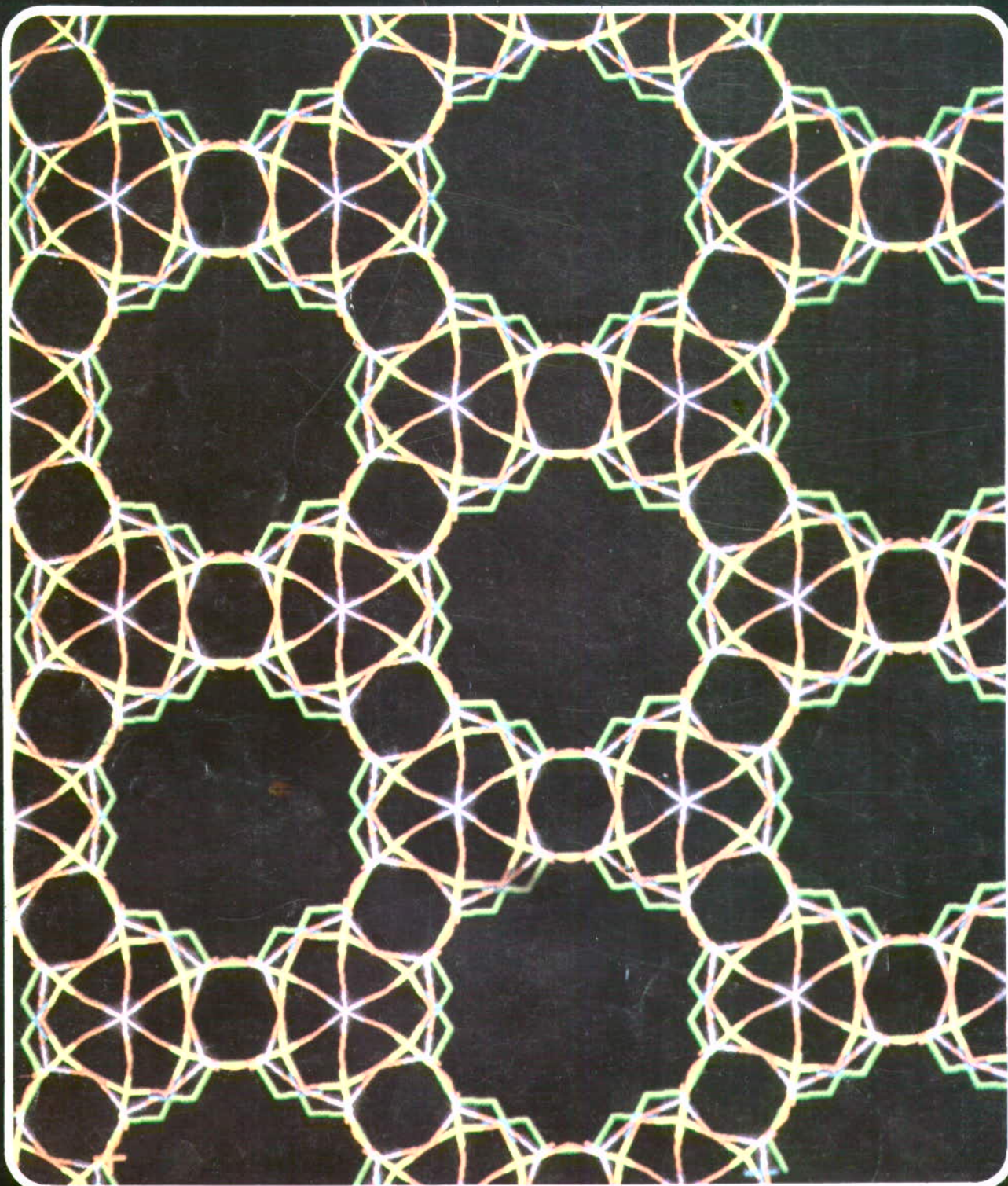

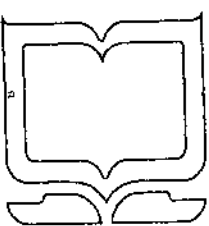



# رشد آموزش شیمی

بها: ۲۰۰ ریال

سال نهم - زمستان ۱۳۷۱ - شماره مسلسل ۳۴



		 <p>آموزش معارف اسلامی</p>			 <p>معلم</p>	
		<p>آموزش زمین‌شناسی</p>	<p>سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی</p>			
		<p>آموزش راهنمایی</p>	<p>آموزش جغرافیا</p>			
		<p>آموزش زیست‌شناسی</p>			<p>آموزش علوم اجتماعی</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ریاضی</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادب فارسی</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>				
		<p>آموزش ادبیات</p>	<p>آموزش ادبیات</p>		<p>آموزش ادبیات</p>	
			<p>آموزش ادبیات</p>		<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	
		<p>آموزش ادبیات</p>			<p>آموزش ادبیات</p>	

از گروه مجلات رشد در ششمین نمایشگاه بین‌المللی کتاب تهران، بازدید نمایید.  
۲۴ - ۱۴ اردیبهشت ۱۳۷۲



وزارت آموزش عالی  
سازمان پژوهش‌ها و برنامه‌ریزی آموزش عالی

شده آموزش شیمی

سال نهم - زمستان ۱۳۷۱ - شماره مسلسل ۳۴

نشریه گروه شیمی دفتر برنامه‌ریزی و تألیف کتب درسی سازمان

پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش

نقائنی: تهران - صندوق پستی ۳۶۲ - ۱۵۸۵۵

الفن: ۴ - ۸۲۹۴۶۲ داخلی ۴۲

سردبیر: سیدرضا آقاپورمقدم

دکتر حسین آقایی شورای نویسندگان حسام امینی

دکتر محمدرضا ملاردی سیدرضا آقاپورمقدم

دکتر مسعود روحی لاریجانی محمدباقر جلالی

مسئول هماهنگی و تولید: فتح‌الله فروغی

امور فنی، صفحه‌آرا و رسام: علی نجمی

دستیار ناظر چاپ: محمد کشمیری

## سر مقاله

مجله رشد آموزش شیمی هر سه ماه یک بار به منظور اعتلای دانش دبیران و دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر دانش‌پژوهان در این رشته منتشر می‌شود. جهت ارتقاء کیفی آن نظرات ارزشمند خود را به صندوق پستی تهران ۳۶۲ - ۱۵۸۵۵ ارسال فرمائید.

## همکاران ارجمند

همانگونه که در سر مقاله شماره ۳۳ رشد آموزش شیمی آمده است. نکته‌های زیر را در ارتباط با پرسشنامه پیوست به استحضار می‌رساند.

برنامه کتاب‌های شیمی سال اول مانند سایر کتاب‌های درسی، مطابق خط مشی کلی معین شده توسط سیاست‌گذاران نظام جدید آموزشی برای رشته‌های نظری، فنی، حرفه‌ای و کار و دانش مشترک است.

نظر آن است که دانش آموز مقدمات و پایه علم شیمی را در حد پیش نیاز برای رشته‌های گوناگون تحصیلی بعدی در این سال، فراگیرد.

همچنین نظر آن است که شهروندی که روزانه با اخبار، رویدادها، انواع مواد و فرآورده‌های شیمیایی و کاربردهای آنها در زندگی و رسانه‌های گروهی برخورد دائم دارد، برای برخورداری از زندگی متعادل و سالم نیازمند به آگاهی از طیف گسترده‌ای از مقدمات گوناگون علم شیمی است.

بقیه در صفحه ۴۳

۳	سرمدبیر	سر مقاله
۴	دکتر محمدرضا ملاردی	آموزش شیمی
۱۲	دکتر علی سیدی اصفهانی	برندگان جوایز نوبل شیمی
۱۸	دکتر حسین آقایی	دنباله نقدی بر نظریه آرنیوس
۲۰	دکتر منصور عابدینی	کاتالیزورهای جامد اسیدی
۲۹	عبدالله جهانتاب	کلرژنی آب
۳۲		آشنایی با دکتر محمد رفوف درویش
۳۴	دکتر محمد رفوف درویش	فرآیندهای فتوشیمیایی در بینایی
۳۹	مهندس صادقی‌کر	تولید سفال سقف
۴۴	دکتر خلیل طباطبایی	نکاتی چند در مورد یون تیوسولفات
۴۶	غلامحسین لطیفی	سنجش آرسنیک در محلول آرسنیت سدیم
۴۸	سیدرضا آقاپورمقدم	آشنایی با مرکز پژوهش‌های مواد و انرژی
۵۴	سیدشمس‌الدین اخلاقی	آشنایی با شرکت سهامی پتروشیمی اراک
۵۷	دکتر احمدنصیر احمدی	شیر و ترکیب‌های موجود در آن
		بیست و چهارمین همپاد بین‌المللی ۱۳۷۱
۶۱	دکتر رحمت‌الله رحیمی	

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

# آموزش شیمی

## مروری بر عوامل موثر بر

### اندازه زوایای پیوندی

گفتار دوم

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

دکتر محمدرضا ملاردی

روند تغییر زاویه پیوندی در این سری از مولکولها نیز از یک نظم منطقی برخوردار است یعنی، با افزایش عدد اتمی مرکزی، اندازه زاویه پیوندی کوچکتر می شود.

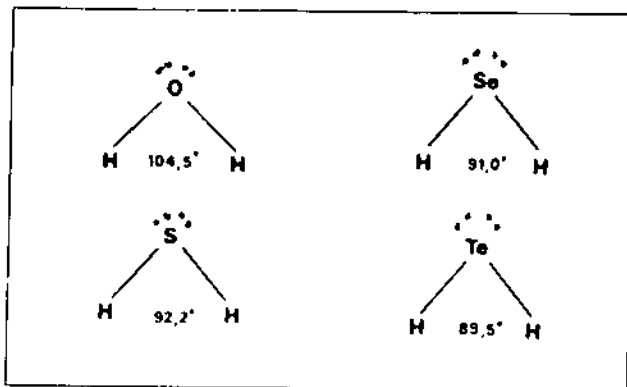
توجه این روند نیز بسیار ساده است. زیرا با افزایش عدد اتمی اتم مرکزی در گروه، حجم آن و طول پیوند آن با اتم هیدروژن افزایش می یابد که این خود موجب کاهش اندازه زاویه پیوندی می شود.

از طرف دیگر، به موازات افزایش حجم اتم مرکزی مقدار الکترونگاتیوی آن رو به کاهش می گذارد (به ترتیب از ۳/۵ به

در گفتار اول که در شماره پیشین این مجله از نظر خوانندگان ارجحند گذشته است، در آغاز به بحث کلی درباره زاویه پیوندی و معرفی عوامل موثر بر اندازه زوایای پیوندی و چگونگی این تاثیر پرداختیم و آنگاه، برای روشن تر شدن مطلب، مقایسه زوایای پیوندی در یک سری از گونه های شیمیایی مشابه و توجه تفاوت های مشاهده شده و گاهی به ظاهر دور از انتظار در اندازه زوایای پیوندی آنها در پیش گرفتیم. به دلیل گسترده بودن دامنه این بحث، به بخشی از آن در گفتار پیش بنده کردیم و دنباله آن را برای این گفتار باز گذاشتیم. اینک، آنچه را که از این بحث باقیمانده است، پی می گیریم.

ج) در سری مولکولهای خمیده:  $H_4X$

همانطور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، این سری از مولکولها، شامل مولکولهای  $H_4O$ ،  $H_4S$ ،  $H_4Se$ ،  $H_4Te$  است که در آنها اتم مرکزی دارای دو جفت الکترون غیر پیوندی است و همگی ساختار خمیده دارند.



در مقایسه زاویه بین پیوندهای C - H با زاویه بین پیوندهای C - F در مولکولهای  $\text{OCH}_3$  و  $\text{OCF}_3$  باید توجه داشت که اگرچه به دلیل زیاد بودن تفاوت الکترونگاتیوی اتمهای F و C نسبت به اتمهای H و C، موجب می شود که مقدار بار الکتریکی ( $\delta^-$ ) بر روی اتمهای فلوئور بیشتر از مقدار بار الکتریکی بر روی اتمهای H باشد که موجب افزایش اندازه زاویه پیوندی در مولکول  $\text{OCF}_3$  می شود. اما در مقابل، کوتاها تر بودن طول پیوند C - H نسبت به پیوند C - F، نزدیکتر بودن الکترونها به اتم کربن (به دلیل بیشتر بودن الکترونگاتیوی کربن نسبت به الکترونگاتیوی هیدروژن) و بیشتر بودن خصلت S پیوند C - H نسبت به پیوند C - F (طبق قاعده بنت)، سه عامل موثر دیگری اند که موجب افزایش دادن زاویه پیوندی در مولکول  $\text{OCH}_3$  می شوند. از این رو، با غلبه داشتن تاثیر این سه عامل بر تاثیر عامل دیگر (یعنی کمتر بودن تفاوت الکترونگاتیوی اتمهای نیدروژن و کربن در مقایسه با اتمهای فلوئور و کربن، که موجب کوچکتر شدن زاویه بین پیوندهای C - H می شود)، زاویه پیوندهای C - H از زاویه بین پیوندهای C - F بزرگتر است.

اما در مقایسه زاویه بین پیوندهای C - F و زاویه بین پیوندهای C - Cl در مولکولهای  $\text{OCCl}_3$  و  $\text{OCF}_3$ ، چون طول پیوند C - Cl بیشتر از طول پیوند C - F و تفاوت الکترونگاتیوی کربن و کلر کمتر از تفاوت الکترونگاتیوی کربن و فلوئور است. این هر دو در جهت کاهش دادن زاویه پیوندی اثر می کنند، بنابراین زاویه بین پیوندهای C - Cl از زاویه بین پیوندهای C - F کوچکتر است. البته ممکن است بزرگتر بودن حجم اتمهای کلر در مقایسه با حجم اتمهای F در افزایش دادن زاویه پیوندی در مولکول  $\text{OCCl}_3$  اثر بگذارد، اما به دلیل افزایش دادن طول پیوند، این اثر خنثی می شود (شاید به همین دلیل زاویه بین پیوندها در این دو مولکول تفاوت چندانی ندارد).

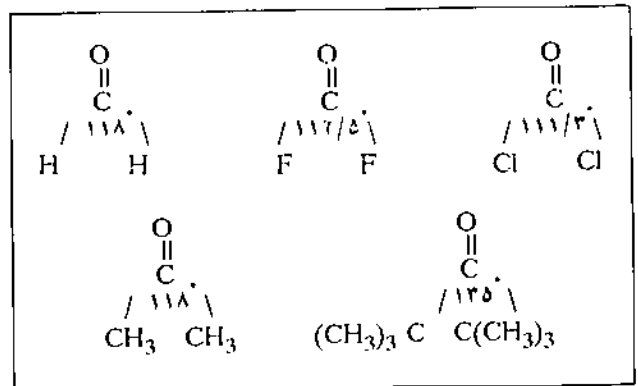
در مورد بزرگتر بودن زاویه بین پیوندهای C - C در مولکول  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ، این طور می توان توضیح داد که: کوتاه بودن طول پیوند C - C از بین رفتن تفاوت الکترونگاتیوی و نزدیک شدن الکترونها به اتم کربن مرکزی (به دلیل اثر القایی مثبت گروههای متیل) و سرانجام افزایش خصلت S پیوند (به دلیل شرکت اوربیتالهای  $\text{sp}^3$  از گروه متیل، در صورتی که در مورد فلوئور و کلر تنها اوربیتالهای خالص p در پیوند شرکت دارند) طبق قاعده بنت، سه عامل اساسی افزایش دهنده زاویه پیوندی اند که موجب می شوند تا زاویه پیوندی در

این خود از یک طرف مقدار بار الکتریکی ( $\pm \delta$ ) اتمها را کاهش می دهد و موجب کوچکتر شدن اندازه زاویه پیوندی می شود. از طرف دیگر، الکترونها پیوندی از اتم مرکزی فاصله می گیرند که این رویداد نیز باعث کاهش دادن اندازه زاویه پیوندی می شود. کاهش بار الکتریکی بر روی اتم مرکزی، موجب می شود که الکترونها غیر پیوندی اتم مرکزی به هسته آن نزدیکتر شوند و با این عمل نیز بر شدت نیروی دافعه الکترونها غیر پیوندی بر الکترونها پیوندی (دافعه  $lp - lp$ ) افزوده می شود و زاویه پیوندی کوچکتر می شود.

همان طور که ملاحظه می شود، همه عاملهای موثر در تغییر دادن زاویه پیوندی، در این سری از مولکولها موجب کاهش یافتن زاویه پیوندی می شوند. در نتیجه، زاویه پیوندی همان طور که انتظار می رود، با افزایش عدد اتمی اتم مرکزی کاهش می یابد.

### ج) در سری مولکولهای $\text{O} = \text{CX}_3$

نمونه جالبی از این سری مولکولها در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۲ - مقایسه زاویه پیوندی در پنج مولکول از سری  $\text{O} = \text{CX}_3$

همانطور که ملاحظه می شود، روند تغییر زاویه پیوندی در این سری از مولکولها، از یک نظم ظاهری پیروی نمی کند. از این رو به نظر می رسد که توجه این روند جالب توجه و قابل اهمیت باشد. برای توجه چنین روندی باید توجه داشت که چون اتم مرکزی و به طور کلی گروه  $\text{O} = \text{C}$  در همه مولکولهای این سری مشترک است، بنابراین، تنها اتمها و گروههای متصل به اتم کربن است که موجب تغییر زاویه پیوندی با روند موجود، می شوند.

در یون  $\text{CH}_3^+$ ، جفت الکترون غیر پیوندی بر روی اتم مرکزی و دافعه آن بر الکترونها پیوندی وجود ندارد. بدیهی است که در این صورت، این یون مانند مولکول  $\text{BH}_3$ ، دارای ساختار سطح مثلثی منتظم است و زاویه بین پیوندها در آن برابر  $120^\circ$  است.

اما در مورد یون  $\text{H}_3\text{O}^+$ ، وضعیت پیچیده و قابل توجه و تعمق است. زیرا انتظار داریم که این یون نیز مانند یون  $\text{CH}_3^-$  ساختار هرمی مشابه ساختار مولکول آمونیاک داشته باشد. اما برخلاف انتظار ما، بررسیهای تجربی نشان می‌دهد که یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  با وجود اینکه بر روی اتم مرکزی آن یک جفت الکترون غیر پیوندی وجود دارد، ساختاری دارد که تقریباً سطح مثلثی است. یعنی زاویه پیوندی در آن به  $120^\circ$  نزدیک است (حدود  $118^\circ$ ).

اکنون این پرسش پیش می‌آید که چگونه ممکن است یون  $\text{CH}_3^-$  که از نظر مدل نقطه‌ای پیوند، کاملاً مانند یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  است (بعضی در هر دو، سه اتم هیدروژن با اتم مرکزی پیوند دارد و اتم مرکزی در هر دو، یک جفت الکترون غیر پیوندی دارد) ساختاری مشابه با ساختار هندسی یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  نداشته باشد؟

پاسخ این پرسش نسبتاً روشن است. زیرا از یک طرف طول پیوندها در این دو یون با هم برابر نیست. بلکه طول پیوند C - H برابر  $1/0.95$  آنگستروم اما طول پیوند O - H برابر  $0.958$  آنگستروم است. می‌دانیم که در سریهای مشابه هر چه طول پیوند کوتاهتر باشد، زاویه پیوندی بزرگتر است. از طرف دیگر، الکترونگاتیوی اتم اکسیژن بیشتر است و همان طور که قبلاً توضیح داده شده است، بیشتر بودن الکترونگاتیوی اتم مرکزی در سری مولکولهای مشابه، موجب بزرگتر شدن اندازه

زاویه بین پیوندها می‌شود. افزون بر آن، اتم مرکزی در یون  $\text{CH}_3^-$  دارای بار منفی است در صورتی که در یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  بار

مثبت دارد. بدیهی است که وجود بار منفی بر روی اتم مرکزی موجب دورتر شدن جفت الکترونها پیوندی از آن و کاهش

میزان دافعه الکتروستاتیکی بین آنها و کوچک شدن زاویه بین آنها می‌شود و ساختار هرمی را به وجود می‌آورد. در صورتی

که وجود بار مثبت بر روی اتم مرکزی در  $\text{H}_3\text{O}^+$  موجب نزدیکتر شدن جفت الکترونها پیوندی به اتم مرکزی و

افزایش میزان دافعه الکتروستاتیکی بین آنها و بزرگتر شدن زاویه بین آنها می‌شود.

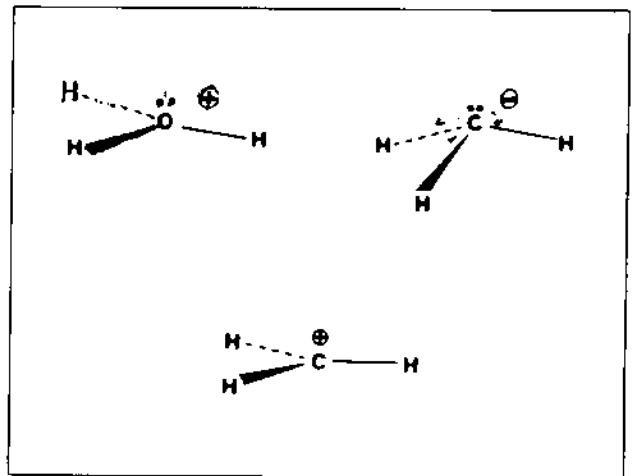
این مولکول نسبت به مولکولهای  $\text{OCF}_3$  و  $\text{OCCl}_3$  به مقدار زیادی افزایش یابد.

ممکن است این پرسش در اینجا پیش بیاید که چرا زاویه پیوند در دو مولکول  $\text{OCH}_3$  و  $\text{OCCl}_3$  با هم برابرند. پاسخ این پرسش این است که اولاً باید توجه داشت که در مورد مولکول  $\text{OCCl}_3$  مقدار زاویه داده شده تقریبی است. ثانیاً، تأثیر بیشتر بودن خصلت S پیوندهای C - H و کوتاها بودن طول آنها در مولکول  $\text{OCH}_3$  با تأثیر حجیم تر بودن گروه متیل نسبت به اتم نیدروژن در افزایش دادن اندازه زاویه پیوندی قابل مقایسه است و توازن ایجاد می‌کند.

در مورد اینکه چرا زاویه بین پیوندهای C - C در مولکول  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  به مراتب از زاویه بین پیوندهای نظیر خود در چهار مولکول دیگر بزرگتر است، کوتاها ترین پاسخ این است که حجم گروههای تری متیل متان زیاد است و وجود ممانعت فضایی بین آنها عامل اساسی افزایش یافتن زاویه پیوندی در این مولکول است. البته کوتاه بودن طول پیوند C - C نیز در افزایش دادن زاویه پیوندی در این مولکول موثر است.

#### د) در سری یونهای $\text{H}_3\text{O}^+$ ، $\text{CH}_3^+$ و $\text{CH}_3^-$

همانطور که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، آنیون  $\text{CH}_3^-$  مانند آمونیاک ساختار هرمی دارد و دلیل آن را می‌توان، وجود جفت الکترون غیر پیوندی بر روی اتم کربن دانست که موجب اعمال نیروی دافعه الکتروستاتیکی بر جفت الکترونها پیوندی می‌شود. در نتیجه این یون، ساختار هرمی پیدا می‌کند.



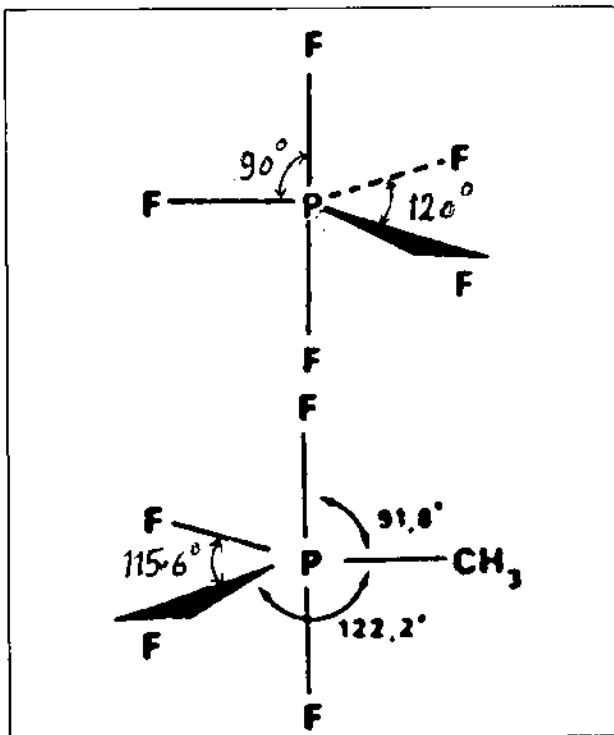
شکل ۱۳ - مقایسه ساختار هندسی یونهای  $\text{H}_3\text{O}^+$ ،  $\text{CH}_3^+$ ،  $\text{CH}_3^-$

$1/2 = 90 - 90/6 = 90 - 15$  کاهش می‌یابد. زاویه بین پیوندهای O - F و O - S (استوایی) به میزان  $2/4$  افزایش می‌یابد (در صورتی که در مولکول  $SF_6$  زاویه بین جفت الکترونها غیر پیوندی پیوندهای S - F استوایی به میزان  $9/35$  افزایش دارد). در مقابل، زاویه بین دو پیوند S - F استوایی به  $110/2 = 55$  (۱۲۴/۹) - ۲ - ۳۶۰ می‌رسد. (یعنی  $110/2 - 101/3 = 8/9$  استوایی در مولکول  $SF_6$  است).

دلیل چنین رویداد (یعنی بزرگتر شدن زاویه‌های پیوندی در مولکول  $OSF_4$  نسبت به مولکول  $SF_6$ ) را می‌توان بیشتر بودن فاصله اتم اکسیژن با اتم مرکزی (گوگرد) در مقایسه با فاصله جفت الکترون غیر پیوندی با اتم مرکزی و نیز حذف دافعه الکتروستاتیکی شدید مربوط به جفت الکترون غیر پیوندی اتم گوگرد، دانست.

مقایسه زاویه‌های پیوندی در مولکولهای  $PF_5(CH_3)$  و  $PF_5$

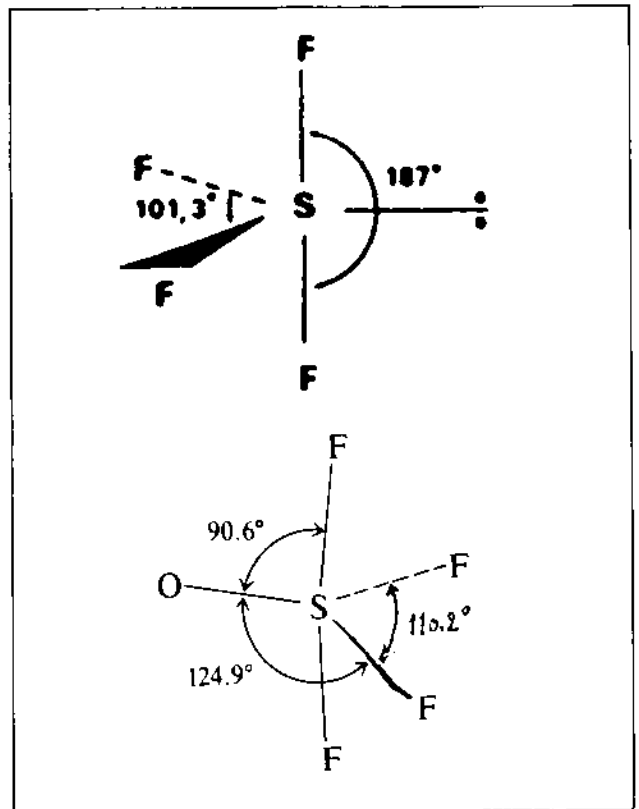
همان طور که در شکل ۱۵ نشان داده شده است، در مولکول  $PF_5$  زاویه بین پیوندهای استوایی  $120^\circ$  است و



شکل ۱۵ - مقایسه اندازه زاویه‌های پیوندی در مولکولهای  $PF_5$  و  $PF_5(CH_3)$

مقایسه زاویه‌های پیوندی در مولکولهای  $SF_6$  و  $OSF_4$

همان طور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، وجود یک جفت الکترون غیر پیوندی در مولکول  $SF_6$  در وضعیت استوایی، موجب می‌شود که دو پیوند محوری S - F در یک راستا قرار نداشته باشند بلکه زاویه بین آنها از  $180^\circ$  به  $173 = 187 - 360$  کاهش یابد. همچنین به دلیل وجود دافعه بین این جفت الکترون غیر پیوندی و الکترونها پیوندی در وضعیت استوایی (که از میزان دافعه بین جفت الکترونها پیوندی بیشتر است)، زاویه بین دو پیوند استوایی S - F از  $120^\circ$  به  $101/3$  کاهش می‌یابد و در مقابل، زاویه بین جفت الکترون غیر پیوندی و جفت الکترونها پیوندی مستقر در وضعیت استوایی به  $129/35$  می‌رسد.



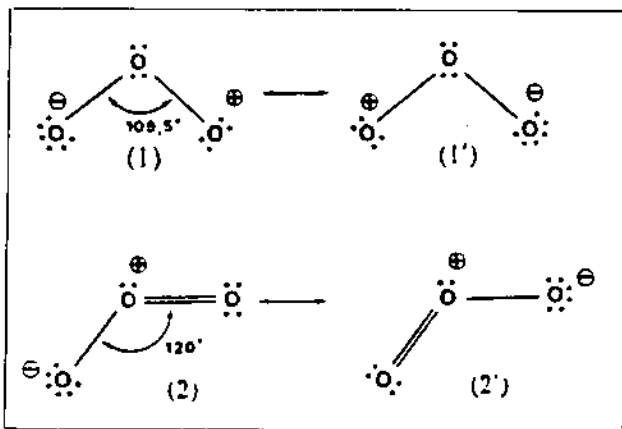
شکل ۱۴ - مقایسه زاویه‌های پیوندی در مولکولهای  $SF_6$  و  $OSF_4$

اما همان طور که در همین شکل ملاحظه می‌شود، با قرار گرفتن یک اتم اکسیژن به جای جفت الکترون غیر پیوندی در مولکول  $SF_6$  و تبدیل آن به مولکول  $OSF_4$ ، تغییر چندانی در زاویه بین دو پیوند محوری S - F می‌یابد در یک راستا (با زاویه  $180^\circ$ ) از یکدیگر قرار گیرند، داده نمی‌شود. زیرا تنها

شان داده شده است، زاویه بین پیوند  $P-CH_3$  که در وضعیت استوایی قرار دارند،  $124^\circ$  است که به اندازه  $124^\circ - 115/6 = 9/6 = 1.5^\circ$  از زاویه بین دو پیوند  $P-F$  در همین وضعیت در مولکول  $PF_3(CH_3)$  (شکل ۱۵) بزرگتر است. در مقابل زاویه بین پیوند  $P-F$  استوایی با هر یک از پیوندهای  $P-CH_3$  برابر  $118^\circ$  یعنی به اندازه  $118^\circ - 115/6 = 3/6 = 0.5^\circ$  از اندازه زاویه پیوندی مشابه خود در مولکول  $PF_3(CH_3)$  کوچکتر است. زاویه بین پیوندهای محوری با هر یک از پیوندهای استوایی  $P-CH_3$  یا  $P-F$  برابر  $88.9^\circ$  یعنی کوچکتر از زاویه پیوندی نظیر خود در مولکول  $PH_3(CH_3)$  (یعنی  $91/8$ ) است. این مشاهده‌های تجربی را نیز مانند مورد قبلی (شکل ۱۵) براساس حجیم تر بودن گروه‌های متیل نسبت به اتمهای فلور، تأثیر خصلت  $S$  (مربوط به هیبریداسیون دو اوربیتالهای اتم کربن در گروه متیل)، کمتر بودن الکترونگاتیوی گروه متیل نسبت به فلور به آسانی و به روشنی می‌توان توجیه کرد.

توجیه زاویه پیوندی در مولکول ازن ( $O_3$ )

همان طور که در شکل ۱۷ نشان داده شده است، برای اتم اکسیژن مرکزی در مولکول ازن می‌توان چهار جفت الکترون (دو جفت پیوندی و دو جفت غیر پیوندی) در نظر گرفت. در این صورت برای این که دافعه الکتروستاتیکی بین آنها به حداقل کاهش یابد، باید آرایش چهار وجهی با هیبریداسیون  $sp^3$  را برای آنها در نظر گرفت. با این فرض، زاویه پیوندی  $109/5^\circ$  را می‌توان برای این مولکول پیشگویی کرد.

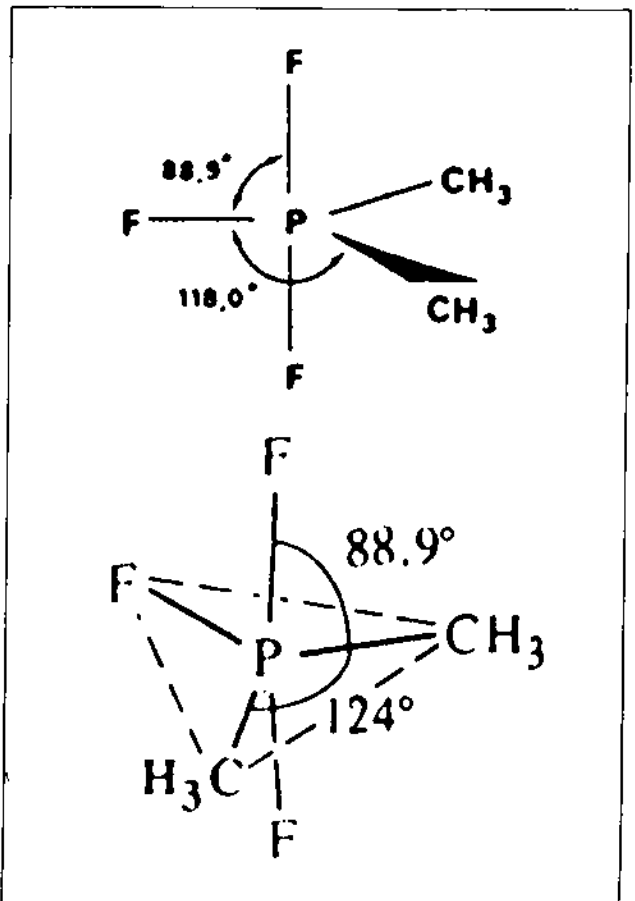


شکل ۱۷ - ساختارهای مولکولی ازن

پیوندهای محوری در یک راستا (با زاویه  $90^\circ \times 2 = 180^\circ$ ) قرار دارند. اما با قرار گرفتن یک گروه متیل به جای یک اتم فلور در این مولکول و تبدیل آن به مولکول  $PF_3(CH_3)$ ، زاویه بین پیوندهای محوری به  $176/4 = 44^\circ$  یا  $176^\circ - 2 \times 91/8 = 360^\circ - 2 \times 91/8 = 360^\circ - 22.75^\circ = 337.25^\circ$  کاهش می‌یابد.

در مقابل، زاویه بین پیوند  $P-CH_3$  با هر یک از دو پیوند  $P-F$  استوایی به جای  $120^\circ$  به  $122/4 = 30.5^\circ$  افزایش و در مقابل، زاویه بین دو پیوند  $P-F$  استوایی به جای  $120^\circ$  به  $115/6 = 19.17^\circ$  یا  $115^\circ - 2 \times 122/4 = 360^\circ - 57.5^\circ = 302.5^\circ$  کاهش می‌یابد. دلیل این رویداد را می‌توان، بزرگتر بودن حجم گروه متیل و کمتر بودن الکترونگاتیوی آن نسبت به فلور و نیز افزایش میزان خصلت  $S$  در پیوند  $P-CH_3$  دانست که از یک طرف دافعه فضایی بیشتری ایجاد می‌کند و از طرف دیگر موجب نزدیکتر شدن جفت الکترون پیوندی  $P-CH_3$  به سمت هسته اتم فسفر و در نتیجه افزایش دافعه الکتروستاتیکی آن بر الکترونها پیوندی دیگر و کاهش اندازه زاویه بین آنها می‌شود.

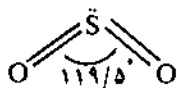
در مولکول  $PF_3(CH_3)_2$  همان طور که در شکل ۱۶



شکل ۱۶ - ساختار مولکول  $PF_3(CH_3)_2$  از دو دید متفاوت

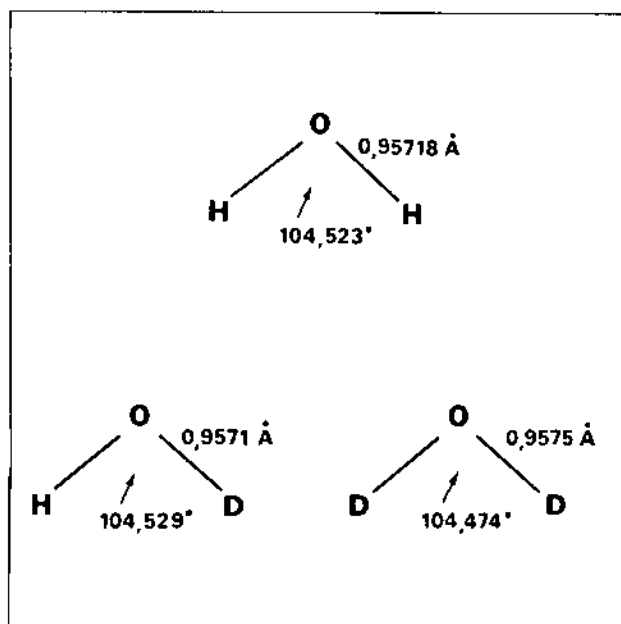


الکترونیهای پیوندی در این مولکول بیشتر است. به طوری که بر تاثیر کاهندهٔ عاملهای دیگر غلبه می‌کند و اندازه زاویه پیوندی به میزانی که در تجربه، مشخص شده است، افزایش می‌دهد.



### مقایسه زاویه پیوندی در مولکولهای $D_2O$ ، $HDO$ ، $H_2O$

همان طور که در شکل ۱۸ نشان داده شده است، اگرچه ساختار مولکولی این سه ترکیب، کاملاً یکسان (خمیده با تقارن  $C_{2v}$ ) است، اما طول پیوندها و اندازه زاویه پیوندی در آنها متفاوت است.



شکل ۱۸ - ساختارهای مولکولی  $D_2O$ ،  $HDO$ ،  $H_2O$

همان طور که ملاحظه می‌شود، زاویه پیوندی در مولکول  $D_2O$  کوچکتر از زاویه پیوندی در مولکول  $HDO$  و  $H_2O$  اما طول پیوندها در آن از طول پیوندها در مولکولهای  $HDO$  و  $H_2O$  بلندتر است. با توجه به اینکه، قطبیت این نوع مولکولها با طول پیوند رابطه مستقیم و با اندازه زاویه بین آنها رابطه معکوس دارد، می‌توان دریافت که مولکول  $D_2O$  از مولکول  $H_2O$  قطبی‌تر است. بر همین اساس است که می‌توان علت بالاتر بودن دمای انجماد آب سنگین را توجیه کرد. بالاتر بودن دمای جوش  $D_2O$  نسبت به دمای جوش  $H_2O$  را افزون بر سنگین تر بودن مولکول  $D_2O$ ، به قطبیت بیشتر مولکول آن نیز می‌توان نسبت داد.

