید

منیزیم

۲- پروتئین و مشتقات آن مانند آلبومین شیر، آلبومین ماهی سریشم ماهی، سریشم پوست و استخوان
۳- آهار و سلولز که به چسبهای گیاهی نیز معروف بوده و بدنامهای زیر یافت می‌شوند: آهار دکسترین (مخصوص کاغذ، چوب و پارچه) چسبهای سلولزی (مانند متیل سلولز، اتیل سلولز، استات سلولز، نترات سلولز، سدیم کربو کس متیل سلولز) و صمغهای قابل حل در آب مثل صمغ عربی و صمغ هندی (مخصوص کاغذ، تمبر و...)

۴- رزینهای سنتزی گرما نرم مخصوص چسب کفش، شیشه ایمنی، فلزات، چوب، لاستیک، کاغذ و... مانند پلی‌وینیل استات، پلی‌وینیل بوتیرال، پلی‌وینیل الکل، رزینهای پلی‌استیرن و رزینهای سنتزی آکریلی (مثل پلی‌ایزوبوتیلن، پلی‌آمیدها و سیلیکونها)

۵- رزینهای سنتزی گرما سخت مخصوص چسب چوب، پارچه، کاغذ، پلاستیک، لاستیک مانند فنل آلدهید، اوره آلدهید، ملامین آلدهید، رزینهای پلی‌اورتان و فوران
۶- رزینهای طبیعی و قیرها تهیه شده از آسفالت، ورنی یا لاک و روزن (کلوفن)

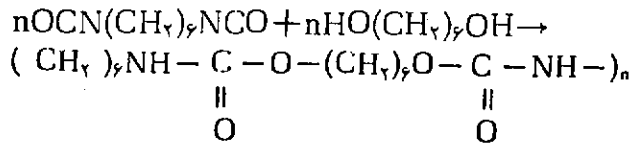
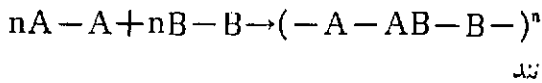
۷- لاستیکهای سنتزی یا طبیعی

جرم مولکولی و روشهای اندازه‌گیری آن

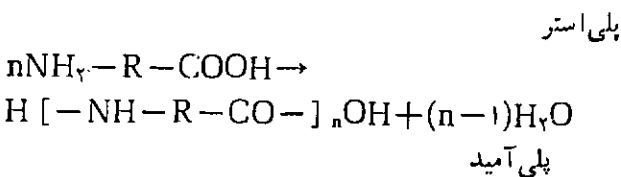
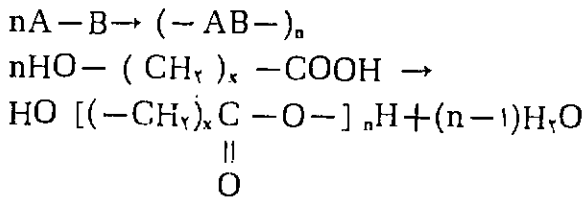
برای مولکولهای با جرم مولکولی کم، این مقدار ثابت بوده و مشخصه آن ترکیب می‌باشد و با تغییر کم در جرم مولکولی به ماده جدیدی نخواهیم رسید. در صورتی که در مولکولهای با جرم مولکولی زیاد، جرم مولکولی مقدار دقیق و ثابتی نبوده بلکه در محدوده‌ای می‌تواند تغییر یابد. تاکنون روشی جهت جداسازی مواد بسپاری بر حسب جرم مولکولی ابداع نشده است ولی می‌توان بسپارهای مشابه یا کسرهای از جرم مولکولی را از هم جدا نمود. بنا بر این برخلاف مولکولهای کوچک برای درشت مولکولها می‌بایست از جرم مولکولی متوسط صحبت کرد. همان طور که اشاره شد تمام درشت مولکولها جرم مولکولی یکسان ندارند بلکه هر زنجیر از تعداد واحدهای تکراری مختلفی تشکیل شده است. تعداد واحدهای تکراری در یک درشت مولکول را درجه بسپارش نامند. بسپاری را که محدوده جرم مولکولی آن وسیع باشد اصطلاحاً پلی‌مولکولاریا پلی‌دیسپرس گویند. شکل زیر منحنیهای توزیع جرم مولکولی دو بسپار با درجه متوسط بسپارش یکسان ولی با پلی‌دیسپرسیتة مختلف را نشان می‌دهد.

