

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی
نشر نی

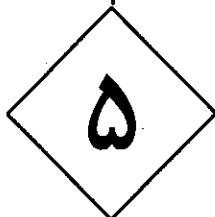
بخش پنجم

جامدات

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان
۱۳۸۸ بهمن ماه

جامدات

۱۹۵	۱- خواص جامدات
۱۹۸	الف) ابعاد و شکل بلورها
۲۰۰	ب) نوع جامد
۲۰۶	پ) رسانایی الکتریکی بلورها
۲۱۳	ت) پرتوگ و ساختار بلورها
۲۱۸	ث) خواص گرمایی جامدات
۲۱۹	ج) نفایض یک بلور
۲۲۲	۲- شیمی فضایی
۲۲۲	الف) ترکیبات شیمیایی شبکه ها و سیستم های بلوری
۲۲۵	ب) شیمی فضایی فلزات خالص
۲۳۰	پ) آلیاژها



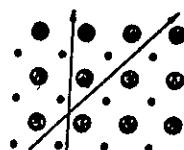
جامدات

۱- خواص جامدات

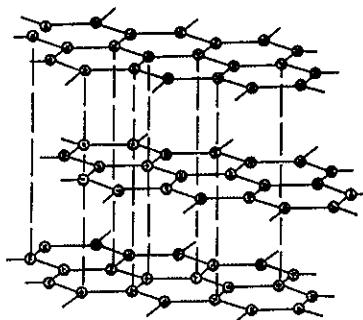
۲- شیمی فضایی

۱-۵ خواص جامدات

مقدمه: در بخش قبل ملاحظه شد که نیروی بین مولکولی گازها به قدری ناچیز بود که در چگالی های کم از آن صرفنظر نمودیم، ولی بر عکس نیروی بین مولکولی زیاد از مشخصات ماکروسکوپی و آشکار جامدات می باشد. با مطالعه ساختار الکترونی اتم و نظریه پیوندهای شیمیایی، بخوبی دلیل وجود این نیروها بر ما روشن است. در آغاز نظریه پیوندها گفته شد که اجسام بر حسب نوع پیوند، ساختاری متفاوت از یکدیگر دارند، ولی در این بخش ابتدا بدون توجه به نوع پیوند اتمهای جسم جامد و فقط با درنظر گرفتن وضع هندسی جامدات، آنرا را به دو دسته تقسیم می نماییم: دسته اول اجسامی نظیر سدیم کلرید و سیلیس و یا گوگرد که علاوه بر دارا بودن خواص جامدات (عدم تغییر حجم در اثر فشار، استحکام و غیره) در طبیعت به صورت اشکال هندسی بخصوصی وجود دارند. این اجسام جامداتی هستند بلوری و حال آنکه دسته دوم شامل اجسامی جامد نظیر شیشه و کائوچو و یا پلاستیکها هستند که فاقد شکل و فرم هندسی می باشند، دسته اخیر را اجسام بی شکل یا آمورف Amorphous گویند. اجسام بی شکل، همسانگرد Isotropic می باشند، یعنی خواص آنها مثلاً مقاومت مکانیکی یا ضرایب شکست نور و رسانایی الکتریکی در همه جهات یکسان است. بنابراین، اجسام بی شکل از نقطه نظر بعضی از خواص فیزیکی مشابه محلولها و یا گازها می باشند و حال آنکه جامدات بلوری شکل، ناهمسانگرد Anisotropic هستند و خواص الکتریکی و مکانیکی آنها بستگی به جهت اندازه گیری دارد. خاصیت ناهمسانگردی بلورها بسیار مهم است، زیرا بدین وسیله بخوبی وجود شبکه بلوری در آنها آشکار می شود. شکل (۱-۵) یک شبکه بلوری ساده دو بعدی را که منحصرآ از دو نوع اتم تشکیل شده است، نشان می دهد. خواص مکانیکی از قبیل مقاومت و یا قابلیت برش در دو جهت که به کمک فلش نشان داده شده کاملاً متفاوت از هم است. و یا در گرافیت (که متشکل از طبقات موازی منطبق بر هم اتمهای کربن پیوند شده است) جریان الکتریکی در جهت عمود بر طبقات عبور نمی کند و حال آنکه در جهت موازی با طبقات عبور می نماید شکل (۱-۵).



شکل (۱-۵)



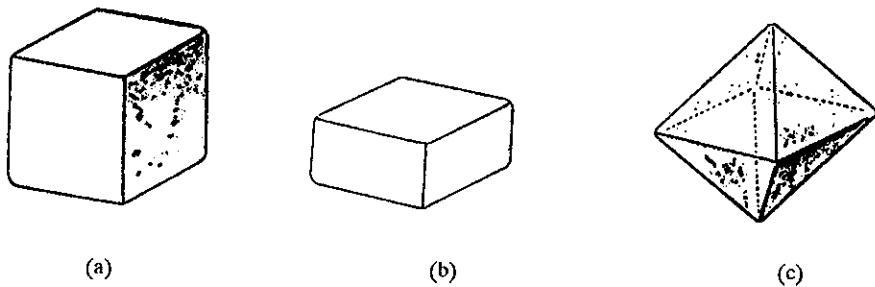
شکل (۲-۵) آرایش اتمها در گرافیت

این خاصیت که مختص اجسام جامد بلوری و یا در واقع اجسام ناهمسانگرد می‌باشد، کاملاً متفاوت از اجسام ایزوتrop و یا مایعات و گازهاست. در اجسام بی‌شکل و یا مایعات اتمها و یا یونها در تمام جهات و بدون نظم منتشر هستند و به علت این بی‌نظمی و درهم رفتگی، تمام جهات جسم بی‌شکل و یا مایع از نظر خواص فیزیکی مشابه می‌باشد. تمایز دیگر بین اجسام بلوری و اجسام بی‌شکل، نقطه ذوب آنها می‌باشد، اجسامی که اتمهای آنها شبکه بلوری دارند نقطه ذوب مشخص و معینی داشته و قبل از رسیدن به این نقطه تغییر شکل نمی‌دهند و خواص مکانیکی آنها در اثر ازدیاد درجه حرارت، زیاد تغییر نمی‌نماید، ولی در نقطه ذوب به طور ناگهانی خواص مکانیکی جسم تغییر نموده و ذوب می‌شود. ولی اجسام بی‌شکل نقطه ذوب مشخص نداشته و در اثر حرارت خواص مکانیکی جسم تغییر می‌نماید، به این ترتیب که ابتدا خمیری شکل و بالاخره ذوب می‌شوند. مثلاً اگر شیشه را گرم کنیم، بتدریج نرم و سپس خمیری شکل و بالاخره به صورت مایع در می‌آید، به علت این اختلاف مشخص، بهتر است که اجسام جامد بی‌شکل یا آمورف Amorphous را جزء مایعات بدانیم، زیرا که این اجسام در اغلب خواص مشابه مایعات هستند و نیز اجسام بلوری را جامد بنامیم.

الف) ابعاد و شکل بلورها Crystal sizes and shapes

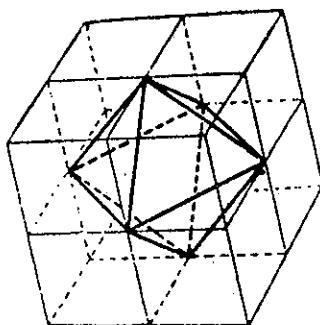
حالت بلوری اجسام بمسادگی قابل تشخیص می‌باشد، خصوصاً که مواد معدنی در حالت طبیعی خود به صورت بلوری می‌باشند. مثلاً زوایا و سطوح بلوری کوارتز به سهولت قابل تشخیص است، با وجود این مواد کانی گاهی به صورت پودر در طبیعت یافت می‌شوند. در این حالت ظاهراً شبیه اجسام آمورف هستند ولی اگر آنها را به کمک میکروسکوپ مطالعه کنیم متوجه خواهیم شد که، زوایای مشخصی در ذرات این اجسام وجود دارند. بنابراین، پودری که ظاهرآ مشخصات یک جسم بی‌شکل را دارد، حقیقتاً مجموعه‌ای از بلورهای بسیار ریز غیرقابل رویت است. فلزات اغلب به حالت پلی کریستال وجود دارند. مثلاً اگر صفحه‌ای از مس را ابتدا چند دقیقه‌ای در اسید نیتریک قرار داده و سپس با آب شسته و بعد زیر میکروسکوپ قرار دهیم حدود بلورها بخوبی از یکدیگر مشخص می‌شود. با وجود این بلورها بدون نظم در کنارهم قرار دارند و نیز چون در فلزات بلورها غیر منظم و بدون ترتیب در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند با وجود آنکه بلورهای تشکیل دهنده همه ناهمسانگرد هستند، لذا یک تکه فلز خاصیت ایزوتropی دارد. ابعاد بلورهای یک ماده به طور فاحشی با یکدیگر تفاوت دارند و این اختلاف بستگی مطلق به نحوه تشکیل بلور دارد.