اما با در نظر گرفتن یک پیوند دوگانه  $O=O$  و یک پیوند ساده (داتیو)  $O-O$  برای مولکول ازن، اتم اکسیژن مرکزی در آن دارای یک واحد بار قراردادی مثبت می‌شود و تعداد جفت الکترونیهای لایه ظرفیت آن به ۳ کاهش می‌یابد. در این صورت، برای اینکه دافعه الکتروستاتیکی بین این جفت الکترون به حداقل کاهش یابد، باید ساختار مسطح مثلثی با هیبریداسیون  $sp^2$  را برای آن در نظر گرفت، با این فرض، زاویه پیوندی  $120^\circ$  را می‌توان برای مولکول ازن پیشگویی کرد. اما هیچ یک از این دو فرض با نتایج تجربی به دست آمده، مطابقت ندارد. زیرا در تجربه، زاویه پیوندی در مولکول ازن  $116.8^\circ$  به دست آمده است:



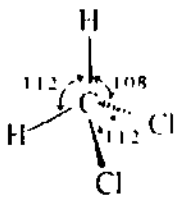
چون این مقدار به  $120^\circ$  نزدیکتر است تا به  $109.5^\circ$ ، می‌توان پذیرفت که فرض دوم قابل قبولتر است و اتم اکسیژن مرکزی در مولکول ازن، عمدتاً دارای هیبریداسیون  $sp^2$  می‌باشد. اما به دلیل وجود یک جفت الکترون غیر پیوندی و بیشتر بودن میزان دافعه الکتروستاتیکی آن نسبت به جفت الکترونیهای پیوندی، زاویه پیوندی از  $120^\circ$  کوچکتر می‌شود البته وجود یک پیوند دوگانه (و یا یک جفت الکترون پیوندی اضافی، به صورت یک جفت الکترون  $\pi$  غیر مستقر) موجب می‌شود که دافعه بین الکترونیهای پیوندی افزایش یافته، از کوچکتر شدن زاویه پیوندی جلوگیری می‌شود.

### مقایسه زاویه پیوندی مولکولهای ازن و دی‌اکسیدگوگرد

تجربه نشان می‌دهد که زاویه پیوندی در مولکول دی‌اکسیدگوگرد به میزان چشمگیری از زاویه پیوندی مولکول ازن بزرگتر و در حدود  $119.5^\circ$  است. اگر تاثیر الکترونگاتیوی و حجم اتم مرکزی، طول پیوند و مقدار بار جزیبی اتمها را در این دو مولکول با هم مقایسه کنیم، تردیدی باقی نمی‌ماند که اندازه زاویه پیوندی در ازن باید بزرگتر باشد. پس چرا تجربه، عکس آن را تایید می‌کند. دلیل این رویداد به ظاهر غیر منتظره، آن است که اتم گوگرد برخلاف اتم اکسیژن دارای اوربیتال  $d$  مجاز و خالی در لایه ظرفیتی خود است که می‌تواند با اوربیتال  $p$  غیر پیوندی و هر اتم اکسیژن همپوشانی کرده و از راه داتیو یک پیوند  $\pi$  به وجود آورد و موجب افزایش مرتبه پیوند بین دو اتم شود. از این رو، هر دو پیوند اکسیژن - گوگرد را در مولکول دی‌اکسیدکربن باید دوگانه در نظر گرفت. در نتیجه، دافعه بین

ممکن است در مورد یک زاویه با یکدیگر رقابت و در مورد زاویه دیگر همدیگر را تقویت کنند. برای نمونه، در مورد این دو زاویه طول پیوند C - Cl بیشتر از طول پیوند C - H است بنابراین، اثر بیشتری در کاهش اندازه زاویه پیوندی « دارد و نیز بر اساس قاعده بنت، درصد خصلت p اوربیتال پیوندی در C - Cl بیشتر است که موجب کاهش اندازه زاویه پیوندی « می شود و... بنابراین، سه عامل: نیروی دافعه بارهای همنام، طول پیوند و خصلت p اوربیتالهای پیوندی در مورد زاویه پیوندی HCH در افزایش دادن اندازه آن، یکدیگر را تقویت می کنند. حال آنکه در مورد زاویه پیوندی ClCCl دو عامل با عامل نیروی دافعه بارهای هم نام که افزایش دهنده اندازه زاویه پیوندی است، رقابت می کنند. در نتیجه، اندازه زاویه پیوندی که حدود ۱۱۲° (یا ۱۱۱/۸°) گزارش شده است، اندکی از اندازه زاویه  $\gamma$  که ۱۱۲°  $\cong$  ۱۱۲/۳° گزارش شده است، کوچکتر است. اما به هر حال، اندازه هر دو زاویه از ۱۰۹°۲۸' بزرگتر است.

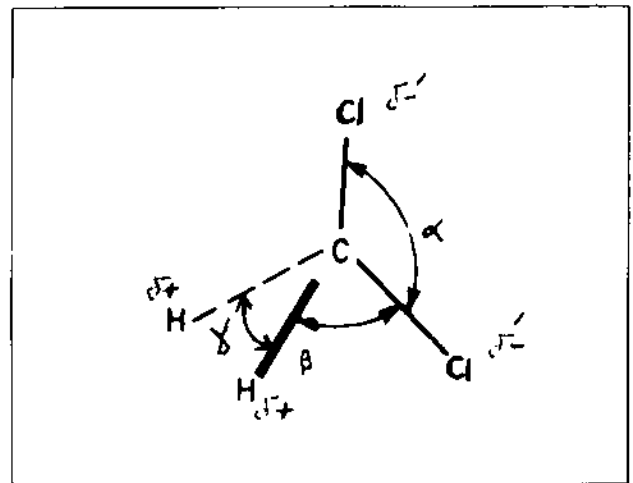
قابل توجه است که در مولکول مشابه دی کلرومتان یعنی دی فلور و متان ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) اندازه زاویه پیوندی FCF برخلاف انتظار از ۱۰۹°۲۸' کوچکتر یعنی در حدود ۱۰۸° حال آنکه اندازه زاویه HCH از آن به مراتب بزرگتر و حدود ۱۱۲° است.



آنچه که در اینجا جالب توجه به نظر می رسد، کوچکتر بودن بیش از حد انتظار اندازه زاویه بین دو پیوند C - F در دی فلورومتان در مقایسه با زاویه بین دو پیوند C - Cl در دی کلرومتان است. (در صورتی که اندازه زاویه HCH در هر مولکول تقریباً یکسان است). علت این تفاوت را می توان از یک طرف به بسیار کوچکتر بودن اندازه اتم فلور و در مقایسه با اندازه اتم کلر که باعث کاهش میزان مانع فضایی و در نتیجه کاهش اندازه زاویه پیوندی می شود و از طرف دیگر به الکترونگاتیوی بسیار بالای فلور و دور شدن جفت الکترونهاى دو پیوند C - H از اتم مرکزی (C) که باز هم موجب کاهش اندازه زاویه پیوندی می شود، مربوط دانست.

## مقایسه زاویه های پیوندی در مولکول دی کلرومتان

همان طور که در شکل ۱۹ نشان داده شده است، در مولکول دی کلرومتان ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) سه زاویه پیوندی متفاوت و متمایز از یکدیگر وجود دارند که در بین آنها زاویه  $\beta$ ، یعنی زاویه بین پیوندهای C - H و C - Cl از دو زاویه دیگر کوچکتر و از زاویه چهار وجهی منظم یعنی ۱۰۹°۲۸' کمتر است. دلیل اساسی آن این است که بارهای الکتریکی جزئی اتمهای کلروئیدروژن ( $\delta^-$  و  $\delta^+$ ) ناهم نام اند و در نتیجه بین اتمهای کلروئیدروژن در این پیوند، جاذبه الکتروستاتیکی مربوط به این بارهای الکتریکی ناهم نام وجود دارد که آنها را به یکدیگر نزدیک می کند و اندازه زاویه پیوند بین آنها را کاهش می دهد و به کمتر از ۱۰۹°۲۸' می رساند.



شکل ۱۹ - نمایش زاویه های پیوندی و بار جزئی اتمها در مولکول دی کلرومتان

اما هر یک از دو زاویه دیگر ( $\alpha$  و  $\gamma$ ) از زاویه  $\beta$  و از ۱۰۹°۲۸' بزرگترند. دلیل اساسی آن این است که هر دو اتم کلر در این مولکول دارای بار الکتریکی جزئی هم نام منفی ( $\delta^-$ ) و هر دو اتم هیدروژن نیز دارای بار الکتریکی جزئی هم نام مثبت ( $\delta^+$ ) می باشند. بنابراین، نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین این بارهای هم نام موجب دور شدن دو اتم کلر از یکدیگر و نیز دو اتم هیدروژن از یکدیگر در این مولکول می شود. در نتیجه اندازه زاویه های پیوند ClCCl و HCH از حد زاویه یک چهار وجهی منظم یعنی ۱۰۹°۲۸' بالاتر می رود. بدیهی است که نباید انتظار داشته باشیم که این دو زاویه به یک اندازه افزایش پیدا کنند. زیرا عاملهای دیگری نیز وجود دارند که در افزایش دادن یا کاهش دادن اندازه زاویه های پیوندی موثرند و

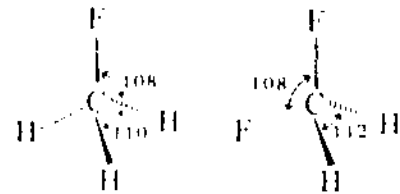
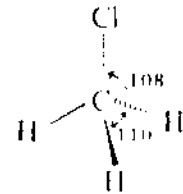
F - (در مولکول دی فلئور و متان) بیشتر است و گروه متیل از اتم فلئور حجیم تر است و باید انتظار داشت که زاویه پیوندی FSiF خیلی از  $109^\circ$  کوچکتر باشد، با وجود این اندازه آن  $107^\circ$  است. دلیل آن، امکان تشکیل پیوند پی ( $\pi$ ) پس دهشی ( $\pi$  Back bonding) بین اتم فلئور و اتم سیلیسیم از طریق همپوشانی اوربیتال d خالی و مجاز لایه ظرفیت اتم سیلیسیم و اوربیتال p جفت الکترونی غیر پیوندی اتم فلئور است که موجب می شود، پیوند Si - F تا اندازه ای خصلت دو گانه پیدا کند که این خود موجب افزایش دادن زاویه پیوندی FSiF می شود.

بزرگتر بودن اندازه زاویه پیوندی  $\text{HSiCH}_3$  را نسبت به زاویه های پیوندی دیگر این مولکول، می توان به کوتاها تر بودن طول پیوند Si - H و زیاد تر بودن خصلت S این پیوند (با توجه به قاعده بنت) نسبت به سه پیوند دیگر نسبت داد.

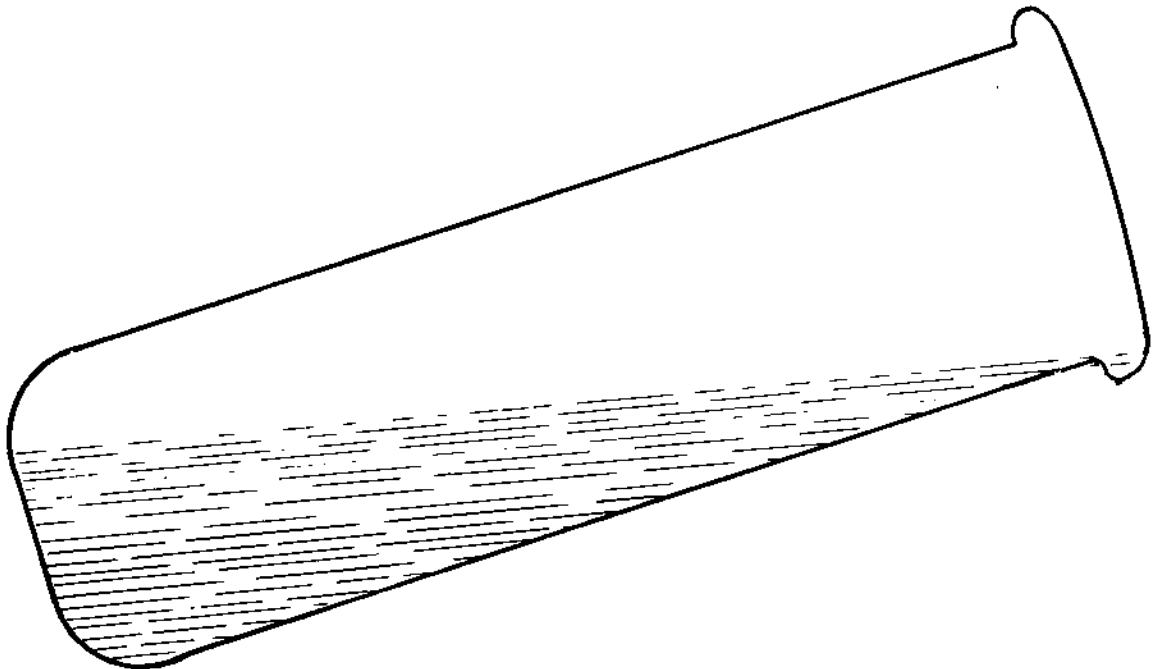
#### منابع:

- ۱- شیمی معدنی جلد دوم، تألیف دکتر اکبر رئیسی شبیری - دکتر محمدرضا ملاردی، انتشارات دانشگاه تربیت معلم، ۱۳۶۳.
- ۲- شیمی معدنی جلد دوم، تألیف دکتر محمدرضا ملاردی - دکتر حسین آقابزرگ، انتشارات علوی، ۱۳۷۰.
- ۳- La liaison chimique, P. Laszlo, Hermann, 1974
- ۴- The principle of Inorganic chemistry. W. L. Jolley, Mc Graw-Hill inc. 1976.

بر اساس این توضیحات و با در نظر گرفتن تاثیر عاملهای مختلف و رقابت برخی از آنها با یکدیگر، می توان به روشنی دریافت که چرا برای نمونه زاویه پیوندی HCH ( $110^\circ$ ) در کلرید متیل از اندازه زاویه پیوندی ( $112^\circ$ ) در مولکول دی کلرومتان کوچکتر است و یا این که چرا اندازه زاویه پیوندی HCH در دو مولکول متمایز کلرید متیل و فلئورمتیل با هم برابرند. همچنین چرا اندازه زاویه پیوندی HCH در دو مولکول فلئورید متیل و دی فلئور و متان با هم برابر و نیز اندازه زاویه HCH ( $x = \text{F}, \text{Cl}$ ) در مولکولهای کلرید متیل، کلرید متیل، دی کلرومتان و دی کلرومتان با هم برابرند.



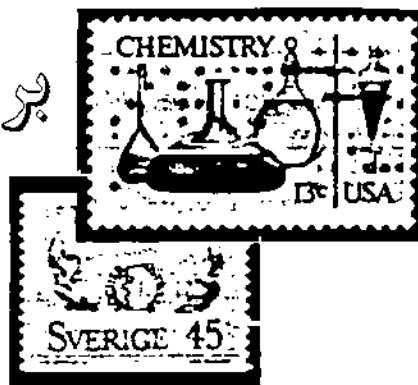
قابل توجه است که در مولکول دی فلئور و دی متیل سیلان با وجود این که طول پیوند Si - F نسبت به طول پیوند C



# برندگان جوایز نوبل در شیمی

## بر روی تمبرهای پست

قسمت دوم: ۱۹۱۱ - ۱۹۲۰



ماری کوری<sup>(۱)</sup> (۱۹۱۱)

یازدهمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۱۱) به شیمیدان فرانسوی، متولد لهستان، ماری کوری (۱۸۶۷ - ۱۹۳۴)، استاد فیزیک در دانشگاه سوربن به پاس خدماتش در پیشبرد شیمی، با کشف عنصرهای رادیم و پولونیم، با جداسازی رادیم و مطالعه خواص و ترکیبهای این عنصر برجسته، اعطاء شد (در سال ۱۹۶۷، لهستان، کشور زادگاهش، تمبر شماره ۱۱ را به مناسبت یکصدمین سال تولد او، منتشر کرد). ماری کوری نخستین زنی است که جایزه نوبل را در علوم دریافت کرده<sup>(۲)</sup> و نیز تنها کسی است که دو جایزه در علوم دریافت داشته است. او نیمی از جایزه سال ۱۹۰۳ در فیزیک را همراه با شوهرش پیرکوری<sup>(۳)</sup> (۱۸۵۹ - ۱۹۰۶) دریافت کرد و نیم دیگر به هنری آنتوان بکرل<sup>(۴)</sup> اعطاء شد.<sup>(۵)</sup> تصویر مادام کوری پیش از هر برنده دیگر جایزه نوبل بر روی تمبرهای پست چاپ شده است.

مادام کوری که در سال ۱۸۹۵ با فیزیکدان فرانسوی پیرکوری ازدواج کرده بود، به هنگام بررسی رادیو اکتیوی تعدادی سنگ معدن اورانیم و توریم، به عنوان بخشی از کار رساله دکتری خود، متوجه شد که درجه رادیو اکتیوی با مقدار اورانیم یا توریم موجود در نمونه سنگ معدن ارتباط مستقیم دارد. ولی چون خصلت رادیو اکتیوی بعضی از سنگهای معدن، نظیر پچ بلند<sup>(۶)</sup>، خیلی بیشتر از محتوی اورانیم آنها بود، او نتیجه گرفت که این سنگهای معدن باید شامل عنصر ناشناخته بسیار رادیو اکتیو دیگری نیز باشد. در این زمان، پیرکوری پژوهشهای شخصی خود را رها کرد و در این تلاش به همسر خود پیوست. در جولای سال ۱۸۹۸، با استفاده از روشهای سیستماتیک، طولانی و خسته کننده، مقدار بسیار کمی از یک عنصر جدید، که صدها بار رادیو اکتیوتر از اورانیم بود، از پچ بلند جدا کردند. این دو دانشمند، این عنصر جدید را به افتخار کشور محل تولد مادام کوری، پولونیم نامیدند. و چون پولونیم پاسخگوی تمام رادیو اکتیوی مشاهده شده نبود، به کار

موقعیت آن را به عنوان یک عنصر فلزی، شبیه باریم، به اثبات رساندند. و چون پیرکوری، در سال ۱۹۰۶ در یک حادثه تصادف رانندگی تأسف بار کشته شده بود، ماری به تنهایی جایزه سال ۱۹۱۱ در شیمی را دریافت کرد. او سالهای پایانی عمر خود را به عنوان رئیس انجمن رادیم در پاریس گذراند و بر اثر سرطان خون ناشی از قرار گرفتن در برابر اشعه، درگذشت.

گرینیار<sup>(۱۱)</sup> و ساباتیه<sup>(۱۲)</sup> (۱۹۱۲)

در سال ۱۹۱۲، برای نخستین بار، جایزه نوبل در شیمی مشترکاً به دو دانشمند فرانسوی شیمی آلی، ویکتور گرینیار (۱۸۷۱-۱۹۳۵) از دانشگاه نانسی "به پاس کشف واکنشگر گرینیار، که در سالهای اخیر فرایندهای شیمی آلی را بسیار گسترش داده است" (تمبرهای شماره ۱۲ و ۱۳، تمبر نخست از طرف کشور زادگاه او، یعنی فرانسه، به مناسبت یکصدمین سال تولدش، منتشر شده است که فرمول واکنشگر گرینیار، دستگاه آزمایشگاهی و مدال جایزه نوبل را نشان می‌دهد، تمبر شماره ۱۳، همراه با ساباتیه در سمت چپ و گرینیار در سمت راست، که به مناسبت شصتمین سالگرد جایزه نوبل دوازدهم در شیمی منتشر شده است) و پل ساباتیه (۱۸۵۴-۱۹۴۱) از دانشگاه تولوز "به پاس روش هیدروژندار کردن ترکیبهای آلی، در مجاورت فلزها به صورت ذرات خیلی ریز که در نتیجه فرایندهای شیمی آلی را در سالهای اخیر بسیار گسترش داده است" اعطاء شد. (تمبرهای شماره ۱۳ و ۱۴، تمبر دوم دستگاه هیدروژندار کردن کاتالیزوری با مقیاس آزمایشگاهی او و یک کارخانه صنعتی را نشان می‌دهد).

گرینیار، هنگامی که کوشش داشت یک گروه متیل به ترکیبهای آلی بیفزاید، دریافت که کاتالیزورهای فلزی روی و منیزیم هر دو نتایجی ناموفق بیار می‌آورند، بیاد آورد که

۱ \* سوفی فون ساتر<sup>(۱۲)</sup> (۱۸۴۳-۱۹۱۴) و سلما لاگرولف<sup>(۱۳)</sup> (۱۸۵۸-۱۹۴۰) به ترتیب جایزه صلح نوبل سال ۱۹۰۵ و جایزه ادبیات سال ۱۹۰۹ دریافت کردند.

۲ \*\* جان باردین<sup>(۱۴)</sup> (۱۹۰۴) جوایز فیزیک سال ۱۹۵۶ و ۱۹۷۲ را مشترک و لیبوس پاولینگ<sup>(۱۵)</sup> دو جایزه در شیمی (۱۹۴۵) و صلح (۱۹۶۲) دریافت کردند.



دکتر علی سیدی  
دانشیار دانشگاه تهران

خود ادامه دادند و در دسامبر سال ۱۸۹۸، عنصر بسیار رادیو اکتیو دیگری کشف کردند که آن را رادیم نام گذاشتند. ولی مقدار این عنصر بسیار کم بود و فقط از روی ماهیت رادیو اکتیوی و طیف آن، که توسط شیمیدان فرانسوی، اوژن آناتول دمارسی<sup>(۱۶)</sup> (۱۸۵۲-۱۹۰۴) اندازه گیری شد، تشخیص داده می‌شد.

خانم و آقای کوری چهار سال با چندتن پیچ‌بلند، در یک انبار چوبی کهنه، با سقفی سوراخ، بدون کف پوش و گرم‌کن مناسب به منظور جداسازی رادیم به مقدار قابل رویت و قابل توزین کار کردند. سرانجام، بعد از چندین هزار تبلور جزء به جزء، در سال ۱۹۰۲ موفق شدند حدود ۰/۱ گرم رادیم را که در تاریکی می‌درخشید، جدا کنند. آنها در نهایت موفق شدند یک گرم از این ماده را از ۸ تن پیچ‌بلند جدا سازند.

مادام کوری، وزن اتمی رادیم (۲۲۶/۴۵) را تعیین کرد. در سال ۱۹۱۰، او و آندره لویسی دبی‌ارن<sup>(۱۷)</sup> (۱۸۷۴-۱۹۴۹)، اورانیم را به صورت فلزی جدا ساختند و

ادوارد فرانکلین<sup>(۱۳)</sup> (۱۸۲۵ - ۱۸۹۹) ترکیبهای آلی فلزی بسیار فعالی از منیزیم را در سال ۱۸۴۹ با استفاده از دی اتیل اتر به عنوان حلال، تهیه کرده است. در سال ۱۹۰۰، گرینیار دریافت که منیزیم، در مجاورت اتر، در دمای معمولی، با هالیدهای آلکیل واکنش می دهد و محلولهای ترکیبات آلی منیزیم، RMgX، را که اکنون با نام واکنشگرهای گرینیار مشهورند، به وجود می آورند. در عرض پنج سال، بیش از ۲۰۰ مقاله در مورد این واکنشگرها به وسیله گرینیار و سایرین منتشر شد. واکنشگرهای گرینیار به آسانی با شمار زیادی از ترکیبهای آلی گوناگون واکنش می دهند و به علت سادگی تولید، قیمت پایین، بازده بالا و قابلیت بکارگیری گسترده، سلاحی ارزنده در دست شیمی دانهای سنتزی آلی به شمار آمد.

ساباتیه که در ابتدا یک شیمی فیزیک دان بود، در زمینه کاتالیز ناهمگن ترکیبهای آلی کار می کرد و در این راه، بیش از سه دهه از عمر خود را بر روی آزمایشی که در سال ۱۸۹۷ انجام داد و ناموفق بود، سپری کرد. و چون لودویگ موند<sup>(۱۴)</sup> (۱۸۳۹ - ۱۹۰۹) با گرم کردن نیکل و مونوکسید کربن، در سال ۱۸۹۰، تراکربونیل نیکل را تهیه کرده بود، ساباتیه نیز اتیلن را (که مانند مونوکسید کربن یک ترکیب سیر نشده است) با نیکل گرم کرد تا یک ترکیب فرار دیگر از نیکل به دست آورد. بجای آن، دریافت که نیکل افزایش هیدروژن را به اتیلن کاتالیز می کند و اتان به دست می آید. ساباتیه بقیه دوران زندگی خود را به مطالعه هیدروژندار کردن کاتالیزوری سپری کرد.

پیش از آن، کاتالیزورهای مورد استفاده برای هیدروژندار کردن، فلزهای گران بهاء نظیر پلاتین یا پالادیم بودند. در روش ساباتیه، از فلزهای ارزان قیمت مانند نیکل، کبالت، مس و یا آهن استفاده می شد و اجازه می داد که هیدروژندار کردن از روشهای آزمایشگاهی با مقیاس کوچک به فرایندهای صنعتی با مقیاس گسترده تبدیل شود و به این ترتیب، امکان تولید ارزان چربیهای خوراکی مانند مارگارین و روغنهای نباتی از روغنهای گیاهی غیر خوراکی نظیر روغن پنبه دانه فراهم آید. فرایند کاهشی ساباتیه با بازدهی بالا، ساده، مناسب و مطمئن بود. (هیدروژندار کردنهای کاتالیزوری پیش از آن اغلب موجب انفجار می شدند.)

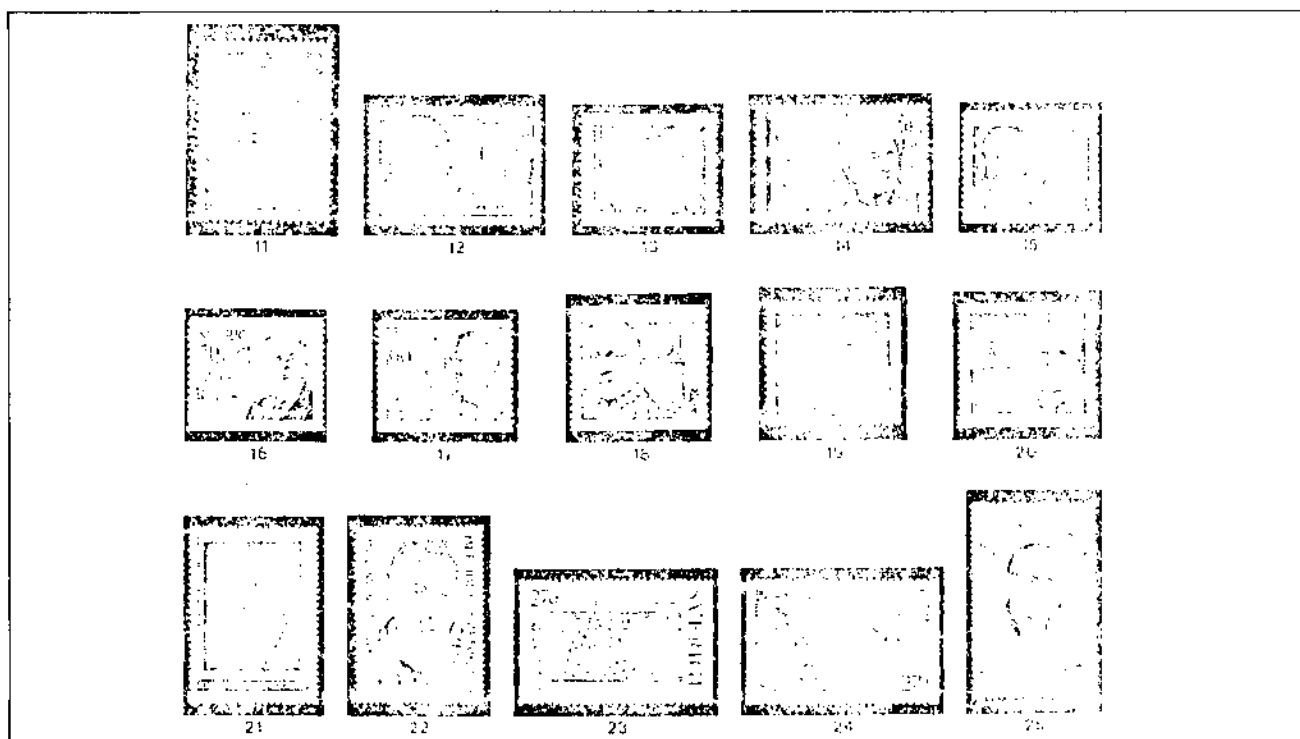
ورنر<sup>(۱۵)</sup> (۱۹۱۳)

سیزدهمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۱۳) به آلفرد ورنر

(۱۸۶۶ - ۱۹۱۹)، استاد شیمی در دانشگاه زوریخ "به پاس کارهایش در زمینه چگونگی پیوند اتمها در مولکولها که به آن وسیله پرتو تازه ای بر بررسیهای پیشین افکند و زمینه های جدیدی در پژوهش، به ویژه در شیمی معدنی، گشود" اعطاء شد. (تمبر شماره ۱۵، که ورنر در سمت چپ قرار دارد و به مناسبت شصتمین سالگرد جوایز نوبل سیزدهم در شیمی و فیزیک منتشر شده است). ورنر، نخستین سویسی برنده جایزه نوبل در شیمی، بیشتر در ارتباط با یکی از اساسی ترین مسائل شیمی، یعنی ماهیت میل ترکیبی و ظرفیت - کار می کرد. نخست کار را با مطالعه در "ترکیبهای مولکولی" توجیه نشده (فلز - آمینها)، نمکهای آبدار و نمکهای مضاعف، آغاز کرد. افکار او تقریباً تمامی گستره شیمی معدنی سیستماتیک را فراگرفت و حتی کاربردهایی نیز در شیمی آلی، بیوشیمی و شیمی صنعتی پیدا کرد. او از جمله نخستین کسانی بود که نشان داد شیمی فضایی یک پدیده عمومی است و به ترکیبهای کربن محدود نمی شود. دیدگاههای او در زمینه ظرفیت و پیوند شیمیایی، پژوهشهای بعدی را در این مباحث بنیادی برانگیخت. نظریه کوئوردیناسیون ورنر، همراه با عدد کوئوردیناسیون او که امروز مشهور است، ظرفیت نخستین و ظرفیت دومین ترکیبهای اضافی و آرایشهای هشت وجهی، چهار گوش مسطح و چهار وجهی، نه فقط توجیه منطقی برای "ترکیبهای مولکولی" شناخته شده به دست داد، بلکه چند سری ترکیب ناشناخته دیگر را نیز پیش بینی کرد که در نهایت، کشف آنها به دیدگاههای جنجال برانگیز او سنگینی بخشید. ورنر انواع گوناگون و متنوعی از ایزومری معدنی را شناسایی و نامگذاری کرد و در مورد کمپلکسهای چند هسته ای، یونهای فلزی آب پوش، هیدرولیز و اسید و باز توجیهی پیشنهاد کرد. اگر امروز مفهوم علمی و تئوری ترکیبهای کوئوردیناسیونی بدون ابهام در برابر ماست، به این علت است که پایه های شیمی معدنی ساختاری مدرن به وسیله ورنر استوار گشته و بدرستی او را ککوله شیمی معدنی لقب داده اند.

ریچاردز<sup>(۱۶)</sup> (۱۹۱۴)

چهاردهمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۱۴) به تئودور ویلیام ریچاردز (۱۸۶۸ - ۱۹۲۸)، استاد شیمی در دانشگاه هاروارد "به پاس اندازه گیریهای دقیق وزن اتمی تعداد زیادی



#### شناسایی و توصیف تمبرها

شماره	کشور منتشرکننده	سال انتشار	شماره کاتالوگ اسکات
۱۱	لهستان	۱۹۶۷	۱۵۱۸
۱۲	فرانسه	۱۹۷۱	۴۴۷
۱۳	سوئد	۱۹۷۲	۹۸۶
۱۴	فرانسه	۱۹۵۶	۷۹۳
۱۵	سوئد	۱۹۷۳	۱۰۲۳
۱۶	سوئد	۱۹۷۴	۱۱۰۴
۱۷	سوئد	۱۹۷۵	۱۱۵۰
۱۸	سوئد	۱۹۷۸	۱۲۷۱
۱۹	سوئد	۱۹۸۰	۱۳۴۴
۲۰	سوئد	۱۹۸۱	۱۳۸۹
۲۱	اطریش	۱۹۷۳	۹۷۸
۲۲	اطریش	۱۹۷۹	۱۱۳۳
۲۳	سوئد	۱۹۸۳	۱۴۸۱
۲۴	سوئد	۱۹۸۳	۱۴۸۲
۲۵	گرانادا	۱۹۷۸	۸۳۲

#### ویلشتر<sup>(۱۱)</sup> (۱۹۱۵)

پانزدهمین جایزه نوبل در شیمی به ریچارد مارتین ویلشتر (۱۸۷۲-۱۹۴۲)، استاد شیمی در دانشگاه مونیخ "به پاس

از عنصرهای شیمیایی" اعطاء شد. (تمبر شماره ۱۶، مستشر شده به مناسبت شصتمین سالگرد اعطاء جایزه به او). ریچاردز، نخستین برنده آمریکایی جایزه نوبل در شیمی و همچنین نخستین شیمی دان در زمینه تجزیه است که این جایزه را دریافت کرده است. او کار کمی دقیق خود را در سال ۱۸۸۷، هنگامی که جوانی ۱۹ ساله و دستیار

ژوزیایی-کووک<sup>(۱۷)</sup> (۱۸۲۷-۱۸۹۴) بود، با اندازه گیری دوباره نسبت بین هیدروژن و اکسیژن در آب آغاز کرد. از آن زمان به بعد، او وزنهای اتمی بیش از ۳۰ عنصر را با دقتی که هرگز پیش از آن به دست نیامده بود و با استفاده از روشهایی که پیشرفتهای قابل ملاحظه‌ای را در مقایسه با روشهای پیشین ارائه می‌داد، اندازه گرفت. اندازه گیریهایی او شامل عنصرهایی با

است زیرا پایه و اساس اندازه گیری یا محاسبه وزن اتمی تمام عناصر دیگر را تشکیل می‌دهند. به استثنای برسیلیوس که در اندازه گیری وزن اتمی یکی از پیشاهنگان بزرگ به شمار می‌آید، هیچکس به اندازه ریچاردز از نظر حجم و وسعت در گسترش استوکیومتری تجربی مشارکت نداشته است. در سال ۱۹۱۴، اندازه گیری تجربی وزن اتمی سرب به دست آمده از منابع رادیو اکتیوی، به وسیله ریچاردز و لامبرت<sup>(۱۸)</sup>، موجودیت ایزوتوپها را تأیید کرد.

جایزه نوبل سال ۱۹۴۷، یعنی رابرت رابینسون<sup>(۲۴)</sup> (۱۸۸۶-۱۹۷۵) قرار گرفت. ویلشتر که یک کلمی بود، به عنوان اعتراض به اقداماتی که بر علیه سامی ها انجام می شد، از پست استادی کناره گرفت. سرانجام بعد از به قدرت رسیدن هیتلر در سال ۱۹۳۹، ویلشتر به سویس مهاجرت کرد و در سال ۱۹۴۲ درگذشت.

جایزه نوبل در شیمی (و همچنین در فیزیک، زیست شناسی، پزشکی و صلح) در سالهای ۱۹۱۶ و ۱۹۱۷ اعطاء نشد.

#### هابر<sup>(۲۵)</sup> (۱۹۱۸)

شانزدهمین جایزه نوبل در شیمی (۱۹۱۸) به پرفسور فریتز هابر (۱۸۶۸-۱۹۳۴)، مدیر انستیتو شیمی فیزیک و الکتروشیمی کیزر ویلهلم<sup>(۲۶)</sup> در برلین "به پاس ستر آمونیاک از عنصرهای سازنده آن" اعطاء شد (تمبر شماره ۱۸، منتشر شده به مناسبت بزرگداشت شصتمین سال اعطاء جایزه به او که هابر و انستیتو کیزر ویلهلم را نشان می دهد).

نیترژن یکی از اجزاء سازنده اصلی پروتئینهای گیاهی و حیوانی است. گرچه در دریایی از این عنصر زندگی می کنیم (حدود ۷۸٪ حجمی جو زمین را نیترژن تشکیل می دهد)، سلولهای بیشتر سیستمهای زنده، به استثنای بعضی از باکتریهای موجود در غدههای ریشه ای نخود، لوبیا، شبدر، یونجه و سبزیهای دیگر، نمی توانند نیترژن را از هوا جذب کنند و آن را در ستر پروتئینها مورد استفاده قرار دهند. بنابراین، مسئله این بود که نیترژن موجود در جو و غیر قابل جذب را به ترکیبهایی از نیترژن تبدیل کنند که به وسیله گیاهان قابل استفاده باشد. این فرآیند را تثبیت نیترژن می نامند.

گرچه در جریان دهه نخست قرن بیستم چندین روش از جمله فرآیند سیانامید فرانک کارو<sup>(۲۷)</sup> و فرآیند بیرکلند-آید<sup>(۲۸)</sup> که در آنها نیترژن موجود در جو را به اکسید نیترژن تبدیل می کردند، ارائه شده بود، این مشکل سرانجام به وسیله هابر با بررسیهایی که در زمینه واکنشهای گازی در دمای بالا انجام داد، حل شد. (هابر در هایدلبرگ، زیر نظر رابرت ویلهلم بونزن<sup>(۲۹)</sup> (۱۸۱۱-۱۸۹۹) تحصیل می کرد. بونزن به خاطر چراغ بونزن و مطالعاتش در زمینه واکنشهای سوخت گازی شهرت دارد).

هابر فرآیند تثبیت نیترژن موسوم به فرآیند هابر را که به آن وسیله آمونیاک از اتحاد مستقیم عنصرهای سازنده آن،

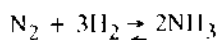
پژوهشهایش بر روی پیگمنت های گیاهی، به ویژه کلروفیل" اعطاء شد. (تمبر شماره ۱۷، منتشر شده به مناسبت شصتمین سالگرد اعطاء جایزه به او). چون پیگمنت سبز گیاهی، یعنی کلروفیل، در فتوسنتز - فرآیندی که در آن برای ستر گلوکز از دی اکسید کربن و آب، از انرژی خورشیدی استفاده می شود - کاتالیزوری پراهمیت به شمار می آید، تمامی حیات بر روی زمین، به استثنای چند میکرواورگانسیم، در نهایت به آن وابسته است. ولی پیگمنت های گیاهی، مجموعه ای از اجسام همانند و بسیار پیچیده اند که جداسازی آنها از یکدیگر بسیار مشکل است و کوشش فوق العاده ای طلب می کند. گرچه سمنوویچ تسوت<sup>(۳۰)</sup> (۱۸۷۲-۱۹۲۰) روش کروماتوگرافی را در سال ۱۹۰۶ برای جداسازی پیگمنت های گیاهی پیشنهاد کرد، مقاله او به زبان روسی منتشر شد و توجه کمی به خود جلب نمود تا اینکه ویلشتر این روش را دوباره معرفی کرد و بعدها به وسیله پورتر مارتن<sup>(۳۱)</sup> و مایلینگن سنج<sup>(۳۲)</sup>، که به خاطر این کارشان مشترکاً جایزه نوبل سال ۱۹۵۳ در شیمی را دریافت داشتند، برای کاغذ صافی تطبیق داده شد.

رابطه کلروفیل با پورفیرین موجود در هموگلوبین، پیش از این شناخته شده بود، ولی کار اصلی را برای برنده جایزه نوبل در شیمی سال ۱۹۳۰، یعنی هانس فیشر<sup>(۳۳)</sup> (۱۸۸۱-۱۹۴۵) که ساختار کلروفیل را بطور کامل تعیین کرد، ویلشتر انجام داد. او کلروفیل به دست آمده از گیاهان سبز را به دو جزء سازنده، یعنی کلروفیل های a و h تشکیل و آنها را به عنوان کمپلکسهای منیزیم یک مشتق پورفیرین (فتوفیلین) که در آن یکی از دو گروه کربوکسیل به وسیله یک الکل دراز-زنجر (فتیول) استری شده است، شناسایی کرد. ویلشتر با یک سری تجزیه های شیمیایی، به وسیله اسیدها و بازها، یک سری ترکیبهای واسطه در جهت رسیدن به پور فیرینهای ساده تر را تولید و شناسایی کرد.