منحنی (۱) بسپاری را نشان می‌دهد که نسبت به بسپار

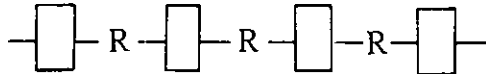
بسیار ش مرحله ای - بسیار ش مرحله ای به دو صورت می تواند اتفاق افتد. در نوع اول دو تکپار چند عاملی وارد واکنش می شوند و هر تکپار دارای فقط یک نوع گروه عاملی است.



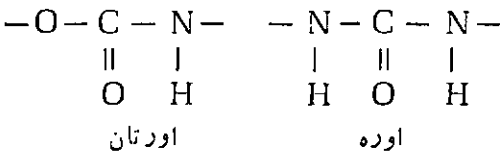
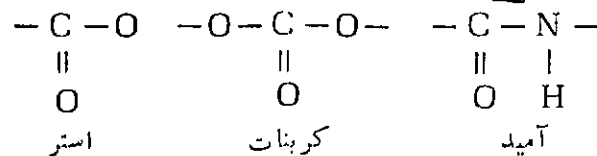
پلی اورتان
در نوع دوم هر تکپار دارای بیش از یک نوع گروه عاملی است
مانند



به طور کلی اگر بسیارهای مرحله ای به صورت



نمایش داده شود R می تواند $(-CH_2-)_x$ یا $\langle O \rangle$ و اتصال \square می تواند یکی از گروههای زیر باشد:

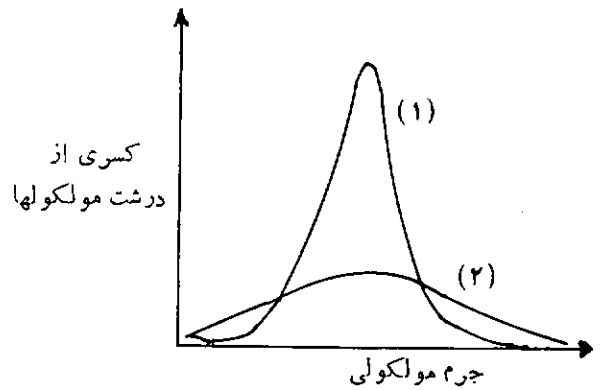


بدین ترتیب بسیار را به ترتیب از راست به چپ از پایین به بالا پلی اوره، پلی اورتان، پلی آمید، پلی کربنات و پلی استر نامگذاری می نمایند.

بسیار ش مرحله ای می تواند از طریق یکی از سه روش زیر تحقق یابد.

الف- بسیار ش توده ای: در این روش تکپار یا مخلوط

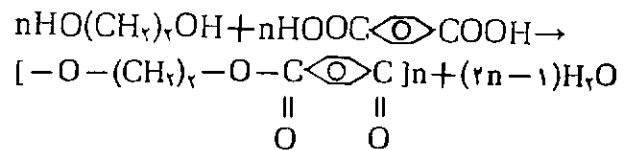
مربوط به منحنی (۲) دارای یکخواختی بیشتری در جرم مولکولی است. اهمیت پلی مولکولاریته یا پلی دیسپرسیته یک بسیار کمتر از اهمیت جرم متوسط مولکولی آن نیست.



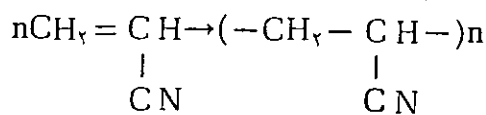
روشهای اندازه گیری جرم مولکولی عبارتند از گرانی، سنجی، اسمزسنجی، و نیز اندازه گیری گروههای انتهایی از طریق طیف نور سنجی یا واکنشهای شیمیایی.

سنتز بسیارها

فرایندی که مولکولهای تکپار را به بسیار تبدیل کند بسیار ش می نامند با روشهای مرحله ای یا تراکمی و افزایشی یا زنجیری می توان این فرایند را انجام داد. روش اول مخصوص تکپارهایی است که دارای گروههای عاملی $-OH$ ، $-COOH$ ، $-COCl$ ، $-NH_2$ ، $-N=C=O$ ، ... هستند. این نوع بسیار ش معمولاً (اما نه همیشه) همراه با حذف مولکولهای کوچکی مانند آب یا آمونیاک می باشد به عنوان مثال می توان تهیه پلی استر تریلن یا داکرون را نام برد.