معمولًا برای تشکیل بلورهای درشت باید محلول فوق اشباعی از جسم مورد نظر تهیه نموده و آن را به آهستگی سرد نمود. به همین دلیل است که بلورهای اجسام معدنی غالباً با ابعاد بسیار درشت در طبیعت یافت می‌شوند. و بر عکس بلورهای تهیه شده در آزمایشگاه بعد از عمل رسوب‌گیری اغلب ریز می‌باشند. به عنوان مثال، اگر در محلول آبی باریم کلرید، اسید سولفوریک اضافه نماییم تولید نمک کم محلول باریم سولفات می‌شود؛ ذرات بلوری باریم سولفات آنقدر ریز و بد تشکیل می‌شوند که با چشم قادر نیستیم آنها را تشخیص دهیم و حتی تشخیص این بلورها به کمک میکروسکوپ خالی از اشکال نیست. با وجود این، اگر محلول و رسوب را مدتی در کنار یکدیگر قرار دهیم، بلورهای غیرکامل و بسیار کوچک که نسبتاً ناپایدارند در طی زمان حل شده و حال آنکه بر عکس بلورهای بزرگتر که پایدارترند، میل به نمو می‌کنند و بدین ترتیب درنتیجه اتحال و رسوب دائمی در محلول، ماده‌ای تقریباً آمورف تبدیل به ماده‌ای بلوری می‌شود. به نظر می‌رسد که ابعاد بلورها بیشتر بستگی به نحوه تهیه دارد تا نوع اتمهای تشکیل دهنده. به عنوان مثال، اگر برای تهیه بلور سدیم کلرید، بلور کوچکی از این ترکیب را در محلول اشباع شده سدیم کلرید معلق نگهداشته و مجموعه را به تدریج سرد نماییم، بلوری به مراتب بزرگتر و مکعبی شکل حاصل خواهد شد شکل a (۵-۳). یا به عبارت دیگر بلور کوچک معلق در تمام جهات نمو خواهد کرد، ولی اگر بلور کوچک را در ته یک بشر قرارداده و محلول اشباع سدیم کلرید اضافه نماییم، بتدریج بلور در پنج سطح نمو خواهد نمود و درنتیجه صفحه‌ای به سطح قاعده مربع تشکیل می‌گردد که هرگز قطر صفحه از نصف یکی از اضلاع قاعده بیشتر نخواهد شد شکل b (۵-۳).



شکل (۵-۳) بلورهای سدیم کلرید تهیه شده در شرایط متفاوت.

تأثیر محیط نیز در شکل بلورها بسیار زیاد است، چنانچه بلور کوچکی از سدیم کلرید را به طور معلق در محلول اشباع شده سدیم کلرید که در آن قدری اوره حل شده باشد قرارداده و بتدریج مجموعه را سرد نماییم بلوری هشت وجهی یا Octahedral تشکیل خواهد شد شکل c (۵-۳). تشکیل بلور هشت وجهی سدیم کلرید سبب به وجود آمدن ایده غلطی می‌شود و آن اینکه شکل بلور مستقل از آرایش درونی اتمهای است، ولی باید گفت رابطه هندسی آشکاری بین هشت وجهی و مکعب وجود دارد، اولاً می‌توان به سهولت یک مکعب را به هشت وجهی تبدیل نمود، در ثانی زاویه بین سطوح چه در هشت وجهی و چه در مکعب همیشه ثابت و یکسان است. بنابراین، بلور در تحت تأثیر محیط خارج ممکن است تغییر شکل دهد، ولی زاویه بین سطوح همواره مستقل از محیط خارج است شکل (۴-۵).



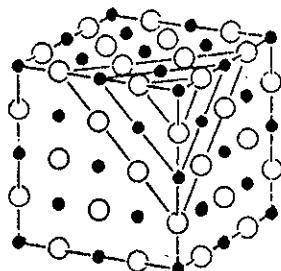
شکل (۵-۴) رابطه بین مکعب و هشت وجهی (Octahedral) در یک بلور با بریدن گوشه‌های مکعب هشت وجهی حاصل می‌شود.

ب) نوع جامد (Types of solid)

کاملاً واضح است که مشخصات هندسی بلورها بستگی تام به طبیعت و یا نوع نیرویی دارد که اتمها را در کنارهم و در یک شبکه بلوری نگه داشته است. بنابراین، لازم است جامدات بلوری را بر حسب نوع پیوندهای آنها همانطور که قبلاً گفته شد به چهار دسته تقسیم نماییم: شبکه یونی - شبکه فلزی - شبکه مولکولی و بالاخره شبکه کووالانسی.

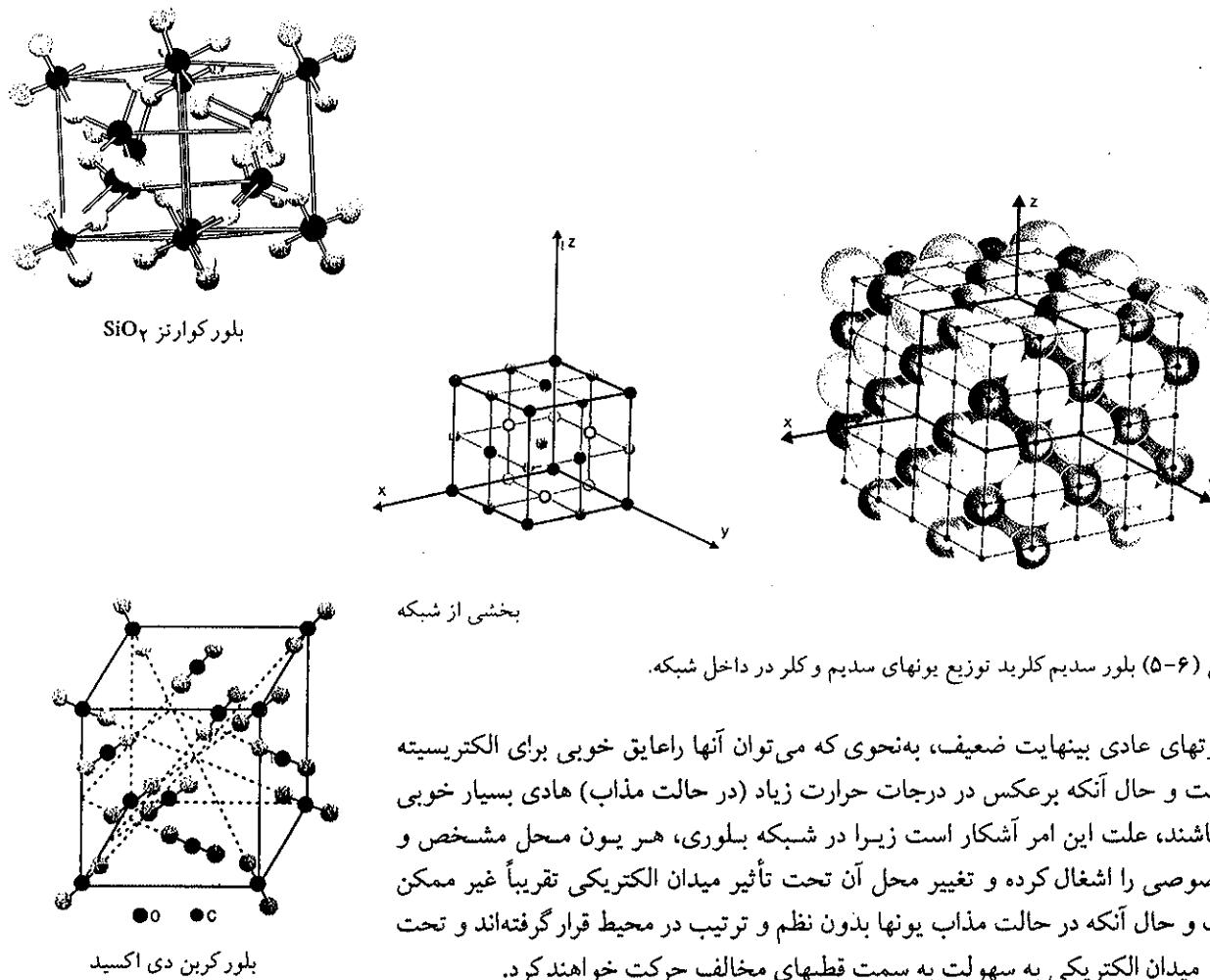
(a) بلورهای یونی Ionic crystals

در بلورهای یونی، عناصر تشکیل دهنده شبکه عبارتند از یونهای مثبت و منفی و به نحوی گرد یکدیگر جمع شده‌اند که انرژی پتانسیل شبکه مقدار مینیمم را داشته باشد. در جدول (۱-۵) انرژی لازم برای جدا کردن یونهای شبکه هالیدهای فلزات قلیایی نشان داده شده که مقدار آن در حدود ۲۰۰ کیلوکالری است. در واقع این مقدار انرژی بسیار زیاد بوده و



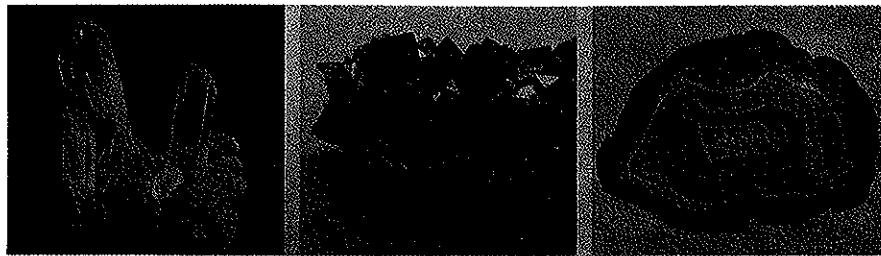
شکل (۵-۵) شبکه سدیم کلرید. صفحات مشخص شده عبارتند از لایه‌های متناوب از یونها سدیم و یونهای کلر.