ویلشتر کشف کرد که در مجاورت اتانول، کلروفیل از، یعنی آنزیمی که در نوج گیاهی یافت می شود، واکنش تعویض استر بین فتیول و اتانول را کاتالیز می کند. این مشاهده توجه او را به آنزیمها جلب کرد که موضوع آخرین پژوهشهایش قرار گرفت. متأسفانه، مطالعات او در زمینه نقش کلروفیل در فتوسنتز و جذب دی اکسید کربن به وسیله گیاهان سبز به نتایجی قطعی منجر نشد. او ساختار پیگمنت های آنتوسیانین موجود در گلها را به عنوان نمکهای اوکسونیوم مشتق از هیدروکسی کرومانها تعیین کرد. این پژوهش پایه و اساس کار بعدی برنده



یعنی نیتروژن و هیدروژن، تهیه می‌شود، ارائه داد:



بین واکنش در دماهای  $400-500^\circ\text{C}$ ، تحت فشار زیاد (۱۰۰-۱۰۰۰ جو) و در مجاورت کاتالیزور انجام شد. آمونیاک به دست آمده را می‌توان در تهیه کودها مورد استفاده قرار داد و یا می‌توان آن را با فرآیند استوالد که به وسیله برنده جایزه نوبل سال ۱۹۰۹ و یلهلم استوالد<sup>(۳۰)</sup> ارائه شد، به اسید نیتریک اکسید کرد. اسید نیتریک می‌توانست در تهیه مواد منفجره و یا کود مورد استفاده قرار گیرد.

پیش از ظهور فرآیندها برواستوالد، نیتراها و اسید نیتریک را در درجه اول از شوره شیلی، که نوعی نترات سدیم طبیعی ( $\text{NaNO}_3$ ) است و در مناطق خشک شیلی یافت می‌شود، به دست می‌آوردند. (نیتراها در آب انحلال پذیرند و در مناطقی که زیاد باران می‌بارد، یافت نمی‌شوند). با وجود آنکه در جریان جنگ جهانی اول، آلمان به وسیله ناوگان انگلیس محاصره شده بود، توانست نیاز خود را به آمونیاک و اسید نیتریک برای تهیه کود و مواد منفجره، با استفاده از فرآیندهای جدیدالتأسیس هابر و استوالد تأمین کند. امروزه فرآیندها بر جانشین بیشتر روشهای دیگر تثبیت نیتروژن شده است. بعد از شکست آلمان در جنگ جهانی اول، هابر کوشش کرد از آب دریا طلا استخراج کند و مخارج بازسازی آلمان را تأمین نماید، ولی در این راه موفق نبود.

با وجود این خدمات به کشورش (هابر در جریان جنگ جهانی اول، برنامه گازهای سمی آلمان را نیز سرپرستی می‌کرد) بعد از به قدرت رسیدن هیتلر در سال ۱۹۳۳، هابر که کلیمی بود، مجبور شد از پست خود کناره‌گیری کند و با تن و روان خرد شده، در شهر بال سوئیس درگذشت. به گفته رئیس آکادمی علوم سلطنتی سوئد:

هابر نخستین کسی بود که برای مسئله تثبیت نیتروژن یک راه حل صنعتی ارائه داد و به این ترتیب برای بهبود استانداردهای کشاورزی و آسایش انسان وسیله‌ای فوق‌العاده مهم به وجود آورد.

ادامه دارد

- 3) Selma Lagerlof
- 4) Peierre Curie
- 5) Henri Antoine Becquerel
- 6) John Bardeen
- 7) Linus Pauling
- 8) Pitchblende
- 9) Eugene Anatole Demarcay
- 10) Andre Louis Debierne
- 11) Victor Grignard
- 12) Paul Sabatier
- 13) Edward Frankland
- 14) Ludwig Mond
- 15) Alfred Werner
- 16) William Richards
- 17) Josiah P. Cooke
- 18) Lemberg
- 19) Richard Martin Willstatter
- 20) Semenovich Tsvet
- 21) Porter Martin
- 22) Millington Synge
- 23) Hans Fischer
- 24) Robert Robinson
- 25) Fritz Haber
- 26) Kaiser Wilhelm
- 27) Frank Caro
- 28) Birkland - Eydé
- 29) Robert Wilhelm Bunsen
- 30) Wilhelm Ostwald

زیرنویسها

- 1) Marie Curie
- 2) Sophie Von Suttner

تجربه‌های گوناگون نشان داده‌اند، هرچند که تعادلی از نوع اولی واقعیت دارد، اما تعادلی از نوع دومی هیچ واقعیت ندارد و از این رو، در نظر گرفتن درجه تفکیک یونی برای الکترولیت‌های قوی به دور از معنای علمی است.

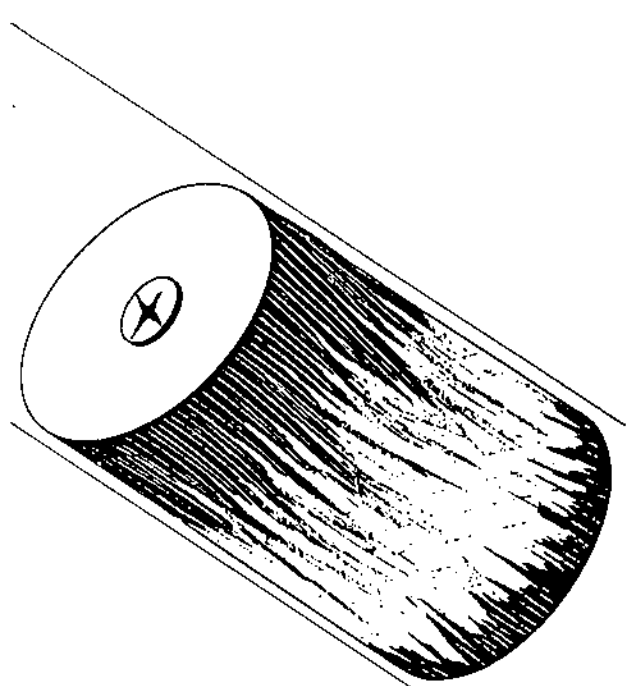
اکنون بار دیگر تأکید می‌شود که الکترولیت‌های از نوع NaCl که ساختار یونی دارند، در محلول شامل یونهای مثبت و منفی هستند و در شکل مولکولی وجود ندارند. بدینسان هر NaCl در محلول می‌بایستی شامل دو ذره مستقل، یکی  $\text{Na}^+(\text{aq})$  و دیگری  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  باشد. با این نظر، ضریب وان ت هف برای محلول NaCl بایستی ۲ شود. اما همانطور که گفتیم

پاسخ

سولفات مس (II) یک الکترولیت قوی است. محلول آن دارای یونهای  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  و  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  است. هرگاه رفتار یونها در محلول ایده‌آل می‌بود، از هر فرمول  $\text{CuSO}_4$  دو یون مستقل حاصل می‌شد و در نتیجه ضریب وان ت هف برای آن ۲ می‌شد. اما همانطور که در مثال آمده است، ضریب وان ت هف برای آن در محلول یکصدم مولال که محلول رقیقی هم می‌باشد  $1/53$  است. سهمی از این اختلاف به رفتار غیر ایده‌آل یونهای  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلول مربوط است، سهم بیشتری از آن زائیده زوج شدن برخی یونهای  $\text{Cu}^{2+}$  با یونهای  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلول است. نظر به اینکه یونهای یاد شده یونهای نسبتاً کوچکی هستند و هر یک از آنها هم دو واحد بنیادی بارالکتریکی دارد، لذا زوج شدن یونهای مثبت و منفی در آنها می‌تواند بسیار آشکار باشد. در همین ارتباط شایان ذکر است که عدد وان ت هف برای  $\text{CuSO}_4$  در محلول  $1/0$  مولال آن مساوی  $0/93$  است که حتی از یک هم کوچکتر است. توضیح تا این حد کوچک در آمدن ضریب وان ت هف برای محلول داده شده، جز از راه در نظر گرفتن رفتار غیر ایده‌آل یونها در محلول و تجمع یافتن یونها در محلول ممکن نیست.

مثال ۶

ضریب وان ت هف برای محلول  $1/0$  مولال  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  از راه اندازه‌گیری کاهش دمای انجماد آن مساوی  $1/31$  شده است. آن را با مقداری که از روی فرمول  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  پیش‌بینی ضریب یاد شده برای محلول  $1/00$  مولار NaCl مساوی  $1/81$  است. حال باید اختلاف میان ۲ و  $1/81$  را توضیح داد. توضیح این اختلاف به این ترتیب است که اولاً رفتار یونها در



دنیای نقدی

بر نظریه آرنیوس

در مورد تفکیک

الکترولیت‌ها به یون

دکتر حسین آقایی دانشیار دانشگاه تهران

در مقایسه با محلول غیر الکترولیتها، به آسانی از روی نظریه/آرنیوس قابل توضیح است. در مقابل، وقتی با دید دقیقتری به خواص محلول الکترولیتها نگاه شود، به خوبی آشکار می شود که توضیح بسیاری از خواص محلولها بر پایه نظریه آرنیوس امکان پذیر نیست. به عنوان مثال، به موردهایی چند به شرح زیر توجه کنید:

الف - در نظریه آرنیوس به مسئله برهمکنش میان یونها اشاره ای نشده، در حالی که رفتار الکترولیتها در محلول سخت تابع برهمکنش میان یونها است.

ب - نظریه آرنیوس، الکترولیتهای قوی و الکترولیتهای ضعیف را با یک دید می نگرد، در حالی که آنها حقیقتاً از هم متفاوت هستند. برای مثال، درجه تفکیک یونی برای الکترولیتهای ضعیف و تعادل میان یونها و مولکولهای الکترولیت تفکیک نشده در محلول حقیقتاً وجود دارد، در حالی که در محلول الکترولیتهای قوی کلاً سر و کار با یونها است و از مولکولهای الکترولیت در محلول خبری نیست و در نتیجه نمی توان برای آنها تعادلی از نوع تعادل موجود در محلول الکترولیتهای ضعیف را در نظر گرفت.

ج - مقادیر ضریب وان ت هفی که برای الکترولیتهای قوی از راه تجربه به دست می آید به نحو چشمگیری از مقادیری که برای آنها از روی نظریه آرنیوس پیش بینی می شود کوچکتر است.

با توجه به نکته های بالا و برخی واقعتهای تجربی دیگر معلوم می شود که نظریه آرنیوس برای توضیح رفتار یونها در محلول الکترولیتهای قوی به هیچ وجه جامع و بسنده نیست. از این رو برای توضیح رفتار یونها در محلول الکترولیتهای قوی می بایستی از نظریه های جدید که جامع ترند بهره گرفته شود. نظریه دبای ۱۳ - هوکل ۱۴ نظریه جدیدتری است که تا حدودی به خوبی می تواند رفتار یونها در محلول رقیق الکترولیتهای قوی را توضیح دهد. هرگاه از نظریه تجمع یونی (معمولاً زوج شدن یونها در محلول) و نظریه دبای - هوکل با هم استفاده شود، توضیح رفتار یونها در محلول الکترولیتهای قوی با دقت بیشتری ممکن می شود.

محلول آنطور که نظریه آرنیوس می گوید ایده آل نیست و یونهای مثبت و منفی جاذبه های شدیدی را برهم وارد می کنند و همین امر باعث می شود که مسئله وجود هر یون به عنوان یک ذره مستقل با محدودیت همراه شود؛ ثانیاً، ممکن است برخی یونهای مثبت و منفی در نتیجه نیروهای جاذبه ای که میانشان برقرار می شود تجمع حاصل کنند و مثلاً به صورت زوج یونی در آیند. در این صورت هر زوج یونی مانند  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  به عنوان یک ذره مستقل عمل خواهد کرد و نه دو ذره. با این حساب، رفتار غیر ایده آل یونها در محلول از یک طرف و زوج شدن برخی یونهای مثبت و منفی با هم از طرف دیگر، باعث می شود که تعداد ذرات مستقل در محلول الکترولیتهای قوی از تعداد پیشگویی شده برای آنها کمتر باشد و این خود دلیلی است بر کوچکتر در آمدن ضریب وان ت هفی از مقداری که برای آن از روی فرمول الکترولیت قوی مورد مطالعه، پیشگویی می شود.

#### مثال ۵

ضریب وان ت هفی برای محلول یکصدم مولال سولفات مس (II) از راه اندازه گیری کاهش دمای انجماد آن، مساوی  $1/53$  شده است. آن را با مقداری که از فرمول سولفات مس (II) به دست می آید مقایسه کنید و اختلاف آن دو از هم را توضیح دهید. شود مقایسه کنید.

پاسخ

نیترات سرب به عنوان یک الکترولیت قوی است. از هر فرمول آن،  $\text{pb}(\text{NO}_3)_2$  سه یون حاصل می شود، دو یون  $\text{NO}_3^-$  و یک یون  $\text{Pb}^{2+}$ . با این حساب اگر تجمع یونی در محلول در کار نبود و رفتار یونها در محلول هم ایده آل می بود، در آن صورت، ضریب وان ت هفی برای آن ۳ می شد. اما نظر به غیرایده آل بودن رفتار یونها در محلول و زوج شدن یونهای مثبت و منفی با هم، ضریب وان ت هفی برای آن  $1/3$  شده است.

#### ۸- نتیجه گیری

نظریه تفکیک یونی آرنیوس در زمان خود توانست بسیاری از رفتار مهم محلول الکترولیتها را توضیح دهد. برای مثال، رسانایی الکتریکی محلول الکترولیتها، بالاتر بودن میزان افزایش دمای جوش و میزان کاهش دمای انجماد در آنها

۱۳- Debye

۱۴- Hückel

# کاتالیزورهای جامد اسیدی

دکتر منصور عابدینی  
استاد دانشگاه تهران

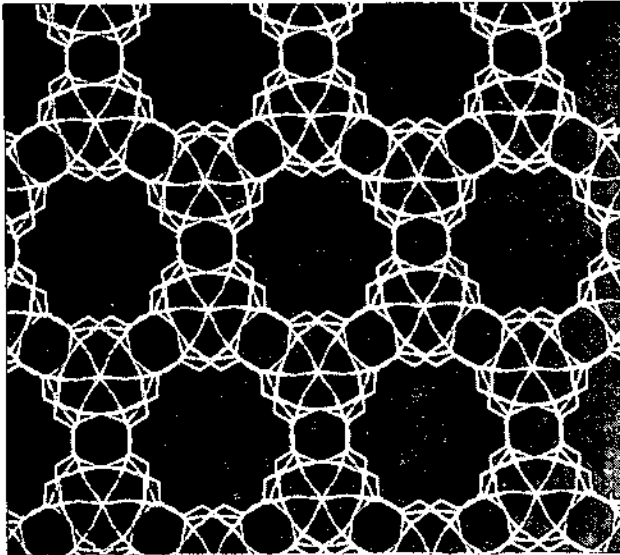
جان میورینگ توماس

صنایع پتروشیمی و دیگر صنایع شیمیایی نقش مؤثری دارند شیمی‌دانها و دانشمندان علوم مواد پیوسته در جستجوی کاتالیزورهای جدیدند و سعی دارند کاتالیزورهایی را که در حال حاضر مورد بهره برداری هستند بهبود بخشند.

این تلاش اکنون ضرورت تازه‌ای یافته است با قوانین موجود و آینده که در دست تصویب است در آمریکا، اروپا و سایر کشورها برای حفظ محیط زیست سختگیری بیشتری به عمل خواهد آمد. برای مثال، به زودی رها کردن محصولاتی مانند بنزن سرطانزا که جزئی از بنزین است در اتمسفر غیرقانونی خواهد شد. سایر موادی که برای کنترل آنها قوانینی به تصویب خواهد رسید شامل مونوکسیدکربن سمی، اکسیدهای خورنده و واکنش پذیر گوگرد و نیتروژن و همچنین دی‌اکسید کربن و هیدروکربنهای فرار است که به اثر گلخانه‌ای کمک می‌کنند.

آنچه که بین مجراهای ریز، منفذها و حفره‌های کاتالیزورهای جامد اسیدی نهفته است اساس بخش عمده‌ای از تولید مواد شیمیایی را در صنعت تشکیل می‌دهد. این عاملها، همانند سایر کاتالیزورها، واکنشهای شیمیایی را در درون مجراها و منفذهای خود سرعت می‌بخشند. البته، سرعت این واکنشها در غیاب این عاملها خیلی کندتر است اما، کاتالیزورهای جامد اسیدی، برخلاف سایر کاتالیزورها، از نظر مؤثر بودن و سلامت محیط زیست برترند.

هر ساله کالاهایی با بیش از سه تریلیون دلار ارزش با کاتالیزورهای دست ساخت تولید می‌شوند و بدون آنها از نظر کودهای شیمیایی، مواد دارویی، سوختها، الیاف سنتزی، حلالها، و مواد فعال سطحی با کمبود روبرو می‌شویم. در واقع، ۹۰ درصد همه اقلام ساخته شده در مرحله‌ای از تولید خود به استفاده از کاتالیزور نیاز دارند. از آنجا که کاتالیزورها در



ورقه‌های متخلخل آلومینوفسفاتها - نظیر ورقه بالا - چنانچه بتوان یونهای هیدروژن را در آنها وارد کرد به طوری که منفذها در این ورقه‌ها اسیدی شوند، به زودی ممکن است به عنوان کاتالیزورهای جامد اسیدی به خدمت گرفته شوند. رنگهای مختلف نماینده پیوندهای بین اتمهای مختلف اند: آلومینیم (زرد)، فسفر (ارغوانی)، اکسیژن (قرمز)، کربن (سبز) و نیتروژن (آبی).

می‌شوند و اسیدهای قوی تعداد زیادی از این یونها را به آسانی در اختیار می‌گذارند. پروتونها اغلب از گروههای هیدروکسیل یونیزه می‌شوند که به این ترتیب  $O^-$  و  $H^+$  حاصل می‌شود. پروتونها همچنین ممکن است از یونهای آبپوشیده مانند  $H_2O^+$  یا  $H_3O^+$  آزاد شوند.

اسیدها به علت توانایی آنها برای در اختیار گذاشتن پروتونها، کاتالیزورهای با ارزشی هستند. وقتی واکنش دهنده‌ای از یک اسید، پروتون دریافت می‌کند و آن را بخشی از خود می‌سازد آنچه که یک "حد واسطه واکنش پذیر" نامیده می‌شود به وجود می‌آید. شکل و پیکربندی این حد واسطه باردار مثبت تغییر می‌کند. این حدواسطه ممکن است پروتون را به کاتالیزور برگرداند و یک ایزومر بدهد، یعنی ترکیبی که فرمول آن با ترکیب مادر یکسان است ولی ساختار مولکولی متفاوتی دارد و یا ممکن است واکنش دیگری که به تشکیل مولکول جدیدی می‌انجامد، انجام دهد. در اینجا نیز پروتون به کاتالیزور برمی‌گردد.

در بین نخستین انواع کاتالیزورهای جامد اسیدی که در صنعت به کار برده شدند ژلهای سیلیکا-آلومینا بودند. این کاتالیزورها کراکینگ هیدروکربنها را کاتالیز می‌کنند. در این

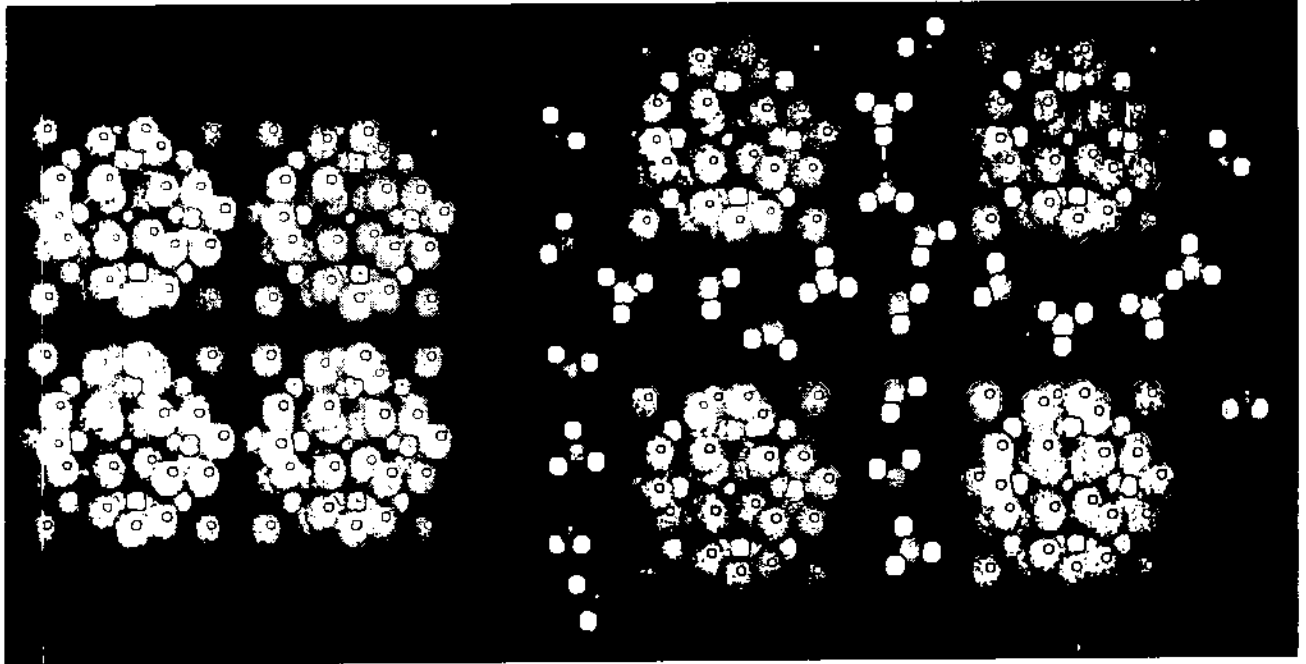
کاتالیزورها به عنوان اجزاء فرآیندهای مهم صنعتی در فرو نشاندن یا به طور کلی حذف تولید محصولاتی که از نظر زیست محیطی زیان آورند نقش با اهمیتی دارند. به لطف ادامه تحقیقات، با بعضی کاتالیزورها می‌توان برای وسایط نقلیه، سوختی که اساساً عاری از بنزن باشد، تولید کرد. با سایر کاتالیزورها می‌توان بنزین با درجه اکتان بالا تولید کرد و به این ترتیب بازده کاری موتور اتومبیل را بالا برد و ضرورت استفاده از تترااethyl سرب را کم کرد.

با وجود این بسیاری از کاتالیزورهای مؤثر از جمله کاتالیزورهایی که می‌توان برای محدود کردن تولید محصولات فرعی سمی به کاربرد اشکال دارند چون اغلب خود این کاتالیزورها مانند فلئوئورید هیدروژن به حالت مایع؛ اسیدهایی کاملاً سمی و خورنده اند. مثلاً در ۱۹۸۹، ۴۴ میلیون تن اسید سولفوریک و ۱۲ میلیون تن اسید فسفریک در صنایع آمریکا مصرف شده است، اگرچه تمام آنها برای استفاده به عنوان کاتالیزور نبوده است مع الوصف ظرفهایی که برای نگهداری این اسیدها به کار می‌روند خورده می‌شوند و حمل و نقل و سروکار داشتن با این اسیدها خالی از خطر نیست. علاوه بر این، از آنجا که واکنشگرها را در این اسیدها مخلوط می‌کنند جداسازی محصولات و اکساز از اسید مایع اغلب مشکل و فرآیندی مستلزم صرف انرژی است.

با کاتالیزورهای جامد اسیدی نه تنها جداسازی محصولات و اکساز آسان است بلکه نگرانی ما نیز در باره ایمنی و انتشار موادی که از نظر زیست محیطی خطرناکند، کمتر است به این دلیل که این مواد جامد قدرت اسیدی را در درون خود دارند و حتی می‌توان با اطمینان خاطر آنها را با دست برداشت. علاوه بر این، کارایی این جامدها بسیار زیاد است و قدرت اسیدی تعدادی از آنها بیشتر از اسید سولفوریک است.

برای فرآیندهای صنعتی موجود و برای ملاحظات زیست محیطی به کاتالیزورهای جامد اسیدی عالیتری نیاز است. در چند دهه گذشته کار روی طراحی و ابداع کاتالیزورهای جامد اسیدی با کارایی بیشتر به طور مداوم پیشرفت داشته است. اخیراً با بهتر شدن فنهای شیمی حالت جامد و مدل سازی کامپیوتری پژوهشگران از جمله من توانسته‌ایم چندین شکل متفاوت از کاتالیزورهای جامد اسیدی را طراحی کنیم.

اگرچه ساختار کاتالیزورهای جامد اسیدی با اسیدهای مایع تفاوت دارد ولی اصول کار آنها یکی است. اسیدها بر اساس توانایی آنها برای دادن یونهای هیدروژن یا پروتونها شناسایی



چهاریون کگین (سمت چپ) که مشکل از یک اتم مرکزی سیلیسیم یا فسفر (زرد کوچک) است و به وسیله اکسیژن (قرمز) و مولیبدن یا تنگستن (زرد بزرگتر) احاطه شده است. ساختارهای ساخته شده از یونهای کگین مولکولهای قطبی (قرمز و سفید) را جذب می‌کنند و به صورت شبه مایعات متورم شده با سطح زیاد و قدرت اسیدی بالا در می‌آیند.

در اواسط سالهای ۱۹۶۰ ژلهای سیلیکا-آلومینا عمدتاً به وسیله کاتالیزورهای جامد اسیدی به نام زئولیتها که مؤثرتر بودند جانشین شدند. زئولیتها بلورهای کاملاً متخلخلی هستند که با شبکه‌ای از مجراهای ریز که قطر آنها بین ۳ تا ۸ آنگستروم است پوشیده شده‌اند. زئولیتها معایب ژلهای سیلیکا-آلومینا را ندارند. منفذهای درون این ساختارهای متبلور به اندازه‌ای کوچکند که امکان به وجود آمدن مولکولهای بزرگ که به تشکیل مواد کربن‌دار منتهی شود به مقدار زیادی کاهش می‌یابد.

بسته به ساختار اتمی دقیق یک زئولیت تا ۵۰٪ حجم آن ممکن است مشکل از منفذها باشد. اساساً همه اتمهایی که ساختار داربستی زئولیت را تشکیل می‌دهند در دسترس هر مولکول کوچکی که بتواند به شبکه درونی مجراهای زئولیت راه یابد قرار دارند. به بیان دیگر اکثر اتمها در یک زئولیت اتمهای سطحی‌اند و چنانچه می‌توانستیم به اندازه یک فاشق از یک کاتالیزور اسیدی زئولیت را به ضخامت یک مولکول روی زمین پخش کنیم مساحتی به اندازه یک میدان بیس بال را می‌پوشاند.

علاوه بر سطح گسترده، یک ریز محیط کاملاً مشخص و منظمی پروتونهای قابل انفصال را در حفره‌های زئولیتها

فرآیند مولکولهای پیچیده حجیم که باعث گرانروی نخت می‌شوند به مولکولهای کوچکتر؛ نظیر مولکولهای بنزین با فراریت زیاد تبدیل می‌شوند. ژلهای سیلیکا-آلومینا ساختار معینی ندارند ولی تعداد زیادی منفذهای ریز دارند که قطر آنها از چند تا چند صد آنگستروم (ده میلیونیم یک میلی‌متر) تغییر می‌کند. پوشش هر منفذ ریز پروتونهایی است که اتصال آنها سست است و فعالیت کاتالیزوری اسیدی ژل را فراهم می‌کنند.

ژلهای سیلیکا-آلومینا به علت پاره‌ای از ویژگیهای آنها به خصوص اندازه کاملاً متغیر منفذها و بی‌ریخت بودن آنها کاتالیزورهای ایده آلی به شمار نمی‌آیند. این ترکیبات به هنگام کراکینگ هیدروکربن فعالیت خود را از دست می‌دهند زیرا محصولات کربن‌دار بزرگ که با عمل پلمیر شدن برخی از محصولات اولیه کاتالیز به وجود می‌آیند در منفذهای آنها تشکیل می‌شوند. در نتیجه تعداد زیادی واکنشهای فرعی نامطلوب انجام می‌گیرند تا منفذها به وسیله تجمع این محصولات مسدود شوند. علاوه بر این، چون این ژلهای برخلاف بلورها، ساختار منظمی ندارند پروتونهای آنها به طور یکنواخت توزیع نشده است و در نتیجه نمی‌توان فرآیند کاتالیز را به دقت کنترل کرد.



سفید) به یک اتم اکسیژن متصل می‌شود تا خشتی بودن این ساختار محفوظ بماند (مرکز). این پروتون موجب اسیدیته کاتالیزوری در این منفذ می‌شود و وقتی واکنشگری مانند متانول این پروتون را جذب کند (سمت راست) به صورت یک حد واسط واکنش پذیر در می‌آید.

مجراها جای می‌گیرند و در امتداد آنها مهاجرت می‌کنند به عنوان محصول ظاهر خواهند شد. به بیان دیگر، شکل این حفره‌ها می‌تواند شکل محصول واکنش کاتالیز شده را کنترل کند.

بسیاری از واکنشهای مهم صنعتی به وسیله یک کاتالیزور جامد اسیدی به نام  $SM-5$  که بر اساس مفهوم گزینش شکل کار می‌کند، کاتالیز می‌شوند یک نمونه خوب آن سنتر پاراگزینلن، پیش ماده نایلون است و وقتی مولکولهای تولون با متیل الکل در یک کاتالیزور  $SM-5$  ترکیب می‌شوند تنها مولکولهای میله مانند پاراگزینلن که از نظر تجاری مناسبند آزاد می‌شوند اما مولکول ارتوگزینلن ظاهر نمی‌شود. این کاتالیزور همچنین از واکنش اتیلن با بنزن، اتیل بنزن می‌دهد بی آنکه از تری کلرید آلومینیم که کاتالیزوری ناخوشایند و از نظر زیست محیطی زیان آور است استفاده شده باشد. اتیل بنزن، پیش ماده استیرن است.

کوربین و همکارانش در دوپانت استراتژی کاتالیز بر اساس گزینش شکل را با به کار بردن یک زئولیت اسید به نام  $Rho$  بسط داده‌اند با  $Rho$  تولید متیل آمینها از متانول و آمونیاک امکان پذیر است.

یک کاتالیزور اسیدی استاندارد مانند یک  $Zl$  سیلیکا-آلمینا، سه نوع متیل آمین را که به ترتیب  $c, b, a$

منفذهای زئولیت  $SM-5$  که قطر آنها  $5/5$  انگستروم است در یک ریز شکل الکترونی به صورت تکه‌های سفید منظم دیده می‌شوند (سمت چپ پایین). مدلی از یک منفذ واحد (سمت چپ بالا) آرایش اتمی سیلیسیم (زرد) و اکسیژن (قرمز) را نشان می‌دهد. چنانچه یک اتم سیلیسیم به طور شیمیایی با یک اتم آلومینیم (آبی) جانشین شود یک یون هیدروژن

احاطه می‌کند. از این رو، پروتونها یا محل های فعال به طور یکنواخت در سراسر ساختار درونی زئولیت توزیع شده‌اند. اگرچه تعیین تعداد و ماهیت محل های فعال در بسیاری از انواع دیگر کاتالیزورهای جامد فوق‌العاده مشکل است این کار برای زئولیتها به آسانی انجام می‌شود. برای مثال می‌دانیم که پاره‌ای از آنها به ازای هر گرم پوشش منفذهای خود  $10$  میلیون تریلیون محل های فعال دارند.

در کاتالیزورهای معدنی وجود اطلاعاتی در باره جزئیات ساختار محل فعال اساس طراحی منطقی کاتالیزورهای بهتر است. از آنجا که نوترون‌ها در مقایسه با پروتو ایکس با شدت بیشتری به وسیله پروتونها پراکنده می‌شوند پروتونها چنانچه در معرض باریکه‌ای از نوترونها قرار گیرند بهتر انجام می‌شود. در هر حال، ما برای آشکار ساختن اسرار ترکیب (ساخت) و ساختار داربستی این بلورها همچنین از پراش پروتو ایکس، طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته و بسیاری از فن‌های دیگر بهره جسته‌ایم.

یکی از مهمترین کیفیتهای زئولیتها توانایی آنها در نشان دادن اثر کاتالیزوری بر اساس گزینش شکل است. این اصل که بررسی آن در اوایل سالهای  $1960$  آغاز شد خیلی ساده است. هنگامی که واکنشهایی در درون منفذهای ریز یک زئولیت خاص انجام می‌گیرند تنها آن مولکولهایی که به آسانی در

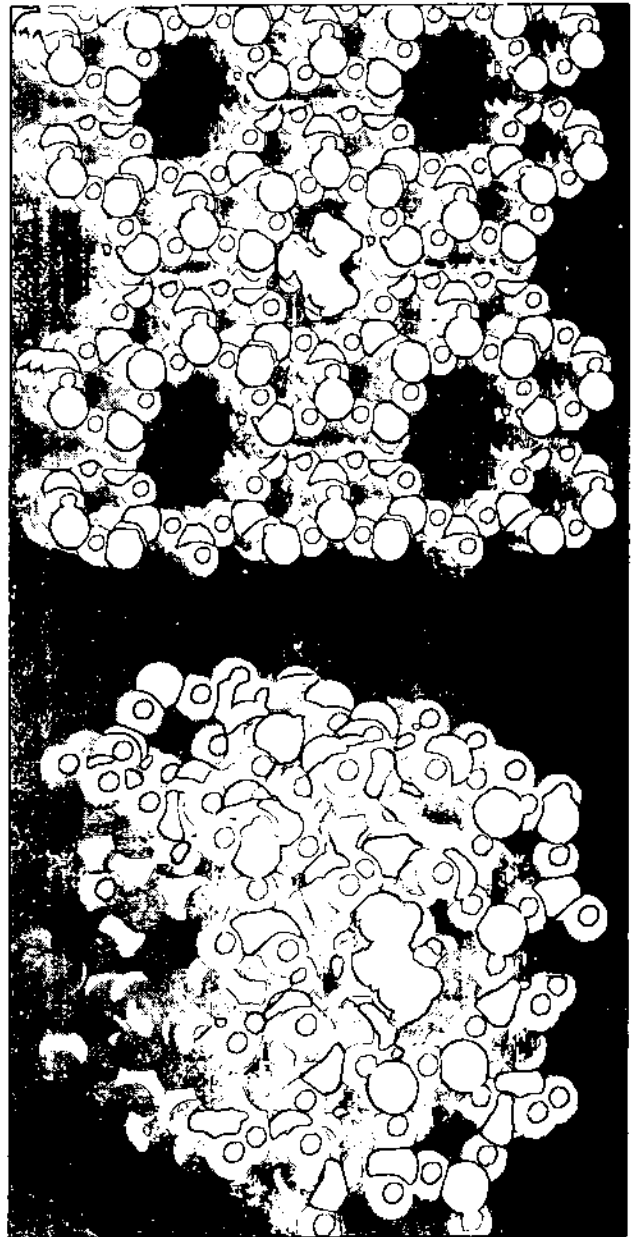
اندازه منافذهای کاتالیزور جابه جایی آزادانه هر یک از محصولات را می‌دهد.

در زئولیت اسیدی Rho اندازه منفذ محدود است به طوری که مقدار کمی از حجیم‌ترین آمینها (c)، یا تری متیل آمین) می‌تواند از آن خارج شود بنابراین نسبتهای محصولات به صورت ۱۴:۸۶:۴ در می‌آید. دی‌متیل آمین، یا h برای رزینهای سنتزی، الیاف، رنگینه‌ها و مواد دارویی یک ماده شیمیایی مهم به شمار می‌آید از این رو بازده بالای این محصول مورد توجه است. با برخورداری از اندازه مناسب منافذهای Rho محصول مناسبتری می‌توان به دست آورد.

زئولیتها به خاطر داشتن سطح زیاد و تعداد زیاد محلهای فعال، کاتالیزورهای مؤثری هستند. اما در حالی که زئولیتها یک شبکه سه بعدی کم و بیش صلبی از مجراهای مرتبط به هم را برای کاتالیز فراهم می‌کنند بعضی از جامدهای معدنی دو بعدی اند و این کاتالیزورهای جامد اسیدی دوبعدی می‌توانند برای واکنشهای معینی به اندازه زئولیتها مؤثر باشند.

در واقع، جامدهای اسیدی راه، که سطح وسیعی دارند و کاملاً متفاوت از زئولیتها هستند، می‌توان طوری طراحی کرد که ریز محیط‌های مناسبی برای کاتالیز کنترل شده داشته باشند. در نتیجه بررسیهایی که توسط من و همکارانم طی ۲۰ سال گذشته انجام گرفته است یک سری جدید کاتالیزورهای جامد اسیدی به نام خاکهای رس تغییر شکل یافته را توسعه داده‌ایم. شروع کار من روی خواص کاتالیزوری جامدهای اسیدی به طور تصادفی پیش آمد. به عنوان یک شیمی فیزیکدان علاقه‌مند بودم دینامیک ترکیبات ساندویچ مانندی را که به هنگام وارد شدن مولکولها در فضای بین لایه‌های موجود در خاکهای رس تشکیل می‌شوند بررسی کنم. خاکهای رس از جمله فراوانترین مواد متخلخل و بی‌خطر روی زمین‌اند. خاکهای رس ساختار متبلور لایه‌ای دارند که اکثراً از اتمهای سیلیسیم، اکسیژن، آلومینیم یا منیزیم تشکیل شده‌اند. در اکثر خاکهای رس این لایه‌ها بار منفی دارند و به وسیله بار مثبت یونهای سدیم و کلسیم که در فضای بین لایه‌ها قرار دارند به هم متصل‌اند.

من و همکارانم علاقه‌مند به درک پدیده قرار گرفتن گونه‌های شیمیایی بین این لایه‌ها شدیم و در ضمن درصدد برآمدیم که شناسایی خاکهای رس را با به کار بردن فنهای جدید بر اساس پرتو ایکس، نوترون و الکترون بهتر کنیم. در جریان انجام این کار به دو موضوع پی بردیم:



دو کاتالیزور اسیدی جامد، Thcru-1 (بالا) و ZSM-5 (پایین) منافذهایی دارند که اندازه آنها مشابه قطر دو ایزومر بوتن است: ۲-متیل پروپن (سیزوسفید) که از نظر تجارتي با ارزش است و ۱-بوتن (که نشان داده نشده است). که به اندازه ترکیب بالا ارزش ندارد. به علت شکل این منافذها هر دو کاتالیزور ۱-بوتن را به ۲-متیل پروپن ایزومر می‌کنند. ولی در ZSM-5 محصولات فرعی غیر ضروری نیز می‌توانند تشکیل شوند که در نتیجه کارایی آن را در مقایسه با Thcru-1 برای این فرآیند کمتر می‌کند.

می‌نامیم با نسبتهای پیش‌بینی شده ترمودینامیکی ۱۵:۲۳:۶۲ می‌دهد. متیل آمینها با این نسبتها از آن جهت تولید می‌شوند که



مقادیر کمی ناخالصیهای فلز واسطه دارد که با وجود فراوانی کم آنها ناخالصیهای مزبور موجب انجام واکنشهای فرعی شده که با واکنش اصلی که باید کاتالیز شود مداخله می‌کنند. خاکهای رسی که عاری از این ناخالصیها هستند کاتالیزورهای با ارزشی را تشکیل می‌دهند و می‌توانند جلوی تولید ترکیب‌هایی را که از نظر زیست محیطی نامطلوبند بگیرند. یکی از مواد افزودنی برای بنزین، متیل بوتیل اتر نوع سوم است این ماده در بنزین بدون سرب برای بالا بردن عدد اکتان به کار می‌رود. متیل بوتیل اتر نوع سوم همچنین فشار بخار سوخت را کم می‌کند به طوری که رها شدن گازهایی که اثر گلخانه‌ای را به وجود می‌آورند به هنگامی که موتور بی‌استفاده است کاهش می‌یابد. در ضمن این مزیت را هم دارد که به سوخت، اکسیژن کمک می‌کند و احتراق کاملتر سوخت تسهیل می‌شود و در نتیجه بر اثر احتراق سوخت مونو اکسید کربن و آلوده‌کننده‌های دیگر به میزان کمتری به اتمسفر رها می‌شوند.