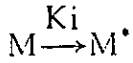


روش دوم مخصوص تکپارهای الفینی بوده و واکنش زنجیری صورت می گیرد. در این روش تبدیل تکپار به بسیار همراه با باز شدن پیوند دو گانه توسط رادیکال آزاد یا آغازگر یونی است. مانند تهیه پلی آکریلونیتریل از آکریلونیتریل که بدون حذف مولکول کوچک است.

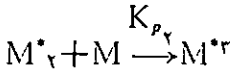
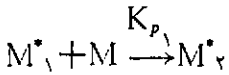


طول زنجیر که بستگی به شرایط واکنش دارد با اندازه گیری جرم مولکولی به دست می آید.
در زیر آگاهی بیشتری در مورد هر یک از دو روش بالا به دست می آوریم.

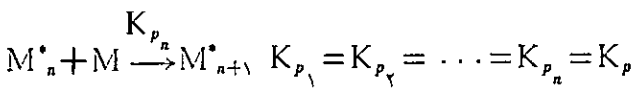
می گیرد. در مرحله آغاز، اولین مرکز فعال توسط يك مولکول تکپار تشکیل می شود.



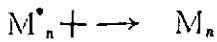
در مرحله پیشرفت با افزایش يك تکپار به مولکولی که حاوی مرکز فعال است طول زنجیر افزایش می یابد



با فرض



و بالاخره در مرحله پایانی پیشرفت واکنش متوقف می شود. این توقف یا به وسیله انهدام مرکز فعال بوده



و یا با انتقال مرکز فعال از روی زنجیر به روی تکپار یا حلال و یا غیره صورت می گیرد

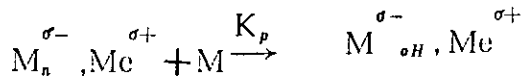


مکانیسم و سینتیک واکنشها بستگی به طبیعت مرکز فعال دارد. بنابراین واکنشهای بسیار را بنا به طبیعت مراکز فعال می توان به دسته های زیر تقسیم بندی کرد.

۱- بسیارش رادیکالی: در این نوع مرکز فعال رادیکال آزاد است M^*

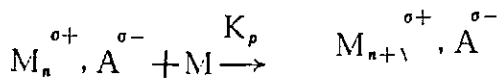
۲- بسیارش یونی: در این نوع مرکز فعال، یون است که خود به دو دسته تقسیم می شود:

الف) بسیارش آنیونی؛ در این نوع مرکز فعال يك آنیون است و در واقع زنجیر روی گونه فعال آنیونی که همراه با یون مخالف فلزی مثبت است رشد پیدا می کند.



کاربانیون

ب) بسیارش کاتیونی؛ در این نوع مرکز فعال يك کاتیون است و زنجیر روی گونه فعال کاتیونی که همراه با يك گروه قطبی منفی است رشد پیدا می کند.

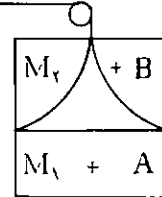


کربوکاتیون

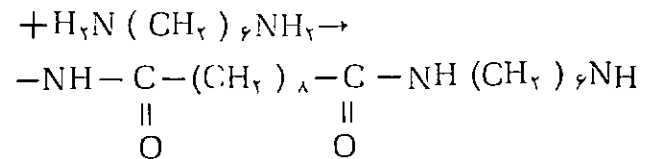
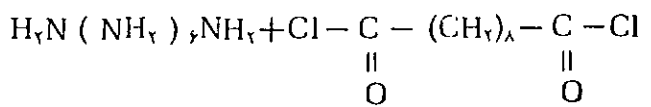
ادامه دارد

استوکیومتریک تکپارها برای مدت چند ساعت در گرمایی بالاتر از نقطه ذوب تکپارها به هم زده می شوند.

ب) بسیارش در محلول: در این روش بسیارش در حلال با غلظت ۲۰٪ از تکپار در دمای کمتر از $100^\circ C$ عملی می شود ج- بسیارش در سطح مشترک: در این روش از دو حلال امتزاج ناپذیر A و B (مثل آب و حلال آلی) و دو تکپار M_1 و M_2 استفاده می شود. به طوری که M_1 در A و M_2 در B حل پذیر است.