از این روست که بلورهای یونی سخت و شکننده می‌باشند، نقطه جوش و ذوب آنها بسیار بالا و به سختی می‌توان شکل شبکه بلوری آنها را تغییر داد. چندین نوع شبکه بلوری یونی وجود دارد که هر کدام حداکثر پایداری را به بلور پیوند می‌دهند. از همه اینها مشخص تر شبکه بلوری هالید فلزات قلیایی است، که شبکه مکعبی مطابق شکل (۵-۶) دارد. لازم به يادآوری است که یونها خواه مثبت و خواه منفی محله‌ای مشابهی را در بلور اشغال می‌نمایند. یکی از مشخصات جالب بلورهای یونی رسانایی الکتریکی آنهاست که در درجه



بلور یونی	kcal/mole	بلور با شبکه کووالانس	kcal/mole
LiF	۲۴۶/۷	C الماس	۱۷۰
NaCl	۱۸۶/۲	Si	۱۰۵
AgCl	۲۱۶	SiO _۲	۴۳۳
ZnO	۹۶۴		
بلور مولکولی	kcal/mole	بلور فلزی	kcal/mole
Ar	۱/۵۶	Li	۳۸
Xe	۲/۰۲	Ca	۴۲
Cl _۲	۴/۸۸	Al	۷۷
CO _۲	۶/۰۳	Fe	۹۹
CH _۴	۱/۹۶	W	۲۰۰

جدول (۵-۱) انرژی پیوند و یا انرژی لازم برای تفکیک عناصر تشکیل‌دهنده بلورها بر حسب



سه نمونه مختلف از کوارتز

(b) بلور مولکولی Molecular crystals

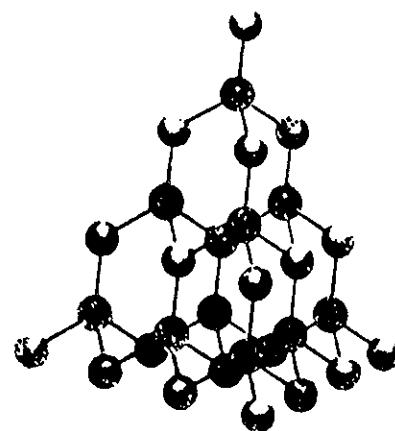
در بلورهای مولکولی، عناصر تشکیل دهنده شبکه ممکن است یک اتم و یا یک مولکول باشد. بنابراین، در این نوع بلورها بار کامل (مثل بار مثبت و منفی در بلورهای یونی) وجود ندارد و در حقیقت نیروی اتصال شبکه‌ای نیروی بین مولکول و یا نیروی وان‌دروالس است که در بخش مریبوط به گازها راجع به آن بحث شد. این نیروها در واقع به مراتب ضعیفتر از نیروی جاذبه کولنی بین دو یون است و درنتیجه انرژی اتصال شبکه‌ای نسبتاً ضعیف می‌باشد. در جدول (۵-۱) مقدار انرژی لازم برای جدا کردن مولکولها و یا اتمها از هم بر حسب کیلوکالری بر مول داده شده است و چون انرژی شبکه‌ای ضعیف است بنابراین، بخوبی متوجه عدم پایداری این بلورها شده و دلیل پایین بودن نقطه ذوب و نقطه جوش این ترکیبات مشخص می‌شود. بلورهای مولکولی معمولاً نرم بوده و تحت تأثیر فشار، نقصان حجم یافته و بسهولت تغییر شکل می‌دهند. این خواص نیز در اثر ضعیف بودن انرژی شبکه‌ای آنهاست و به علاوه نیروی واردہ به هر اتم و یا مولکول اولاً کم و در ثانی در جهت مشخص و بخصوصی نیست، در حقیقت کلیه مولکولها در تمام جهات همیگر را جذب می‌کنند.

بلورهای مولکولی معمولاً بخوبی عایق جریان الکتریکی نیستند. زیرا مولکولها ذاتاً بار الکتریکی مشخصی نداشته و بنابراین نمی‌توانند جریان الکتریکی را هدایت نمایند.

(c) بلور با شبکه کووالانس Covalent network Solids

در بلورهایی که تمام اتمها با پیوند اشتراکی و الکترونی یا کووالانس به یکدیگر مربوطند، بلور یا جامد با شبکه کووالانس نامیده می‌شوند. نمونه جالب این بلورها الماس است که در آن هر اتم کربن با چهار اتصال کووالانس به چهار اتم کربن مجاور پیوند شده است (شکل ۵-۷). نتیجه آن تشکیل شبکه سه بعدی محکمی است که هر اتم را به بقیه اتمها مربوط می‌کند، بنحوی که کلیه بلور را می‌توان یک مولکول عظیم دانست.

در بعضی از بلورها شبکه کووالانس وسیع فقط در دو بعد بلور گسترش می‌یابد. نمونه مشهور این نوع کریستال‌ها آرایش گرافیت است که قبلاً درباره خاصیت نالایز و ترموپیش شبکه آن صحبت شد (شکل ۵-۲). هر اتم کربن با پیوند کووالانس به سه اتم دیگر متصل شده به



شکل (۵-۷) آرایش ساختمانی الماس، هر اتم مستقیماً به چهار اتم دیگر متصل است

نحوی که همه اتمها در صفحه قرار دارند که به آن ساختار ورقایی و یا Sheetlike structure گویند. در بلور گرافیت صفحات اتمها به صورت لایه‌هایی بروی یکدیگر قرار گرفته و در بین صفحات نیروی اتصالی، از نوع نیروی واندروالس می‌باشد. جدول (۵-۱) انرژی لازم برای جدا کردن اتمها را در بلور مربوطه نشان می‌دهد که در مورد بلورهای اتمی مقدار آن تا ۲۰۰ کیلوکالری بر مول می‌رسد و درنتیجه این ماده شبیه بلورهای یونی غیر فرار بوده، نقطه ذوب بسیار بالا دارد. به علاوه پیوندهای کووالانس به علت طبیعتشان تابع پیوند اتمهای دیگر بوده و درنتیجه برای مشخص و محدودی دارد، یعنی یک اتم مرکزی در صورتی که در محل مخصوص به خودش قرار گرفته باشد، پیوند کووالانس محکمی با اتمهای مجاور خود تشکیل خواهد داد. بنابراین، تغییر شکل در شبکه بلوری، سبب شکسته شدن پیوند خواهد شد. همانطور که می‌دانیم برای انفصل پیوند کووالانس مقدار قابل ملاحظه‌ای انرژی لازم می‌باشد و به همین علت است که این بلورها بسیار سخت بوده و قابلیت تحمل فشار آنها به مراتب از کلیه اجسام بیشتر است. از نقطه نظر فرآریت و یا خواص مکانیکی مشابه بلورهای یونی می‌باشند، با وجود این به کمک خواص الکتریکی می‌توان بلورهای یونی را از بلورهای کووالانسی تشخیص داد؛ هر دو نوع بلور در درجه حرارت‌های عادی تقریباً عایق الکتریسته هستند، ولی بلورهای یونی در درجه حرارتی بالاتر از نقطه ذوبشان هادی جریان الکتریکی می‌باشند، لیکن رسانایی الکتریکی بلورهای کووالانسی (یا اتمی) عملاً خیلی ضعیف و بخصوص در موقع ذوب مثل بلورهای یونی به طور ناگهانی زیاد نمی‌شود.

(d) بلورهای فلزی Metallic crystals

بلورهای فلزی به وسیله درخشش نقره‌ای خود قابل تشخیص می‌باشند. خاصیت انعکاسی و رسانایی الکتریکی و حرارتی زیاد و همچنین خواص فلزی دیگر از قبیل ورقه شدن، میله شدن و قابلیت چکش خواری و غیره از خواص مشخص کننده بلورهای فلزی است. طلا و نقره و پلاتین فلزاتی هستند که خواص فوق الذکر را به حد اعلا درجه دارند، ولی غالب فلزات دیگر فاقد یک یا چند تا از خواص فوق هستند، مثلاً تنگستان درخشش نقره‌ای