مونت‌موریلونیت اسیدی که عاری از ناخالصیهای فلز واسطه است برای کاتالیز کردن تشکیل متیل بوتیل اتر نوع سوم از متیل الکل و ۲-متیل پروپن در دماهایی پایینتر از ۱۰۰°C بسیار مؤثر است. کاتالیزوری که در حال حاضر برای این فرآیند مصرف می‌شود رزینهای سولفون‌دار شده است که گوگرد دارد و به اینها "پایتا" به هنگام دور ریختن کاتالیزورها به آلودگی خاک کمک می‌کند.

منشأ کاری که اخیراً در ژاپن روی نوع کاملاً متفاوتی از جامد اسیدی به نام هتروپلی اسید انجام گرفته است به کشفی که در سال ۱۸۳۴ توسط برسلوس شیمیدان سوئدی انجام گرفت، برمی‌گردد. برسلوس علاوه بر وارد کردن واژه "کاتالیز" در شیمی به نوع جدیدی از اسید پی برد که ساختار آن یکصد سال بعد با پرتوایکس توسط کگین (Keggin) تعیین شد او معلوم کرد که این ترکیب‌های غنی از اکسیژن علاوه بر مولیدن یا تنگستن، یک اتم مرکزی شامل فسفر، آرسنیک، سیلیسیم یا ژرمانیم و همچنین غلظتهای بالایی از پروتونهای قابل انفصال دارند. این اسیدهای هتروپلی را سیستمهای یون کگین می‌نامند.

اسیدهای هتروپلی همانند خاکهای رس با جذب آب و مولکولهای آلی متورم می‌شوند. این ترکیب‌ها می‌توانند مقادیر قابل توجهی آب و گستره‌ای از سایر مولکولهای قطبی را در خود بپذیرند.

جامد متورم حاصل یک شبه مایع است که در آن پروتونهای آب‌پوشیده و دیگر مولکولهای وارد شده تحرک

نخست، ثابت کردیم که جانشین کردن سدیم، کلسیم یا سایر یونهای قلبایی خاکی در فضاها بین لایه‌ای با پروتونهای آب‌پوشیده به شکل  $H_2O^+$  کار ساده‌ای است. این فرآیند را به ویژه در خاک رسی به نام مونت‌موریلونیت (montmorillonite) که متشکل از لایه‌های آلومینوسیلیکات است، بررسی کردیم. با انجام چنین جانشینی تمامیت خاک رس تغییر نمی‌کند. با تغییر دادن یونها در فضاها بین لایه‌ای ما صرفاً یک خاک رس نمکی را به یک خاک رس اسیدی تغییر داده بودیم.

دوم، کشف کردیم که این خاکهای رس واکنشهای معینی را با سهولت خارق‌العاده‌ای کاتالیز می‌کنند. برای مثال، آلکنها نظیر هگزن که یک هیدروکربن سیر نشده است با آب در فضاها بین لایه‌ای ترکیب می‌شود و دی‌هگزیل اتر می‌دهد که حلال مهمی است. پروتونهای واقع شده در فضای بین لایه‌ای به طور موفقیت آمیزی به عنوان کاتالیزور عمل کردند. این نکته به زودی معلوم شد که خاکهای رس اسیدی که ما بوجود آورده بودیم می‌توانست بسیاری از واکنشهای تجاری را کاتالیز کند و برخی از آنها در حال حاضر از نظر زیست محیطی مورد توجه قرار گرفته‌اند.

ما کشف کردیم که خاک رس اسیدی تشکیل استات اتیل را که یک حلال مهم صنعتی است و جزء اساسی عطرها و چاشنیهاست به آسانی کاتالیز می‌کند. بیش از یکصد هزار تن از این مایع بی‌رنگ و معطر هر ساله معمولاً به وسیله دو مرحله کاتالیزوری جداگانه ساخته می‌شود. در مرحله اول با استفاده از اسید سولفوریک غلیظ به عنوان کاتالیزور اتیلن را آبدار و به اتانول تبدیل می‌کنند و در مرحله دوم نیز برای تسریع واکنش اتانول با اسیداستیک برای تولید آب و استات اتیل از اسید سولفوریک استفاده می‌شود اما این دو مرحله به حد ایده‌آل نمی‌رسند چون علاوه بر به کار بردن اسید مایع که خورنده است، حذف آب در مرحله دوم باعث رقیق شدن اسید می‌شود و در نتیجه باید مقدار زیادی از آن به کار برده شود.

اما با خاک رس اسیدی این واکنش در یک مرحله انجام می‌گیرد و نیازی به اسید سولفوریک غلیظ نیست. با کاتالیزور جامد اسیدی دیگر مشکل رقت وجود ندارد چون وقتی اسید استیک که بین لایه‌ها قرار گرفته است با اتیلن ترکیب می‌شود مولکول آب تولید نمی‌شود.

البته همه خاکهای رس کاتالیزورهای مؤثر نمی‌دهند برخی از آنها ناخالصیهایی دارند که موجب ناپایداری می‌شود مثلاً مونت‌موریلونیت و ایومینگ (در آمریکا) در لایه‌های خود

جامدی باشیم که بتوانند تولید ایزواکتان را از آلکیل دار کردن بوتان به وسیلهٔ ۲-متیل پروپن، که واکنش اصلی در تولید بنزین با درجه اکتان بالا است، کاتالیز کنند.

برای رسیدن به این هدفها چندین راه وجود دارد. یک رهیافت این است که گسترهٔ وسیعی از ساختارهای با منفذهای ریز متشکل از آلومینو فسفات‌ها را بررسی کنیم. یک دهه پیش شرکت یونیون کریبید تهیه غربالهای مولکولی متشکل از آلومینو فسفات (ALPO) را گزارش داد. بعضی از این غربالها ساختارهای داریستی همانند ساختار زئولیتها دارند و ساختار برخی دیگر کاملاً جدید است. گروه یونیون کریبید و پژوهشگران دیگر دریافتند که بسیاری از یونهای فلزی مانند کبالت، روی، منیزیم و منگنز می‌توانند جایگزین یونهای آلومینیم بشوند و این جایگزینی به تشکیل چندین اسید جامد انجامید.

قدرت اسیدی جامد حاصل بخشی به ساختار غربال مولکولی و بخشی هم به ماهیت یون فلزی بستگی دارد. به طور کلی آلومینو فسفاتهایی که در آنها بخشی از آلومینیم با منیزیم جانشین شده باشد از هماتهای منگن‌دار یا کبالت دار خود اسیدی‌ترند. هنوز اظهار نظر در این باره که آیا این قالبهای سه بعدی معدنی می‌توانند به صورت کاتالیزورهای قوی عمل کنند به بررسیهای بیشتری نیاز دارد.

کار تحقیقاتی من و همکارانم به کشف ساختار یا ورقه‌های متخلخل از آلومینو فسفات منتهی شده است. این ساختار حد فاصل بین زئولیتها یا آلومینو فسفاتهای سه بعدی و خاکهای رس دوبعدی است. اگرچه جامدی که تهیه شده است به طور ذاتی اسیدی نیست ولی باید بتوان با دستکاری این ساختار جالب توجه قدرت اسیدی لازم را در آن ایجاد کرد.

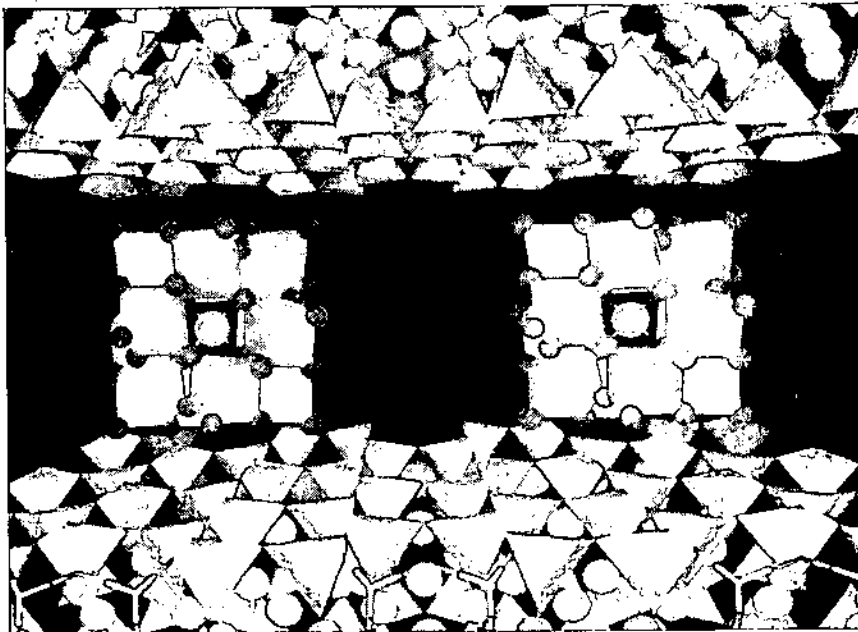
رهیافت دیگری که برای به وجود آوردن اسیدهای جامد وجود دارد این است که با استفاده از شیمی محاسبه‌ای (کامپوتری) به عنوان یک اصل راهنما، ساختار و خواص زئولیتهای موجود را زیرکانه تعدیل کنیم. در واقع سنتز ساختارهای زئولیتی معلوم با نسبتهای بالاتر سیلیسیم به آلومینیم امید بخش به نظر می‌رسد. برای مثال، با افزودن ۲۰ تا ۳۰٪ نسبت سیلیسیم به آلومینیم می‌توان به کاتالیزورهای کراکینگ قدرت اسیدی قابل ملاحظه‌ای داد دلایل این نتیجه به خوبی روشن نیست. به طور مشهود نسبت مطلوبی وجود دارد که برای آن این قدرت اسیدی حداکثر است. پژوهشگران شل در آمستردام با به کار بردن کاتالیزورهای زئولیت که مقادیر

زیادی دارند و این همانند تحرکی است که این گونه‌ها در فضاهای بین لایه‌ای سایر کاتالیزورهای جامد دارند. در یک چنین سیستم متورمی واکنش دهنده‌ها به پروتونهای زیادی دسترسی دارند چونکه در این سیستمها نیز همانند کاتالیزورهای سه بعدی نظیر زئولیتها مساحت زیادی وجود دارد. جزئیات دقیق فرآیند متورم شدن هنوز به طور کامل روشن نشده است.

انیو می‌زونی و همکارانشان در انستیتو تکنولوژی توکیو و دانشگاه توکیو نشان داده‌اند که این سیستمهای یون کگین می‌توانند به صورت کاتالیزور عمل کنند به ویژه آلکنها مانند اتیلن و پروپیلن را به اتیل الکل و ایزوپروپانول که مصرف زیاد دارند تبدیل کنند. معمولاً برای انجام این واکنش از مایعات خورنده از جمله اسید سولفونیک غلیظ استفاده می‌شود. اگرچه کاتالیزورهای اسیدی یون کگین مانند زئولیتها قابلیت گزینش بر اساس شکل مولکول را ندارند، ولی توانسته‌اند همانندهای یون کگین را که از آلومینیم غنی هستند و بار مثبت دارند در فضاهای بین لایه‌ای خاکهای رس جای دهند.

خاکهای رس ستون بندی شده برای کاتالیز دو نفع دارند: اول اینکه با انجام این فرآیند فضای بین لایه‌ای خاک رس اصلی تخلخل دو بعدی پیدا می‌کند. همچنین با این فرآیند پایداری گرمایی خاک رس افزایش می‌یابد و سبب می‌شود که بر اثر گرما لایه‌ها فرو نریزند. در هر حال، این لایه‌های ستون بندی شده ظاهراً نمی‌توانند شرایط سختی را که برای کراکینگ کاتالیزوری نفت لازم است تحمل کنند ولی به عنوان کاتالیزور جامد اسیدی که تمیز و مؤثر باشند برای تولید استرها و اترها که مصرف آنها روز به روز در فرآیندهای تولید صنعتی بیشتر می‌شود امیدبخش به نظر می‌رسند.

در راه طراحی کاتالیزورهای جامد اسیدی که بادوام باشند و بتوانند جایگزین مایعات خورنده یا جامدهای نامرغوبی که در حال حاضر مورد استفاده‌اند بشوند گامهای بلندی برداشته شده است ولی هنوز به هدف اصلی که تولید سوختهای تمیزتری باشد نرسیده‌ایم. با کم شدن منابع نفت باید از هیدروکربنهای سنگینتر برای تهیه سوخت استفاده کنیم. این هیدروکربنهای سنگینتر از لحاظ مواد آلوده کننده غنی‌ترند و از این رو باید کراکینگ آنها به طور کاتالیزوری به گونه‌ای انجام شود که رها شدن محصولات فرعی نیتروژن دار و غنی از گوگرد تا حد ممکن کمتر باشد. علاوه بر این، بنزین اتومبیل باید عاری از بنزن باشد. مهمتر از همه باید به دنبال اسیدهای



حاکهای رس سون بدی زنده که در اینجا به صورت مدلی متشکل از چند وجهی‌ها به تصویر کشیده شده است شکلی از یک کاتالیزور جامد اسیدی است که پیوندی از خاکهای رس اسیدی با یونهای کگین مانند است. لایه‌های خاک رس متشکل از سیلیسیم (آبی) و منیزیم (ارغوانی) است. یونهای کگین مانند متشکل از اکسیژن (قرمز) و آلومینیم (زرد) در فضای بین لایه‌ها قرار می‌گیرند.

کاتالیزورهایی به علت نظمی که دارند تابع دینامیک مولکولی و محاسبات مکانیک کوانتومی هستند. کاتالیزورهای غیر یکنواخت مانند زلهای سیلیس یا کاتالیزورهای چند فازی متشکل از ذره‌های بسیار ریز فلز روی نیکه گاه آلومین که مخلوط مونوکسید کربن و هیدروژن را به هیدروکربن تبدیل می‌کنند به آسانی تابع تجزیه و تحلیل کامپیوتری نیستند.

برای مثال من و همکارانم علاقه‌مند بودیم یک کاتالیزور اسیدی زئولیت طراحی کنیم که با آن متیل بوتیل اتر نوع سوم که سازنده مهم بنزین است و قبلاً به آن اشاره کردم را بسازیم. متیل بوتیل اتر نوع سوم از ۲-متیل پروپن، یکی از چهار ایزومر بوتن، ساخته می‌شود. اگرچه ۱-بوتن که از کراکینگ نفت به دست می‌آید نسبتاً فراوان است اما ۲-متیل پروپن، نسبتاً کمیاب است. پس در صدد برآمدیم کاتالیزوری پیدا کنیم که بتواند از ۱-بوتن، ۲-متیل پروپن بسازد. برای تجزیه و تحلیل محاسبه‌ای در کاتالیزور زئولیت اسیدی که امید بخش به نظر می‌رسیدند انتخاب کردیم ZSM-5 و Theta-1. دلیل انتخاب این دو زئولیت این بود که مجراهای آنها به پهنای  $5/5 \text{ \AA}$  است

بیشتری سیلیسیم دارند توانستند مقدار گوگرد برخی از محصولات بنزینی را ۲۵۰ مرتبه کاهش دهند. کاتالیزورهای جدید شیل که در آنها ذره‌های ریز نیکل و تنگستن وارد شده است نیز کراکینگ هیدروکربن را تسهیل می‌کند و تبدیل بنزن و سایر آروماتیکها را به شکلهای غیر سرطان‌زای آنها امکان پذیر می‌سازد. با به کارگیری استراتژیهای مشابه و استفاده از زئولیتی به نام موردنیت که مقادیر کمی پلاتین دارد پژوهشگران شیل توانسته‌اند از هیدروایزومری شدن مخلوط پتان - هگزان، بنزین با درجه اکتان بالا بسازند.

شکلهای مختلف کاتالیزورهای جامد اسیدی که در بالا به آنها اشاره شد توسط شیمیدانها در آزمایشگاه به لطف مجموعه‌ای از صبر، علاقه و بخت و اقبال کشف شده‌اند. اخیراً در جستجو برای کاتالیزورهای جدید از رهیافتهای محاسبه‌ای منطقی بهره می‌جویند.

تجزیه و تحلیل ریاضی کاتالیزورهای با ناهمگنی یکنواخت که در آنها پروتونهای قابل اتصال به طور یکنواخت توزیع شده‌اند و به راحتی در دسترس اند آسانتر است. چنین

شد که ۲-متیل پروپن در مقایسه با هر یک از سه ایزومر دیگر از این دو جامد خیلی آسانتر رها می شود. با محاسبات فضایی انتظار می رود که محصولات فرعی نامطلوب یعنی دیمرها در حفره های بزرگتر در محلی که مجراها برخورد دارند تشکیل شوند و از این رو پیش بینی شد که Theta-1 برای ایزومر شدن ۱-بوتن به ۲-متیل پروپن برتر از ZSM-5 باشد و پیش بینی ما به صورت واقعیت درآمد.

که با قطر دو ایزومر فوق سازگار است. تفاوت بین این دو زئولیت در ساختار مجراهاست. در ZSM-5 مجراها یکدیگر را قطع می کنند و مجموعه منظمی از حفره های بزرگتری را به وجود می آورند ولی در Theta-1 مجراها یکدیگر را قطع نمی کنند و از این رو حفره های اضافی وجود ندارند. ما از راه محاسبه تحرک و انرژی اتصال هر چهار ایزومر را در درون این دو جامد با منفذهای ریز مقایسه کردیم و معلوم

چند واکنش مهم که از کاتالیزورهای جامد اسیدی استفاده می کنند.

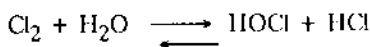
مثال	فرآیند	مثال	فرآیند
	تبدیل متانول به بنزین		کراکینگ هیدروکربن
متانول یک ترکیب شیمیایی نسبتاً فراوان به آسانی به یک منبع سوخت تبدیل می شود.		مولکولهای بزرگ و بسکوز به یک سری مولکولهای کوچکتر که فرارترند تبدیل می شوند.	
$n(\text{CH}_3\text{OH}) \xrightarrow{\text{ZSM-5}} n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2\text{O})$ <p style="text-align: center;">متانول                      بنزین                      آب</p>		$n(\text{C}_{11}\text{H}_{18}) \xrightarrow[\text{IaY}]{\text{کاتالیزور}} n(\text{C}_7\text{H}_8) + n(\text{C}_7\text{H}_6) + n(\text{C}_7\text{H}_4)$ <p style="text-align: center;">   بوتن                      اتیلن                      بنزن</p>	
سنتز متیل بوتیل اتر نوع سوم (MTBE)		تسهیم نامتناسب ترکیبهای آروماتیک	
این جزء با ارزش بنزین که درجه اکتان و در نتیجه کارایی موتور را بالا می برد از طریق کاتالیز اسیدی تشکیل می شود.		دو مولکول از یک ترکیب به طور کاتالیزوری به دو ترکیب متفاوت نوآرایی می کنند.	
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow[\text{اسیدی}]{\text{خاک رس}} \text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">متانول                      ۲-متیل پروپن                      اسیدی                      MTBE</p>		$2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) \xrightarrow{\text{ZSM-5}} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_8\text{H}_{10}$ <p style="text-align: center;">تولون                      ZSM-5                      بنزن                      گزبیلن</p>	
تشکیل استات اتیل		آلکیل دار کردن	
این حلال مهم و سازنده عطرها و چاشنی ها را می توان از اتیلن و اسید استیک تهیه کرد.		یک تکه آلی از طریق استفاده از یک آلکن مثل اتیلن یا ۲-متیل پروپن به یک ترکیب آلی اضافه می شود. این فرآیند عکس کراکینگ تلقی می شود.	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow[\text{اسیدی}]{\text{خاک رس}} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">اتیلن                      اسید استیک                      اسیدی                      استات اتیل</p>		$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{ZSM-5}} \text{C}_{12}\text{H}_{18}$ <p style="text-align: center;">بنزن                      اتیلن                      ZSM-5                      اتیل بنزن (پیش ماده استیرن)</p>	
		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CH} \xrightarrow{\text{خاک رس اسیدی}} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ <p style="text-align: center;">۲-متیل پروپن                      ایزوبوتان                      خاک رس اسیدی                      ایزواکتان</p>	

این مقاله به کتابهای شیمی سال چهارم علوم تجربی و ریاضی و سال چهارم هنرستان آموزش، عرفانی بهداشت، محیط، مربوط است.

- روشهای مختلف را به اختصار در زیر شرح می دهیم:
- ۱- گندزدایی
  - ۲- زدودن آمونیاک و سایر مواد آلی نیتروژن دار
  - ۳- کنترل طعم و بو
  - ۴- زدودن سولفید تیدروژن یا اسید سولفیدریک
  - ۵- زدودن آهن و منگنز
  - ۶- تخریب کلات های آلی
  - ۷- زدودن رنگ
  - ۸- کنترل ایجاد لجن و جلبک
  - ۹- کنترل آهن، منگنز و سولفات کاهش دهنده باکتری
  - ۱۰- کمک به عمل انعقاد

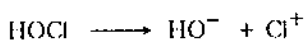
#### ۱- روش کلرزی ساده

کلرزدن به صورت قراردادن کلر یا ترکیبهای مختلف آن مانند هیپوکلریتها ( $\text{NaClO}$ ،  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) در آب می باشد و یا به کمک کلر مایع، که کاربرد بیشتری دارد صورت می گیرد که در بطریهای شیشه ای یا کپسولهای فولادی قرار دارد و در هنگام مصرف به آب تزریق می کنند. میزان مصرف باید به حدی باشد که نتیجه مطلوب به دست آید. از نقطه نظر شیمیایی وقتی کلر با آب خالص وارد واکنش شود عملاً به اسیدهیپوکلرو و اسیدهیدروکلریک مبدل می شود.



مقادیر نسبی  $\text{HOCl}$  در محلول بستگی به  $\text{PH}$  محلول دارد به طوری که در  $\text{PH}$  کمتر از پنج، کلر بیشتر به صورت مولکول  $\text{Cl}_2$  و در  $\text{PH}$  بین ۵ و ۶ بیشتر به صورت  $\text{HOCl}$  و اگر  $\text{PH}$  بیشتر از ۶ باشد، یون  $\text{OCl}^-$  به تدریج ظاهر می شود. و در  $\text{PH}$  بزرگتر از ۷/۵، بیشتر یون  $\text{O}^- \text{Cl}$  وجود خواهد داشت و در  $\text{PH}$  های ۱۰ به بالا یون هیپوکلریت عملاً عامل به وجود آورنده کلر آزاد در محلول می باشد. از نظر گندزدایی مولکول اسید هیپوکلرو و یون هیپوکلریت هر دو گندزدا هستند ولی خاصیت  $\text{HOCl}$  بیشتر از یون هیپوکلریت  $\text{OCl}^-$  است. مجموع  $\text{HOCl}$  و  $\text{OCl}^-$  را کلر آزاد قابل استفاده می نامند.

اسیدهیپوکلرو ( $\text{HOCl}$ ) تحت اثر پرتوهای فرابنفش می تواند تفکیک شود یون هیدروکسید و کلر نوزاد به وجود آورد:



و یا تحت شرایط مناسب به اسید هیدروکلریک و اکسیژن نوزاد

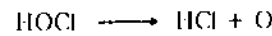


عبدا.. جهانتاب

#### نقش کلر در گندزدایی آب

کلر توسط شتل در سال ۱۷۷۴ کشف و در سال ۱۸۱۰ توسط دیوی به عنوان عنصر مشخص شد. امروز این عنصر را از الکترولیز محلول نمک طعام به دست می آورند، در حالت گازی به رنگ سبز مایل به زرد است و در ۲۰ درجه سانتیگراد به مقدار تقریبی ۷۰۰۰ پی پی ام (PPM) در آب حل می شود. در حالت مایع رنگ کهربایی دارد، از نقطه نظر اکسیدکنندگی یکی از قویترین اکسیدکننده ها محسوب شده و از مهمترین گندزداها بشمار می رود. در صنعت تصفیه آب نقش عمده ای را داراست. استفاده واقعی از آن در شهر جرسی در نزدیکی نیویورک شروع شد، و از آن پس مصرفش در اروپا نیز گسترش یافت به ویژه پس از جنگ جهانی اول مصرف آن خیلی افزایش یافته است و امروز ماده ای ضروری برای نگهداری بهداشت عمومی بحساب می آید. با استفاده از روشهای مختلف به آب طبیعی افزوده می شود که ضمن آن واکنش های شیمیایی زیادی انجام می گیرد. اهم کاربرد و

تفکیک می شود که خاصیت گندزدایی دارد:



امروز این نظریه را که خاصیت گندزدایی کلر را مربوط به اکسیژن نوزاد حاصل از اسید هیپوکلرو می دانستند، مردود می دانند.

به هر حال چنین به نظر می رسد که جانداران ریز موجود در آب تحت اثر کلر به علت اکسیداسیون مواد تشکیل دهنده موجودات ریز و اختلال در سوخت و ساز آنها و اثر سمی کلر بر روی سلولها و سرانجام بازدارندگی در اعمال آنزیمی سلولی از بین می روند.

عوامل مؤثر در عمل گندزدایی کلر عبارتند از: PH آب، دما، میزان مواد آلی در آب، زمان تماس و میزان کلر مصرف شده.

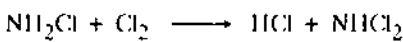
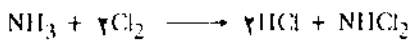
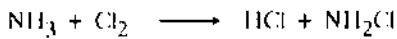
به طور کلی تأثیر کلرزنی با ازدیاد قلیابیت آب کم می شود یعنی در PHهای بالا میزان کلرزنی افزایش می یابد. افزایش دمای آب عامل مؤثری در بالا بردن اثر کلر بر روی موجودات ریز می باشد به طوری که در دماهای پایین آب، میزان کلر را زیادتر می کند.

مواد آلی آب علی رغم این که برای جلوگیری از تشکیل اسیدهیپوکلرو، سبب کاهش قدرت گندزدایی کلر در آب می شوند اما به علت واکنش با کلر ایجاد ترکیبهای نیتروژن دار کلر کرده، که خود از جمله گندزدهای قوی محسوب می شوند. مدت تماس یکی از عوامل مؤثر در عمل گندزدایی کلر در آب است، چرا که این عمل در یک لحظه انجام نمی گیرد بلکه به نوع مواد آلی نیز بستگی دارد، چنانکه از تصفیه خانه هایی که مدت باقی ماندن آب در آن بیشتر است میزان کلر مصرفی کم و در شرایطی که آب به سرعت تصفیه می شود باید مقدار بیشتری کلر به آب وارد کرد.

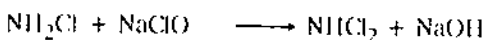
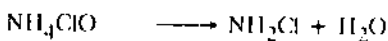
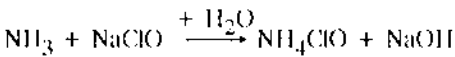
مقدار کلر وارد شده در آب، که وظیفه مهمی در عمل گندزدایی دارد، باید در حدی باشد که پس از عمل مقداری جزیی باقیمانده در آب داشته باشد. به این منظور در آبها اندیس کلر را که برای عمل لازم است معین می کنند. در آمریکا، میزان کلر باقیمانده در آب را ۰/۰۱ تا ۰/۰۲ میلی گرم در لیتر تعیین می کنند. اگر مقدار کلر زنی کم باشد ممکن است برخی باکتریها در آب باقی بمانند لذا برای گندزدایی کامل می توان بیش از حد اندیس به آب، کلر وارد کرد و زیادی آنرا با عبور ذغال چوب یا تیوسولفات سدیم خنثی کرد.

## II- کلرزنی با کلرو آمینها

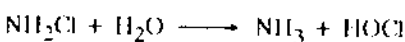
گسترش روش کلرزنی ساده در برخی از آبها که دارای مقداری آمونیاک می باشند و یا به آن اضافه می شود، روشهای دیگری را به وجود آورده است. از آن جمله روش استفاده از ترکیبهای نیتروژن دار یا کلرو آمینها است که در عمل، کلر با آمونیاک یا نمکهای آمونیوم تولید مونوکلرو آمین، دی کلرو آمین و تری کلرو آمین (تری کلرید نیتروژن) می کند.



تری کلرو آمین (تری کلرید نیتروژن) در PH کمتر از سه و در غلظت زیاد مؤثر در عمل گندزدایی می باشد و در PH بالا چنانچه به جای کلر، هیپوکلریت سدیم مصرف شود کلرو آمین در آب ایجاد می شود:

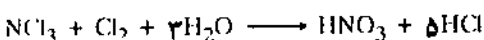
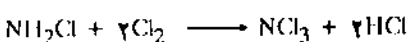
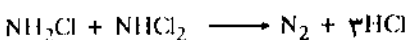


مونوکلرو آمین در PH بالاتر از هشت و دی کلرو آمین در PH بین سه تا پنج (حدود ۴/۵) تشکیل می شود و در PH کمتر از ۴/۵ امکان تشکیل تری کلرید هیدروژن وجود دارد. کلرو آمین در اثر هیدرولیز تولید اسیدهیپوکلرو می کند.



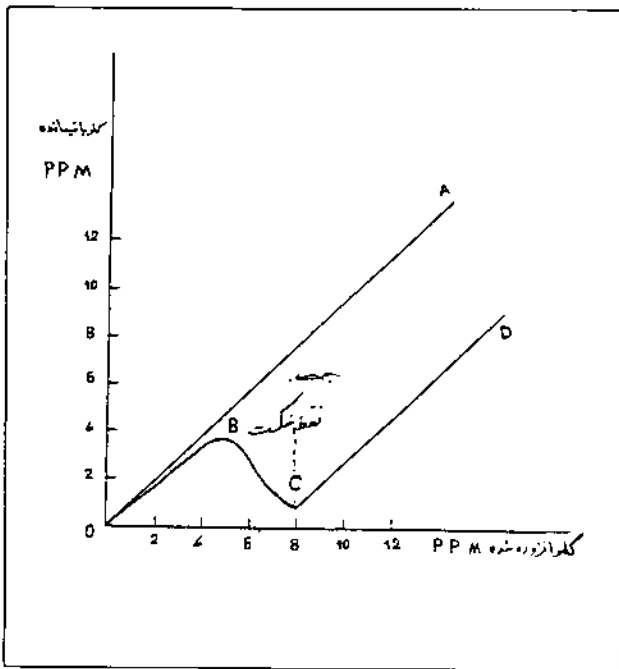
کلرو آمین و تری کلرید نیتروژن ناپایدار، در اثر زیادی کلر

تجزیه و اکسید می شوند و تولید کلر آزاد، نیتروژن، اسیدکلریدریک و ترکیبهای اکسیژن دار نیتروژن می کنند.



هرگاه مقدار کلری که به آب افزوده می شود روی محور افقی و مقدار کلر باقیمانده در آب و بعد از زمان معینی روی محور عمودی منتقل نمایم شکل شماره ۱ به دست می آید.

با این روش بو و مزه را کنترل می کنند و هم به خوبی باکتریهای مولد بیماری را از بین می برند. همچنین از کلر در کنترل لجن و جلوگیری از رشد جلبکها و خارج ساختن مواد معلق و خارج کردن آمونیاک از آب و اکسید کردن آهن و منگنز و نیز بطور کلی بالابردن کیفیت آب استفاده می شود.



#### IV- کلرزنی زیاد

در این روش به هر لیتر آب حدود ۵ تا ۱۰ میلیگرم (PPm) کلر به آب می افزایند که در نتیجه نسبت به کلرزنی ساده، قدرت باکتری کشی بیشتری دارد و سبب از بین بردن رنگ، بو و مزه آبهایی که دارای منشاء شیمیایی یا بیولوژیکی هستند می شود و اکسیداسیون کامل آمونیاک و مواد آلی را همراه دارد.

#### منابع:

آب شناسی - محمدجواد جنیدی

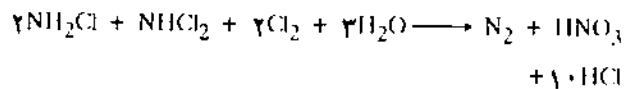
آب شناسی - دکتر محمدرضاغفوری - دکتر سیدرضامرغزی

تصفیه آبهای آشامیدنی و صنعتی - دکتر شهناز موثقی

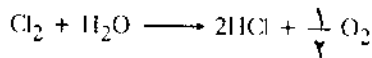
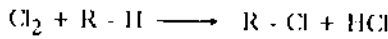
راههای تصفیه آبهای صنعتی - ترجمه دکتر محمدرضا بنابزاده و علی اکبر

سمنارشاد

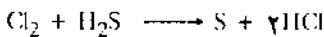
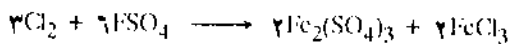
از جمع واکنشهای بالا می توان واکنش زیر را به دست آورد:



کلر فعال سبب کلردار یا اکسید شدن مواد آلی آب می شود.



همین طور کلر فعال بر روی مواد کاهنده معدنی نیز اثر می کند:



اکسایش مواد معدنی با کلر نسبتاً سریع، ولی در مورد مواد آلی به کندی انجام می شود. در صورت تشکیل کلروآمین در آب، قدرت باکتری کشی آب کم می شود، لیکن زمان تاثیر آن طولانی تر می شود. بدین سبب در منابع و شبکه های لوله کشی که آب مدت طولانی تری باقی می ماند این روش مناسب تر از کلرزنی ساده و بر روی مواد آلی موثر است (در ابتدا از این روش جهت کنترل بو و مزه فنی حاصل از اکسیداسیون مستقیم مواد آلی استفاده می شد).

#### III- کلرزنی تا نقطه شکست

اگر به آب مقطر که عاری از مواد کلرخواه (مواد آلی، آمونیاک و غیره) باشد کلر اضافه کنند، در صورت تعیین مقدار کلر افزوده شده میزان کلر آب به همان مقدار است که اضافه شده به عبارت دیگر کلر مصرف نشده است، ولی اگر کلر را به آبهای طبیعی که دارای مواد آلی و آمونیاک هستند، اضافه کنیم، زمانی که نسبت کلر اضافه شده، حداقل هشت برابر مقدار آمونیاک موجود در آب باشد، کلر و آمیدها ایجاد می شوند (OIB) در شکل (۱) پس از تشکیل حداکثر آن (نقطه C) اگر باز هم کلر اضافه شود نقطه شکست ایجاد گردیده که مربوط به اکسیداسیون تمام کلروآمینها می باشد و چنانچه باز هم به اضافه شدن کلر ادامه دهیم مقدار اضافه شده در آب باقی می ماند.