بسیارش دقیقاً در فصل مشترک دو حلال صورت می گیرد به عنوان مثال می توان پلی آمیدها را بدین طریق تهیه نمود. برای تهیه نایلون ۱۰-۶ سباسینیک اسید کلسرید $ClOC(-CH_2-)_8COCl$ را در کربن تتراکلرید حل و سپس توسط پی پت کم کم روی هگزامتیلان دی آمین $H_2N(CH_2)_6NH_2$ محلول در آب اضافه می کنیم. در مدت کوتاهی بسیارش در سطح مشترک انجام می گیرد. نایلون به دست آمده را می توان به وسیله پنس خارج ساخت معمولاً این عمل را توسط دستگاه متحرک انجام می دهند. نایلون را پس از شستشو و خشک کردن به شکل دوك می پیچند. فرمول مربوط به انجام این واکنش به صورت زیر است:

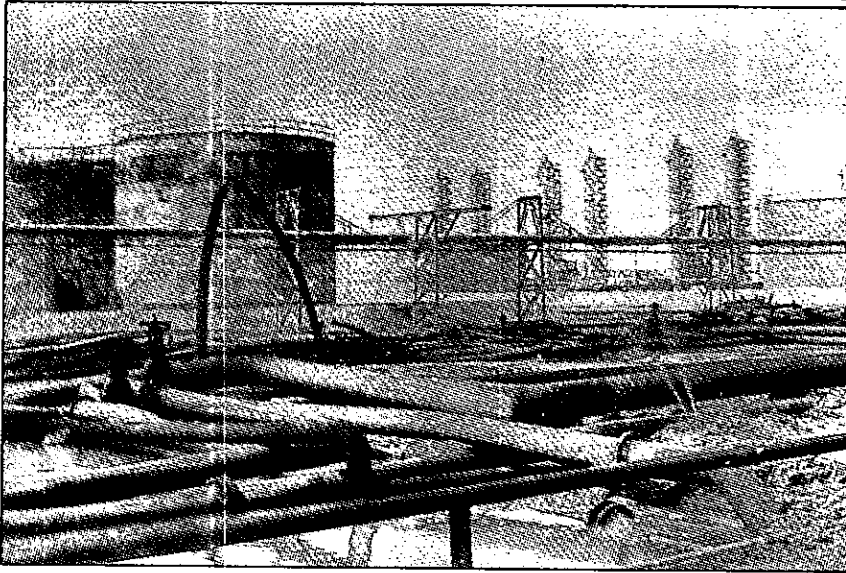


د- بسیارش به حالت امولسیون. تکپار یا تکپارهای حل ناپذیر در آب را در مقدار زیادی آب به شدت بهم زده بسیارش در فاز آبی صورت می گیرد.

بسیارش افزایشی

در بسیارش افزایشی مولکولهای تکپار به صورت زنجیر به یکدیگر اضافه می شوند و تکپارهای مورد استفاده می توانند غیر اشباع باشند مانند ترکیبات وینیلی، اتیلنی یادیانی و یا می توانند حلقوی باشند مانند اترهای حلقوی، آمیدهای حلقوی و یا آمینهای حلقوی.

این واکنش در سه مرحله آغاز، پیشرفت و پایانی صورت



آثار این استفاده در بین‌النهرین، الجزایر و کلدیه در پوشش مجاری آب، آب انبار، سد بندی و ... دیده می‌شوند. ایرانیان در نبرد بارومیان، بر گهای گیاه ویژه‌ای را به روغن آغشته می‌کردند. ماده دیگری به نام نفتا به آن می‌افزودند. آنگاه تیرهای خود را به آن آلوده می‌کردند و پس از آتش زدن به سوی دشمن رها می‌کردند، این تیرها به هر جا که می‌رسید، آتش می‌زد و می‌سوزاند. همچنین ایرانیان به هنگام دفاع از قلعه پترا در تفتاز به کمک نفت سوزان، رومیها را راندند. در تاریخ آمده است که جنگجویان ایرانی، کوزه‌های بسیاری را که از گوگرد و قیر انباشته بود، آتش می‌زدند و به سوی رومیها پرتاب می‌کردند.