دارد ولی شکنند بوده و خیل به سختی چکش کاری می‌شود و یا سرب و قلع نرم بوده و رسانایی الکتریکی آنها کم است. آرایش الکترونی بلورهای فلزی کاملاً متفاوت از آرایش سایر بلورها می‌باشد، زیرا در بلور فلزی، الکترون ظرفیتی اتمهای فلز در روی اتم بخصوصی مستقر نشده بلکه مربوط به کلیه اتمهای موجود در بلور می‌شود، به عبارت دیگر می‌توان گفت که یک بلور فلزی متشکل از مجموعه یونهای مثبت می‌باشد که در دریابایی از الکترون غرق گردیده است. مشخصات کیفی عبارت فوق (یعنی نمایش الکترونهای آزاد) کاملاً مطابقت با خواص فلزی بلورهای فلزی دارد. رسانایی الکتریکی بسیار زیاد فلزات، بخوبی توجیه کننده آزادی الکترونهای ظرفیت فلزات در شبکه بلوری است، زیرا در این بلورها الکترونهای بسهولت تحت تأثیر میدان الکتریکی تغییر محل می‌دهند و نیز رسانایی حرارتی فلزات نیز نتیجه آزادی الکترونهای ظرفیتی است، که در اثر حرارت انرژی جنبشی قابل ملاحظه‌ای کسب کرده و در داخل بلور بسهولت تغییر محل می‌دهند و بدین وسیله گرما را در کلیه بلور منتشر می‌نمایند. در گروه عناصر فلزی تفاوت در خواص فیزیکی به حد زیادی بجشم می‌خورد، مثلاً جیوه در 390°C ذوب می‌گردد و حال آنکه تنگستن در 3300°C ذوب می‌شود. فلزات قلایی را می‌توان به کمک یک چاقو برید و حال آنکه اسیم (O₈) شیشه را خط می‌اندازد و همچنین رسانایی الکتریکی مس ۶۵ مرتبه بیشتر از بیسموت می‌باشد. برای درک این تغییرات باید به نظریه پیوند فلزات اشاره نمود. عموماً در فلزات و نیمچه فلزات، انرژی یونش در حالت اتم آزاد ضعیف می‌باشد و تقریباً برای کلیه فلزات کمتر از ۲۲۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد (تنها استثناء موجود، در مورد جیوه است که انرژی یونشی در حدود ۲۴۰ کیلوکالری بر مول دارد) و حال آنکه بر عکس انرژی یونش شبه فلزات به مراتب بیشتر از ۲۲۰ کیلوکالری بر مول است. یکی دیگر از مشخصات عناصر فلزی این است که تعداد الکترونهای ظرفیتی آنها معمولاً کمتر از تعداد اوربیتالهای ظرفیتی آنهاست. توجیه انرژی یونش ضعیف برای فلزات بدین صورت است که اتم مربوطه نیروی جاذبه مختصراً به الکترون ظرفیتی اش اعمال می‌کند.

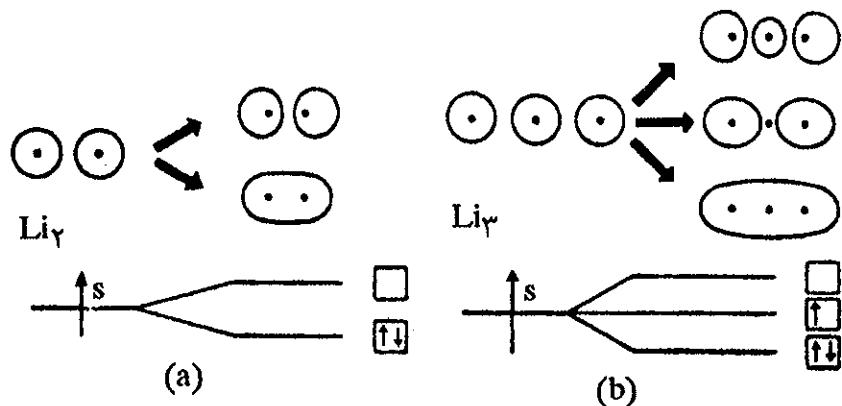
در بخش مربوط به پیوندهای کووالانس گفتیم که پایداری پیوند کووالانس، درنتیجه نزول انرژی پتانسیل الکترونهای ظرفیتی است که در پیوند بین دو هسته شرکت می‌کنند. بنابراین، نباید انتظار داشت که انرژی پیوند بین اتمهای فلزی زیاد باشد، یا به عبارت دیگر اتمهای فلزی با یکدیگر پیوند کووالانس محکمی ایجاد نمی‌نمایند، زیرا این اتمها حتی تمایل زیادی به نگهداری الکترون ظرفیتی خود نداشته چه رسید به اینکه الکترون دیگری را نیز در قشر ظرفیتی خود قبول کنند. جدول (۲-۵) انرژی تفکیک مولکولهای دو اتمی فلزی را که شناخته شده‌اند نشان می‌دهد.

Li ₂	۲۵	Cd ₂	۲
Na ₂	۱۷	Hg ₂	۱/۴
Nak	۱۴	Pb ₂	۱۶
NaRb	۱۳	Bi ₂	۳۹
Zn ₂	۵/۷	NaRb	۱۳

جدول (۲-۵) انرژی تفکیک عناصر فلزی kcal/mole

احتمالاً مولکولهای دو اتمی فلزی دیگری نیز وجود دارند، ولی چون انرژی پیوند آنها بسیار ضعیف است و یا به عبارت دیگر چون این مولکولها از نظر انرژی پتانسیل دو اتمی، ارزش مثبتی نسبت به عناصر تشکیل دهنده خود دارند، لذا پایدار نبوده و تا به حال شناخته نشده‌اند. اگرچه پیوند یک اتم فلزی با اتم فلزی دیگر نادرآ منجر به نزول مجموع انرژی دو اتم می‌شود، با وجود این اگر الکترون ظرفیتی یک اتم فلزی تحت تأثیر هسته‌های متعددی قرار گیرد پایداری قابل ملاحظه‌ای حاصل خواهد شد. در واقع این یکی دیگر از مشخصات جالب اتمهای فلزی است و علت واقعی آن نیز این است که تعداد الکترونهای ظرفیتی کمتر از تعداد اوربیتالهای ظرفیتی است (با وجود این اصل طرد پاولی این عمل را قادری محدود می‌کند). در یک جامد متراکم، هر اتم اجباراً در الکترونهای ظرفیتی اتمهای مجاور به خود مشترک است، یعنی برای هر اتم عدد کووردیناسیون (با تعداد اتمهای متصل به هر اتم) در سیستم مکعبی مرکزدار ۸ و در مکعبی و هگزاگونال (شش وجهی) ۱۲ می‌باشد. به عنوان مثال، فلز آلومینیم را که دارای شبکه مکعبی است درنظر می‌گیریم. هر اتم آلومینیم سه الکترون با ۱۲ اتم مجاور خود به اشتراک می‌گذارد و به طور متوسط هر اتم $\frac{3}{12}$ الکترونهای اتم مجاور به خود را در شرکت خواهد داشت و چون تعداد اتمهای مجاور ۱۲ است لذا هر اتم آلومینیم در سه الکترون با اتمهای مجاور مشترک می‌شود. بنابراین، مجموع تعداد الکترونهای هر اتم ۶ خواهد شد (3×2 الکترون از خود و 3×1 الکترون اشتراکی). بنابراین، می‌توان گفت که پایداری نسبتاً زیاد بلورهای فلزی (نسبت به اتمهای مستقل)، به این علت است که الکترون ظرفیتی یک اتم می‌تواند تحت تأثیر میدان الکتریکی اتمهای دیگر آزادانه تغییر محل دهد. بدین دلیل است که می‌گوییم ساختار بلوری فلزات مشکل از مجموعه‌ای از یونهای مثبت می‌باشد که در دریابی از الکترون غرق گردیده است.

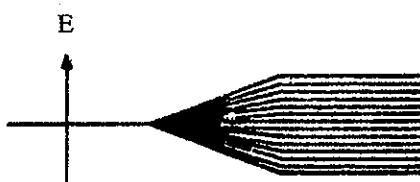
این عقیده را می‌توان به روش دیگر توجیه نمود و گفت که پیوند فلزی در حقیقت نوعی پیوند چند مرکزی است و اگر بخاطر آوریم، در بخش سوم نیز درباره آن بحث شد. برای تفسیر بیشتر، تشکیل بلور لیتیم یک بعدی مشکل از دو اتم لیتیم را مطالعه نموده و سپس بلور سه اتمی آن را بررسی خواهیم کرد.



شکل (۵-۸) تشکیل اوربیتالهای مولکولی و تغییرات انرژی مربوطه برای (a) بلور دو اتمی Li_2 و (b) بلور سه اتمی Li_3 .

شکل (۵-۸) a تشکیل Li_2 را از دو اتم لیتیم نشان می‌دهد. این شکل در عین حال انرژی

پتانسیل الکترون و انرژی مجموع هر دو اتم را در مولکول دو اتمی مشخص می‌نماید. موقعی که اتمها بهم متصل می‌شوند تراز انرژی $2S$ به دو تراز جدید تقسیم می‌شود که این دو تراز را می‌توان به صورت $52S$ و یا $*52S$ نشان داد، که به ترتیب عبارتند از اوربیتال مولکولی پیوندی و اوربیتال مولکولی ضد پیوندی. در Li_2 دو الکترون اوربیتال $52S$ را اشغال می‌کنند، ولی الکترونها موجود در اوربیتالهای $*52S$ یا $52S$ متعلق به مجموع دو اتم است و حال آنکه الکترونها $1S$ فقط در اطراف هسته مربوطه به خود قرار می‌گیرند، زیرا انرژی مجموع آنها کمتر از انرژی لازم برای شکستن سد پتانسیل موجود بین دو اتم است.