# آشنایی با دکتر محمد رئوف درویش

دانشکده کارکرد. وی در انجمن شیمی دانه‌های فرانسه و ایران عضویت داشت. نامبرده در دانشکده‌های کرج، زنجان، افسری، گیلان، پیراپزشکی تهران، داروسازی تهران، کاشان، و دانشگاه آزاد اسلامی به تدریس اشتغال داشته است. دکتر محمد رئوف درویش در کنگره‌های داخلی و خارجی زیادی شرکت داشته و مقاله‌های زیادی به چاپ رسانده است. وی وارد به زبانهای فرانسه و انگلیسی است و مشاور علمی از مجله شیمی و مهندسی شیمی ایران است

### پروژه‌های تحقیقاتی:

- ۱- فعالیت دی اپوکسید ۱،۱- دی سیکلو هگزیل و ۱،۱- دی سیکلو پنتیل - دانشگاه تهران
- ۲- استخراج لیگنین از پس آب کارخانه‌های کاغذسازی با همکاری دکتر پیرالهی - دانشگاه تهران
- ۳- تهیه ترکیب‌های جدید خانواده فنسیکلیدین دانشگاه تهران
- ۴- تیدرواکسیلاسیون دی‌ان‌های مزدوج به کمک پرمنگنات و تتراکسیداسمیم - دانشگاه تهران
- ۵- باز شدن دی اپوکسیدهای مزدوج و حلقوی توسط هسته دوستها - دانشگاه تهران

### تالیفات:

- ۱- شیمی فضایی آلای ترجمه دکتر محمد رئوف درویش انتشارات دانشگاه تهران ۱۳۶۶

دکتر محمد رئوف درویش استاد شیمی آلی در دانشگاه تهران، در سال ۱۳۱۵ در اسالم طوالش زاده شد. تحصیلات دوره ابتدایی و سوم متوسطه را در طالش و بقیه تحصیلات متوسطه را در انزلی و رشت گذراند و در سال ۱۳۳۴ در دانشگاه تهران پذیرفته شد و در سال ۱۳۳۷ به اخذ درجه لیسانس شیمی نایل آمد. در سالهای ۱۳۳۴ تا ۱۳۴۰ به عنوان آموزگار و معلم شیمی دبیرستانهای تهران به استخدام وزارت آموزش و پرورش درآمد. در سال ۱۳۴۰ به عنوان دانشجوی فوق لیسانس شیمی (کارشناسی ارشد) در دانشگاه تهران مشغول تحصیل شد و در همان سال به عنوان مربی آزمایشگاه شیمی دانش سرای عالی تهران (دانشگاه تربیت معلم کنونی) مشغول به کار شد و تا سال ۱۳۴۲ که موفق به دریافت درجه فوق لیسانس شد، به این کار مشغول بود. در سال ۱۳۶۸ برای ادامه تحصیل در مقطع دکترا به فرانسه رفت و در دانشگاه مونپلیه مشغول شد، به سال ۱۹۶۹ موفق به اخذ درجه دکترای سیکل سوم شیمی آلی شد. در ۱۹۷۷ موفق به اخذ دکترای دولتی در رشته شیمی آلی گردید. وی از سال ۱۳۴۲ در دانشکده علوم دانشگاه تهران به عنوان مربی آزمایشگاه مشغول به کار شد و از ۱۳۴۸ به سمت استادیار شیمی آلی ابقاء شد و از آن تاریخ تاکنون در سمت استادی مشغول خدمت می‌باشد. معدت دو سال مدیر گروه شیمی دانشکده علوم (۱۳۶۲-۱۳۶۰) و مدتی در سمت معاونت آموزشی آن



- ۱۲- سنتز ترکیب‌های جدید فنسیکلیدین از ستون آروماتیکی مزدوج مجله انجمن شیمی‌دانهای پاکستان ۱۹۸۴ جلد ۶
- ۱۳- هیدرولیز کاتالیز اسیدهای ۱،۱-دی‌اپوکسیدهای ۱،۱-دی‌سیکلوهگزینیل مجله شیمی و مهندسی شیمی ایران ۱۹۸۴
- ۱۴- واکنش اکسیران‌ها با تری‌فنیل فسفین در محیط فنلی مجله انجمن شیمی‌دانهای فرانسه ۱۹۸۹ جلد ۴
- ۱۵- روش جدید سنتز نمک‌های فسفونیوم  $\beta$ - $\alpha$  غیراشباع دومین سمپوزیوم جهانی شیمی فسفر در زیست‌شناسی لهستان ۱۹۸۶
- ۱۶- گسستن ۱،۱-دی‌سیکلوهگزینیل ۱،۱-دی‌اپوکسید توسط اسید و باز ششیمین سمپوزیوم شیمی آلی اروپا-یوگسلاوی ۱۹۸۹
- ۱۷- سنتز مشتقات آنالوگ فنسیکلیدین از ستونهای مزدوج سومین سمپوزیوم سنتز شیمی آلی بلژیک ۱۹۹۰
- ۱۸- سنتز شیمیایی ترکیب‌های خانواده جدید فنسیکلیدین هفتمین سمپوزیوم شیمی آلی اروپا-بلژیک ۱۹۹۱
- ب- مقالات به زبان فارسی:
- ۱- تهیه و مطالعه ساختاری ۱- فنیل‌سیکلوهگزینیل‌آمین‌ها اولین کنگره شیمی‌دانهای ایران ۱۳۵۴-تهران
- ۲- بررسی و مطالعه روغنهای اسانسی از میوه Banium Persium ۱۳۶۷ تهران
- ۳- استخراج و شناسایی برخی آلکالوئیدهای دانه اسفند ۱۳۶۹ تهران
- ۴- نمایش آرایش ساختاری ایزومرهای نوری به روش جدید نشریه دانشکده فنی دانشگاه تهران شماره ۲۲-۱۳۵۱
- ۵- استفاده از یک ماده رنگی غیر مجاز در مواد غذایی ایران فصلنامه دانشکده علوم ۱۳۵۴-تهران
- ۶- تجزیه و تحلیل رزونانس مغناطیسی در ترکیبات آلی نشریه دانشکده فنی دانشگاه تهران شماره ۳۱-۱۳۵۴
- ۷- شیمی و سرطان نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران ۱۳۶۲
- ۸- جنگ شیمیایی رشد آموزش شیمی - شماره ۱۵-۱۳۶۷
- ۹- تعیین ساختمان شیمیایی ترکیب‌های آلی توسط طیف سنجی رشد آموزش شیمی شماره ۱۹-۱۳۶۸
- ۱۰- ماست از دیدگاه علمی و صنعتی رشد آموزش شیمی شماره ۲۱-۱۳۶۸

- ۲- کاربرد طیف سنجی جذبی در شیمی آلی ترجمه دکتر محمد رئوف درویش- دکتر محمد هادی خورگامی انتشارات دانشگاه تهران ۱۳۶۷
- ۳- روشها در شیمی فضایی آلی تألیف دکتر محمد رئوف درویش انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر ری ۱۳۷۱
- ۴- شیمی ترکیبات هتروسیکل تألیف محمد رئوف درویش، جواد پیرزاده انتشارات معلم

## مقالات علمی:

## الف - مقالات به زبان خارجی

- ۱- هیدروژناسیون انتخابی بنزال استون، مجله شیمی کاربردی لندن ۱۹۶۷ جلد ۱۷
- ۲- شناخت و تعیین برخی تیدروکربنهای چند هسته‌ای آروماتیک در هوای تهران، مجله محیط جوی ۱۹۷۲ جلد ۱۲ که از طرف دانشگاه تهران بخاطر این مقاله جایزه دریافت کرد.
- ۳- تهیه آریل بنزوئیدروکسامات فصل‌نامه دانشکده علوم تهران ۱۹۷۲ جلد ۴
- ۴- فعالیت (۱- سیانو ۴- ترسیو بوتیل سیکلوهگزینیل) پی‌پریدین‌ها در مقابل ترکیب‌های آلی فلزی مجله انجمن شیمی‌دانهای فرانسه ۱۹۷۰ جلد ۱
- ۵- تهیه مشتقات ۱- فنیل‌سیکلوهگزینیل‌آمین حاوی گروه فنیل آکسیال مجله انجمن شیمی‌دانهای فرانسه ۱۹۷۰ جلد ۴
- ۶- استرئوشیمی دی‌اپوکسید سیکلانی متقارن مجله انجمن شیمی‌دانهای فرانسه ۱۹۷۴ جلد ۵
- ۷- سنتز و استرئوشیمی دی‌اپوکسیدهای حلقوی متقارن مجله فرهنگستان علوم فرانسه ۱۹۷۴ جلد ۲۷۸
- ۸- استرئوشیمی دی‌اپوکسید ۱،۱-دی‌سیکلوهگزینیل و ۲،۲-دی‌هیدروکسی ۱،۱-دی‌سیکلوهگزینیل مجله انجمن شیمی‌دانهای فرانسه ۱۹۷۵ جلد ۱-۲
- ۹- استرئوشیمی دی‌اپوکسیدهای ۱،۱-دی‌سیکلوپنتینیل و ۲،۲-دی‌اکسو ۱،۱-دی‌سیکلوپنتینیل مجله انجمن شیمی‌دانهای فرانسه ۱۹۷۵ جلد ۹-۱۰
- ۱۰- استرئوشیمی دی‌آل‌های حاصل از تیدروبوراسیون ۱،۱-دی‌سیکلوهگزینیل و ۱،۱-دی‌سیکلوپنتینیل مجله انجمن شیمی‌دانهای فرانسه ۱۹۷۶ جلد ۱۱-۱۲
- ۱۱- باز شدن دی‌اپوکسیدهای ۱،۱-دی‌سیکلوهگزینیل فصلنامه دانشکده علوم - دانشگاه تهران ۱۹۷۸ جلد ۱۰

# فرایندهای فتوشیمیایی در بینایی

دکتر محمد رفوف درویش

استاد شیمی دانشکده علوم - دانشگاه تهران

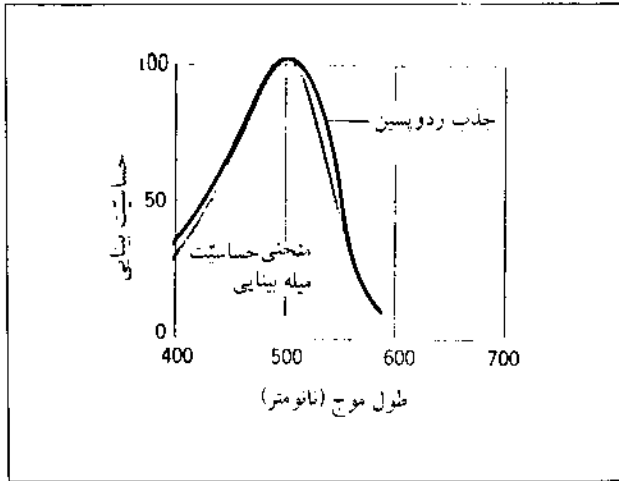
چشم انسان، یک اندام پیچیده شگفت آوری است که فوتون‌های نور را به پالس‌های عصبی تبدیل می‌کند که در نتیجه این جریان به سوی مغز هدایت می‌شود و عمل دیدن انجام می‌گیرد. مکانیزم چشم فوق‌العاده حساس است. در حدود یک کوانتوم انرژی نور برای دستاورد مکانیزم در یک پالس عصبی مرئی لازم است. هر عضو میله‌ای، مکانیزم پیچیده‌ای برای تقویت پالس عصبی دارد که توسط جذب فوتون ایجاد می‌شود. وقتی نور بر شبکه برخورد می‌کند، سبب تغییرهای شیمیایی می‌شود. اساس درک فرایندهای بینایی در سطح مولکولی، دو پدیده است: ۱- جذب نور توسط پلی‌ان‌های مزدوج ۲- تبدیل متقابل ایزومرهای سیس-ترانس. شبکه چشم انسان دو نوع سلول گیرنده دارد که به خاطر شکل آنها، میله‌ای و مخروطی نامیده می‌شود. سلول‌های میله‌ای، پیرامون شبکه قرار دارد و عهده دار بینایی در نور کم هستند. با این وصف سلول‌های میله‌ای نسبت به رنگ‌ها، کوررنگ بوده و تنها سیاه و سفید را نمایان می‌کنند. سلول‌های مخروطی، بیشتر در بخش مرکزی شبکه یافت می‌شود و عهده دار بینایی در روشنایی است. هم چنین سلول‌های مخروطی، مسئول "رنگ

بینایی" است. جانورانی که سلول‌های مخروطی ندارند "کوررنگ" هستند. در برخی جانوران هر دو سلول مخروطی و میله‌ای با هم وجود ندارند. شبکه چشم کبوتر تنها دارای سلول‌های مخروطی است، بنابراین کبوتر دارای رنگدانه‌های بینایی بوده و فقط در روشنایی روز قادر به دیدن می‌باشد. از سوی دیگر، در شبکه چشم جفدها تنها سلول‌های میله‌ای وجود دارد، بنابراین در نور کم دارای دید خوب ولی کور رنگ هستند.

کشفیات اخیر در باره دید گربه جالب می‌باشد. در واقع اشتباهها، دیدگاههای مبهم و قابل ملاحظه‌ای در این باره که آیا گربه کور رنگ است یا نه، وجود دارد. با این وصف آزمایش نشان داده که گربه به اندازه کافی دارای سلول‌های مخروطی برای تشخیص رنگ بوده و بقیه به اندازه شیئی بستگی دارد، به عبارت دیگر شیئی باید به اندازه کافی بزرگ باشد تا بتواند رنگ را تشخیص دهد. نتیجه تجربه‌های این گزارش در مورد گربه چنین است که در دید گربه سبب، رنگ قرمز ولی گلاس، رنگ خاکستری دارد. تغییرهای شیمیایی که در سلول‌های میله‌ای انجام می‌شود، بهتر از آنچه که در سلول‌های مخروطی رخ می‌دهد، قابل درک‌اند. در اینجا مساله دید را از لحاظ نوع سلول‌های میله‌ای چشم مورد بررسی قرار می‌دهیم. وقتی نور با سلول‌های میله‌ای برخورد می‌کند، توسط ترکیبی بنام ردوپسین<sup>۱</sup> جذب می‌شود. پی‌آمد این جذب یک سری فرایندهای شیمیایی است که نتیجه به صورت جریان عصبی به مغز منتقل می‌شود؟

بیشترین اطلاعات ما از ماهیت شیمیایی ردوپسین و تغییرات کنفورماسیونی (هم‌آرایی) که در نتیجه جذب نور در آن اتفاق می‌افتد مرهون پژوهش‌های ارزنده ژرژوالد<sup>۲</sup> و همکاران در دانشگاه هاروارد اتنازونی می‌باشد. هر چند پژوهش‌ها درباره ردوپسین آغاز قدیمی تری دارد ولی ایشان پژوهش‌های خود را درباره ردوپسین در سال ۱۹۳۳ که دانشجوی دوره دکتری در دانشگاه برلین بود شروع کرد.

ردوپسین در سال ۱۸۷۷ توسط فرانز بول<sup>۳</sup> فیزیولوژیست آلمانی کشف شد. این دانشمند نشان داد که رنگدانه قرمز ارغوانی در شبکه چشم قورباغه در اثر نور، سفید می‌شود. فرایند به این ترتیب است که ابتدا شبکه، زرد رنگ می‌شود و سپس بی‌رنگ می‌شود. سال بعد، دانشمند دیگر آلمانی به نام ویلی کوهن<sup>۴</sup> رنگدانه قرمز، ارغوانی را جدا کرد و به دلیل رنگ آن "ارغوان بینایی"<sup>۵</sup> نامید که این نام امروز نیز برای ردوپسین به کار می‌رود.

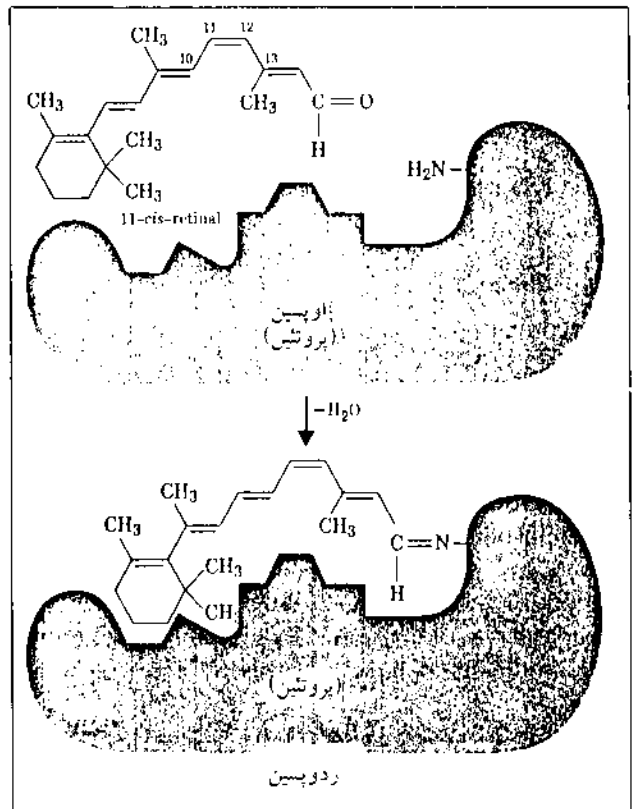


شکل ۲- مقایسه طیف جذب دید ردوپسین و منحنی حساسیت میله بینایی.

همراهی می‌کند. ابتدا تحریک و جریان عصبی ایجاد می‌شود و سپس ۱۱-سیس-رتینال ردوپسین به صورت ایزومر تمام-ترانس ایزومریزه شده و متاردوپسین II را می‌دهد. پیوند ایمن (باز شیف) ردوپسین فقط در مورد ایزومر سیس پایدار است. بنابراین آرایش "تمام ترانس" رتینال در محل زنجیر پروتئین نگهداری نمی‌شود. به دلیل قرار نگرفتن در محل خود، هیدرولیز گروه ایمن -CH=N- انجام می‌شود که در نتیجه عمل هیدرولیز، اوپسین و رتینال تمام ترانس حاصل می‌شود. مراحل عمل در شکل ۳ نشان داده می‌شود.

جذب فوتون نور توسط ۱۱-سیس-رتینال ردوپسین، سبب ایجاد جریان عصبی و مجموعه‌ای از ایزومریزاسیون از طریق مراحل مختلف به متاردوپسین II، منجر می‌شود. سپس هیدرولیز متاردوپسین II، تولید رتینال تمام ترانس و اوپسین می‌کند. این گونه نمایش به قدر کافی اندازه ردوپسین را ساده می‌کند. بخش رتینال در واقع در مرکز پروتئینی‌های؛ ساختمان پیچیده محاط شده است. ردوپسین دارای جذب ماکزیمم در ۴۹۸nm می‌باشد، این امر سبب رنگ قرمز-ارغوانی ردوپسین می‌شود. رتینال تمام ترانس و هم چنین اوپسین دارای جذب ماکزیمم در ۳۸۷nm می‌باشد بنابراین رنگ زرد دارند. نور، عمل تبدیل ردوپسین را به رتینال تمام ترانس و اوپسین سبب می‌شود. این امر با عمل سفید شدن اولیه که بول در شبکیه چشم قورباغه مشاهده کرد مطابقت می‌کند. بیرنگ شدن بعدی وقتی اتفاق می‌افتد که رتینال تمام-ترانس به طور آنزیمی به ویتامین A تمام ترانس احیا شود. این عمل احیا گروه آلدئیدی رتینال را به الکل نوع اول ویتامین A تبدیل می‌کند.

در سال ۱۹۵۲ والد و یکی از دانشجویان بنام روت هوبارد<sup>۱</sup> نشان دادند که کروموفور (گروه جذب کننده رنگ) موجود در ردوپسین یک پلی‌ان آلدئیدی یعنی ۱۱-سیس رتینال<sup>۲</sup> و پروتئینی بنام اوپسین<sup>۳</sup> می‌باشد (شکل ۱). واکنش بین گروه آلدئیدی ۱۱-سیس رتینال و گروه آمین زنجیر پروتئین انجام می‌شود و در نتیجه آن یک مولکول آب از دست می‌دهد و باز شیف تولید می‌شود. دومین اثر متقابل در گروه -SH پروتئینی انجام می‌شود که در نگهداری سیس-رتینال نقش دارد و این مکان در زنجیر پروتئین همان مکانی است که سیس-رتینال در آن به طور دقیق نگهداری می‌شود.



شکل ۱- تشکیل ردوپسین از ۱۱-سیس-رتینال و اوپسین

زنجیر پلی‌ان سیر نشده مزدوج ۱۱-سیس-رتینال به ردوپسین، قابلیت جذب نور را در ناحیه وسیعی از طیف مرئی می‌دهد. شکل ۲- منحنی جذب ردوپسین را در ناحیه مرئی نشان می‌دهد و آنرا با منحنی حساسیت بینایی در مورد انسان مقایسه می‌کند. واقعیت آن است که این دو منحنی بر همدیگر منطبق‌اند و خود دلیل روشنی است که ردوپسین ماده حساس نور در میله بینایی است.

وقتی ردوپسین فوتون‌های نور را جذب می‌کند، فرایند شیمیایی بینایی آغاز می‌شود. دو پدیده بزرگ جذب فوتون را

**تولید مجدد ردوپسین**

هرگاه شبکه چشم یک جانور زنده در معرض تابش ثابت و مداوم قرار گیرد، غلظت ثابتی از ردوپسین در شبکه به وجود می آید و ردوپسین با همان میزانی که از بین رفته، به وجود می آید. این امر حائز اهمیت است زیرا ردوپسین برای بینایی لازم است. هرگاه جانور به مدت بیست و پنج دقیقه در تاریکی قرار گیرد، انطباق با تاریکی انجام می شود. و ردوپسین شبکه به مقدار ماکزیمم می رسد.

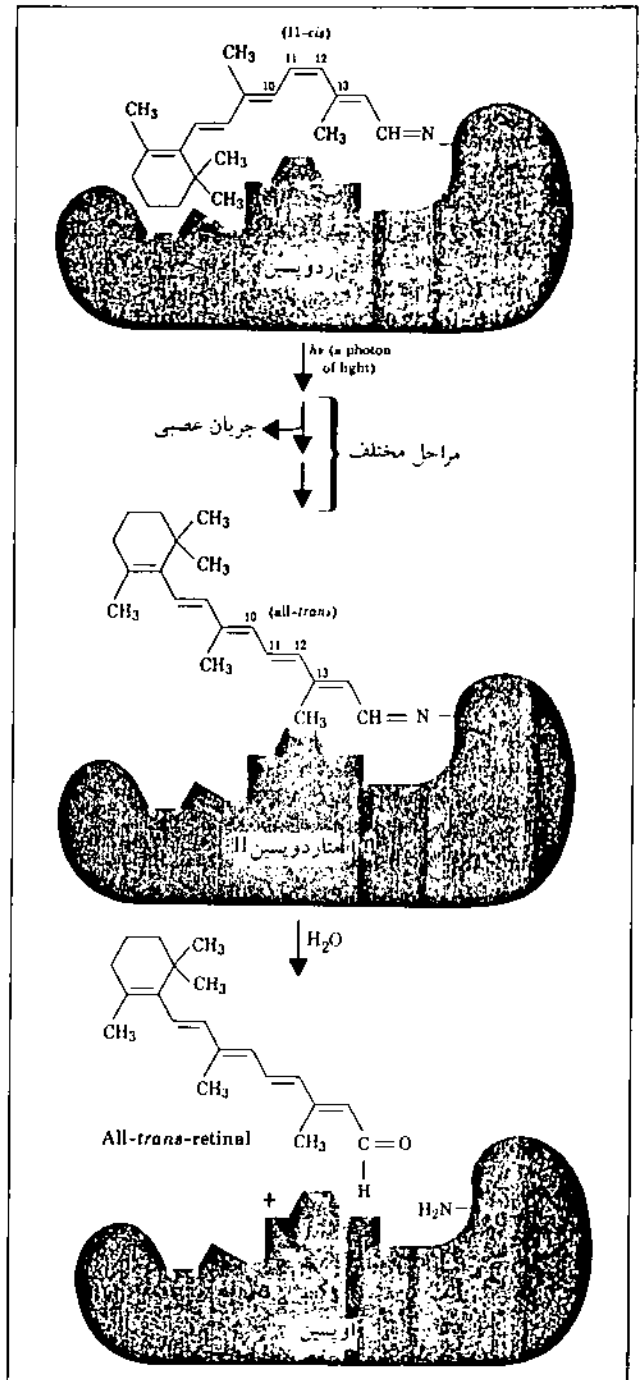
تولید مجدد ردوپسین به دو روش مهم انجام می شود: اول (در نور) در خود شبکه به وجود می آید و دیگری (در تاریکی) با آنزیم های زنده انجام می شود. ابتدا به چگونگی تولید مجدد ردوپسین در نور می پردازیم.

**تولید مجدد ردوپسین در نور**

حد واسط های شیمیایی متفاوتی بین ردوپسین و متاردوپسین II به وجود می آید و این حد واسطها بر اساس طیف جذبی آنها مشخص شده اند که در جدول زیر آمده است.

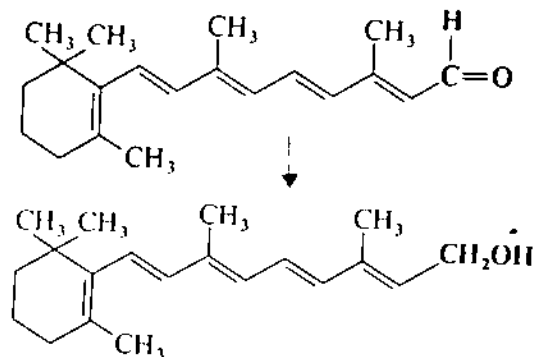
جدول ۱

تولید	$\lambda_{max}$
ردوپسین	498 nm
پیش لومی ردوپسین	534 nm
لومی ردوپسین	500 nm
متاردوپسین I	478 nm
متاردوپسین II	380 nm



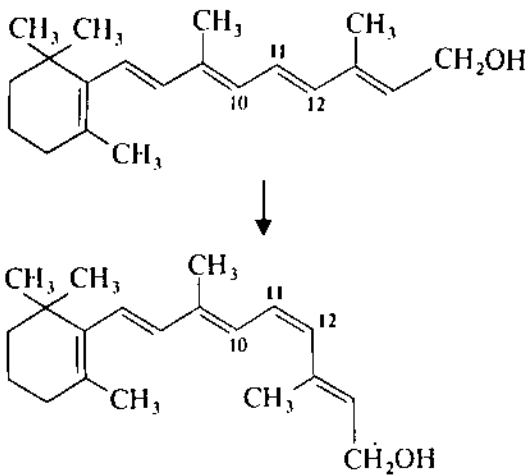
شکل ۳

در مرحله اول ایزومریزه شدن پیوند دوگانه ۱۱-سیس در ردوپسین انجام می شود. و ردوپسین به "پیش لومی ردوپسین" تبدیل می شود. گذشتن از "پیش لومی ردوپسین" به "متاردوپسین II" احتمالاً با تعویض کتفور ماسونی پروتئین به خصوص در محل اتصال آن با رتینال تمام-ترانس انجام می شود. پیش لومی ردوپسین و لومی ردوپسین دارای طول عمر کوتاه هستند به طوری که نمی توان آن ها را در دمای اتاق در محلول مشاهده کرد.

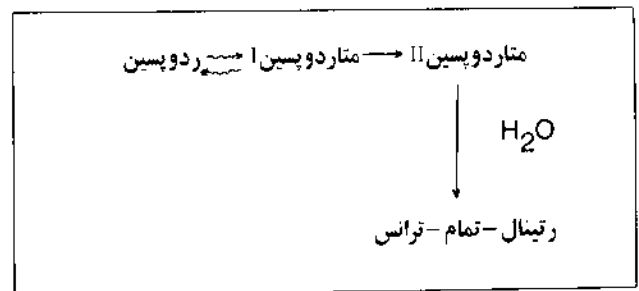


### تولید مجدد ردوپسین در تاریکی

رتینال تمام-ترانس در شبکیه چشم به صورت ۱۱-سیس-رتینال ایزومریزه نمی‌شود، بلکه توسط آنزیم مخصوص به صورت ویتامین A۱-تمام ترانس احیاء می‌شود. سپس ویتامین A۱ همه ترانس به سیستم زنده منتقل می‌شود و در مرحله بعدی در ستر ردوپسین در تاریکی وارد عمل می‌شود. آنزیم‌های موجود در سیستم زنده ویتامین A۱ تمام-ترانس را به صورت ویتامین A۱-۱۱-سیس تبدیل می‌کند. سپس ویتامین A۱-۱۱-سیس به چشم برمی‌گردد و در آنجا به صورت رتینال ۱۱-سیس اکسید می‌شود و برای ستر ردوپسین مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین ویتامین A در رژیم غذایی انسان مهم است که می‌تواند از  $\beta$ -کاروتن موجود در هویج تأمین شود. کل سیستم حلقه بینایی در شکل ۵- خلاصه شده است.



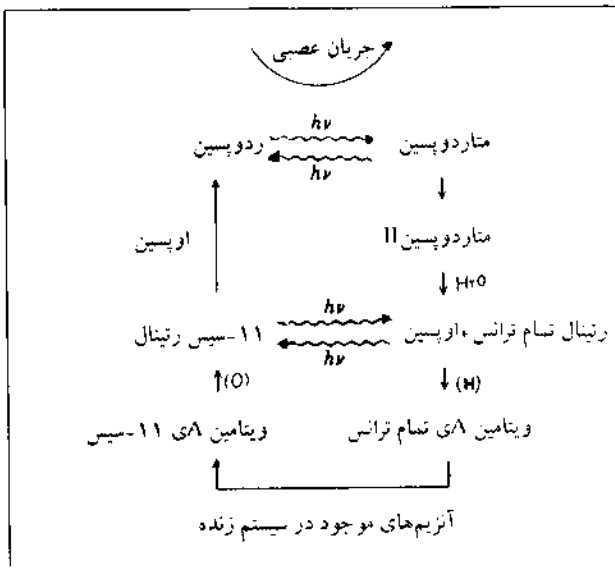
متاردوپسین نور را در همان ناحیه مربوط به خود ردوپسین جذب می‌کند و شواهدی دال بر اینکه هنگامی که شبکیه در معرض نور شدید قرار می‌گیرد، وجود دارد. (یعنی وقتی که تعداد زیادی فوتون بر روی سلولهای حسی برخورد می‌کند): متاردوپسین I به ردوپسین تبدیل می‌شود. تولید مجدد ردوپسین به این گونه از متاردوپسین باز هم یک فرایند فتوشیمیایی است. متاردوپسین I فوتون را جذب می‌کند و ساختمان پیوند دوگانه تمام-ترانس به صورت ۱۱-سیس ردوپسین تبدیل می‌شود. واکنش‌هایی که در شبکیه به وجود می‌آید، می‌توان مطابق شکل ۴- نشان داد.



شکل ۴- خلاصه‌ای از واکنش ایجاد شده در شبکیه. پیکان‌های موج‌دار  $\rightarrow$  واکنش‌هایی را که در نور انجام می‌گیرد نشان می‌دهد و پیکان‌های بدون موج  $\rightarrow$  واکنش‌های مربوط در شرایط تاریکی را مشخص می‌کند.

هنگامی که ردوپسین یک فوتون نور جذب می‌کند و به متاردوپسین I تبدیل می‌شود مرحله بیرنگ شدن آغاز می‌شود. به هر حال متاردوپسین I یک فوتون دیگر را با انرژی برابر جذب می‌کند و پیش از تبدیل به متاردوپسین II به ردوپسین تبدیل می‌شود. در نور کم، یعنی وقتی که مقدار فوتون‌هایی که به شبکیه می‌رسد اندک است، فرایند فوق اتفاق نمی‌افتد. در هر حال در نور روشن، برگشت نوری اهمیت پیدا می‌کند، زیرا تعداد فوتون‌هایی که به شبکیه می‌رسند زیاد هستند و احتمال اینکه همان مولکول یک فوتون دیگر را (پیش از انتقال بیشتر) جذب نماید زیاد است. در چنین شرایطی میزان ردوپسین بیرنگ شده به مقدار محدودی می‌رسد.

رتینال تمام-ترانس تشکیل شده از هیدرولیز متاردوپسین II می‌تواند توسط یک آنزیم در شبکیه به صورت ۱۱-سیس-رتینال تغییر حالت دهد. این واکنش آنزیمی نیز احتیاج به نور دارد ولی در مقایسه با نور لازم برای ایجاد مجدد نوری، ردوپسین از متاردوپسین I به طول موج کوتاه تری نیاز دارد. وقتی ۱۱-سیس-رتینال با اوپسین مجدداً واکنش می‌دهد و ردوپسین دوباره ستر می‌شود.



شکل ۵- حلقه بینایی (کلیه واکنش‌های نوری که نیاز به نور با طول موجی دارد که طول موج توسط مولکول‌های درگیر واکنش بتواند جذب شود).

- 1) M. Mousseron-Camet and J.C. Mani., Photochimie et Réactions Moléculaires., Dunod-Paris., (1969).
- 2) R.J. Fessen and J.S. Fessenden., Organic Chemistry., Brooks/Cole Publishing Company., Ed4., (1990).
- 3) T.W. Graham Solomons., Organic Chemistry., John Wietley and Sons., Ed4., (1988).
- 4) Norman L. Allinger et al., Chimie Organie (Edition Française), Ediscience / McGraw-Hill., Paris., (1975)

۵- برای اطلاع از جزئیات بیشتر مقاله زیر توصیه می شود:

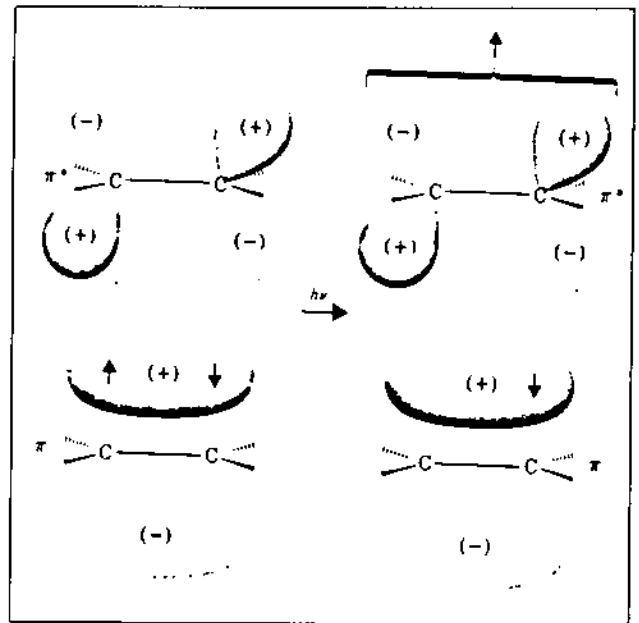
L. Styler, "The Molecules of Visual Excitation" Scientific American, 257,32,(1987)

#### زیرنویسها

- 1- Rhodopsin
- 2- George Wald
- 3- Franz Boull
- 4- Willy Kuhn
- 5- Visual Purple
- 6- Ruth Hubard
- 7- Cis-Retinal
- 8- Opsin
- 9- Prelumi Rhodopsin

#### ایزومریزه شدن فتوشیمیایی آلکنها

ایزومریزه شدن فتوشیمیایی آلکنهای سبس و ترانس که نقش مهمی در فرایند بینایی دارد به توضیح بیشتری نیاز دارد. سد چرخشی گروه متصل به پیوند دوگانه کربن-کربن تا حدی زیاد است، انرژی فعالیت برای تبدیل متقابل ریتنال ۱۱- سبس به ریتنال تمام-ترانس  $25 \text{ Kcal/mole}$  تخمین زده می شود. با این حال وقتی ردوپسین نور را با طول موج مناسب جذب می کند واکنش سریعاً انجام می شود. هرگاه ارییتالهای مولکولی در شکل ۶- بررسی کنیم، می توان با چگونگی تبدیل متقابل سریع



شکل ۶- حالت‌های اصلی و برانگیخته یک آلکن

ایزومرهای سبس-ترانس که در اثر جذب نور انجام می گیرد، پی برد. آلکن، در حالت اصلی آن: هر دو الکترون در ارییتال مولکولی پیوندی  $\pi$  است. در این ارییتال پیوندی، الکترون‌ها معمولاً بین دو اتم کربن در ناحیه بالا و پایین قرار دارد. در حالت برانگیخته یک الکترون به ارییتال ضد پیوند  $\pi^*$  می رود. ارییتال ضد پیوندی چهارلُب دارد که معمولاً به دور از ناحیه و منطقه بین دو اتم کربن قرار می گیرد، به این ترتیب پیوند کربن-کربن شبیه پیوند ساده است در نتیجه با معانعت چرخشی کمتری روبرو هستیم.

به هر حال این بدان معنا نیست که در ایزومریزاسیون نوری از معانعت چرخشی اجتناب شده است. انرژی لازم برای ایزومریزه شدن توسط فوتون تأمین می شود و در جایی که لازم باشد یعنی در محل پیوند دوگانه تهیه می شود.

سفال سقف مرغوب یعنی پرسکاری تمیز و سطح تمیز. سفال سقف مرغوب رنگ یکنواخت و لعاب رنگی یکنواخت دارد مگر اینکه از لحاظ مصارف به خصوص ایجاب کند که رنگ لعاب آن یکنواخت نباشد. سفال سقف مرغوب دارای سیستمی است که به یکدیگر قفل می‌شود و در عوامل جوی دارای ثبات است حتی در روی سقف های تخت و صاف.

### خاک رس مادهٔ اولیه

همه "بال کلی ها" برای تولید سفال سفال مناسب نیستند. این بدنه سرامیکی می‌بایست تا حد امکان فشردگی داشته باشد، یعنی قابلیت جذب آب کمی داشته باشد تا دارای مقاومت در برابر عوامل جوی و یخ زدگی شود این کیفیت درباره آجر مطلوب نیست زیرا در اینصورت آجر روی آهک شناور خواهد ماند. تقاضا برای مصرف خاک مثلاً با دانه بندی آن تعیین می‌شود. پس از جنگ جهانی دوم تقاضای مصرف خاک

در اروپا بطور اعم و در آلمان بطور اخص افزایش بی‌شماری یافت، اما در خلال جنگ خیلی از کارخانجات آجر و کاشی منهدم شده بود. متأسفانه در اثر این وضع سفال سقفی که تولید میشد خاک نامناسب مصرف می‌کرد. طی ۵۰ سال نتیجه این شد که یخ زدگی سفال سقف یکدفعه زیاد گردید و قسمتی از شهرت و اعتبار خیلی خوب آن از دست رفت که بدست آوردن دوباره آن مشکل بود. بر خلاف کائولین که سفید دیده می‌شود و در رسوبات اولیه یافت می‌گردد، خاک های مصرفی در صنایع "Heavy Clay" رس سنگین "سنگ های ثانویه" میباشند. کائولینیت عمده کانی رس موجود در خاک رس سرامیکی است و همراه با "ایسلیت" و "مونت موریلونیت" می‌باشد.

"کانی های رسی Clay Minerals" بلوری هستند و اندازه کریستال های آن بطور عادی کمتر از ۴ میکرومتر است 4µm. ذرات کلوئیدی هستند که اغلب پولکی شکل اند. ضمن پخت آب از گروه هیدرواکسید آزاد شده و سپس در اثر دوباره تبلور یافتن بدنه پخته شده سخت می‌شود. مولیت در حول و حوش درجه حرارت ۱۰۰۰°C ایجاد می‌شود. این کریستال (مولیت) ماده مشخص کننده ترکیب اختصاصی بدنه های پخته شده سرامیک است. رنگ قرمز بعد از پخت بعلت وجود اکسید آهن است. این رنگ ضمن پخت حاصل می‌شود. به بیان ساده تر بوسیله تبدیل مخلوط اکسید آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی به

## تولید سفال سقف

جریان تکنولوژی آن توسعه و آینده آن

ام. لودویک، مونیخ، جمهوری فدرال آلمان  
مهندس صادقی کارشناس صنایع دستی

کیفیت محصول مجموعهٔ خواصی می‌باشد که در ضمن مصرف آن لازم است حاصل شود. بنابراین، ممکن است کیفیت پایین یا بالا باشد و یا در حد ضعیفی از استاندارد قرارگیرد. در مقاله‌ای که در ذیل از نظران می‌گذرد سفال سقف را با کیفیت بالای آن ملاحظه خواهیم کرد. سفال سقف مرغوب در برابر یخ زدن و عوامل جوی مقاوم است. اهمیت سفال سقفی که در برابر یخ زدن مقاوم است وقتی قابل ملاحظه می‌شود که در نواحی و شرایط جوی و آب و هوایی قرارگیرد که پشت سر هم سفال سقف یخ زده و دوباره یخ آن آب می‌شود و همچنین در معرض رگبار باران و تگرگ مانند مناطق شمال آلپ باشد. مدت زیادی است که جهت ارائه استانداردهای لازم برای آزمون یکنواختی مقاومت در برابر یخ زدگی پیشنهاداتی شده است، اما هنوز مسائلی باقی است تا حل شود. در جمهوری فدرال آلمان در ژانویه ۱۹۸۱ استاندارد موقت DIN ۵۲۲۵۱ ظهور یافت. سفال سقف مرغوب می‌باید از نظر ابعاد و شکل یکنواخت باشد. تنها استاندارد که میدانم به آن مربوط می‌شود استاندارد DIN ۵۴۶ آلمان است. سفال سقف مرغوب بدون ترک و عیب و نقص از لحاظ بافت بوده و عاری از آهک و پیریت و مانند آن است.

## حفاری خاک از گودال آن در درون معدن

عمدتاً در اینجا چهار نوع ماشین جهت این مصارف وجود دارد

### دستگاه حفاری چند دلو

مزیت این دستگاه اینست که خاک که اغلب در لایه‌های افتی یافت می‌شود و بعضی اوقات هم در لایه شیب‌دار وجود دارد در اینصورت ضمن حفاری بخوبی مخلوط می‌گردد. عیب آن بهای کار آن است.

### بیل تسمه‌ای Cable Crane

بیل تسمه‌ای که اغلب بر روی ماشین سوار است قابلیت مانور زیاد آن و ظرفیت زیاد و هزینه کار کم (فقط راننده) دارد در این حالت لایه‌های تنها با یکدیگر مخلوط می‌شود ولی نه بخوبی ماشین حفاری "چند دلوه Multi Bucket Excavator"

### بیل مکانیکی با دلو هیدرولیکی

بیل مکانیکی همان مزیت بیل تسمه‌ای را دارد یعنی هزینه کار کم با ظرفیت بالا. بهر صورت در آن قسمت از خاک برداری که می‌بایست خاک مخلوط شود نامناسب است.

### اسکرپر Scraper

وقتی که رگه خاک بطور افقی قرار گرفته باشد و در میان آن رگه‌ها، نواحی باشد که پر از آهک و پیریت است اسکرپر مزیت خود را ثابت کرده است. می‌توان اسکرپر را برای استخراج خاک خوب و برای برداشتن لایه ناخالص خاک و ریختن آن در محل اشغال معدن بکار برد.

### تهیه و آماده سازی

منظور از تهیه و آماده سازی، خرد کردن مواد درشت مانند سنگ و آهک موجود و غیره و نیز بکنواخت کردن خاک است. اسکرپر در تولید سفال سقف یک قاعده بحرانی را اجرا می‌نماید.

خیلی وقت طول می‌کشد تا جزئیات ماشین آلات تهیه و آماده سازی را شرح دهیم. تقریباً در همه حالات تهیه و تولید سفال سقف مهم‌ترین نکته اینست که دهانه آسیاب غلطکی ۰/۸ میلیمتر است و در حالتی که آهک و پیریت در خاک باشد به رقم ۰/۵ میلیمتر میرسد. با تکنولوژی پیشرفته امروزی

اکسید آهن سه ظرفیتی تولید می‌شود. هنوز مقدار معین ناخالصی که تا حدی نامطلوب‌اند علاوه بر "ماسه که بشکل سیلیس و فلدسپات است" مانند آهک دانه درشت، پیریت و سولفات‌ها و کلریدها مواد قیری (آلی) در خاک موجود است. بطور عمده سه نوع سولفات است که موجب زحمت بوده و بدتر از همه ناخالصی‌های خطرناک می‌باشند.

### سولفات سدیم

سولفات سدیم در درجات حرارت زیر  $22/8^{\circ}\text{C}$  بصورت بلور دکاهیدرات (۱۰آبه) متبلور می‌شود در نتیجه حجم آن تا ۳۰۰٪ بعلت تجمع آب کریستالی افزایش می‌یابد. این افزایش حجم موجب منهدم شدن دیوارهای ضعیف در سفال سقف پخته شده و بنابراین کل بدنه سرامیک ضعیف می‌شود.

### سولفات منیزیم

سولفات منیزیم بصورت کریستال‌های بزرگ "رمبیک" ۷ آبه از محلول آبی آن جدا می‌شود. کریستال‌های ۷ آبه در حرارت  $200^{\circ}\text{C}$  به سولفات خشک تبدیل می‌شود. تجمع آب کریستالین موجب شکفته شدن است که باعث خراب شدن بدنه سرامیکی میشود

### ژئیس

گچ در اثر پخت بدون آب می‌شود. سولفات کلسیم آزاد شده و در خشک کن شکفته می‌شود. سولفات کلسیم ممکن است روی سطح یک سفال سقف بشکل بی‌آب رسوب و تجمع نماید. سولفات کلسیم باعث خرابی بدنه سرامیکی نمی‌شود ولی موجب لکه‌های سفید و زشتی می‌شود که مدت زیادی طول می‌کشد تا از بین رود.