مواد نفتی از گذشته‌های دور نیز کاربرد پزشکی داشت. مثلاً طبیعیدان رومی پلین لانسین (Plinelandian) و پزشک یونانی دیوسکرید (Dioscride) و امپراطور روم کالین (Callien) از آن استفاده پزشکی می‌کرده‌اند ولی به طور محقق، معلوم نیست که چه استفاده‌ای از آن می‌شده است. بعدها برای مداوای بیماریهای جلدی و عفونی، و با، بیماریهای کبدی، سل، رماتیسم و ... استفاده از آن معمول شد. شارون، جهانگرد فرانسوی که در

روغن معدنی یا نفت که در انگلیسی به آن پترولیوم (petroleum) و در فرانسه پترول (petrol) و در آلمانی اردول (erdol) می‌گویند. در زبان لاتین از دو کلمه لاتین پتروس (petros) به معنی سنگ و اولئوم (oleum) به معنی روغن ترکیب شده است. در زبان اوستایی کلمه «نپتا» به معنی روغن معدنی است که کلدانیها و عربها آن را از فارسی گرفته و نفت خوانده‌اند ولی دو تن از مستشرقان غربی به نامهای پروفیسور هرترفلد (Hertzfeld) و پروفیسور بیلی (Bailey) معتقدند که کلمه نفت از فعل «ناب» فارسی به معنی ضد رطوبت گرفته شده است مواد نفتی از قدیم شناخته شده و از آغاز شناسایی تا به امروز گام به گام بر اهمیت آن افزوده شده است. تاریخ هرودت که در حدود ۴۵۰ سال پیش از میلاد حضرت مسیح (ع) نوشته شده، نشان می‌دهد که از نفت و مشتقات آن از حدود چهار هزار سال پیش از میلاد استفاده شده است. تاریخ می‌گوید که در سیسیل، مردم با نفتی که از سطح زمین بالا آمده و به صورت چشمه‌ای کوچک پدیدار می‌شده آشنایی کامل داشته و از آن بهره می‌گرفتند. از بیتوم (bitum)، باقیمانده مواد نفتی است که پس از تبخیر مواد سبک به جا می‌ماند و چیزی مانده قیر است. به صورت سیمان در ساختمانها استفاده می‌شده است.

دنیای مقاله آشنایی با
صنعت نفت ایران

نفت

سیدرضا آقا پور

نیمه دوم قرن هفدهم، چند سالی در ایران به سز می برد، در سفرنامه خود آورده است که در مازندران، نفت سیاه و سفید یافت می شد و آن را برای مداوی سرماخوردگی به کار می بردند. نفت و فسر آورده های آن در مداوی زخم سر و مارگزیدگی نیز به کار می رفته است.

از جمله استفاده های دیگر از مواد نفتی موهیایی کردن مردمان در مصر قدیم بود.

از آغاز پیدایش فن مجسمه سازی، از بیتوم استفاده می شد. برای ساختن مجسمه های کوچک و ... و برجسته کردن چشم مجسمه ها و همچنین در تزئین ظرفها و سایر کارهای دستی، ایرانیان از بیتوم استفاده می کردند.

به طور خلاصه، می توان گفت گرچه مواد نفتی از مدت زمانی پیش توسط بشر شناخته شده بود، اما استفاده های جزئی از آن به عمل می آمد و در حقیقت قرن ۱۹ را باید تاریخ آغاز عصر نفت اعلام کرد و اگر دقیق تر بگوییم آغاز تولید صنعت نفت را باید سال ۱۸۵۴ دانست. در این سال در گالیسی (Galicia) دونه دارو ساز که مشغول تقطیر مواد نفتی بودند وجود اجزاء سبک مواد نفتی را دریافتند و پالایشگاه کوچکی ساختند که توانستند موادی برای روشنائی از نفت به دست آورند.

پس از آن با پیدایش روشهای مکانیکی مختلف برای استخراج، صنعت نفت ترقی کرد و چراغ نفتی که در سال ۱۸۵۳ به وسیله آنها ساخته شده بود از سال ۱۸۷۵ در بخارست رومانی هم متداول شد. در آن زمان دوهزار تن نفت به طریق گودبرداری کم و بیش عمیق استخراج می شد. اما باین همه باز نفت مصرف عمده ای نداشت و حتی پس از نسوآوری چراغ نفتی برای روشنائی، مصرف آن فقط در چراغ خلاصه می شد و باقیمانده مواد سبک آن را به علت نداشتن کاربرد به

دریا و رودخانه ها می ریختند.