شکل (۵-۹) وضعیت انرژی اوربیتالهای طرفیتی Li در موقع تشکیل بلور فلزی از تعداد زیادی اتمهای منزدی.

موقعی که سه اتم با یکدیگر متحده می‌شوند (شکل ۵(۵-۸)) سه اوربیتال مولکولی به وجود می‌آید و در این حال نیز الکترونها موجود در اوربیتالهای مولکولی، متعلق به مجموع سه اتم خواهد بود. شکل (۵-۹) وضعیت انرژی اتمهای متعددی را که در یک بلور فلزی وجود دارند نشان می‌دهد. برای N اتم، N اوربیتال مولکولی وجود خواهد داشت که حاصل از اتحاد اوربیتالهای $2S$ با یکدیگر است و انرژی این اوربیتالها نازک نزدیک به همی را بوجود می‌آورند. در فلزاتی که الکترون طرفیتی در اوربیتال $2p$ دارند، اوربیتالهای مولکولی پیوندی شبیه اوربیتالهای فوق حاصل می‌شود. N اتم، N اوربیتال مولکولی به وجود خواهند آورد و انرژی این اوربیتالها نازک نزدیک به هم می‌باشد. بنابراین متوجه می‌شویم که الکترون طرفیتی یک اتم می‌تواند در عین حال متعلق به $N-1$ اتم دیگر نیز باشد.

پ) رسانایی الکتریکی بلورها

تارچندی پیش عناصر را از نظر هدایت الکتریکی به سه دسته تقسیم می‌کردند:

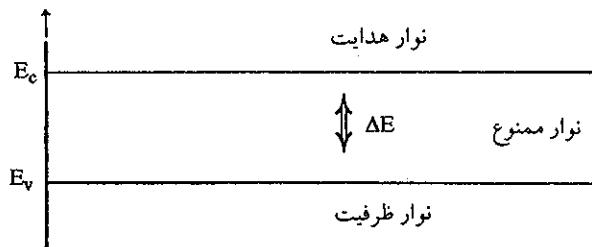
- فلزات: که رسانای جریان الکتریکی بوده و مقاومت آنها بسیار کم و در اثر حرارت مقاومتشان زیاد می‌شود (مقاومت نقره $8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ و از آن جیوه $7 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ اهم می‌باشد).
- بد هدایت کننده یا نیمه عایقها: مقاومت آنها بین 10^{-1} تا 10^4 اهم است و در اثر حرارت مقاومت آنها کم می‌شود.

- عایق: مقاومت آنها در حدود 10^{11} اهم و در اثر حرارت مقاومتشان کم می‌شود. امروزه دسته نیمه عایقها را نیمه رسانا (Semiconductor) گویند. این دسته غالباً از عناصر ستون IV بخصوص Si و Ge تشکیل شده که خواص آنها بین فلزات و شبیه فلزات است. در سال ۱۸۳۳ فاراده مشاهده کرد که در نیمه رساناها مقاومت در اثر حرارت کم می‌شود.

در ده، پانزده سال اخیر مطالعات زیادی در مورد این دسته از عناصر شده و نتیجه آن به اکتشافات جالب و حیرت‌انگیزی منجر گردیده است.

در مورد فلزات مقاومت در اثر ازدیاد درجه حرارت افزایش می‌باید، زیرا تحرک الکترونها در جهت جریان در اثر حرارت نقصان می‌باید. همانطور که قبله گفته شده در بلور فلزی مقدار اتمهای مجاور به هم بیشتر از مقدار الکترونی است که به اشتراک می‌گذارند. پیوند مستقل برای همه الکترونها میسر نیست ولی الکترونها می‌توانند به صورت اشتراکی در تمام جهات با اتمهای مجاور اتصال داشته و در نتیجه انرژی پیوند (اتصال) خیلی کم و به مراتب کمتر از انرژی پیوند کووالانسی است، که اتمهای شبه فلزات و نیمچه فلزات در بلورهایشان دارند.

کلیه عناصر به استثنای گازهای نادر الکترونی ظرفیتی داشته و این الکترونها در صفر درجه مطلق در قشر ظرفیت عنصر قرار دارد ولی در اثر افزایش درجه حرارت الکترونها با کسب مقداری انرژی به نوار هدایت می‌روند، انرژی لازم برای این انتقال برای هر عنصر، مقداری مشخص و معین داشته که از خصوصیات ذاتی عنصر است. اختلاف این دو نوار را نوار ممنوع یا نوار Fermi گویند شکل (۵-۱۰).



شکل (۵-۱۰)

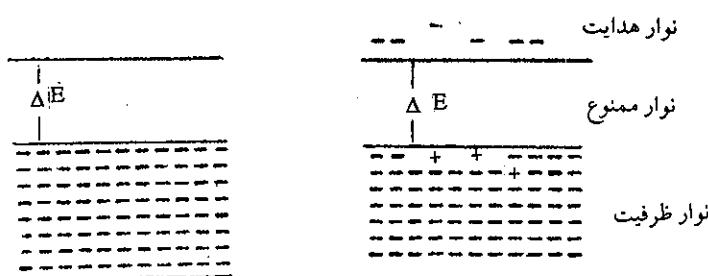
انرژی الکترون را در نوار ظرفیت به E_V و انرژی آن را در نوار هدایت به E_C نشان می‌دهند. برای فلزات اختلاف $E_C - E_V = \Delta E$ خیلی کوچک و در اثر کوچکترین تغییر درجه حرارت یا اختلاف پتانسیل، الکترونها از نوار ظرفیت به نوار هدایت می‌روند. در این حال الکترونها حالت یک گاز را پیدا می‌نمایند، ولی اگر درجه حرارت خیلی زیاد شود تحرک الکترونها زیاد و در کلیه جهات منتشر می‌شوند و در نتیجه مقاومت بالا می‌رود. نیمچه فلزات و شبه فلزات در شبکه بلوری خود تعداد الکترونها زیاد داشته و لذا اغلب به صورت کووالانس تشکیل لایه‌های هشت‌تایی کامل در کلیه بلور می‌دهند، لذا اختلاف $E_C - E_V$ برای آنها خیلی زیاد است. مثلاً اختلاف $E_C - E_V$ برای سیلیسیم برابر با $1/12$ الکترون ولت و برای ژرمنیم برابر با $7/10$ الکترون ولت است.

وقتی درجه حرارت زیاد می‌شود، گاهگاهی یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت می‌رود، یعنی الکترون مقداری انرژی کسب کرده تا بتواند از نوار ممنوع بگذرد و این انرژی باید حتماً بیشتر و یا حداقل برابر با انرژی نوار ممنوع باشد. هرچه درجه حرارت افزایش یابد، تعداد بیشتری الکترون موفق به کسب این انرژی (ΔE) برای فرار از نوار ممنوع می‌شوند. به طور کلی افزایش تعداد الکترون در واحد حجم متناسب با درجه حرارت است.

(a) نیمه رساناهای اصلی:

اگر یک بلور عنصر نیمه‌هادی کاملاً خالص را در نظر بگیریم (بلور ژرمانیم یا سیلیسیم)، در صفر درجه مطلق نوار هدایت کاملاً خالی است، در این حالت نیمه‌هادی شبیه یک نارسانای کامل می‌باشد. در درجه حرارت معمولی نوار ظرفیت کاملاً پر نبوده و در نوار هدایت مقداری الکترون وجود دارد شکل (۵-۱۱)، اینها الکترونها بیان هستند که توانسته‌اند در درجه حرارت معمولی از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل شوند، در این حالت خاصیت هدایت الکتریکی در بلور ظاهر می‌شود.

۱. الکترونها بیان که در نوار هدایت هستند تحت تأثیر میدان الکتریکی از جای خود تغییر محل می‌دهند.



(a) در حرارت معمولی (۱۸ درجه سانتیگراد) (b) در صفر مطلق یا ۲۷۳ درجه سانتیگراد
شکل (۵-۱۱) در صفر مطلق نیمه عایق شبیه یک کامپونت است، زیرا در نوار هدایت الکترونی ندارد.

۲. هر الکترون که از نوار ظرفیت خارج شده در جای خود حفره‌ای باقی می‌گذارد، فقدان الکترون در این حفره به متزله (بار الکترون که خارج شده) یک بار مثبت تلقی می‌شود. در این حالت می‌گوییم که در نوار ظرفیت مقدار P حفره مثبت به جای N الکترون که خارج شده بوجود می‌آید، این حفره‌ها نیز هدایت الکتریکی را به عهده دارند زیرا در نوار ظرفیت یک الکترون به این حفره برخورد می‌کند در نتیجه باهم خنثی می‌شوند و جای الکترون خنثی شده حفره دیگری ظاهر می‌شود، بدین ترتیب حفره مثبت^۱ تغییر محل می‌دهد. تعداد الکترونها برابر با تعداد حفره‌های مثبت است یعنی $P=n$. معمولاً تحرک حفره‌های مثبت $\frac{1}{3}$ تحرک الکترونها می‌باشد، تحرک را از رابطه زیر محاسبه می‌نمایند:

$$\mu = \frac{V}{E} \text{ تحریک} \quad E = \frac{F}{m} \text{ میدان الکتریکی} \quad \text{ولت} \quad \text{مسافت}$$

$$\mu = \frac{\frac{m}{\text{sec}}}{\frac{V}{m}} \quad \text{و از آنجا:} \quad v = \frac{m}{\text{sec}} \text{ سرعت}$$

$$\mu = m^2 V^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{در سیستم C.G.S. یا در سیستم M.K.S. می‌باشد.} \\ \sigma = n\mu_n + P\mu_p \quad \text{و رسانایی نیز به وسیله فرمول زیر داده می‌شود} \quad e = \text{میزان بار} \quad \text{می‌باشد.}$$

۱. در حقیقت یک الکترون و یک حفره مثبت به سوی یکدیگر نیرویی وارد می‌کنند و سبب جذب یکدیگر می‌گردند، درست شبیه یک اتم هیدروژن.