### کربنات کلسیم

کربنات کلسیم ضمن پخت به اکسید کلسیم تبدیل میشود. اکسید کلسیم در حضور آب و دی‌اکسید کربن هوا، در صورتیکه اکسید کلسیم ضمن عملیات پخت بصورت سیلیکات ترکیب نشود، پس از سرد شدن تبدیل به کربنات کلسیم می‌شود، این ترکیب می‌تواند سطح بدنه را معیوب کند و اگر به صورت آهکی که به طور ریز پخش شده روی بدنه باشد موجب شکفته شدن خواهد شد. این هم خطرناک نیست، به ندرت ظاهر بدنمایی دارد، اما برطرف کردن آن مشکل است زیرا قابلیت انحلال کربنات کلسیم ضعیف است.



شده از سفال سقف و مخصوصاً از لحاظ مقاومت در برابر یخ زدگی مصرف می شود اینطور است. بهیچوجه مثلاً ۲۵ ضربه در دقیقه محقق نیست که نسبت به میزان سرعت ۲۰ ضربه در دقیقه اقتصادی تر باشد اگر سرعت پرس زیاد از حد باشد بسته به مواد مصرفی مسائل و مشکلات قابل ملاحظه ای ضمن خشک کردن و پختن بوجود می آید.

- کاهش در مقاومت در برابر یخ زدگی، زیرا فشار جریان یافته در داخل خاک ضمن فرآیند و عمل پرس کردن خیلی بالا بوده است.
- ظاهر شدن ترک ضمن عمل خشک کردن، یا خم شدن و تاب برداشتن سفال بعلت تنش های داخلی در درون سفال خام.
- ترکهایی که در اثر حرارت دادن یا سرد کردن به وجود می آیند، و سفال سفنهای پیچ و تاب دار پس از پخت.
- چنین معایبی به علت تنشهای داخلی سفال ضمن عمل پرس کردن است.

چنین معایبی بعنوان "معایب ذاتی" شناخته شده اند. طی ۷۰ سال گذشته کوشش برای زیاد کردن سرعت پرس بکار رفته. از آن زمان به بعد سعی بر این بوده که به یک سرعت اپتیمم برسند زیرا میزان زیادی از سفالها در ضمن کوره رفتن رد شده و کیفیت مورد قبول نداشتند.

سرعت اپتیمم پرس می بایست در هر حالت و در هر کارخانه بررسی شده و استوار گردد.

اولین هدف همیشه باید اقتصادی بودن عمل همراه با کیفیت خوب محصول که البته با خواست بازار در رابطه است باشد.

### قالب های پرس

ساختمان، طراحی و نوع قالب پرس یکی از قطعی ترین عوامل از لحاظ کیفیت سفال سقف می باشد، مخصوصاً از لحاظ مقاومت در برابر یخ زدگی و تاب برداشتن و ترک برداشتن ضمن خشک کردن و پختن و بازده کلی و کار در سرتاسر خط تولید. اصلاً سه نوع قالب پرس موجود است:

- قالب هائی با پوسته لاستیکی یا لایه از قبل پرس شده از لاستیک و لکانیزه (لاستیک و لکانیزه نوعی لاستیک گوگرد دار است که دارای مقاومت زیاد است).
  - قالب هائی با لایه گچی
  - قالب های ساخته شده از فولاد با درجه بندی و کیفیت مرغوب
- بعقیده من نمیشود گفت که کدامیک از قالب ها برای کدام

رسیدن به این اندازه مشکل نیست مهم ترین چیزی که بایستی مراقب بود اینست که آسیاب غلطکی مدام باید بطور مناسب نگهداری شود. متأسفانه همیشه اینطور نیست و در خلال یک یا دو روز دهانه آسیاب از ۵/۰ میلیمتر به ۸/۰ میلیمتر می رسد. ثابت شده که سالن های سر پوشیده و محل نگهداری گیل بهترین راه هموزنیزه کردن خاک بعد از آسیاب کردن می باشد. وقتی که خاک تازه آسیاب شده در مخزن نگهداری ذخیره شود مقدار آب اختلاط آن ۱/ تا ۲/ زیر آب اختلاطی است که موقع ورود به اکسترودر دارد. خاک مخصوصاً در مخازن ذخیره سازی می تواند بطور طبیعی باز شود مخصوصاً اگر ذرات ریزترین آن و زیر 200µm زیاد باشد طول زمان ذخیره سازی در مخازن باید ۴ تا ۶ هفته باشد بعضی کارخانجات خاک خود را تا سه ماه انبار می کنند چون مصرف کنندگان نه تنها در اروپا همیشه مخصوصاً از لحاظ رنگ خاک و خواص یخ زدن و مقاومت در برابر عوامل جوی تقاضای کیفیت بهتر و بهتر می نمایند، می بایست توجه و دقت ویژه برای هموزنیزه کردن، تهیه و آماده سازی گیل انجام داد. خاک در دستگاه های ذخیره سازی در لایه های افقی ذخیره می شود و بوسیله دستگاه حفر کننده بطور عمودی برداشته می شود به این ترتیب اختلاط دیگری انجام می شود. برج ذخیره سازی یا سیلو بطور معین یک روش یکنواخت کردن خاک است اما به این ترتیب خاک ۲ تا ۱۰ روز بیشتر در سیلو نمی ماند.

### شکل دادن

در اینجا قصد این است که تکنولوژی ویژه سفال سقف پرس که بهم قفل می شوند بررسی شود. تکنولوژی اکستروژن مانند کاشی های صاف و کاشی های منحنی وار اکستروژن شده و غیره عنوان بحث را خیلی پر حجم می کند. سفال سقف پرس با پرس های گردشی تولید می شود.

### تعداد ضربه در دقیقه

- تعداد ضربه های پرس در دقیقه بین ۱۵ و ۳۰ می باشد بطور عمده بستگی به عوامل زیر دارد
- کینیت مورد انتظار از سفال
- ترکیب مواد
- میزان آب و رطوبت آن یا پلاستیسیته مواد
- مطمئناً سرعت زیاد پرس مطلوب است یعنی مقدار محصول زیاد در موارد زیاد. بهر حال این مطلب عملی نیست مثلاً در حالت مواد نرم و پلاستیک که بعلت خواص خواسته

کارخانه مفید است. بطور کلی میشود گفت که بطور ویژه قالب‌های گچی در حالت خاک نرم و پلاستیک بکار میرود. مزیت این قالب اینست که حتی خاک‌های خیلی پلاستیک را بدون مشکل پرس می‌کند ولی از طرف دیگر خیلی زود فرسوده می‌شود یعنی هر ۲۵۰۰ یا ۴۰۰۰ ضربه‌ای باید عوض شود؛ بهر حال با تکنولوژی امروزی ساخت قالب گچی در مقایسه با قالب‌های دیگر مدت زیادی نمی‌برد با توجه به اینکه گچ مخصوص نیز در دسترس است.

بی شک وقتی که بخواهند محصول بطور ویژه تکمیل شود و زمانی که مقاومت در برابر یخ زدگی استفاده زیاد داشته باشد قالب‌های گچی اساساً مفید دانسته می‌شود. در خیلی از کشورها مانند ایتالیا، فرانسه، اسپانیا، پرتغال، افریقا، خاور نزدیک، آسیا، آمریکای جنوبی و ایالات متحده آمریکا امروزه قالب‌هایی با لایه لاستیکی یا غشاء لاستیکی کاربرد وسیعی دارد. غشاء لاستیکی خیلی زود خورده می‌شود اما براحتمی می‌توان آنرا تعویض کرد. لایه لاستیکی مدت زیادتری از پلاستر و روکش گچی قالب دوام می‌آورد ولی تعویض آن وقت بیشتری طول می‌کشد. همانطور که قبلاً بیان شد دستورالعملی به صورت مقاله ثبت شده وجود ندارد. محققین در ادامه تحقیقات وسیع برای قالب‌هایی با عمر زیاد و قالب‌هایی که در آنها حتی خاک با پلاستیسیته زیاد قابل پرس شدن باشد، می‌باشند، قالب‌هایی با قابلیت جریان یافتن کم فشار در آن به منظور جلوگیری از ایجاد تنش‌های داخلی در خاک قالب شده، و در مقابل ارزان، هنوز معلوم نیست که چنین قالب‌هایی چه موقع کشف خواهند شد.

### خشک کردن

سفال سقف ضمن خشک شدن رطوبتش کاهش یافته و عاقبت به ۲٪ می‌رسد. بهر حال در اینجا خطاهای جدی صورت می‌پذیرد، حتی در کاخانجاتی که جدیداً تأسیس شده باشند.

عایق کاری بدنه نه تنها موجب اتلاف حرارتی است بلکه موجب "کندانس شدن و تعرق بخار آب داخل خشک کن" می‌شود مخصوصاً این امر در دیوارها ایجاد شده و تدریجاً موجب فرسودگی و خرابی آنها می‌شود. دیوارهای مرطوب یعنی عایق کاری بد.

- اگر چهار چوب‌های نگهدارنده از فولادی که بروش داغ گالوانیزه شده باشند. شبکه چهار چوب داخلی خشک کن از فولاد گالوانیزه غیر داغ درست می‌شود تا ارزان تمام شود.

در نتیجه بعلت "سری‌های الکترونیکی" موجب خوردندگی و عیب زودرس و نابهنگام چهار چوب خشک می‌شود. فرآیند خشک کردن بدقت و ظرافت قابل تنظیم نیست لذا موجب شکسته شدن و تاب برداشتن محصول می‌گردد. قاعده کلی و تجربی اینست که سفال خام در خشک کن و در آتشفرف با رطوبت نسبی زیاد حرارت داده می‌شود سپس رطوبت هوا کاهش می‌یابد در حالیکه درجه حرارت ثابت است. بسته به رطوبت موجود در سفال دوره خشک شدن بین ۲۰ تا ۴۰ ساعت طول می‌کشد. خشک کن‌های سریع هم اکنون در حال توسعه می‌باشند. در این سیستم جدید سفال سقف می‌بایست سریعتر خشک شود ولی باید بخاطر داشت که همان مقدار انرژی برای تبخیر آب لازم است. بعلاوه چنین زمان کوتاه خشک کردن اثر منفی بر روی ساختمان خلل و فرج "تخلخل" دار سفال دارد. اصلاً دو نوع خشک کن وجود دارد خشک تونلی یا مداوم و خشک کن غیر مداوم، در حالت خشک کن مداوم بدنه بر روی واگن‌های مخصوصی از میان تونل خشک کن عبور می‌کند مانند کوره تونلی. در حالت خشک کن غیر مداوم نیز بدنه بر روی واگن داخل کوره می‌رود. چون واکنش‌های خشک کن غیر مداوم امروزه کاملاً کنترل شده می‌باشند راننده برای آنها لازم نبوده و کار برد آنها را مانند کوره تونلی مقرون به صرفه می‌نماید. روش مشهور به نام تکنیک خشک کردن ضربه‌ای Impulse Drying Techniq ثابت شده است که یک سیستم عالی خشک کردن می‌باشد در یک خشک کن "Impulse" ضربه‌ای "بدنه‌های خام سرامیک بطور مداوم با هوای گرم در تماس نیست بصورت مرحله‌ای و ضربه‌ای تحت اثر هوای گرم قرار می‌گیرد یعنی جریانی از هوای داغ بین بارهای چیده شده بوسیله فن‌های گردان یا متحرک دمیده می‌شود، جریان هوا در فاصله‌هایی قطع می‌شود تا اجازه داده شود آب داخل سفال به طرف سطح آن مهاجرت کند. خشک کن Impulse بوسیله Fagioli/Marelli ایتالیا اختراع شده و بوسیله دکتر Miesper از سوئیس تکمیل شد. امروزه در زمینه وسیعی از طراحی ساخته می‌شود بعقیده من به ترتیب قرار گرفتن فن‌های گردان عمودی با خروجی‌های افقی هوایی از بهترین راه حل‌ها در بازار فروش است.

### پخت

معنی پخت اساساً از سه قسمت تشکیل شده، ناحیه حرارت دادن و دامنه پخت نهائی و ناحیه خنک کردن و می‌باید نسبت به

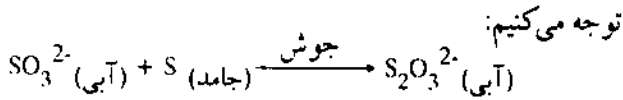


### دنباله سرمقاله از صفحه ۳

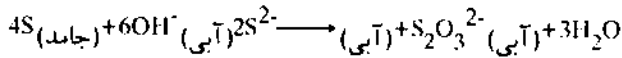
طراحان برنامه و نویسندگان کتاب‌های شیمی نظام جدید با توجه به تجربه‌های طولانی خود از آموزش شیمی پیش دانشگاهی کشور و آگاهی از آنچه که در آموزش شیمی جهانی می‌گذرد، درصدد برآمدند که برای پاسخگویی به نیازهای فزاینده امروزی، برنامه و کتاب‌های کاملاً "جدید تدارک ببینند. این کتابها شامل کتاب دانش آموز، کتاب آزمایشگاه و کتاب معلم است. روش ارائه مطلبها در کتاب دانش آموز به گونه‌ای است که چگونگی مفهوم سازی و روش دستیابی به مفهوم مورد توجه قرار گرفته، تا دانش آموز هم به علم و هم چگونگی دسترسی به آن را فرا بگیرد. گرچه این روش ارائه، بر حجم گفتنیها می‌افزاید، اما به همان نسبت بر تعداد مفاهیم علمی هر یک از مباحثها اضافه نمی‌کند. بنابراین نمی‌توان تعداد صفحه‌های کتاب را مینا و مقیاس قطعی برای حجم مفاهیم در نظر گرفت به ویژه آنکه این کتاب شامل تعداد بسیار زیادی شکل، تصویر و جدول است. شاید با تدریس این کتابها فرصت‌های عملی برای ارزیابی دقیق‌تر قابلیت اجرایی آموزش این کتابها فراهم شود. با این وجود و به عنوان یک ارزشیابی خام و اولیه، این پرسشنامه در اوایل سال تحصیلی و حتی پیش از تدریس کامل کتابها حضور همکاران گرامی تقدیم می‌شود.

خاک مورد مصرف و شرایط کوره و سرعت حرکت و جریان و بار کوره تنظیم شود. من منحنی‌های پختی که در حله اول بطور صحیح تنظیم شده بود پیدا کرده‌ام ولی هیچگاه جهت مقتضیات و شرایط جدید یعنی زمانیکه خاک و مواد عوض میشد مناسب نبود و آن شرایط در منحنی بحساب نیامده بود بنابراین نایستی منحنی پخت درست در فواصل زمانی منظم امتحان شود بلکه نایستی هر زمان که مواد اولیه و بار کوره عوض می‌شود دوباره تنظیم شود. حتی بهترین کوره تونلی امروز اتلاف کننده حرارت و انرژی می‌باشد. انرژی لازم برای واکنش تبدیل "گرماگیر یا سرمازای" شیمیایی در کوره در حدود ۲۵۰ کیلوژن بر هر کیلوگرم بدنه است. این مقدار را با مصرف انرژی حتی بهترین کوره مقایسه کنید یعنی در حدود ۲۰۰۰ کیلوژول تا ۳۰۰۰ کیلوژول، عبارت دیگر فاکتور راندمان ۱/۱۰ است. صرف نظر از این رقم کف واکنش‌های کوره و بار چیده شده در حدود ۱ KJ/(K.Kg) مصرف می‌کنند یعنی یک تن ساپورت‌های روی واکن و کف واکن ۷۰۰۰۰ کیلوژول در وقتی که درجه محیط بیرون برابر با ۲۰°C و درجه حرارت خروجی کوره که برابر باشد با ۹۰°C مصرف می‌کند. اصولاً امروزه دو نوع کوره کاربرد دارد، کوره هوفمان قدیمی و کوره تونلی چون حالا کوره تونلی بیشتر است من فقط این کوره را شرح خواهم داد. یک کوره تونلی حداقل ظرفیت ۶×۱۰<sup>۶</sup> تا ۸×۱۰<sup>۶</sup> سفال سقف در سال باید داشته باشد. ظرفیت کم در تجربیات من از لحاظ اینکه اقتصادی بماند ثابت نمی‌شود، در این حالت کوره غیر مداوم مناسب است. کوره‌های تونلی وجود دارند که دارای سیستم خنک کن فوقانی می‌باشند با سیستم جریان یکنواخت که مشهور به "Reverse Thrust Firing" است.

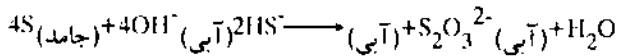
مهم‌ترین انواع آن تذکر داده خواهد شد. بطور ویژه در صنایع تولید بدنه‌های سفید سرامیکی کوره‌ای که بنام "کوره تخت" (Flat Kiln) است ثابت شده که کهنه گردیده. چیدن ارتفاع در این کوره‌ها خیلی پایین است و اگر برای سفال سقف بکار میرود به این مفهوم است که فقط یک لایه روی واکن کوره می‌توان چیده و قرار داد، قبلاً برای استفاده از کوره تخت جهت سفال سقف شروع بکار شده. چون زمان عبور یعنی زمانیکه سفال سقف در داخل کوره هست نسبتاً طولانی است، در نتیجه کار برد چنین کوره‌هایی از لحاظ مبلغ سرمایه گذاری خیلی گران است.



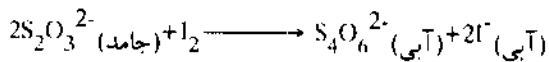
در مقیاس صنعتی تیوسولفات از روش زیر تهیه می‌شود:



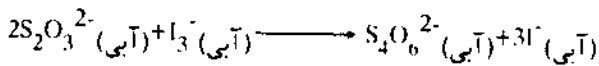
که بهتر است آن را به این صورت نوشت:



واکنش تیوسولفات با ید



نظر به اینکه ید در آب خیلی کم حل می‌شود (۰/۰۲۹g) در ۱۰۰g آب در ۲۰°C) لذا ید را با یون یدید (I<sup>-</sup>) به مقدار اضافی به صورت کمپلکس (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) در می‌آورند که در محلول آبی حل شود I<sub>3</sub><sup>-</sup> + I<sup>-</sup> → I<sub>2</sub> بنابراین بهتر است معادله واکنش ید با یون تیوسولفات به صورت دقیقتر چنین نوشته شود:



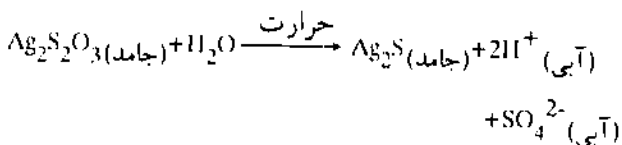
واکنش تشکیل گاز توسط یون تیوسولفات

اگر محلول تیوسولفات را اسیدی کنیم، نخست اسید تیوسولفوریک تشکیل می‌شود که ناپایدار بوده و به گوگرد جامد و دی اکسید گوگرد تجزیه می‌شود.



واکنش تشکیل رسوب توسط یون تیوسولفات

تیوسولفات نقره در آب به مقدار بسیار کم محلول است و در اثر گرما رسوب سولفید نقره را تشکیل می‌دهد.



## نگاتی چند در مورد

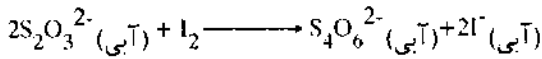
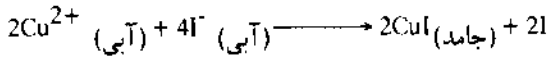
## یون تیوسولفات

ترجمه:

دکتر خلیل طباطبائی

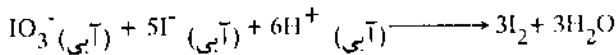
دانشکده علوم - دانشگاه گیلان

یون تیوسولفات  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  از این نظر که در چندین مورد استفاده می‌شود می‌تواند ماده شیمیایی با اهمیتی تلقی شود و واکنشهای آن در محلول آبی جالب و همچنین آموزنده است، شیمی محلول آبی یون تیوسولفات برای توضیح خیلی از مفاهیمی که برای دانش آموزان در درس شیمی ارائه می‌شوند می‌تواند به کار گرفته شود مانند تشکیل شدن گاز در یک واکنش، تشکیل رسوب، تشکیل کمپلکس، واکنش‌های اکسایش-کاهش، نقش کاتالیزوری و استوکیومتری. ابتدا به چند واکنش یون تیوسولفات که در زیر آمده است



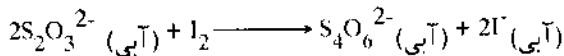
استاندارد کردن یک اسید توسط یون تیوسولفات

یک روش جالب برای استاندارد کردن یک اسید بر اساس واکنش زیر است:

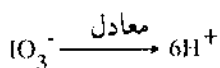


که این واکنش در مجاورت مقدار قابل توجه از یون  $\text{H}^{+}$  انجام می‌گیرد.

در این روش مقدار معینی از  $\text{KIO}_3$  که توزین شده است را به محلولی که شامل  $\text{KI}$  مقدار اضافی است و هم چنین به مقدار کافی  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  دارا می‌باشد، اضافه می‌کنند تیوسولفات بایدی که از سنجش محلول توسط اسید آزاد می‌شود، واکنش می‌دهد. پایان عمل با اسید اضافی موجود در محیط توسط شناساگری مانند متیل اورانژ مشخص می‌شود.



چنانچه منظور تعیین مولاریته اسید  $\text{HCl}$  باشد، وزن  $\text{KIO}_3$  توزین شده را  $Z$  و حجم اسید مصرفی در عمل سنجش در پایان عمل  $Y$  ml باشد و جرم مولکولی  $\text{KIO}_3$ ،  $M$  در نظر گرفته شود خواهیم داشت:



گرم ml.

$$M \quad 6 \times 1000 \times \frac{1}{N}$$

Z Y

$$N = \frac{6000Z}{M \times Y}$$

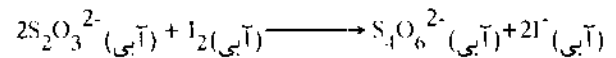
چون اسید یک ظرفیتی است نرمالیه آن معادل مولاریته اش خواهد بود.

تشکیل کمپلکس توسط یون تیوسولفات

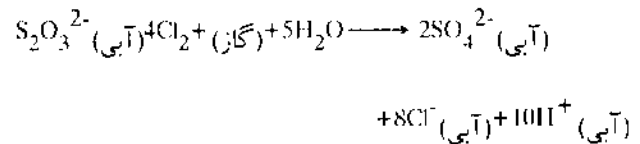
تیوسولفات با یونهای  $\text{Au}^{+}, \text{Ag}^{+}, \text{Cu}^{+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+}$  و کمپلکس‌های پایداری  $\text{Fe}^{3+}$  تشکیل می‌دهد در ظهور عکس تیوسولفات به کار برده می‌شود تا کلرید نقره اضافی را به صورت تشکیل کمپلکس‌های محلول نظیر  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  و  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  از محیط حذف کند.

سرکت یون تیوسولفات در واکنشهای اکسایشی - کاهش

اکسید کننده‌های ملایم یون تیوسولفات را به یون تتراتیونات اکسید می‌کنند.



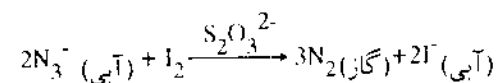
در حالیکه اکسید کننده‌های قوی آن را به یون سولفات اکسید می‌نمایند.



یونهای  $\text{MnO}_4^{-}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و محلول بازی  $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌توانند یون تیوسولفات را به یون سولفات اکسید نمایند.

نقش کاتالیزی یون تیوسولفات

محلول دارای یون آزید  $\text{N}_3^{-}$  و ید به آهستگی گاز نیتروژن آزاد می‌کند و در دمای آزمایشگاه سرعت واکنش خیلی آهسته است چنانچه به محلول مزبور مقدار ناچیز یون تیوسولفات اضافه شود گاز نیتروژن به سرعت آزاد می‌شود.



استوکیمتری

برای اندازه‌گیری مقدار کمی مس در سنگ معدن آن می‌توان محلول دارای یون مس را با یون یدید اضافی مخلوط کرد و ید آزاد شده را توسط تیوسولفات با غلظت معلوم در مجاورت شناساگر سنجید و از روی حجم تیوسولفات مصرفی مقدار مس در نمونه را تعیین کرد.

شرح داده شده است). اگر محلول از ید تجارتمی (ناخالص) تهیه شده است. باید قبلاً تیتراژ آن را تعیین کرد (قبلاً توضیح داده شده است) برای این منظور بورتی مجهز به شیر شیشه‌ای را (می‌توان از بورت معمولی هم استفاده کرد ولی راحت نیست چون ید کاتوچو را خراب می‌کند. به هر حال محلول ید را آخر سر باید از بورت خارج کرد.) از محلول ید تهیه شده پر کنید. قبلاً به وسیله پیپت ۲۵ میلی‌لیتر از محلول تیوسولفات سدیم را برداشته در ارلن بریزید ۱ تا ۲ میلی‌لیتر محلول نشاسته به آن بیفزایید و محتوی ظرف را با محلول ید تیتراژ کنید تا اینکه رنگ آبی پایدار با افزایش فقط یک قطره ید در محلول ظاهر شود ۲ تا ۳ دقیقه دیگر تیراسیون را تکرار کنید از نتایج نزدیک بهم میانگین بگیرید از روی نرمالیت تیوسولفات سدیم نرمالیت ید را حساب کنید.

طرز عمل: محلول  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  را در بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتر بریزید آنرا تقریباً با ۷۰ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق کنید و ۲ تا ۳ قطره فنل فتالین بیفزایید و با محلول دو نرمال اسید سولفوریک خنثی کنید. اسید را قطره قطره اضافه کنید تا رنگ ارغوانی از بین برود سپس در ظرف ۴ تا ۵ گرم  $\text{NaHCO}_3$  جامد داخل کنید و با مخلوط کردن محلول و بدون گرم کردن آنرا حل کنید اگر در ضمن این عمل محلول از نو ارغوانی شد که مربوط به وجود ناخالصی کربنات سدیم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  در  $\text{NaHCO}_3$  است با افزودن قطره قطره اسید سولفوریک رنگ را زایل کنید. مایع ظرف را با آب رقیق کنید تا به خط نشانه برسد و آنرا خوب مخلوط کنید.

هنگام تیتراژ به کمک پیپت مخصوص که مجهز به پیوار است (ارسنیت سدیم سمی است) مقدار ۲۵/۰۰ ml محلول تهیه شده ارسنیت و ۱ تا ۲ میلی‌لیتر محلول نشاسته در ارلن بریزید محلول را باید تا ظهور رنگ آبی پایدار که تنها با یک قطره بدست آید تیتراژ کنید. ۱ تا ۲ بار دیگر تیتراژ را دقیقاً تکرار کرده و از نتایج مناسب میانگین بگیرید.

توجه: باید در نظر داشت که می‌توان دستور سنجش تیتراژ را معکوس کرد. به عبارت دیگر می‌توان در بورت محلول ارسنیت سدیم ریخت و محلول ید را به وسیله پیپت برداشته در ارلن ریخت. در این حال مسلماً باید محلول نشاسته را در اواخر تیتراژ یعنی وقتی که مقدار ید خیلی کم باشد اضافه کرد. این دستور تیتراژ خیلی راحت‌تر است و زمانیکه در آزمایشگاه پیپت پیوار دار نباشد که از رفتن محلول به دهان جلوگیری کند و

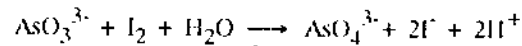
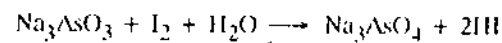
## سنجش

### ارسنیک در

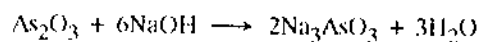
### محلول ارسنیت سدیم

غلامحسین لطیفی معلم شیمی دبیرستانهای تهران

به عنوان مثال سنجش یدومتری احیاکننده‌ها سنجش ارسنیک در ارسنیت سدیم را  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  بررسی می‌کنیم این بخش بر پایه واکنش زیر است:



با در نظر گرفتن ارزشهای پتانسیل اکسیداسیون نرمال کوپلهای  $(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-} + 0.57\text{V})$  و  $(\text{I}_2/2\text{I}^- + 0.54\text{V})$  این واکنش تمایل به انجام شدن در جهت عکس را دارد برای اینکه واکنش تا حد کافی در جهت دلخواه انجام گیرد باید یونهای  $\text{H}^+$  را که در طی واکنش تشکیل می‌گردد، خنثی کرد. چون در این صورت افزایش یک قلیا یا  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  امکان ندارد. واکنش را در حضور  $\text{NaHCO}_3$  که به محلول حدود  $\text{pH}=8$  می‌دهد، انجام می‌دهند به علاوه باید در نظر داشت که محلول  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  غالباً از حل کردن  $\text{As}_2\text{O}_3$  در  $\text{NaOH}$  تهیه می‌شود:



و به این سبب دارای مقداری قلیای آزاد است که باید قبلاً توسط اسید خنثی شود.

تهیه محلول نمونه ید و تعیین تیتراژ این محلول: چون محلول ارسنیت سدیم را باید با محلول ید سنجید ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول تقریباً ۰/۰۲ نرمال ید تهیه کنید (قبلاً تهیه محلول ید

نمونه مورد آزمایش را کم کم در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری انتقال دهید محلول را با آب رقیق کنید تا به خط نشانه برسد و خوب مخلوط کنید. (برای مخلوط کردن در بالن ژوژه را گذاشته و چندین بار سر و ته کنید تا خوب مخلوط شود) ۲۵/۰۰ میلی لیتر از این محلول را در ارلن بریزید و به آن ۵۰-۴۰ میلی لیتر به کمک بورت یا پیت محلول تیتراژ شده را اضافه کنید. در ارلن را با شیشه ساعت مسدود کرده و آنرا در جای تاریکی به حال استراحت قرار دهید پس از چند دقیقه با محلول تیوسولفات سدیم زیادی ید را که در واکنش شرکت نکرده است تیتراژ کنید حداقل دوبار تیتراژ را دقیقاً انجام دهید از نتایج حاصل میانگین بگیرید.

محاسبه: فرض کنیم که پس از افزودن ۴۰/۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱۹۸۶ نرمال ید به ۲۵/۰۰ ml محلول داده شده (محلولی که از حل نمونه مورد آزمایش در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری حاصل شده است) هنگام تیتراژ معکوس بطور متوسط ۱۵/۸۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۱۱۵ نرمال تیوسولفات سدیم بکار رفته است ابتدا باید ببینیم که چه حجمی (V) از ید با ۱۵/۸۰ میلی لیتر تیوسولفات سدیم بکار رفته برای تیتراژ مطابقت دارد.

$$V \times 0.01986 = 15.80 \times 0.02115$$

$$V = \frac{15.80 \times 0.02115}{0.01986} = 16.83 \text{ ml}$$

بنابراین از ۴۰/۰۰۰ میلی لیتر محلول ید بکار رفته ۱۶/۸۳ = ۲۳/۱۷ - ۱۶/۸۳ = ۲۳/۱۷ میلی لیتر آن را در واکنش با  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  شرکت کرده است. با دانستن این مطلب با روش معمولی نرمالیه  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  را حساب کنید سپس مقدار بر حسب گرم و بر حسب درصد آنرا در نمونه مورد آزمایش بدست آورید.

وزن سولفیت سدیم در

$$N \text{ نمونه داده شده} = \frac{M}{V} \times \frac{250}{1000}$$

توجه:

$$\frac{M}{V} = \text{وزن مولکولی } \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{ اکی والان گرم}$$

با همین روش دیگر احیا کننده هایی مانند سولفیدها را می توان سنجید. در هنگام سنجش سولفیدها یا  $\text{H}_2\text{S}$  وقتی که به محلول این اجسام ید اضافه می شود یونهای  $\text{S}^{2-}$  به صورت گوگرد آزاد در می آیند. که به صورت ذره های ریز کلوییدی است و تاثیری در نتیجه سنجش ندارد.

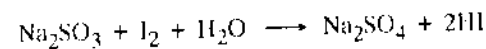
همچنین بورت شیر تیشیه ای وجود نداشته باشد این روش مناسب است مسلماً در این صورت با همین روش تیتراژ را با محلول تیتراژ تیوسولفات باید معین کرد.

محاسبه: طبق روش معمول نرمالیه محلول ارسنیت سدیم و مقدار ارسنیت را به گرم پیدا کنید. ضمن این عمل این نکته را در نظر داشته باشید که در طی واکنش ارسنیک III به ارسنیک (V) با از دست دادن دو الکترون اکسید می شود بنابراین اکی والان-گرم آن برابر است با:

$$E_{\text{As}} = \frac{74.92}{2} = 37.46 \text{ g}$$

### سنجش سولفیت سدیم

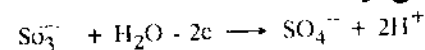
به عنوان دومین مثال از یدومتری احیا کننده ها مقدار  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  را در سولفیت سدیم  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  تجارتمی تعیین می کنیم. این سنجش بر پایه واکنش زیر است.



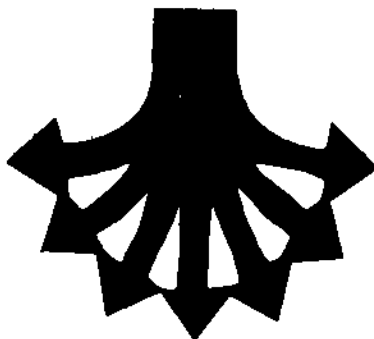
بنظر می رسد که در این حال تیتراژ  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  باید مناسب بوده باشد. معذالک آزمایش نشان می دهد که تیتراژ مستقیم (در سریهای مشابه به این وضع) نتیجه دقیق نمی دهد این وضع مربوط به این است که واکنش بین غالب احیا کننده ها نسبتاً کند است. مخصوصاً در آخر تیتراژ در لحظه ای که غلظت احیا کننده قابل اغماض است. همچنین ید که وقت کافی برای اثر کردن با احیا کننده را نداشته باشد. نشاسته را قبل از رسیدن به نقطه اکی والان آبی می کند و نتیجه سنجش کمتر از آبی است که در حقیقت باید باشد اکسیداسیون جزئی احیا کننده تیتراژ شده با اکسیژن هوا در لحظه تیتراژ همچنین این پدیده را کمک می کند (یعنی مقداری از احیا کننده با اکسیژن هوا اکسید می شود و در نتیجه رنگ آبی زودتر از واقع امر ظاهر می گردد) برای اجتناب از این پیچیدگیها و اشکالات به ناچار از روش تیتراسیون معکوس استمداد می شود.

ابتدا احیا کننده مورد سنجش را با حجم معین و اندازه گیری شده و بیش از حد لازم با محلول ید مخلوط کرده سپس زیادی ید را با تیوسولفات سدیم تیتراژ می کنند.

طرز عمل: مقدار نمونه مورد آزمایش از  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  را طوری بردارید که ۲۵۰ میلی لیتر محلول تقریباً ۰/۰۲ نرمال بدست آید. (  $\frac{M}{2}$  اکی والان گرم است  $\frac{M}{2} \times \frac{250}{1000} \times 0.02$  ) هنگام این عمل در نظر داشته باشید که یون  $\text{SO}_3^{2-}$  طبق شمای زیر ضمن واکنش اکسید می شود.



آنگه به جستجوی علم برخیزد همچون مجاهد در راه خداست.  
داماد علی (ع).



# آشنایی

## با مرکز پژوهشهای مواد و انرژی

(بخشهای مربوط به شیمی)

سید رضا آقا پور مقدم

### تشکیلات مرکز:

طبق نمودار سازمانی مصوب وزارت فرهنگ و آموزش عالی و سازمان امور اداری و استخدامی کشور، مرکز دارای رئیس، معاون پژوهشی، معاون اداری و مالی و نیز واحدهای پژوهشی و اداری است.

مرکز دارای ۸ بخش پژوهشی شامل بخشهای الکترونیک، کامپیوتر، انرژی، سرامیک، شناخت مواد، شیمی و آلودگی محیط، متالورژی، مغناطیس و مواد است. همچنین مدیریت کارگاههای پژوهشی، مدیریت خدمات پژوهشی، کتابخانه و انتشارات در حوزه معاونت پژوهشی فعالیت می کنند.

### ۱- بخش انرژی

اگرچه اکنون سوختهای فسیلی عمده ترین منابع تامین

### هدفهای مرکز:

مرکز پژوهشها با توجه به اهداف برنامه پنجساله توسعه

مرکز پژوهشهای مواد و انرژی در سال ۱۳۵۳ به منظور پژوهش در زمینه های مواد، انرژی و الکترونیک و همچنین آلودگی هوا تاسیس شد و با بهره گیری از امکانات و تجهیزات پیشرفته و کادر علمی متشکل از پژوهشگران ایرانی و خارجی فعالیتهای پژوهشی خود را آغاز کرد.

پس از تحقق انقلاب شکوهمند اسلامی و خروج کارشناسان خارجی، مرکز پژوهشها نیز مانند سایر مراکز علمی و صنعتی کشور فعالیتهای خود را برای رفع نیازهای اساسی کشور دوباره سازماندهی کرد. این مرکز از سال ۱۳۶۱ به طور رسمی به وزارت فرهنگ و آموزش عالی وابسته شده است. هم اکنون مرکز از تخصصهای ۶۸ نفر هیئت علمی، کارشناس پژوهشی و تکنسین بهره می برد.

تبادل پژوهشگران، تربیت دانشجویان دوره دکترا و انجام پروژه های پژوهشی مشترک است.



## اعضای کمیته پژوهشی :

دکتر - رئیس مرکز	فتح اله مظفرزاده
دکتر - معاون پژوهشی	رحیم نانی
کارشناس ارشد - معاون اداری و مالی	علی اکبر خشه چی
دکتر - سرپرست بخش شناخت مواد	محمدعلی بهره‌ور
دکتر - سرپرست بخش مواد	فرهاد گلستانی فرد
کارشناس ارشد - سرپرست بخش الکترونیک و کامپیوتر	غلامرضا بیات
دکتر - سرپرست بخش انرژی	منصور کبانپور
کارشناس - سرپرست بخش شیمی و آلودگی محیط	صیاد بقوزیان
دکتر - سرپرست بخش متالورژی	رحیم یزدانی‌راد
دکتر - سرپرست بخش سرامیک	سیدعباس فاضلی
کساردان - منشی کدینه	زهرا مدنی

را به فکر دستیابی به دیگر منابع انرژی مانند خورشید، انرژی جنبشی باد و آب، بیوگاز، انرژی اتمی، پیل‌های سوختی و ... نداخته است.

بخش انرژی مرکز با توجه به توان بالقوه خود، در پی بافتن و بررسی منابع جدید انرژی است و اکنون از میان این منابع، فعالیت‌های خود را برای استفاده از انرژی خورشید متمرکز کرده است. استفاده از انرژی تابشی خورشید برای گرم و سرد کردن محیط خانه‌های مسکونی و گرم کردن آب مصرفی، خشک کردن محصولات کشاورزی به روش نیمه صنعتی و روستایی، طراحی انواع گردآورنده‌های خورشیدی هوایی یا آبی، طراحی متمرکز کننده‌های خورشیدی و بررسی کاتالیست‌های پیل‌های سوختی از جمله فعالیت‌های پژوهشی بخش انرژی است. تعداد کادر پژوهشی بخش انرژی ۸ نفر هستند.

#### پروژه‌های جاری بخش انرژی:

- طراحی و ساخت مدل خشک کن ساده محصولات کشاورزی در مقیاس  $\frac{1}{8}$  با استفاده از انرژی خورشیدی و در نهایت ساخت خشک کن مزبور در مقیاس اصلی

اقتصادی و اجتماعی کشور همکاری گسترده‌ای را با دانشگاهها و سایر مراکز پژوهشی و همچنین فعالیت‌های چشمگیری در رابطه با حل مسائل فنی و پژوهشی دستگاه‌های اجرایی کشور به عمل آورده است.