کشف نفت:

نخستین عملیات حفاری در سال ۱۸۵۹ انجام گرفت. البته مقدمات انجام این عملیات از سال ۱۸۵۴ فراهم شده بود، در این سال بود که در ایالت پنسیلوانیای امریکا، مؤسسه ای به نام پنسیلوانیا راک اویل کمپانی - (Pennsylvania Rock Oil Com - pany) به منظور حفر چاه های نفت تشکیل شد و رئیس مؤسسه کننل درک (Drake) که به کشف نفت معروف است. با زحمتهای فراوان و وسایل فنی برای حفر چاه تهیه کرد. در آغاز کار، اهالی آنجا وی را مسخره کردند، و بالاخره موفق شد در تاریخ ۴۷ اوت ۱۸۵۹ در محل تیتوسویل (Titu - sville) در ایالت پنسیلوانیا شروع به حفر چاه کند و پس از چندی نفت بارنگ سیاه از دهانه چاه فوران کرد. در همان روز چهار هزار لیتر نفت به دست آمد. عمق نخستین چاهی که بدین ترتیب حفر شد، ۲۳ متر بیشتر نبود به زودی خیر فوران چاه نفت منتشر شد. دیگران نیز به حفر چاه اقدام کردند. به طوری که یکی از کشاورزان مجاور چاه های نفت از شغل خود دست کشید و چاه نفت دیگری حفر کرد. پس از مدتی در آمد او بسیار شد. به زودی سرمایه داران بی انصاف از اطراف به این صنعت جدید متوجه شدند و در مدت دو سال یعنی در فاصله سالهای ۱۸۶۳ تا ۱۸۶۵ فقط در فیلادلفیا هزار شرکت نفت تأسیس شد. هر کس چشم بسته و بدون اطلاع از این صنعت، شروع به حفر چاه می کرد. محل چاه های نفت به صورت شهری درآمد که در حدود ۶۰۰۰ نفر جمعیت داشت. در مدت ۱۰ سال اول در حدود ۶۰۰۰ چاه نفت حفر شد که سه چهارم آن بدون نتیجه بود. در آن وقت حفر هر چاه در حدود ۴ تا ۸ هزار دلار هزینه داشت.

کم کم به علت بالا رفتن میزان

استخراج و نبودن جاده و وسایل حمل و نقل منظم مانند راه آهن، بهای نفت هر روز کم تر می شد، در این هنگام، تنها راه حمل و نقل، رودخانه بود که آن هم به علت خشک شدن در تابستان بی استفاده می شد و در زمستان هم یخبندان مانع از حمل و نقل مرتب در آن بود. در مواقع دیگر سال هم چون در بین راه آسیابهای آبی زیاد بود. هر چند کیلومتر، سدی بدین منظور وجود داشت که حرکت منظم نفت کشتها را دچار اشکال می کرد. به همین علت، بهره برداران چاه های نفت به فکر افتادند که نفت را به وسیله لوله حمل کنند.

در آغاز کار کشیدن لوله مسأله ساده ای نبود زیرا در اثر چسبندگی مواد نفتی، عمل تلمبه ها خوب انجام نمی گرفت و از طرف دیگر در اثر پستی و بلندی زمین عبور از نقاط گوناگون دشوار بود ولی در اثر تخریبی که در سال ۱۸۶۴ به دست آمد، دشواریهای گوناگون برطرف شد. عملی شدن حمل و نقل به وسیله لوله به افزایش مصرف نفت کمک بزرگی کرد و علت اصلی هم، ارزان شدن حمل و نقل بود زیرا هزینه حمل یک بشکه ۱۵۹ لیتری نفت به وسیله خط لوله تا سواحل اقیانوس اطلس از سه چهارم تا ۱/۰۶ دلار بود. در صورتی که هزینه حمل همین مقدار نفت به وسیله واگنهای نفت کش سه دو دلار می رسید. پالایشگاه های نفت که در آغاز در اطراف چاه های نفت بنا شده بودند با رفع دشواریهای حمل و نقل به وسیله لوله بیشتر به سواحل اقیانوس اطلس و دریاچه های بزرگ در امریکا منتقل شدند و مرکز بزرگ پالایشگاه های کلیلوند به وجود آمد و به تدریج کمپانیهای بزرگ و فروشندگان عمده نفت ظاهر شدند. از سوی دیگر در اروپا هم، نفت جویان بیکار نشستند و با فاصله کمی برای استخراج نفت، دست به کار شدند، کم کم عملیات نفتی در سراسر جهان گسترش یافت.