که در آن σ عبارتست از بار یک الکترون و μ_p تحرک حفره و μ_n تحرک الکترونهای است. اگر بلور خالص باشد:

$$\sigma = ne (\mu_n + \mu_p) \quad \text{و از آنجا:} \quad n = P$$

تمرین (۱-۵) در ژرمنیم خالص و در $K = 300^\circ$ تعداد الکترونهای در نوار حساب کنید.

$$\sigma = 2/36 \times 10^{13} \times 1/6 \times 10^{-19} (1900 + 3900) = \frac{1}{47}$$

$$\sigma = 22 \times 10^{-3}$$

$$\sigma = n \times e \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{V.S}} \right) = \frac{nI \times S \times \text{cm}^2}{\text{cm}^2 I \times R \times S} = R^{-1} \text{cm}^{-1}$$

هدایت و تعداد حفرهای مثبت در نوار ظرفیت عبارتست از:

$$\mu_n = 3900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

و تحرک حفرهای مثبت:

$$n = P = 2/36 \times 10^{13} \text{ تحرک الکترونهای } 1900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

μ_p رسانایی ژرمنیم را در این درجه حرارت

(b) اثر ناخالصی در نیمه عایقها:

وجود ناخالصیها هرچقدر هم مقدار آنها کم باشد سبب کم شدن مقاومت نیمه رسانایی شود. مثلاً وجود یک اتم آنتیموان (Sb) در مقابل 10^8 اتم ژرمنیم سبب می‌شود که مقاومت ژرمنیم از 47Ω به 100Ω اهم برسد.

در عمل برای استفاده از نیمه عایقها، تقریباً به طور کلی نیمه عایقها را که به آنها مقدار مشخصی ناخالصیها بخصوص اضافه کرده‌اند به کار می‌برند. این ناخالصیها بر دو نوع دهنده الکترون n (عنصر ستون پنجم جدول تناوبی: Sb، As، N، P) و گیرنده الکترون P (عنصر ستون سوم جدول تناوبی: B، Al، Ga، In).

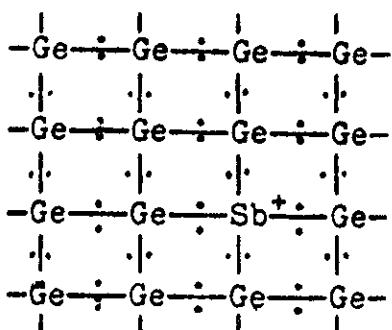
۱. نیمه رسانای نوع n :

فرض کنیم که ژرمنیم بسیار خالص داشته باشیم (کمتر از یک اتم ناخالصی به ازای 10^{11} اتم ژرمنیم). حال اگر به این ژرمنیم مقدار مشخصی آنتیموان اضافه کنیم (یک اتم آنتیموان به ازای 10^6 تا 10^9 اتم ژرمنیم) قطر یک اتم آنتیموان برابر با $2/80 \text{ A}$ و قطر اتم Ge برابر $2/40 \text{ A}$ است. اتمهای آنتیموان می‌توانند به سهولت در شبکه بلوری ژرمنیم خود را جا بدهند. آنتیموان در ستون پنجم جدول تناوبی قرار داشته و بسنایراین ۵ الکترون در لایه ظرفیت دارد، پس یک الکترون نسبت به ژرمنیم اضافه‌تر دارد، در شبکه بلوری، یک اتم آنتیموان جای یک اتم ژرمنیم را اشغال می‌کند و ۴ الکترون به صورت کووالانس با چهار اتم مجاور خود به اشتراک می‌گذارد، درنتیجه به ازای هر اتم آنتیموان یک الکترون اضافه می‌ماند که به صورت الکترون آزاد در مدار شبکه بلوری قرار می‌گیرد و خود اتم آنتیموان به صورت یون مثبت Sb^+ تبدیل می‌شود. اتم آنتیموان را دهنده می‌نامند.

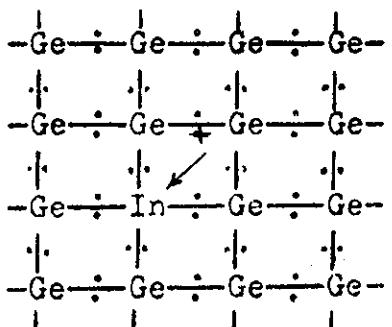
تمام اتمهای آنتیموان به صورت Sb^+ تبدیل شده و بدین ترتیب تعداد الکترونهای آزاد در مدار بیشتر از زمانی است که ژرمنیم خالص است، یعنی خاصیت هدایت به مرتبه بیشتر شده و در این حال الکترونهای حامل اکثربار الکتریکی هستند شکل (۵-۱۲).

۲. نیمه رسانای نوع P

اگر این بار به جای آنتیموان، ناخالصی دیگری از نوع عنصر ستون سوم جدول تناوبی به ژرمنیم اضافه کنیم، مثلاً اندیم (In)، یک اتم اندیم ۳ الکترون روی لایه والانس دارد، موقعی



شکل (۵-۱۲) نیمه هادی نوع n (شبکه بلوری ژرمنیم توانم با آنتیموان) که اتم In در شبکه بلوری ژرمنیم وارد می شود یک الکترون نسبت به ژرمنیم کم دارد و نمی تواند لایه ظرفیت را با ۸ الکترون مرتب کند. بنابراین، یک الکترون از اتم ژرمنیم مجاورش می گیرد و خود به صورت In^- تبدیل شده و یک حفره مثبت در روی قشر ظرفیت ژرمنیم مجاور باقی می گذارد.



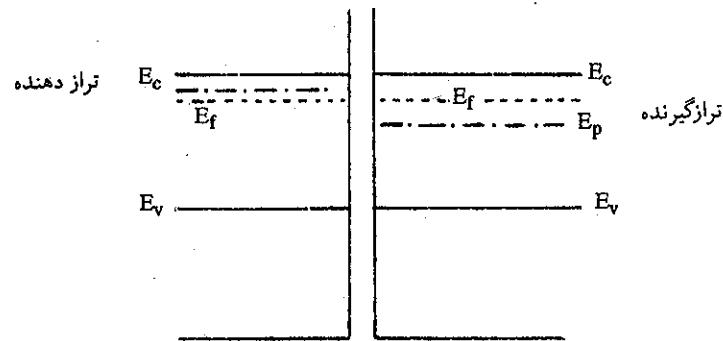
شکل (۵-۱۳) نیمه هادی نوع P (شبکه بلوری ژرمنیم توانم با اندیم)

در این حالت می گوییم اتم اندیم که یک الکترون گرفته گیرنده است، رسانایی به مراتب بیشتر شده و در این حال حفره ها حمل کننده حداقل بار خواهند بود.

۳. نیمه رساناهای مزدوج (P-n) یا (n-P) یا اتصالی Junction

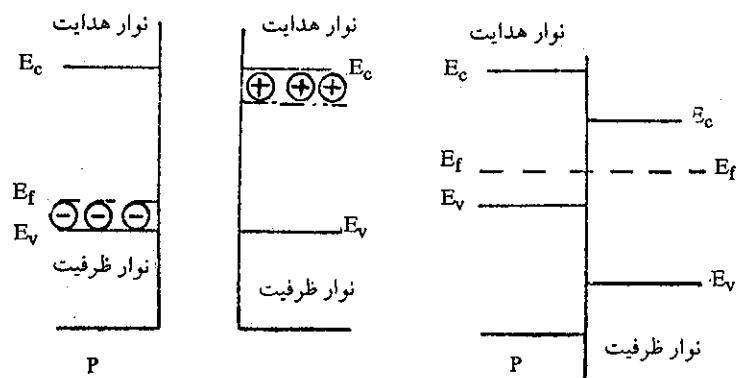
عبارتند از نیمه هادی نوع n و نوع P که بهم دیگر متصل شده اند، یا تک بلوری از ژرمنیم که یک طرف آن محتوى ناخالصیهایی از قبیل فسفر (P) و یا آنتیموان (Sb) «نیمه های نوع n» و سمت دیگر آن محتوى ناخالصیهایی از قبیل اندیم (In) و بر (B) و آلومینیم (Al) «نیمه هادیهای نوع P» است، بدین وسیله در داخل بلور بدون وجود اختلاف پتانسیل خارجی میدان الکتریکی شدیدی ایجاد می شود.