- به طور کلی هدفهای اساسی مرکز عبارتند از:
  - انجام پژوهش بنیادی در رشته‌های مختلف علوم که گسترش آن در کشور از اولویت بالایی برخوردار است.
  - انجام پروژه‌های پژوهش و گسترش به پیشنهاد و با حمایت صنایع داخلی و ارائه خدمات مشاوره‌ای به آنها.
  - تدارک تاسیسات و تجهیزات آزمایشگاهی پیشرفته برای آموزش دانشجویان کارشناسی ارشد و دکتر و ارائه دوره‌های تحصیلات تکمیلی.
  - تقویت روح پژوهشگری و ابتکار در زمینه‌های علمی و پژوهشی و همکاری موثر با سایر موسسه‌ها و نهادهایی که در این جهت فعالیت می‌کنند.
  - هدف از انعقاد قرار دادهای همکاری متقابل بالا اعمداً انرژی برای بشر به شمار می‌روند اما محدودیت این منابع بشر



دانشجویان این رشته کارهای آزمایشگاهی مربوط به پایان نامه‌های خود را در بخش سرامیک مرکز به انجام می‌رسانند. تعداد کادر پژوهشی این بخش ۱۳ نفرند.

#### ۲- پروژه‌های جاری بخش سرامیک:

- ساخت و ارزیابی خواص تراشده‌های آلومینا - زیرکینا
- تهیه ساینده‌های آلومینایی به روش سبتر
- ستر رنگدانه‌های سرامیکی
- ساخت الکتروسرامیکها از مواد اولیه داخلی
- ساخت و بررسی خواص سرامیکهای PTC بر مبنای تیتانات باریم
- تبدیل آلومینای متالورژی به آلومینای ویژه مناسب برای ساخت شمع اتومبیل

#### ۳- بخش شناخت مواد

فعالیت اساسی بخش شناخت مواد در زمینه بررسی و آنالیز نمونه‌های ارجاعی از دیگر بخش‌های مرکز و همچنین ارائه خدمات به موسسه‌ها و سازمانهای خارج از مرکز است. این بخش با استفاده از تجهیزات پیشرفته خود قادر است تجزیه‌های کمی و کیفی مواد متفاوت را ارائه دهد. وجود طیف سنجهای متفاوت، این امکان را ایجاد کرده تا بتوان نمونه‌های تک بلور پلی کریستال و انواع مواد معدنی را مطالعه

- اندازه گیری روزانه میزان تابش انرژی خورشیدی در فصول مختلف سال
- استفاده از کلکتورهای سنگی متخلخل برای شیرین کردن آب شور با استفاده از انرژی خورشیدی
- طراحی، ساخت و اندازه گیری پارامترهای مختلف یک خشک کن سیار محصولات کشاورزی مجهز به کلکتورهای هوا

#### بخش سرامیک

بخش سرامیک عمدتاً در زمینه کانیهای نافلزی، دیرگدازها، شیشه و شیشه - سرامیکها، سرامیکهای مهندسی، سرامیکهای الکتریکی و پوششهای سرامیکی فعالیت می‌کند. اخیراً تقویت امکانات و تجهیزات بخش و افزایش کادر پژوهشی آن، این بخش را به پیشرفته‌ترین مرکز سرامیک کشور مبدل کرده است.

بخشی از فعالیت‌های بخش سرامیک شامل ارائه خدمات به سازمانهای خارج از مرکز است. در پاسخ به نیازهای پژوهشی صنایع و مراکز آموزشی و پژوهشی متفاوت، پروژه‌هایی در بخش سرامیک تعریف و اجرا می‌شود.

به جز فعالیت‌های معمول بخش، دسته دیگری از پروژه‌ها در ارتباط با دانشجویان کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک، در چهار چوب قرار داد همکاری مشترک بین دانشگاه علم و صنعت ایران و مرکز پژوهشها، انجام می‌گیرد و

- اندازه گیری سولفات و دی اکسید گوگرد در هوای کرج و بررسی اثرات رطوبت و دما بر روی نسبت  $SO_4^{2-} / SO_2$
- بررسی پراکندگی و غلظت الیاف پنبه نسوز و اثرات بیماری زای آن در کارخانه ایرانیت تهران
- سترز برخی از مونومرهای مربوط به پلیمر رسانایی برق پلیمری از جنس پلی پیرول
- بررسی پایداری نمکهای یدید و یدات در نمکهای خوراکی برای جلوگیری از اختلالات ناشی از کمبود ید
- ایجاد واحد پژوهشی فلزهای گرانبها و بخش پالایش آنها

#### بخش مغناطیس و مواد

- بخش مواد عمدتاً در زمینه رشد بلور، نیمه رساناها و متالورژی فعالیت می کند. این بخش شامل یک آزمایشگاه با مکانات مختلف رشد بلور و یک آزمایشگاه برای ساخت قطعه ها و اندازه گیری خواص رساناهاست. تجربه های قبلی بخش شامل رشد بلور کوارتز، سیلیکون و یاقوت و همچنین بهبود خواص سلولهای خورشیدی بوده است. اخیراً فعالیت این بخش بیشتر در زمینه آشکارسازهای مادون قرمز متمرکز شده و در این جهت بر روی موادی نظیر InSb، InAs، PbS کار شده است. تعداد کادر پژوهشی این بخش ۱۰ نفرند.

#### پروژه های جاری بخش مواد:

- سترز و رشد InSb و اندازه گیری ضریب رسانایی برقی و بررسی پدیده هال در دمای  $20^{\circ}C$
- سترز InAs و اندازه گیری خواص نوری و برقی آن
- سترز مونومرهای ارگانوسیلیکون
- تهیه Si از ترکیبهای گازی سیلیکون
- پژوهشهای کاربردی در زمینه ساخت آلیاژهای نیکل، کروم و کبالت
- تهیه ژرمانات سرب به روش شیشه سرامیک

فهرست برخی از گزارشهای علمی مرکز در سالها ۲۰ - ۶۹ در زمینه شیمی مواد

- ۱- گزارش نهایی تجزیه مخلوط ترباتین توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی
- آذر میدخت حسین نیا، کی رادمندی

- ۲- بررسی مواد آلی موجود در ذرات معلق در هوای تهران
- آذر میدخت حسین نیا، شهره خردپیر، صیاد بقوزیان

کرد. این بخش بویژه در تجزیه سطح و لایه های نازک از مکانات قابل توجهی برخوردار است.

افزون بر فعالیت های بالا پروژه های بنیادی و کاربردی در این بخش نیز به انجام می رسد که عمدتاً در زمینه های لکتروشیمی، خوردگی و مواد با کاربردهای ویژه است. تعداد کادر پژوهشی این بخش ۷ نفرند.

#### پروژه های جاری بخش شناخت مواد:

- استحصال استرنسیم از سنگ معدن سیلستین
- کامپوتری کردن نتایج XRF برای تجزیه کمی و کیفی معدنیها
- تهیه سولفیدباریم از سنگ معدن باریت
- استفاده از تکنیک ذوب برای تجزیه کمی دقیق اکسیدهای منیزیم، آلومینیم و سیلیسیم به روش XRF
- آبکاری آلیاژهای فلزی بر سطحهای سرامیک و پلیمر (بسیار)
- بررسی خواص مغناطیسی مواد بی شکل و فریت ها با استفاده از تکنیک مشاهده سامانها

#### ۴- بخش شیمی و آلودگی محیط

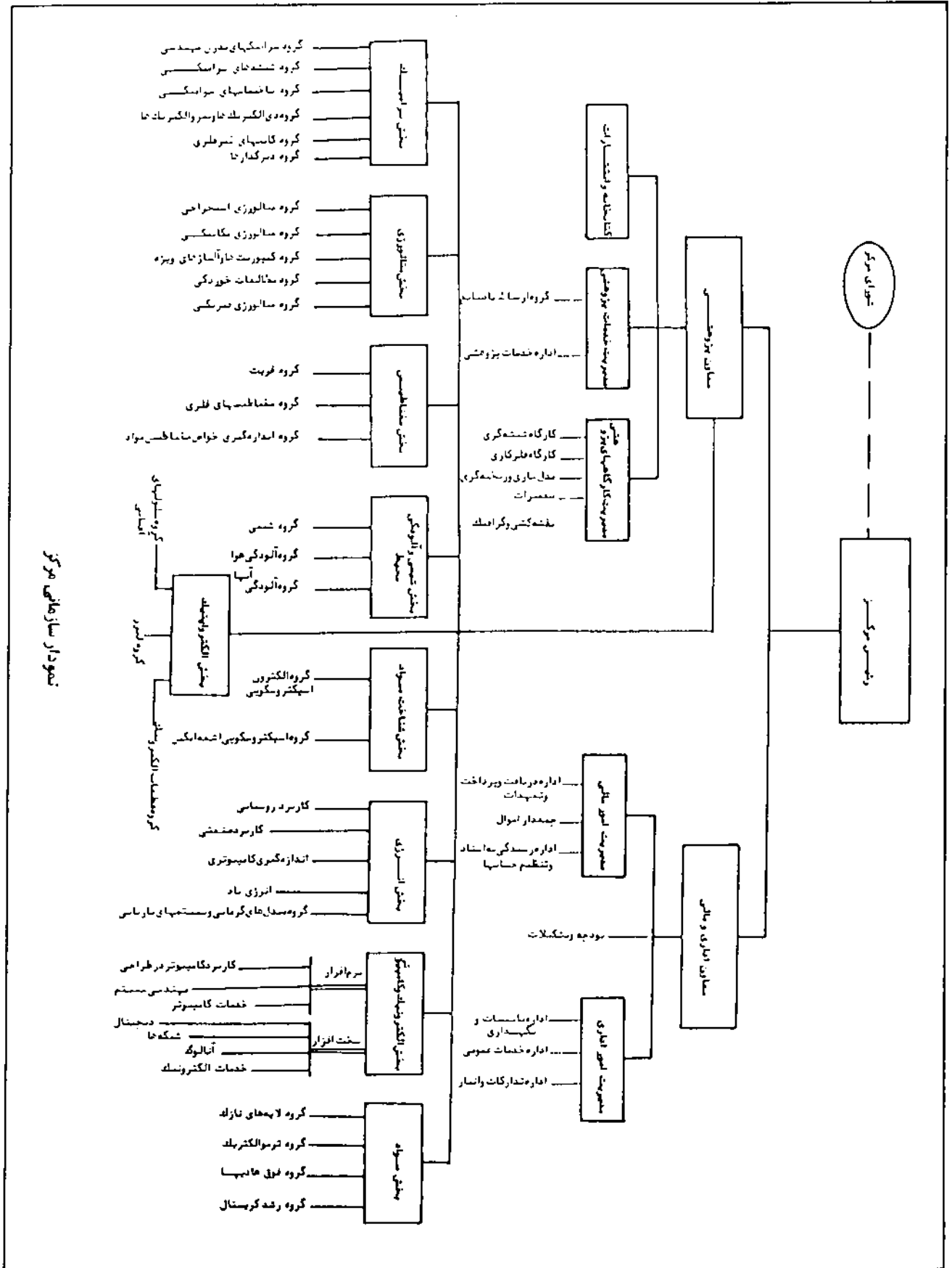
بخش شیمی و آلودگی محیط فعالیت های پژوهشی خود را عمدتاً در زمینه مسائل زیست محیطی کشور از جمله آلودگی هوا، آب، خاک و مواد غذایی متمرکز کرده است. پژوهشگران این بخش با استفاده از تجهیزات مدرن و دقیق می توانند انواع ترکیبها و عناصر آلوده کننده محیط زیست را شناسایی و به طور کیفی و کمی شناسایی و اندازه گیری کنند.

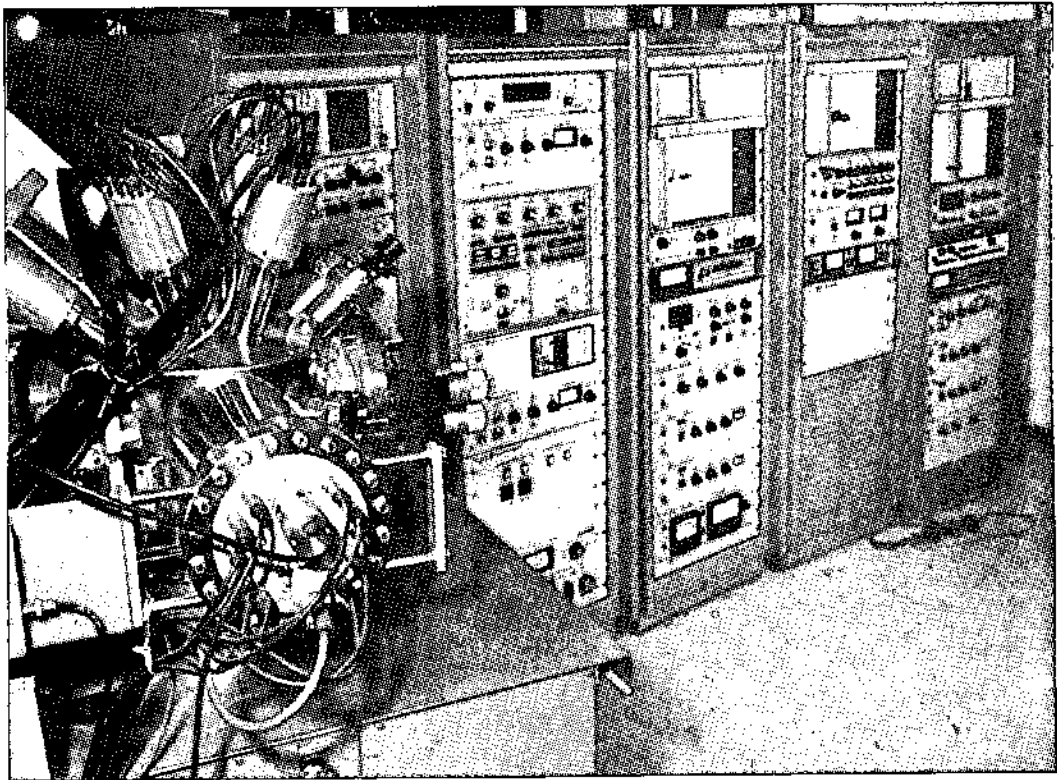
افزون بر مطالعات و پژوهشهای محیط زیست، این بخش با برخی صنایع و سازمانها به عنوان مشاور مسائل محیط زیست همکاری می کند.

همچنین این بخش با توجه به امکانات و تجهیزات موجود، فعالیت های پژوهشی و کاربردی گوناگونی را در زمینه شیمی معدنی و آلی انجام می دهد. تعداد کادر پژوهشی ۸ نفرند.

#### پروژه های جاری بخش شیمی و آلودگی محیط:

- اندازه گیری غلظت ذره های معلق در هوای تهران، کرج و مشکین آباد





دستگاه اوزنه الکترون اسپکتروسکوپ - این دستگاه مواد معدنی جامد را با دقت زیاد از نظر کیفی و کنتی مجریه می‌کند.

- ۳- گزارش چگونگی وضع آلودگی هوا در ۱۳ سال گذشته  
صیاد بقوزیان
- ۴- تشخیص و اندازه گیری نیکوتین در محیطهای بسته  
فرح السادات هالک، صیاد بقوزیان
- ۵- طلا (پیدایش، اکتشاف، استخراج، بازیابی، کاربرد و جنبه‌های اقتصادی)  
عباس فرهنگی، صیاد بقوزیان، محمود پاشایی، ژرژ میناسیان
- ۶- استفاده از قطعات سرامیکی در موتورهای احتراق داخلی  
دکتر فتح‌اله مضطرزاده
- ۷- ساخت سلول خورشیدی نوع سیلیکون با راندمان ۱۰٪  
هوشنگ عزیزی
- ۸- تهیه ساینده آلومینایی به روش سینتر  
دکتر مضطرزاده، مهران صولتی هاشجین
- ۹- کاربرد بیوسرامیکها در مهندسی پزشکی  
دکتر مضطرزاده
- ۱۰- تهیه سرامیک‌های الکتریکی نوع کوردیتی از مواد اولیه داخلی  
تورج عبادزاده، دکتر فرهاد گلستانی فرد
- ۱۱- بررسی تهیه و ساخت شیشه سرامیکها  
دکتر مضطرزاده، سوسن شهابی
- ۱۲- تکنولوژی ساخت گرافیت  
دکتر مضطرزاده، ناصر احسانی
- ۱۳- رشد تک بلور آلومینا به روش ورنویل  
دکتر مضطرزاده، آرزیتا آریاپور
- ۱۴- پروژه طلای مایع  
مسعود درودیان، اصغر کاظم‌زاده
- ۱۵- تهیه و تخلیص تستراکلریدسیلیکون  $\text{SiCl}_4$  از فروسیلیکون  
مسعود درودیان، دکتر رحیم نانی، اصغر کاظم‌زاده
- ۱۶- سنتز پودر  $\text{SiO}_2$  (سیلیس) از سرباره کوره بلند (روش سل ژل)  
دکتر فتح‌اله مضطرزاده، دکتر رحیم نانی، اصغر کاظم‌زاده
- ۱۷- خشک کن‌های خورشیدی فرآورده‌های کشاورزی  
محمد مهدی غفاری

- Ferrite1



قابل انفجاری است تولید شد. تری‌نیترو تولوئن از تولوئن نفت خام و اسید نیتریک به دست می‌آید. اصل تولید محصولات شیمیایی بر اساس سنتز نیدروکربنها از سال ۱۹۱۸ میلادی آغاز شد. در آن موقع متخصصین توانستند از پروپیلن، پروپانل تهیه نمایند. (پروپیلن محصول جانبی شکستن برخی برشهای نفتی است).

صنعت پتروشیمی به تدریج رشد کرد تا اینکه در جنگ جهانی دوم با ساخت لاستیک مصنوعی دوباره به شکل اساسی تری مطرح شد. با پیشرفت تکنولوژی و رشد مصرف محصولات شیمیایی، این صنعت ابعاد وسیعتری یافته است. آنچه که در این صنعت اهمیت ویژه دارد، تولید بیشتر و هزینه کمتر می‌باشد که امروز با به کارگیری روشهای نوین، این مورد تا حد بسیار زیادی واقعیت یافته است. یکی از ویژگیهای صنعت پتروشیمی ایجاد کار است که می‌تواند بسیاری از افراد هر کشوری به ویژه کارشناسان رشته شیمی را به خود جذب کند و رشد قابل توجهی در تولید ناخالص ملی بیار آورد.

امروز فرآورده‌های نهایی و مصرفی صنعت پتروشیمی به چند شاخه تقسیم می‌شود:

کودهای شیمیایی، پلاستیکها، الیاف مصنوعی، لاستیکها، پاک‌کننده‌ها، حلالها، نرم‌کننده‌ها، رزینها، سموم دفع آفات نباتی، حشره کشها، رنگها و.....

کاربرد کالاهای ساخته شده از مواد پتروشیمی به حدی است که کمتر رشته و یا زمینه‌ای را می‌توان یافت که به طور مستقیم یا غیر مستقیم از آن تأثیر نپذیرفته باشد.

#### تاریخچه صنعت پتروشیمی در ایران

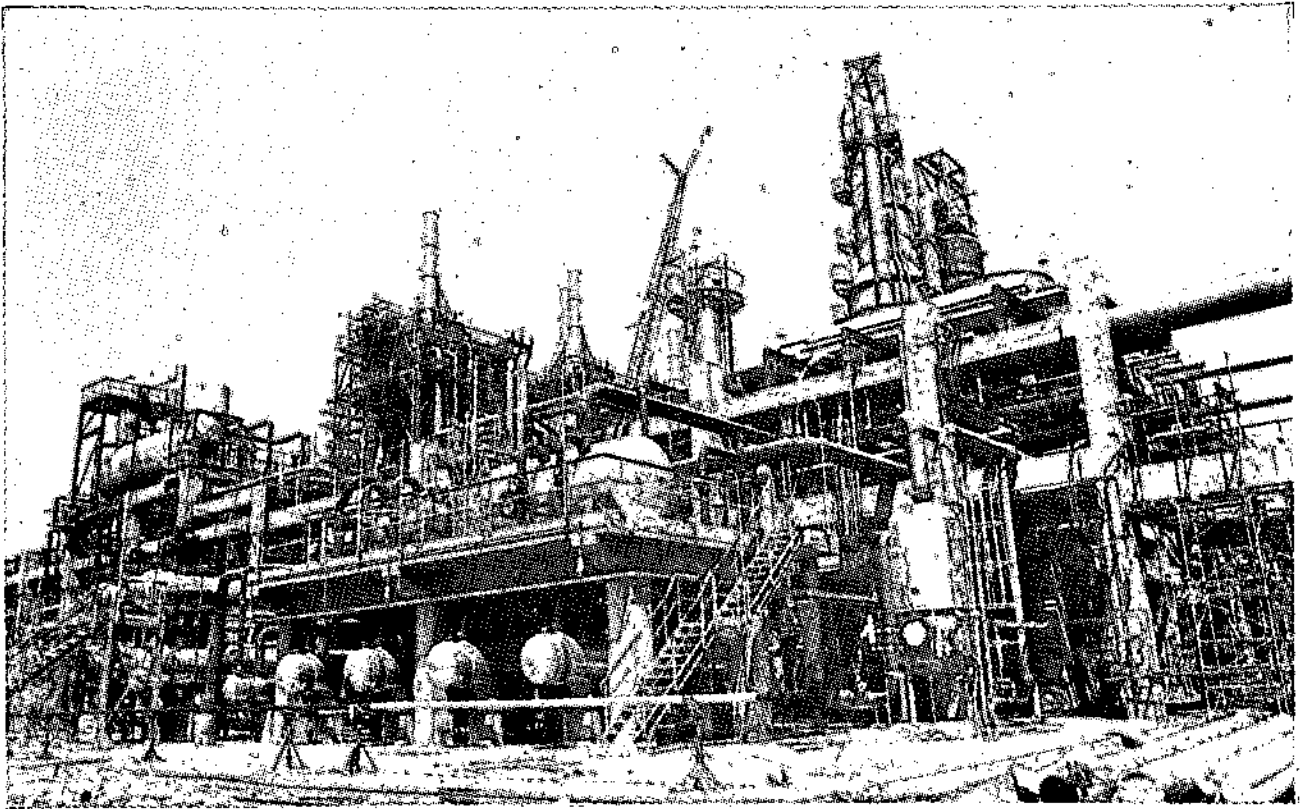
در ایران، نخستین بار با تأسیس و بهره برداری از کارخانه کود شیمیایی شیراز به منظور تولید آمونیاک، اوره و نترات آمونیوم با استفاده از گاز طبیعی از سال ۱۳۴۲، صنعت پتروشیمی پایه گذاری شد. بعداً این صنعت در ایران با ایجاد کارخانه‌های شیمیایی رازی، پتروشیمی آبادان، پتروشیمی فارابی، کربن بلاک اهواز و پروژه عظیم بندرامام گسترش یافت و در سالهای اخیر کارخانه کلرآلکالی و تولید متانل شیراز راه اندازی شده است. پس از پیروزی انقلاب اسلامی ضرورت ایجاد یک مجتمع پتروشیمی در کنار پالایشگاه اراک احساس شد و از سال ۱۳۶۲ بررسیهای لازم در این زمینه آغاز شد (این بررسیها در زمانی انجام می‌شد که طرح پتروشیمی بندرامام به علت شرایط جنگ تحمیلی عراق به

## آشنایی با شرکت

## سهامی پتروشیمی اراک

تهیه و تنظیم: سیدشمس‌الدین اخلاقی

صنعت پتروشیمی، رشته و صنعت نوی است که در مثنایسه با سایر صنایع عمر کوتاه‌تری دارد. صنعت پتروشیمی به رشته مهمی از صنایع گفته می‌شود که به صورت کلی یا جزئی از نیدروکربنها به عنوان مواد اولیه بهره برده و سپس آنها را به فرآورده‌های پلیمری تبدیل می‌کند. نیدروکربنها مواد اولیه صنعت پتروشیمی هستند که به طور طبیعی در مخازن نفت خام و گاز طبیعی وجود دارند مانند اتان، متان و بنزن، بعضی از نیدروکربنها، سبک از شکستن مولکولهای سنگین تر بدست می‌آیند که اصطلاحاً به آن کراکینگ می‌گویند مانند: اتیلن، پروپیلن و غیره. برای ساخت محصولات پتروشیمی علاوه بر نیدروکربنها از چند ماده معدنی دیگر استفاده می‌شود. شروع صنعت پتروشیمی به کمی پیش از جنگ جهانی اول باز می‌گردد و آن موقعی بود که تری‌نیترو تولوئن (TNT) که ماده



۱- بوتن، اسید استیک، تفکیک بوتادین، اکسید اتیلن و بوتیرآلدهید است. واحدهایی که محصولات آنها جهت استفاده در واحدهای پایین دستی پتروشیمی استفاده و عرضه می شود عبارتند از: پلی اتیلن سنگین، پلی اتیلن سبک، استات وینیل، پلی بوتادین، دواتیل هگزانول و بوتانولها، اتیلن گلیکول و اتانول آمین ها.

ماده اولیه لازم جهت این مجتمع نفت های سبک و سنگین است که از پالایشگاه اراک تأمین خواهد شد و مقدار مورد نیاز به ترتیب ۶۰۰ و ۴۹ هزار تن در سال است. گاز مورد نیاز مجتمع هم به عنوان ماده اولیه و هم سوخت حدود ۹۷۰۰۰ نرمال متر مکعب در ساعت است. آب خام مورد نیاز مجتمع از طریق ۹ حلقه چاه تأمین می شود. برای مجتمع حدود ۶۰۰۰ تن در سال آمونیاک و ۱۴۰۰۰ نرمال متر مکعب در ساعت اکسیژن لازم است، که اولی از مجتمع پتروشیمی شیراز و دومی از واحد جداسازی مواد در مجتمع تأمین خواهد شد.

مجتمع پتروشیمی اراک از جهت آب و برق و بخار- هوای فشرده و گاز نیتروژن اکسیژن خودکفا می باشد و در واحدهای جانبی پیش بینی شده است. شرکت پتروشیمی اراک توانایی دارد که سالانه ۵۶۰ هزار تن از فرآورده های پتروشیمی به بازار عرضه کند. فاز اول مجتمع شامل واحدهای

ایران راکد مانده بود) و در سال ۱۳۶۳ طرح به تصویب شورای اقتصاد رسید. این طرح از جهت اقتصادی، فرهنگی دارای ویژگی خاصی است. در این طرح که به منظور تأمین نیازمندیهای صنایع داخلی به فرآورده های پلیمری و شیمیایی می باشد، شرکت سهامی پتروشیمی اراک با مشارکت شرکت ملی صنایع پتروشیمی و بانک ملی ایران در سال ۱۳۶۶ تأسیس یافت. مجتمع پتروشیمی اراک در کنار پالایشگاه این شهر در ۲۲ کیلومتر جاده اراک - بروجرد واقع است، برای مرحله اول مجتمع ۵۲۳ هکتار زمین تخصیص یافته است و سپس جهت طرحهای توسعه و سهولت دسترسی به جاده برای تخلیه و بارگیری مواد اولیه محصولات مجتمع ۲۱۵ هکتار زمین دیگر به آن اضافه شد. مجتمع پتروشیمی اراک دارای ۱۴ واحد فرآیندی و ۶ واحد سرویسهای جانبی است.

اساسی ترین واحد این مجتمع واحد الفین است که مواد پایه را برای سایر واحدهای میانی و نهائی تأمین می کند. همراه الفین های تولیدی در واحد الفین بنزین پیرولیز نیز تولید می شود. که واحد هیدروژناسیون آن پیش بینی شده است. الفینها به صورت مستقیم برای تولید مواد پلیمری و یا به صورت واسطه برای تولید محصولات نهائی به کار می روند. در مجتمع پتروشیمی اراک، واحدهای میانی شامل واحدهای

نوع	ظرفیت تن در سال	مصرفهای عمده
بنزین پیرولیز	۱۰۲۰۰۰	سوخت اتومبیل
۱- بوتن مازاد	۲۰۰۰	به عنوان کوپلیمر برای تهیه پلی اتیلن سبک و سنگین - تولید ترموپلاست پلی ۱- بوتن.
استات وینیل	۲۰۰۰۰	مصرف در صنایع رنگسازی و چسب سازی
اکسید اتیلن مازاد	۱۰۰۰۰	تهیه درجنت ها و مواد شوینده - تولید پلی ال ها و اتواکسیلاتها
بوتانولها	۱۰۷۰۰	تهیه سموم، استرها، حلالها، ملامین، مواد پاک کننده و به عنوان مواد رنگبر و غیره
اتیلن گلیکولها	۱۰۵۰۰۰	تهیه ضدیخ - مصرف در صنایع نساجی - ساخت بطری - پلی استر فیلم ها - رزین پلی استر - تهیه صمغهای پلی اورتان - مواد ضد خوردگی در دیگهای بخار - نرم کننده و حلال جهت بسیاری از ترکیبهای آلی و به عنوان ماده جاذب رطوبت
۲- اتیل هگزانول	۴۵۰۰۰	به عنوان ماده اولیه تولید ماده نرم کننده پلاستیک پام POP معروف است صنایع نساجی - سیمان رنگ سازی - کشاورزی - تولید مواد شوینده و صنایع بهداشتی و دارویی

الفین، بنزین پیرولیز هیدروژن دار، پلی اتیلن سنگین، پلی اتیلن  
خطی سبک، ۱- بوتن، پلی پروپیلن، اسید استیک / اسات  
وینیل، بوتادین / پلی بوتادین است. هم چنین فاز دوم مجتمع  
شامل واحدهای بوتیر آلدهید، ۱۲ متیل هگزانول، بوتانولها،  
اکسید اتیلن، اتیلن، گلیکول و اتانول آمینها است.

نوع	ظرفیت تن در سال	مصارف عمده
پلی اتیلن سنگین	۶۰۰۰۰	تهیه وسایل منزل - مخازن و ظرف برای بسته بندی مواد شیمیایی و مواد غذایی - انواع کیسه های پلاستیکی - لوله های فاضلاب گاز روپوش کابل - انواع فیلم ها
پلی اتیلن سبک خطی	۶۰۰۰۰	تهیه مخاطن - تقطیرهای صنعتی - لوله ها - کیسه زباله - توری - کاغذ زردرقی - اسباب بازی و نوآرچسب
پلی بوتادین	۲۵۰۰۰	ساخت تایر اتومبیل - نسجه و نواز قفاله - مصنوعات اسفنجی و سایر ادوات لاستیکی .
پلی پروپیلین	۵۰۰۰۰	تهیه لوله های تحت فشار و لوله های مقاوم در دماهای بالا - وسایل خانگی (بدنه یخچال - ماشین لباس شویی و غیره) ظرفهای یکبار مصرف - نخ بسته بندی - جلد باطری - سرنگ طبی - صنایع موکت - فرش بافی و گونی پلاستیکی
اسید استیک فازاد	۸۰۰۰	تهیه انیدرید استیک - آسپیرین - اسات سلولز و مصرف در صنایع رنگسازی
اتانول آمین ها	۳۰۰۰۰	به عنوان جذب کننده و جداکننده مواد اسیدی نظیر $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ در صنایع پتروشیمی و نفت - نساجی - سیمان - رنگ سازی تولید مواد شوینده و صنایع بهداشتی و دارویی و سایر مصارف



انجمن علمی دانشجویان ایران  
فصلنامه علمی و پژوهشی

# شیر و ترکیبهای موجود در آن

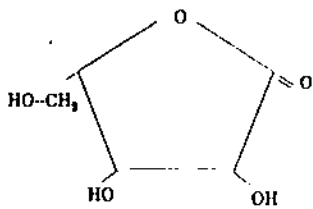
دکتر احمد نصیراحمدی

دام و فصول تغییر می‌کند. چنانچه مقدار یک ویتامین در شیر کمتر از حد نیاز باشد می‌توان مقداری ویتامین به منظور تقویت غذایی به آن افزود. مقادیر ویتامین‌های موجود در شیر پستانداران مختلف در جدول ۵ آورده شده است.

۵- ویتامینها  
ویتامینها که عمدتاً به عنوان کوآنزیم آنزیمهای فعال در سیستم سوخت و ساز شرکت دارند در شیر نیز به مقدار قابل ملاحظه وجود دارد، و این مقادیر با توجه به نوع دام و خوراک

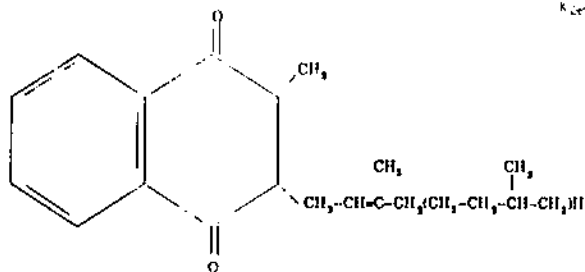
جدول ۵ - مقادیر ویتامین در شیر پستانداران مختلف (میلی‌گرم در لیتر)

نوع	K	A	B <sub>6</sub>	B <sub>12</sub>	C	ویتامین (B <sub>1</sub> )	ریبوفلاوین (B <sub>2</sub> )	ویتامین D	اسید نیکوتینیک	ویتامین E	اسید پنتوتینیک	بیوتین	اسید فولیک	ویتامین PP
گاو	۰/۰۰۰۰۸	۰/۰۰۷۵	۰/۴۸	۰/۰۰۵۶	۱۶	۰/۴۲	۱/۵۷	۰/۰۰۰۱-۰/۰۰۱۸۶	۰/۸۵	۰/۰۰۱	۳/۵۰	۰/۰۳۵	۰/۰۰۲۳	۰/۰۰۰۸۵
بز	-	۰/۰۰۹۹	۰/۰۷	۰/۰۰۰۶	۱۵	۰/۴۰	۱/۸۴	-	۱/۸۷	-	۳/۴۴	۰/۰۳۹	۰/۰۰۲۴	-
گوسفند	-	۰/۰۰۷۰	-	۰/۰۰۶۴	۴۳	۰/۶۹	۳/۸۲	-	۴/۲۷	-	۳/۶۴	۰/۰۹۳	۰/۰۰۲۴	-
اسب	-	۰/۰۰۳۸	۰/۲۱	۰/۰۰۱۲	۱۰۰	۰/۳۰	۰/۳۳	-	۰/۵۸	-	۳/۰۲	۰/۰۲۲	۰/۰۰۱۲	-
انسان	۰/۰۰۰۰۰۳	۰/۰۰۹۱	۰/۱۰	۰/۰۰۰۳	۴۳	۰/۱۶	۰/۳۶	۰/۰۰۹۵-۰/۰۰۶	۱/۴۷	۰/۰۰۵	۱/۸۴	۰/۰۰۸	۰/۰۰۲۰	۰/۰۰۱۷
خوک	-	۰/۰۰۴۹	۰/۴۰	۰/۰۰۱۶	۱۴۰	۰/۷۰	۳/۲۱	-	۸/۳۵	-	۵/۲۸	۰/۰۱۴	۰/۰۰۳۹	-
وال	-	۰/۰۳۴۵	۰/۱۰	۰/۰۰۸۵	۷۰	۱/۱۶	۰/۹۶	-	۲۰/۴۰	-	۱۳/۱۰	۰/۰۵۰	-	-

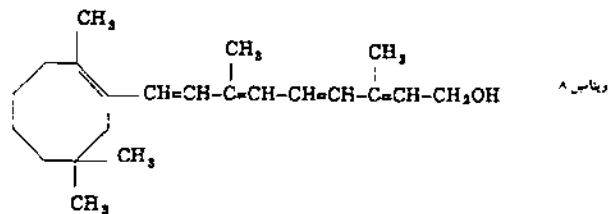


ویتامین C (اسید اسکوربیک)

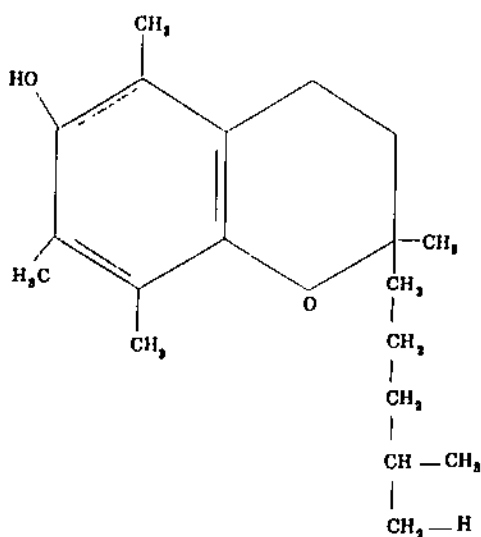
ویتامینهای موجود در شیر با توجه به شرایط محیطی که وجود دارند معمولاً تحت شرایط فیزیکوشیمیایی که جهت محافظت شیر به کار می‌رود، پایدارند. نقش بیولوژیکی ویتامینها نیاز به بحث جداگانه‌ای دارد که در این مقاله نمی‌گنجد. جهت آشنایی با ساختار برخی از ویتامینها فرمول آنها در زیر آورده شده است:



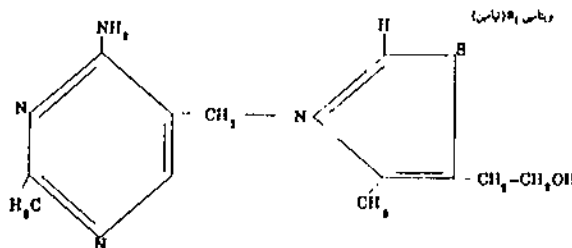
ویتامین K



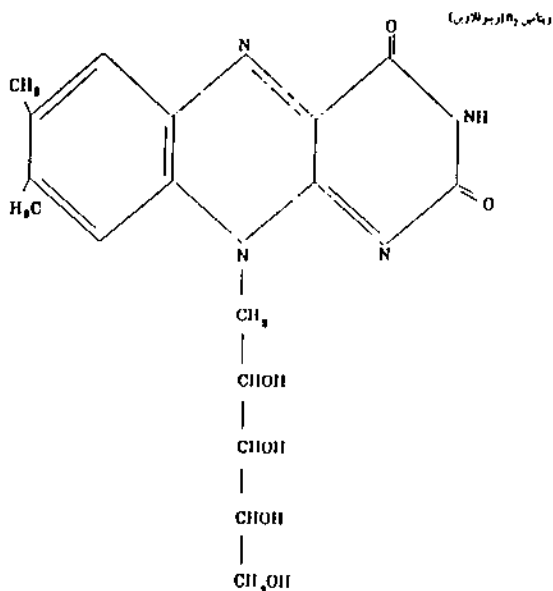
ویتامین A



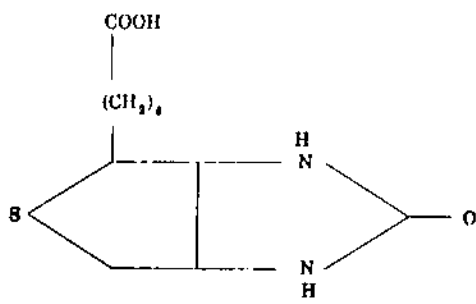
ویتامین E



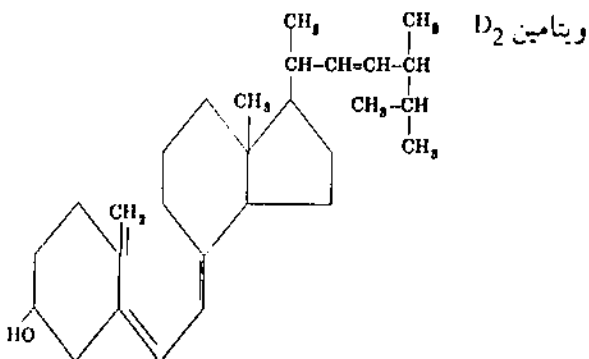
ویتامین B1 (تیامین)



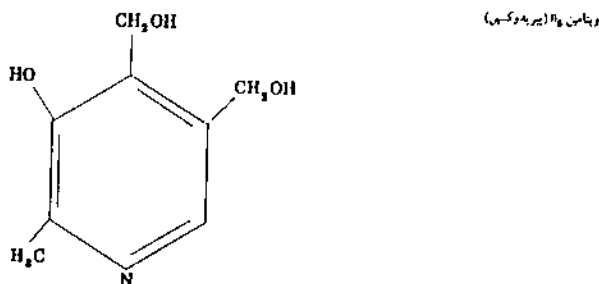
ویتامین B2 (ریبوفلاوین)



ویتامین B6



ویتامین D2



ویتامین B3 (نیکوتیک اسید)

بصورت‌های مختلف در شکل کمپلکس با مواد آلی (بویژه آنزیمها) در شیر وجود دارد و عمدتاً به صورت کوفاکتورهای آنزیمها فعالیت دارند. بدیهی است که مقادیر قابل ملاحظه‌ای از فلزهای مورد نیاز بدن می‌تواند از طریق شیر تأمین شود.