نامه

اطلاعه

در باره نشریات رشد آموزش تخصصی

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

این نشریات در حال حاضر عبارتند از:

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

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

دبیران، دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر علاقه‌مندان به اشتراک این مجلات می‌توانند جهت اشتراک هر چهار شماره از یک مجله در سال مبلغ ۴۰۰ ریال به حساب ۹۲۹ خزانه بانک مرکزی - قابل پرداخت در کلیه شعب بانک ملی - واریز و فیش آن را همراه با فرم تکمیل شده زیر به نشانی تهران، جاده آبدلی، خیابان سازمان آب بیست متری خورشید مرکز توزیع انتشارات کمک آموزشی کد پستی ۱۶۵۹۸ - تلفن ۷۸۵۱۱۰

محل فروش آزاد
الف - تهران:

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

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



فرم اشتراک مجلات رشد تخصصی

اینجانب با ارسال فیش واریز مبلغ ۴۰۰ ریال، متقاضی اشتراک یکساله مجله رشد آموزش هستم.

نشانی دقیق متقاضی: استان شهرستان
کوچه پلاک
خیابان
تلفن

عنوان کتاب: شیمی عمومی

انتشارات : دانشگاه تهران

تاریخ انتشار: اردیبهشت ماه ۱۳۶۶، کتاب در ۴۸۸ صفحه

شامل یازده فصل و ضمیمه:

فصل ۱ (کلیات)، فصل ۲ (حالات سه گانه ماده)، فصل ۳

(اتم)، فصل ۴ (جدول تناوبی عناصر)، فصل ۵

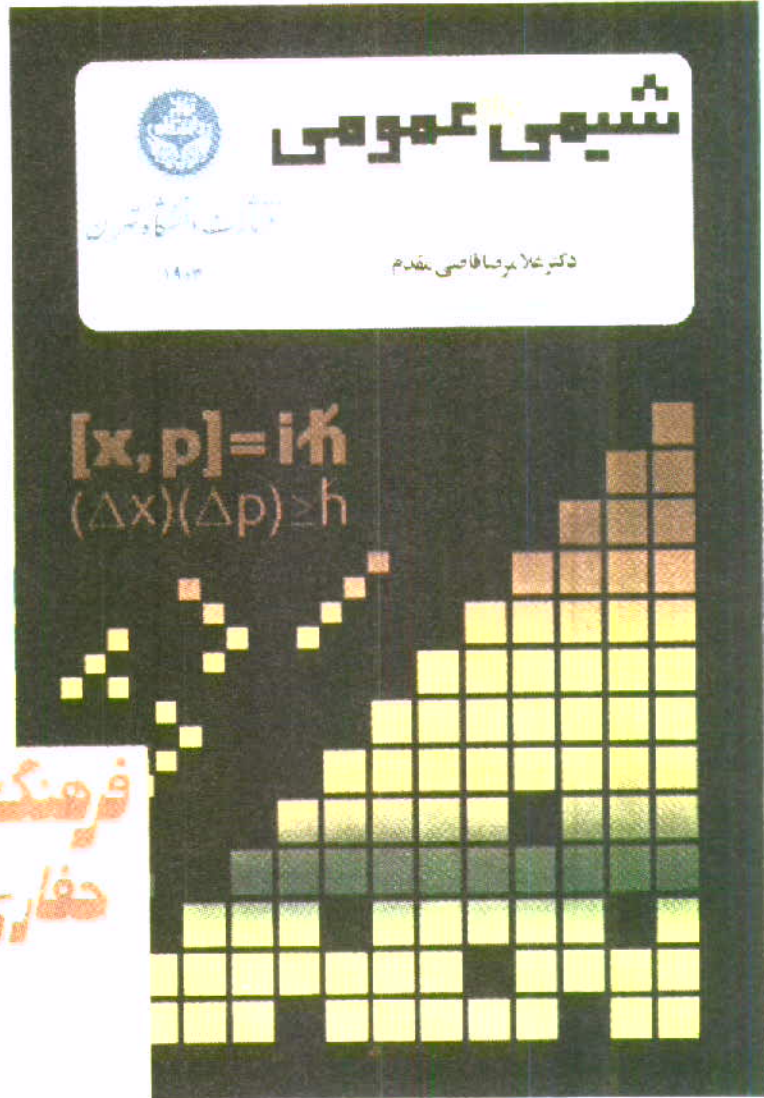
(پیوند شیمیایی، تشکیل مولکولها)، فصل ۶ (انحلال)،