الکترونها از ناحیه n (دهنده) به ناحیه P (گیرنده) مهاجرت می کنند، به طوری که در تمام جهات اتصالهای چهارگانه در شبکه بلوری برقرار می شود و این عمل مهاجرت الکترونها



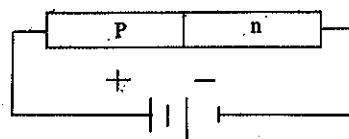
شکل (۵-۱۴) ترازهای مختلف نیمه هادیهای نوع n.

آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا اینکه اختلاف پتانسیلی که در طرفین بلور ایجاد شده مانع حرکت الکترونها شود، یعنی در این حال تراز انرژی نوار ممنوع در ناحیه گیرنده برابر با تراز انرژی نوار ممنوع در ناحیه دهنده می‌شود.



شکل (۵-۱۵) اتصال دو نیمه هادی و تحول ترازهای گیرنده و دهنده آنها.

در این حالت یک سد پتانسیل (Potential barrier) در ناحیه P ایجاد می‌شود و تمام الکترونها جذب حفره‌های مثبت می‌شوند این ناحیه را ناحیه جبران گویند شکل (۵-۱۵) و در این ناحیه اختلاف پتانسیل خیلی زیاد است. این نوع نیمه هادی را Diode نامند، زیرا کار یک لامپ دو قطبی را می‌نمایند.

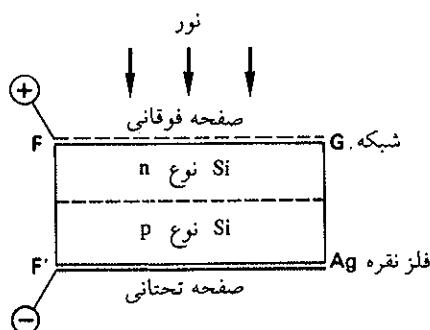


شکل (۵-۱۶) نیمه هادی مزدوج یا دیود.

از این نوع نیمه هادیها و نوچهای تحول یافته آنها به مقدار بسیار زیاد در مقیاس صنعتی

تهیه و در کلیه دستگاههای الکتریکی بکار برد می‌شوند، به نحوی که امروزه نیمه‌هادیهای مزدوج (ترانزیستورها) با حجم بسیار ناچیز خود به طور عمومی جانشین لامپهای بزرگ و حجیم دو و سه قطبی شده‌اند.

اتصال نیمه‌هادیهای نوع n بر روی نیمه‌هادی نوع p پیلی را به نام پیل نوری (photovoltaiques) تشکیل می‌دهد.



شکل (۵-۱۷) پیل نوری سیلیسیم

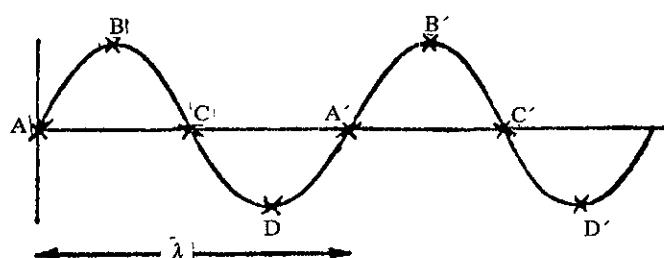
اصابت نور به صفحه فرقانی متشكل از نیمه‌هادی نوع n تولید الکترون نموده و شدت جریانی از مدار عبور می‌کند با قرار دادن تعداد بسیار زیادی از این پیلهای نوری در گذار یکدیگر می‌توان شدت جریان قابل ملاحظه‌ای به وجود آورد. این پیلهای نوری را نباید با پدیده فتوالکتریکی اشتباہ کرد، مکانیسم آنها کاملاً متفاوت از هم می‌باشد. پیلهای نوری را به خصوص در سفینه‌های فضایی برای تأمین انرژی دستگاههای گیرنده و فرستنده به کار می‌برند. در شکل زیر بخشی از پیلهای خورشیدی سفینه فضایی ونسوس ۳ رو سها دیده می‌شود.



ت) پرتو X و ساختار بلورها

x - ray and Crystal Structure

شکست پرتو X به وسیله بلورها پدیده‌ای بسیار با اهمیت بوده و در اغلب موارد برای تعیین وضعیت اتمها در جامدات مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل (۵-۱۷) یک موج الکترومغناطیسی را در لحظه t و $t+dt$ نمایش می‌دهد. در این لحظه وضعیت ماکریسمهای موج به طور یکسان تغییر محل داده‌اند، به عبارت دیگر ماکریسمهای موج با سرعت C در واحد زمان منتشر می‌شوند. تعداد ماکریسمهای موج که در یک ثانیه به یک نقطه می‌رسند، عبارتست از ν که فرکانس یا بسامد موج نامیده می‌شود.



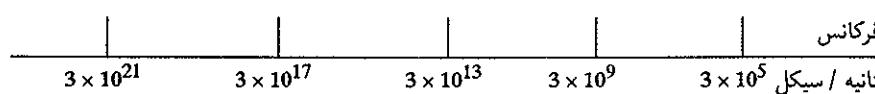
شکل (۵-۱۸) انتشار یک موج الکترومغناطیسی

$$\frac{C(\text{cm/sec})}{\nu(\text{cycle/sec})} = \nu(\text{cycle/sec})$$

ارتفاع و یا ماکریسم موج را دامنه یا Amplitude و فاصله بین دو ماکریسم را طول موج نامند. امواج الکترومغناطیسی شامل نورهای قابل رویت، زیر قرمز و فرابنفش و همچنین امواج رادیویی و پرتوهای γ و X می‌گردد. این امواج الکترومغناطیسی که تأثیرات متفاوتی بر روی ماده دارند همه در خلاه با سرعت ثابت $C = 2/98 \times 10^1 \text{ cm/sec}$ منتشر می‌شوند، اختلاف آنها مربوط به طول موج یا فرکانس است. امواج رادیویی طول موجی در حدود سانتیمتر تا چندین متر دارند و حال آنکه نورهای مرئی طول موجی مابین 7×10^{-6} تا 4×10^{-7} سانتیمتر دارند. مشخصات امواج مختلف در جدول (۵-۳) گنجانده شده است.

	10^{11}	10^9	10^7	10^5	10^3	10^1	10	10^3	10^5	10^7
	γ	پرتو X	پرتو γ	ماوراء بنفش	ماوراء نورمنشی	مادون قرمز	رادار	موج کوتاه	موج متوسط	موج بلند

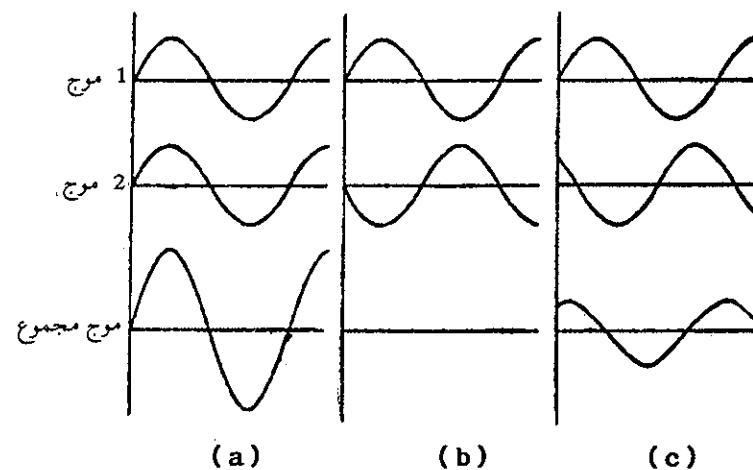
امواج رادیویی



(a) تداخل دو موج Wave interference

شدت یک پرتو الکترومغناطیسی متناسب با مربع دامنه (ماکزیمم) موج می‌باشد. اگر مطابق شکل (۱۹-۵) دو موج که ماکزیمم آنها با یکدیگر همزمان و یا به عبارت دیگر هم فاز باشند با یکدیگر متحده شوند، میدان الکترومغناطیسی حاصل افزایشی بوده و تولید میدانی به شدت بیشتر می‌نماید. این افزایش را که می‌توان با درنظر گرفتن شدت پرتو مجسم نمود، تداخل سازنده یا Constructive interference گویند.

از طرف دیگر اگر دو موج وضعیت یکسان نداشته باشند مثلاً یکی از موجها زمانی به ماکزیمم مثبت خود برسد که دیگری ماکزیمم منفی باشد، این دو موج را در فاز مخالف گویند و در این حالت از اتحاد این دو موج میدانهای الکتریکی و مغناطیسی همدیگر را خنثی می‌نمایند و دو موج شدتی نخواهند داشت.