#### ۷- آنزیمهای شیر:

مهمترین آنزیمهای موجود در شیر عبارتند از:

- ۱- لاکتاز - که لاکتوز (قند شیر) را به گلوکوز و گالاکتوز تجزیه می‌کند و مقدار آن در شیر فوق العاده کم است.
- ۲- آمیلاز - که نشاسته را به دکستروز و سپس به مالتوز تجزیه می‌کند.
- ۳- لیپاز - گلیسریدها را به گلیسرول و اسیدهای چرب تجزیه می‌کند.
- ۴- فسفاتازها - استرهای آلی اسید فسفریک را تجزیه می‌کنند.
- ۵- پروتازها - آنزیمها را احیا می‌کنند.
- ۶- ردوکتازها - آنزیمها را احیا می‌کنند.
- ۷- پراکسیدازها - موجب تجزیه پراکسیدها می‌شوند.

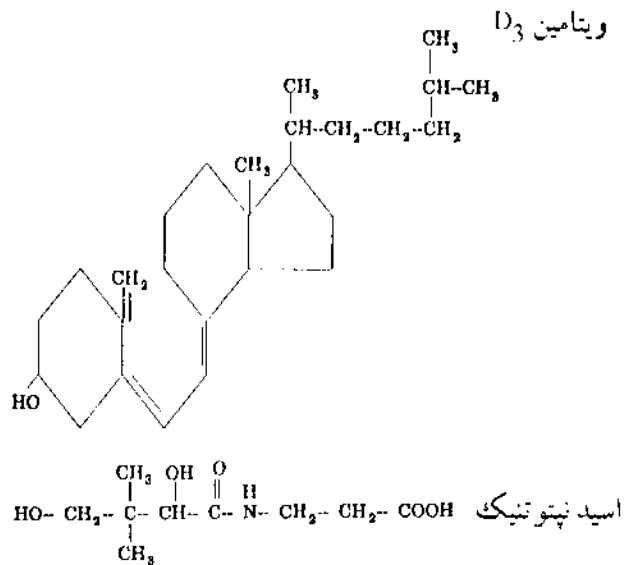
#### ۸- گازهای موجود در شیر:

شیر هنگام خروج از پستان حدود ۸ درصد گازها را در خود به صورت محلول دارد که در تماس با هوا این مقدار به ۲ درصد کاهش می‌یابد. ۶/۵ درصد گازهای مذکور را دی‌اکسیدکربن تشکیل می‌دهد که پس از خروج شیر از پستان مقدار آن به حداقل کاهش می‌یابد و در عوض حجم اکسیژن محلول در شیر افزایش می‌یابد.

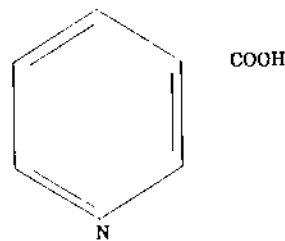
با توجه به ترکیبهای مختلف موجود در شیر کاملاً واضح است که شیر یک محیط کشت خوبی برای میکرواورگانیسم می‌تواند باشد، لذا هر گونه بی‌حفاظتی شیر موجب کشت باکتریها و در نتیجه آلوده شدن آن می‌شود که خود باعث پیدایش انواع بیماریهاست (جدول ۷). یادآوری می‌شود که برخی از میکروبیهای بیماری زا هستند که قبل از مصرف شیر باید از بین بروند. برای جلوگیری از رشد و نمو میکروبیها در شیر به یکی از سه طریق زیر عمل می‌کنند:

الف - روش فیزیکی: که شامل گرما دادن، خشک کردن و تشعشع می‌باشد.

۱- اثر گرما: چون میکروبیها در دمای معینی می‌توانند به رشد و نمو خود ادامه دهند لذا با تغییر دما می‌توان رشد آنها را متوقف کرد. بدین منظور یا شیر را کمتر از ۱۰۰ درجه



اسید نیکوتینیک (فیاسین)



#### ۶- مواد معدنی

مواد جامد حاصل از تبخیر شیر پس از سوزاندن به خاکستری تبدیل می‌شود که مواد تشکیل دهنده آنرا به صورت مواد معدنی شناسایی می‌کنند. جدول ۶- این فلزها

جدول ۶ - مقادیر متوسط مواد معدنی موجود در شیر

نام عنصر	مقدار (گرم در لیتر)	عنصر	مقدار (گرم در لیتر)
پتاسیم	۱/۶	بور	۲
کلسیم	۱/۱-۱/۲۵	روی	۱/۸-۲
سدیم	۰/۹-۱/۲	مس	۰/۴-۰/۶
فسفر	۰/۸-۱	آهن	۰/۱-۰/۳
کلر	۰/۷-۱/۱	مولیبدن	۰/۱
منیزیم	۰/۱۷	لیتیم	۶۰
روبیديم	۳۸/۵	منگنز	۴۰
فلور	۱۳	کبالت	۱۵
سیلیس	۹	ید	۵
		نیکل	۴

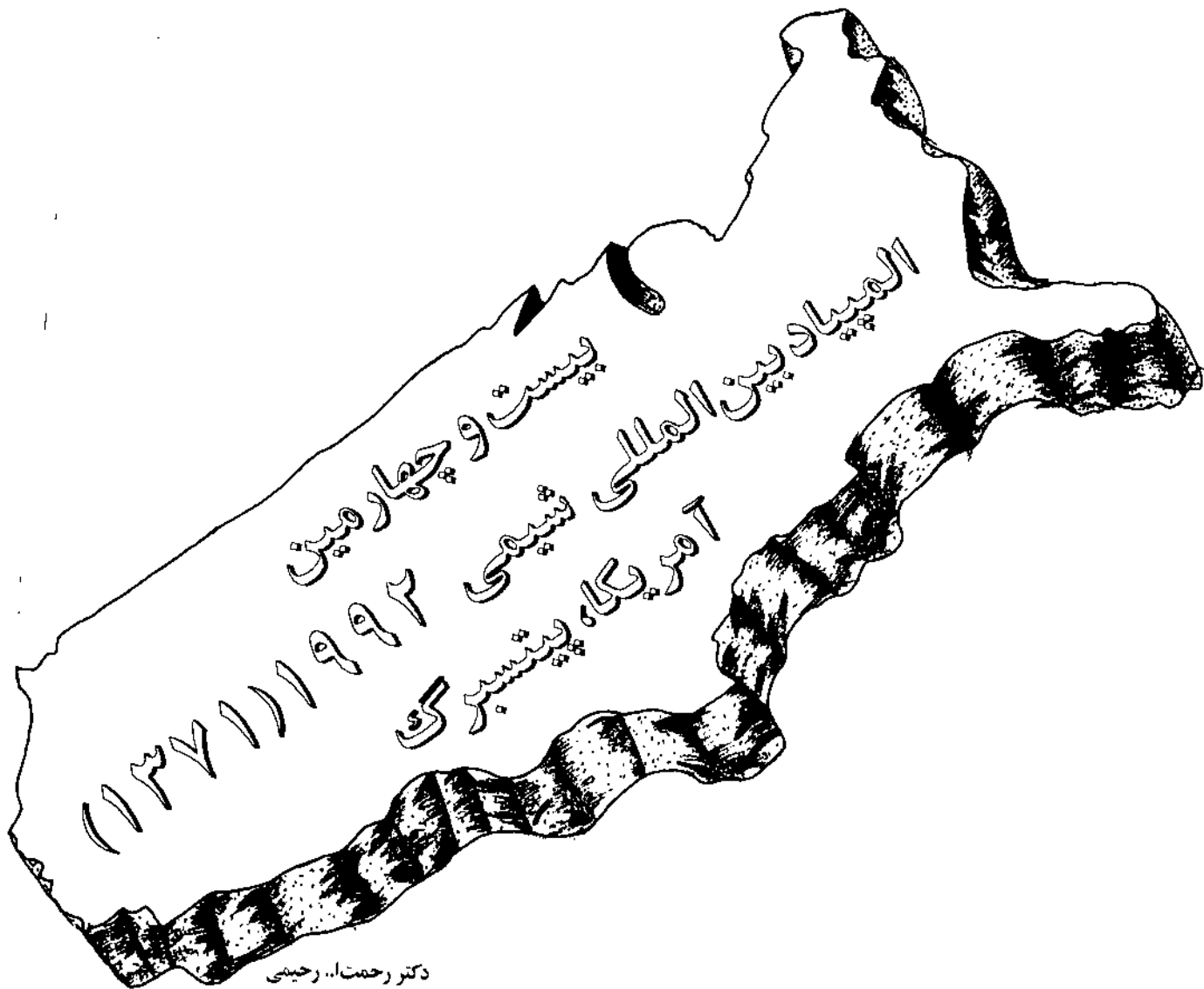
۳- تشعشع: پرتوهای فرابنفش (U.V) و تشعشع حرارتی اشعه مادون قرمز بر روی میکروبها اثر کشندگی قوی دارد. ناگفته نماند که استفاده از این روش همانند اثر گرما بر روی مواد موجود در شیر، می تواند با عوارض جانبی همراه باشد.

ب - روشهای شیمیایی: در این روش با افزایش مقدار اندکی از یک ماده شیمیایی به شیر، که عامل بازدارنده رشد میکروبها باشد موجب محافظت شیر از آلودگی میکروبی می شود مثل اسید سالیسیلیک، اسید بوریک، آب اکسیژنه و ...  
ج - روشهای بیولوژیکی: در این روش با ایجاد تسهیلات در افزایش رشد میکروبهای بی خطر می توان از رشد و نمو میکروبهای دیگر جلوگیری بعمل آورد. مثلاً در شیرهای تخمیر شده تخمیر شیر مانع رشد و نمو میکروبهای پروتولیتیک و در نتیجه فساد شیر می شود.

سانیتگراد رارت می دهند که در این عمل اکثر میکروبها از بین می روند لی این روش قادر به از بین بردن همه میکروبها نیست از این رو زمان نگهداری شیر محدود و کوتاه است این عمل را پاستوریزاسیون و شیر حاصل را نیز شیر پاستوریزه می گویند. دوم اینکه شیر را بیش از ۱۰۰ درجه حرارت دهند در این صورت تمام میکروبها از بین می روند که این عمل را استریلیزه کردن می گویند. و شیر استریل شده را می توان برای مدت طولانی نگه داشت. طبیعی است که این دما در پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون بر روی مواد موجود در شیر تأثیر خواهد گذاشت، منتهی این تأثیر در جهت منفی نخواهد بود.  
۲- خشک کردن: رطوبت یکی از عوامل عمده در رشد و نمو میکروبهاست. لذا حذف آن از محیط و یا کاهش آن به حداقل باعث توقف در رشد میکروبها خواهد شد.

جدول - ۲ بیماریهایی که از طریق شیر به انسان منتقل می شود

نوع بیماری	میکروارگانیسم	راه سرایت
سل	Mycobacterium bovis	از طریق پستان و کوردگاو آلوده
براسلوز (تب مالت)	Brucella abortus	شیر
پا- و -دهان (طیفه)	Virus	خون پستان
سیاه زخم	Bacillus anthracis	از طریق پستان
تب Q (بیماری انگلی خونی)	Rickettsiae burneti (coxiella burneti)	به وسیله کنه و استنشاق پخش می شود
تورم پستان	Streptococcus agalactiae, puls several other bacteria.	پستان
تورم دستگاه گوارشی معده و روده	Escherichia coli, Bacillus subtilis, and Salmonella of many type.	کود، خاک، علف و پستان
سل، انسان	Mycobacterium Tuberculosis	تف و خلط
تب تیفوئید	Salmonella Typhi	آب آلوده، مدفوع انسان و حشره ها
تب پاراتیفوئید	Salmonella Paratyphi	ادار و مدفوع
مخملک	Hemolytic Streptococcus	عفونت پستان
سالمونلوز (بیماری عفونی میکروبی)	Salmonella of many Type	آب، شیر، مدفوع و جانوران دیگر
عفونتهای استافیلوکوکال	Staphylococcus aureus	پستان، عفونت انسان
دیفتری	Corynebacterium diphtheriae	حلق، بینی، لوزه ها
اسهال خونی میکروبی	Shigella dysenteriae	نخله روده ای
اسهال خونی آمیبی	Entamoeba histolytica	نخله روده ای



دکتر رحمتا. رحیمی  
عضو هیات علمی دانشگاه علم و صنعت

### ثابت‌های فیزیکی

$$R = 8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r = 8/314 \text{ m}^3 \text{ pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 0/08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$F = 96/486 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1}$$

### وزنهای اتمی

S	۳۲/۰۶	II	۱/۰۰۸
Cl	۳۵/۴۵	C	۱۲/۰۱
K	۳۹/۱۰	N	۱۴/۰۱
Ca	۴۰/۰۸	O	۱۶/۰۰
Cr	۵۲/۰۰	Na	۲۲/۹۹
Fe	۵۵/۸۵	Si	۲۸/۰۹
Ag	۱۰۷/۹	P	۳۰/۹۷

### امتحان نظری.

- ۱- پس از اینکه واژه آغاز کار بر روی نخته کلاس نوشته شد، آزمون را شروع کنید.
- ۲- لطفاً برای پاسخ گویی به آزمون از خودکار سیاه استفاده کنید.
- ۳- بالای هر صفحه شماره دانش آموزی خودتان را بنویسید.
- ۴- پاسخها و توضیح‌ها را در جاهای مشخص شده بنویسید. در صورت نیاز می‌توانید از ورقه‌های اضافی استفاده کنید. به هیچ وجه در پشت صفحه پرسشها که خالی است چیزی ننویسید.

حساب کنید وزن سیلیکات کلسیم ( $\text{CaSiO}_3$ ) را که در اثر برخورد با هوا می‌تواند دی‌اکسیدکربن حاصل از هزار نهنگ مرده را از جو خارج کند. این تعداد هزار نهنگ مرده، یک رقم تقریبی سالانه است.

مسئله ۲ - خیلی از نهرهای آب زهکشی می‌شوند در مناطقی که معادن زغال سنگ و سنگهای معدنی فلزی وجود دارند. این آبها خاصیت اسیدی پیدا می‌کنند و غلظت زیادی از آهن و سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) دارند. خاصیت اسیدی این آبها این است که سنگهای معدنی دارای سولفید در معرض جو هوا و یا آبی که بیش از اندازه اکسیژن به صورت محلول دارند قرار می‌گیرند. سولفید آهن طبیعی (پیریت)،  $\text{FeS}_2$  معمولترین مواد معدنی است که دارای گوگرد است و عدد اکسیداسیون آهن در آن ۲ است. همین که نهرهای سرشار از آهن با آبهای دیگر مخلوط می‌شود، آهن حل شده به عنوان ژوئیت ( $\text{FeO(OH)}$ ) (Goethite) رسوب می‌کند که زیر جریان نهر را پوشاند و

آب خاصیت اسیدی خود را نگه می‌دارد. الف) ساختار نقطه‌ای یون  $\text{S}_2^{2-}$  را رسم کنید، همه الکترونهای ظرفیت را نشان دهید. ب) معادله تعادل شیمیایی را برای اکسیداسیون پیریت در نهر بنویسید که نشان دهد چگونه یون  $\text{Fe}^{2+}$  به همراه محلول یون آهن (II) و یونهای سولفات تشکیل می‌شود.

پ) معادله تعادل شیمیایی را بنویسید که نشان دهد چند مول اضافی از یون هیدروژن تولید می‌شود هنگامی که آهن (II) اکسید شده تا رسوب معدنی ژوئیت ( $\text{FeO(OH)}$ ) (Goethite) حاصل شود.

د) حساب کنید چند مول از پیریت لازم است تا یک لیتر آب مقطر را به PH برابر ۳/۰ برساند با فرض اینکه همه پیریت به  $\text{FeO(OH)}$  و یون  $\text{Fe}^{2+}$  تبدیل شود. وجود هر مقدار یون سولفات هیدروژن  $\text{HSO}_4^-$  را نادیده بگیرید.

ج) غلظت آهن به صورت آهن (II) در یک جریان آب  $0.085\text{M}$  است. در یک نقطه باریک این جریان آب با سرعت جریان  $2.0$  لیتر در دقیقه وارد حوض می‌شود. این جریان به اندازه کافی با هوا مخلوط شده به طوریکه ۷۵٪ از  $\text{Fe(II)}$  به  $\text{Fe(III)}$  اکسید می‌شود. PH این حوض به اندازه کافی

..... شماره دانش آموزی

مسئله ۱

دیاتمه‌ها و اجسام آلی میکروسکوپی منبع غذایی فراوانی در اقیانوس هستند که به روش نور ساخت (فتوسنتز) از دی‌اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) و آب، کربوهیدراتها را تولید می‌کنند.

$$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{انرژی خورشیدی} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$$
 بال آبی یا نهنگ در طی پنج سال نخست زندگی با خوردن جانوران دریایی بنام کریل Krill روزانه ۷۵ کیلوگرم به وزنش افزوده می‌شود. این نهنگ باید در روز ده برابر این وزن کریل بخورد. هر کریل هم باید ۱۰ کیلوگرم دیاتمه مصرف کند تا به وزن یک کیلوگرم برسد. به فرض اینکه وزن موجود نهنگ در پنج سال نخست زندگی به خاطر مصرف کربوهیدرات  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  باشد:

الف) حساب کنید حجم  $\text{CO}_2$  را در دما و فشار استاندارد ( $101.325\text{ kPa}$ ،  $1.01325\text{ atm}$ ،  $101.325\text{ kPa}$ ) که باید توسط دیاتمه‌ها استفاده شود تا کربوهیدرات لازم، تولید شده و به مصرف پنج سال نخست نهنگ برسد.

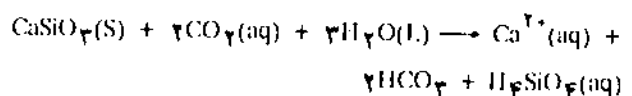
ب) در هر لیتر آب دریا  $0.23$  میلی‌لیتر دی‌اکسیدکربن حل شده ( $24^\circ\text{C}$  و  $1.01325\text{ atm}$ ) است. اگر دیاتمه‌ها بتوانند بطور کامل دی‌اکسیدکربن را از آبی که استفاده می‌کنند خارج کنند.

۱- حساب کنید حجم آب را که دیاتمه‌ها استفاده می‌کنند تا کربوهیدرات لازم را برای پنج سال نخست نهنگ تولید کنند.

پ) چه کسری از کل حجم اقیانوس نیاز می‌شود تا  $\text{CO}_2$  لازم برای رشد پنج سال نخست ۱۰۰۰ نهنگ تهیه شود. حجم اقیانوس  $1.37 \times 10^{18}\text{ m}^3$  است.

ج) سه درصد وزن  $(9/1 \times 10^4\text{ kg})$  نهنگ بزرگسال را نیتروژن تشکیل می‌دهد. هنگامی که نهنگ به وزن  $9/1 \times 10^4\text{ kg}$  می‌رسد، حساب کنید حداکثر وزن  $\text{NH}_4^+$  تولید شده را که می‌تواند در اختیار موجودات دریایی قرار گیرد.

د)  $18$  وزن  $(9/1 \times 10^4\text{ kg})$  نهنگ کربن است. کربن به صورت دی‌اکسید کربن به جو برمی‌گردد و سپس در اثر برخورد هوا با صخره‌هایی که دارای سیلیکات کلسیم است از جو خارج می‌شود.



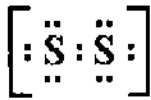
$$g \text{ CaSiO}_3 = (6/5 \times 10^5 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1})$$

$$7/5 \times 10^5 \text{ g CaSiO}_3 \text{ نهنگ}$$

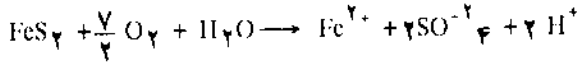
$$(7/5 \times 10^5 \text{ g/نهنگ})(1000 \text{ نهنگ}) = 7/5 \times 10^{11}$$

$$\text{CaSiO}_3$$

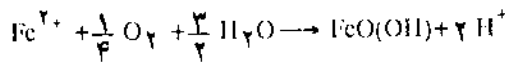
حل مسئله ۲. الف (۱ نمره)



(ب) (۳ نمره)



پ (۳ نمره)



(د) (۲ نمره)

$$[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M} \cdot 1 \text{ FeS}_2 \rightarrow 4 \text{H}^+$$

$$\text{moles FeS}_2 = 10^{-2} \text{ M} / 4 = 2/5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(ج) (۳ نمره)

(روز ۲) (سال ۲) = کل آبی که در ۲ سال وارد حوض می شود.  
 لیتر آب  $= 2/10 \times 10^7 = 2/10 \times 10^7$  (۲۴ ساعت) (۶۰ دقیقه) (۲۰/۰ لیتر)  
 $\text{mol Fe}^{2+} = (2/10 \times 10^7 \text{ لیتر})(8/35 \times 10^{-3} \text{ M}) =$   
 $1/76 \times 10^5 \text{ mol}$   
 $\text{mol Fe}^{3+} = (0/75)(1/76 \times 10^5 \text{ mol}) = 1/32 \times 10^5 \text{ mol}$   
 وزن  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = (\frac{1}{2})(1/32 \times 10^5 \text{ mol})(159/7)$   
 $\text{g Fe}_2\text{O}_3 \text{ mol} = 1/5 \times 10^5 \text{ g}$

مسئله ۳ (۸ نمره)

الکل کاج دارای فرمول مولکولی  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  است که از درخت کاج گرفته می شود.

الف) الکل کاج در آب و یا محلول  $\text{NaHCO}_3$  قابل حل نیست  
 محلول  $\text{Br}_2$  در  $\text{CCl}_4$  بیرنگ شده و هنگامی که بر روی الکل کاج افزوده می شود، تشکیل  $\text{A}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2)$  با عمل احیا با اوزنالیز، الکل کاج شکسته شده و به وانیلین، ۳- هیدروکسی - ۴- متوکسی بنز آلدهید و  $\text{B}(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2)$  می دهد.  
 الکل کاج با کلرید بنزویل  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl})$  در مجاورت باز تشکیل  $\text{C}(\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5)$  می دهد. این محصول به سرعت محلول  $\text{KMnO}_4$  را بیرنگ کرده و در  $\text{NaOH}$  رقیق غیر

بالاست،  $\text{Fe(III)}$  سریعاً به صورت  $\text{Fe(OH)}_3$  رسوب کرده و با گذشت زمان به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تبدیل می شود. حساب کنید پس از ۲ سال چه وزنی از  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  انباشته می شود.

حل مسئله ۱ - الف (نمره ۳/۵)

$$5 \times 365 \text{ روز} \times 75 \text{ kg} = 1/4 \times 10^5 \text{ kg}$$

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  یا کل وزن نهنگ

$$100 \times 1/4 \times 10^5 \text{ kg} = 1/6 \times 10^7 \text{ kg}$$

$$100 \times 1/4 \times 10^5 \text{ kg} = 1/6 \times 10^7 \text{ kg}$$

$(1/4 \times 10^5 \text{ kg})(1000 \text{ g kg}^{-1})(1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 / 180 \text{ g})$

$(6 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)(22/41 \text{ CO}_2 / \text{mol}) = 1/10 \times 10^{11} \text{ L CO}_2$

$(1/10 \times 10^{11} \text{ L})(1000 \text{ M/L}^{-1})(1 \text{ L H}_2\text{O} / 0/22 \text{ mL CO}_2)$

$(10^{-2} \text{ m}^3 \text{ L}^{-1}) = 4/3 \times 10^{10} \text{ M}^2$

برای ۱۰۰۰ نهنگ

$$4/3 \times 10^{11} \times 10 \text{ m}^3 \times 1000 = 4/3 \times 10^{13} \text{ m}^3$$

آب لازم برای یک نهنگ

$$4/3 \times 10^{13} \text{ m}^3 / 1/37 \times 10^{18} \text{ m}^3 = 3/1 \times 10^{-5}$$

از کل حجم اقیانوس

(ب) (۱ نمره)

$$(0/03)(9/1 \times 10^4 \text{ kg}) = 2/7 \times 10^7 \text{ gN}$$

وزن نیتروژن از نهنگ

$$\text{mol N} = \text{mol NH}_4^+ = \frac{2/7 \times 10^7 \text{ gN}}{14 \text{ g/mol}} = 1/4 \times 10^5 \text{ mol}$$

وزن  $\text{NH}_4^+$  تولید شده  $= (1/4 \times 10^5 \text{ mol})(18 \text{ g mol}^{-1})$

$$= 3 \times 10^7 \text{ gNH}_4^+$$

(د) (۵/۲ نمره)

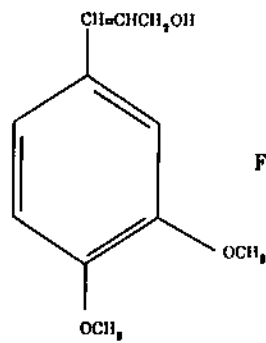
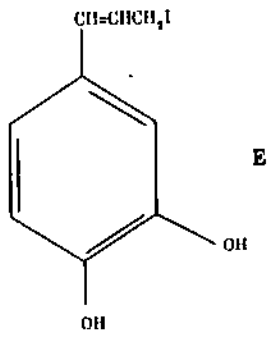
وزن کربن در هر نهنگ  $= (0/18)(9/1 \times 10^4 \text{ kg}) =$

$$1/6 \times 10^4 \text{ kg}$$

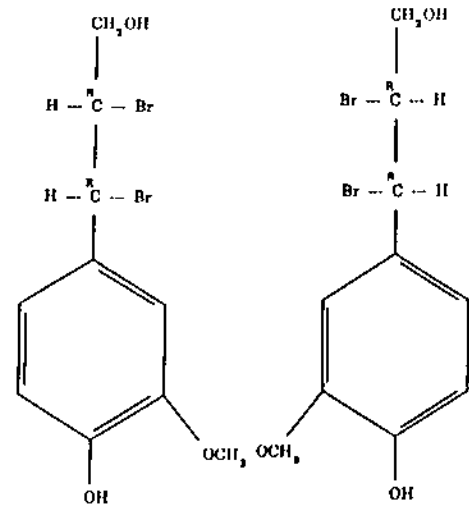
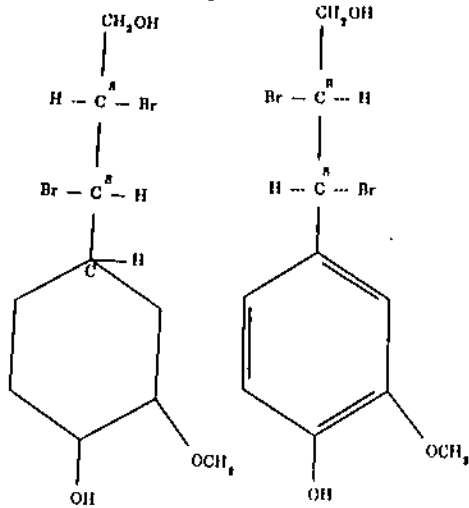
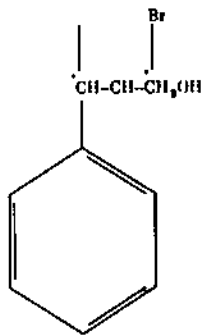
$$\text{mol C} = \text{mol CO}_2 = \frac{1/6 \times 10^4 \text{ kg}}{12 \text{ g/mol}} = 1/3 \times 10^7 \text{ mol}$$

$$\text{mol CaSiO}_3 = \left( \frac{1 \text{ mol CaSiO}_3}{2 \text{ mol CO}_2} \right) (1/3 \times 10^7 \text{ mol})$$

$$= 6/5 \times 10^5 \text{ mol CaSiO}_3$$

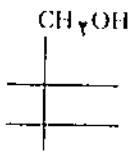


ب) (آزمه) ایزومر هندسی وجود ندارد، اما چهارده دی استروئومرز (دوجفت انانتیومر) موجود است.

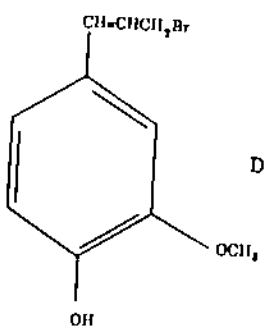
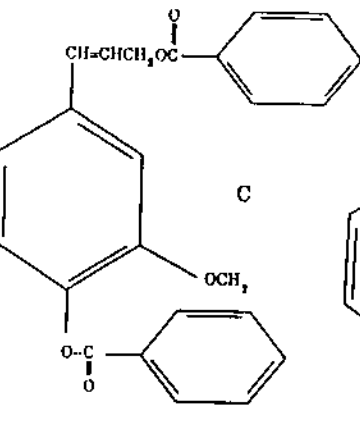
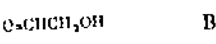
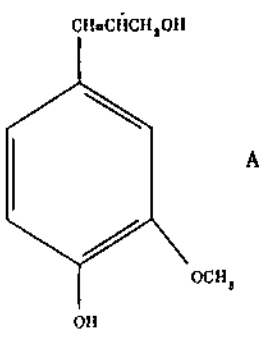


محلول است. واکنش الکل کاج با HBr سرد تشکیل  $D(C_{11}H_{11}O_2Br)$  می دهد. واکنش HI گرم،  $ArOR$  را به  $ArOH$  و  $RI$  تبدیل می کند. واکنش الکل کاج با مقدار زیاد HI گرم، تشکیل  $CH_3I$  و  $E(C_9H_9O_2I)$  می دهد. در محلول بازی واکنش  $CH_3I$  با الکل کاج محصول محلول  $F(C_{11}H_{11}O_2)$  می دهد که در باز قوی محلول نبوده اما محلول  $Br/CCl_4$  را بیرنگ می کند. ساختار ترکیبهای B-F و الکل کاج را رسم کنید.

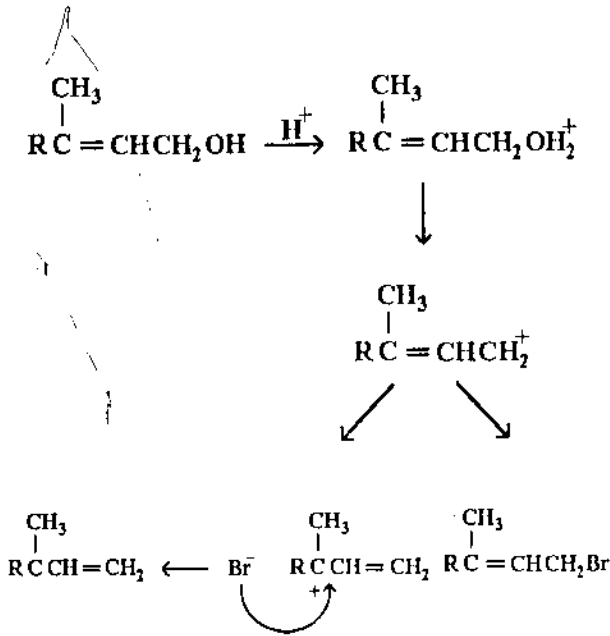
ب) ترکیب A به صورت تعدادی ایزومر فضائی وجود دارد. ساختار ترکیب A را بکشید. مرکز کایرال را در ترکیب A با علامت ستاره (\*) مشخص کنید. برای همه ایزومرهای فضائی، نمودار فیشر (Fisher) را رسم کنید (شبهه آنچه که در زیر می بینید) و هر مرکز کایرال را با S و R درست مشخص کنید.



حل مسئله ۳  
الف) (۶نمره)

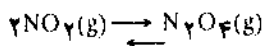






مسئله ۵

دی اکسید نیتروژن یکی از اکسیدهای نیتروژن هست که در جو ما موجود می باشد. و آن بصورت  $\text{N}_2\text{O}_4$  دایمر (dimerize) می شود. همانگونه که در زیر نشان داده شده است.



(a) با یک نمودار (diagram) و استفاده از مفهوم رزونانس (Resonance)، پیوند موجود در  $\text{NO}_2(\text{g})$  را نشان دهید. برای نشان دادن الکترونها از نقطه استفاده کنید. این گاز پارامغناطیس (Paramagnetic) است.

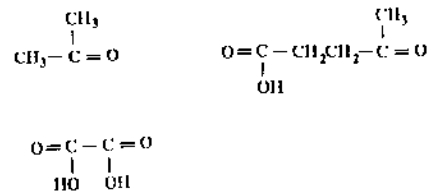
(b) با استفاده از نمودار پیوند نشان دهید که چگونه دو مولکول  $\text{NO}_2(\text{g})$  با هم ترکیب شده تا یک مولکول پارامغناطیس  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  بوجود آید.

(c) در دمای  $298\text{K}$ ،  $\Delta G^\circ$  برای ترکیب  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  برابر  $98/28\text{KJ}$  هست، در صورتیکه برای ترکیب  $\text{NO}_2(\text{g})$  برابر  $51/84\text{KJ}$  است. در آغاز کار اگر یک مول از  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  در شرایط  $1/\text{atm}$  و  $298\text{K}$  استفاده شود، حساب کنید چه کسری از این ترکیب در دما و فشار ثابت تجزیه خواهد شد.

(d) اگر  $\Delta H^\circ$  برای واکنش  $\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  برابر  $58/03\text{KJ}$  باشد، در چه دمایی کسر تجزیه شده  $\text{N}_2\text{O}_4$  در قسمت (c) دو برابر خواهد شد.

مسئله ۴-

روغن گل سرخ به روش تقطیر بخار (Steam distillation) از گیاه گل سرخ حاصل می شود. این روغن دارای یک تعداد ترپنهائی است (terpenes) که یکی از آنها ژرانیول (geraniol)،  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$  (A) است. با عمل اکسیداسیون، ژرانیول می تواند الدهید ده کربنه (ten-carbon aldehyde) و یا اسید کربوکسیلیک ده کربنه بوجود آورد. واکنش ژرانیول با دو مول برم (bromine) محصول تترابرمید (tetramide) با فرمول  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OBr}_4$  (B) می دهد. هنگامی که ژرانیول به شدت اکسید می شود، سه محصول به وجود می آید.



همچنین ژرانیول با HBr واکنش داده دو نوع برمید با فرمول  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Br}$  می دهد.

(a) ساختار ژرانیول را نشان دهید.

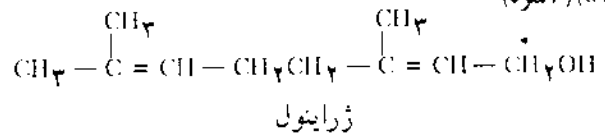
(B) ساختار B را نشان دهید.

(C) ساختار دو نوع برمید با فرمول  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Br}$  را نشان دهید.

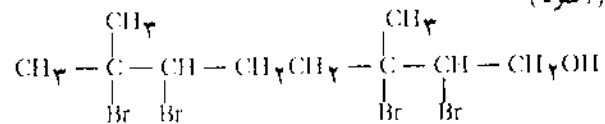
(d) در قسمت C مشخص کنید که کدامیک از برمیدها بیشتر تولید می شود.

حل مسئله ۴

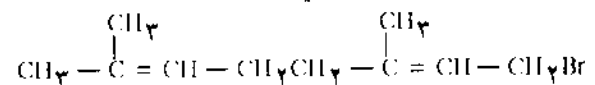
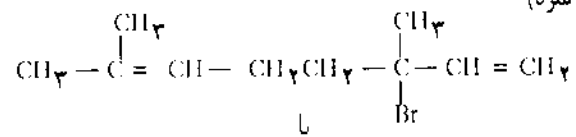
۴. (a) (نمره)



(b) (نمره)



(c) (نمره)



(d) (نمره)

اگر  $0.332 \text{ atm}$  از  $N_2O_4$  تجزیه شود مقدار  $0.664 \text{ atm}$  از  $NO_2$  تشکیل می شود.

$$K_p = \frac{(0.664/1.332)^2}{(1-0.332)/1.332} = 0.496$$

$$\ln(K_2/K_1) = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln(0.496/0.113) = -\left( \frac{58.03 \text{ kJ/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \right) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$T = 318 \text{ K}$$

(c) (نمره ۱)

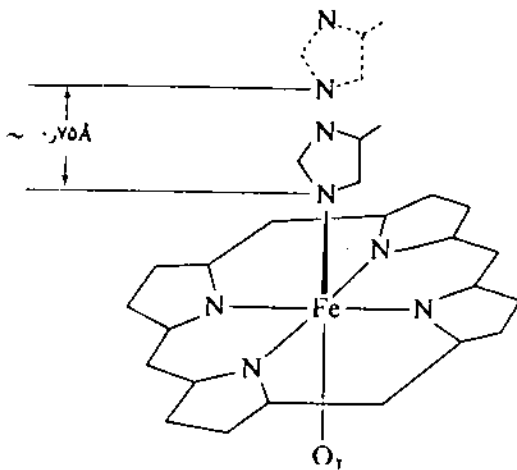
$$\ln \left[ \frac{N_2O_4|_t}{N_2O_4|_0} \right] = -Kt$$

$$\ln(0.80) = -(5/3 \times 10^4 \text{ s}^{-1})t \Rightarrow t = 4/2 \times 10^{-3} \text{ s}$$

(f) (نمره ۱)

$$K = \frac{K_{\text{forward}}}{K_{\text{reversed}}} = \frac{K_{\text{سینج}}}{K_{\text{معموس}}}$$

$$= \frac{9/8 \times 10^7}{5/3 \times 10^4} = 1/8 \times 10^2$$

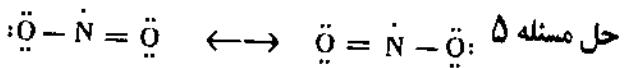


آهن شش کوئوردینانسی کم اسپین در اکسی-

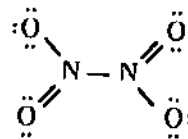
هموکلورایدن. فاصله ای که زنجیر جانبی هیستیدین ۸ - F جا به جا شده است مشخص گردیده است.

(e) در دمای  $298 \text{ K}$  تجزیه  $N_2O_4(g)$  به  $NO_2(g)$  یک مرحله مسرتبه یک (First-Order) با میزان ثابت مطلق  $5/3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  constant) در آغاز کار غلظت اولیه  $N_2O_4(g)$  برابر  $0.10 \text{ M}$  است، چند ثانیه طول خواهد کشید تا  $20\%$   $N_2O_4(g)$  اصلی تجزیه شود.

(f) در دمای  $298 \text{ K}$  تجمع  $NO_2(g)$  برای تشکیل  $N_2O_4(g)$  یک مرحله مرتبه دوم با میزان ثابت مطلق  $1. \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  است. با توجه به اینکه در دمای  $298 \text{ K}$  واکنش معکوس یک مرحله مرتبه اول با میزان ثابت مطلق  $5/3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  در دمای  $298 \text{ K}$  برای واکنش  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$  تعادل ثابت غلظت  $K_c$  را حساب کنید.

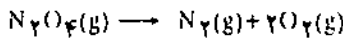


(a) (۵/۰ نمره)

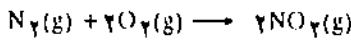


(b) (۵/۰ نمره)

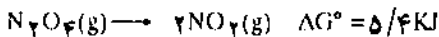
(c) (۳ نمره)



$$\Delta G^\circ = -98/2 \text{ kJ}$$



$$\Delta G^\circ = 2(51/8) \text{ kJ}$$



$$\Delta G = -RT \ln K; K = e^{-\Delta G/RT}$$

$$\left( \frac{5/4 \text{ kJ}}{(8/314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}^{-1})(298 \text{ K} / 113)} \right)$$

$$K_p = 0.113 = (P_{NO_2})^2 / P_{N_2O_4} = \frac{(P_T X_{NO_2})^2}{P_T X_{N_2O_4}}$$

$$\frac{(2/(1+X))^2}{((1-X)/(1+X))} = 4X^2/(1-X^2) \text{ و } X = 0.166 = N_2O_4$$

کسر تجزیه شده

(d) (۲ نمره)

$$2(0.166) = 0.332$$