فصل ۷ (سرعت واکنشهای شیمیایی)، فصل ۸ (تعادلهای

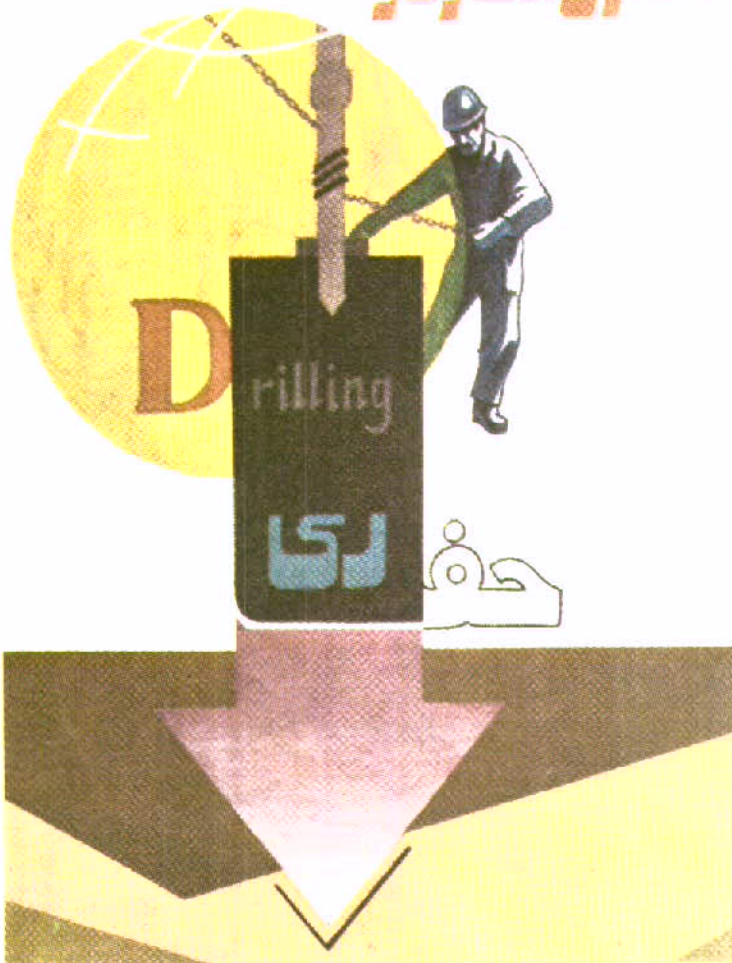
شیمیایی)، فصل ۹ (الکترولیز و الکترولیتها)، فصل ۱۰

(اکسیداسیون و احیا)، فصل ۱۱ (اصول ترموشیمی)

تألیف: دکتر غلامرضا قاضی مقدم



فرهنگ و اطلس
حفاری نفت و گاز



عنوان کتاب: فرهنگ و اطلس فنی و توصیفی حفاری

نفت و گاز حفاری

انتشارات : روابط عمومی و ارشاد وزارت نفت

تاریخ انتشار: چاپ نخست، زمستان ۱۳۶۵ کتاب شامل

دو بخش است بخش فارسی ۱۶۶ صفحه و

بخش انگلیسی ۴۲۴ صفحه است

تألیف : مهندس ابوالفضل توفیقی داریانی

بسیار (پلیمر) نایلون از مجموعه‌های ۴۵ واحدی مشتمل بر ۱۷۰۰ اتم تشکیل شده است. زنجیر اصلی از اتمهای کربن (به رنگ سیاه) ساخته شده که در بین آنها پس از هر ۶ اتم کربن، اتم نیتروژن (به رنگ آبی) قرار گرفته است. اتمهای تیدروژن (به رنگ سفید) و اکسیژن (به رنگ قرمز) از هر طرف آویخته شده است. بسیار نایلون که در مقایسه با مولکولها تحول آسانند تنها ۲/۱ میلیونیم میلی‌متر اندازه دارند.