شکل (۱۹-۵) اتحاد موجها (a) دو موج هم فاز (b) دو موج در فاز مخالف (c) دو موج با فازهای متفاوت

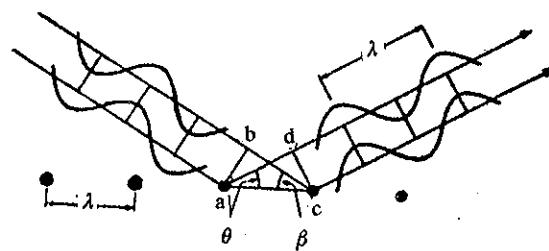
(b) بازتاب پرتو X

مادامی که پرتو نورانی از یک ساختار تنابی^۱ یعنی آرایشی که در آن یک یا دو عضو اصلی مرتبأ تکرار می‌شود عبور می‌نمایند، نمودار یا تصویری از پرتو X حاصل می‌شود. برای تهیه تصویر و یا نمودار مشخص، باید فاصله بین اتمها تقریباً برابر با طول موج پرتو مورد استفاده باشد. یک شبکه بلوری، ساختاری تنابی و سه بعدی داشته و فاصله بین اتمها یک تقریباً در حدود 10^{-8} سانتیمتر است. بنابراین برای به دست آوردن تصویر شکست، باید از پرتو Xی که طول موجش تقریباً در حدود 10^{-8} سانتیمتر است استفاده نمود.

موقعی که پرتوهای X به طول موج λ به یک ردیف از اتمها (که در صفحه قرار دارند) می‌خورند، بازتابی برابر با زاویه θ تحمل خواهد کرد. اگر اختلاف در مسیر پرتوها مضرب صحیحی از طول موج باشد، پرتوهای بازتاب یافته در موقع برخورد به دستگاه تشخیص

۱. آرایش کلیه بلورها تنابی است. زیرا اتمها، مولکولها و یا یونها بی‌دریبی در وضعیت مشابه و معینی قرار می‌گیرند.

شدتی ماکزیمم خواهند داشت، یعنی در این حالت موجها هم‌فاز خواهند بود. بنابر شکل (۵-۲۰) اختلاف مسیر پرتوها در موقع برخورد به یک ردیف از اتمهای بلور برابر با $ad-bc$ می‌باشد و این مقدار باید برابر با $n\lambda$ باشد که در آن n مضربی صحیح مانند $1, 2, 3, \dots$ است.



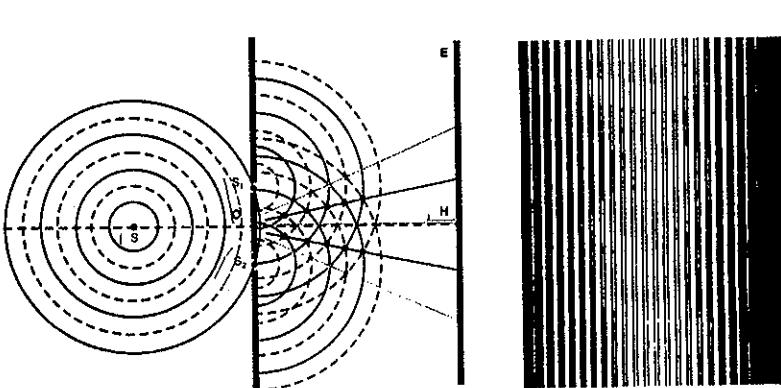
شکل (۵-۲۰) بازتاب پرتوهای X نوست طبق دسته از اتمهای سطحی بلور

$$ad-bc = n\lambda \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\frac{bc}{h} = \cos\beta \quad \frac{ad}{h} = \cos\theta$$

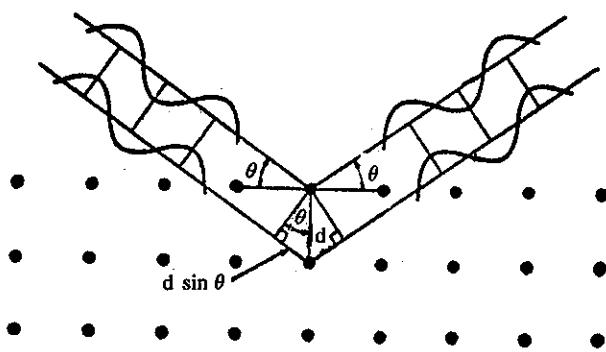
$$ad - bc = h(\cos\theta - \cos\beta) = n\lambda$$

به ازای $n = 0$ زاویه $\theta = \beta$ درنتیجه موقعی که زاویه تابش و زاویه بازتاب باهم برابر هستند، دستگاه تشخیص شدت ماکزیممی را نشان می‌دهد. توجیه این امر این است که به علت تنایی بودن شبکه بلوری، یک صفحه از اتمها، یک دسته از پرتوهای X را بازتاب خواهند کرد (تقریباً شبیه یک آینه که نور مرئی را بازتاب می‌کند). با وجود این یک صفحه از اتمها فقط یک دسته محدودی از پرتوهای X را بازتاب می‌دهد و بنابراین شدت پرتوهای بازتاب یافته، جزئی از شدت پرتوهای تابیده شده است. برای به دست آوردن تصویری بازتاب یافته، جزئی از شدت پرتوهای تابیده شده است. برای به دست آوردن تصویری



آزمایش یانگ: نورهای منبع S از دو شکاف S_1 و S_2 به صفحه حساس E تابیده می‌شوند در نقطه H نورها ماکزیمم شدت خود را دارند خطوط روشن محل اتحاد امواج است. موقعی که نورها هم‌فاز هستند بر روی صفحه حساس خطوط روشن را ایجاد می‌کنند. مادامیکه دو فاز مخالف هم هستند خطوط سیاه را به وجود می‌آورند (b) خطوط نیمه روشن در بین خطوط سیاه مربوط به امواجی است که فازهای متفاوت از هم دارند (c).

مشخص باید شرایط قائم کننده دیگری را فراهم نمود. موجهای بازتاب یافته حاصل از برخورد پرتوها با اتمهایی که در صفحات پی درپی و موازی قرار گرفته‌اند، باید در موقع برخورد با دستگاه تشخیص هم‌فاز باشد، تا شدت ماکریم می‌تواند تصویر مشخصی حاصل شود.



شکل (۵-۲۱) بازتاب پرتوی X در اثر برخورد با صفحات پی درپی اتمها.

شکل (۵-۲۱) شرط رسیدن به شدت ماکریم را مشخص می‌کند. برای اینکه موجها در موقع برخورد به دستگاه تشخیص هم‌فاز باشند باید اختلاف مسیر آنها برابر با مضرب صحیحی از طول موج یعنی $n\lambda$ باشد که در آن n عدد کاملی است. به کمک شکل (۵-۲۱) مشخص می‌شود که اختلاف مسیر برای دو موج برابر $2dsin\theta$ است که در آن d عبارتست از فاصله دو صفحه از اتمهای پی درپی و از آنجا:

$$n\lambda = 2dsin\theta \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

همانطور که قبل گفته شد رابطه $n\lambda = 2dsin\theta$ رابطه برگ Bragg¹ نامیده می‌شود. در مورد تشخیص ساختار بلوری اجسام، از پرتو X به طول موج مشخص استفاده می‌کنند. در نتیجه با اندازه گیری زاویه انحراف و شدت پرتوها در موقع برخورد به دستگاه تشخیص، فاصله بین اتمها یا d مشخص خواهد شد.

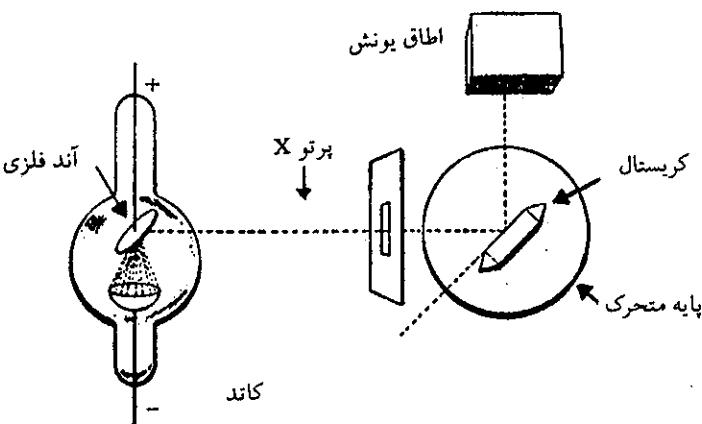
قبل گفته شد که موزلی Moseley با دانستن فاصله d و اندازه گیری شدت و زاویه بازتاب، طول موج پرتو X مشخص کننده عناصر را اندازه گرفت.

در موقع برخورد پرتو X با ساختار تناوبی یک صفحه از اتمها، زاویه تابش اگر برابر با زاویه بازتاب باشد، شدت ماکریم حاصل می‌شود. در مورد صفحات پی درپی نیز باید فاصله صفحات از هم تناوبی و یا به عبارت دیگر یکسان باشد و گرنه تصویر مشخصی حاصل نخواهد شد و به همین علت است که در مورد مایعات رابطه فوق بدون ارزش است زیرا اتمها در یک مایع به صورت نامنظم قرار گرفته‌اند (در مورد یک جسم آمورف نیز رابطه فوق فاقد ارزش است).

1. Bragg (William Henry) (1862-1942) انگلستان

Bragg (William Lawrence) (1890-1971) انگلستان

برگ بدر و پسر می‌باشد. هر دو عضو انجمن سلطنتی لندن و عضو افتخاری آکادمی علوم پاریس بودند. ساختار بلورها و به خصوص آلیاژها را به کمک پرتو X مشخص نموده‌اند و فرمول $n\lambda = 2dsin\theta$ به نام آنها مشهور است در سال ۱۹۱۵ هر دو برنده جایزه نوبل فیزیک شدند.



شکل (۵-۲۲) تصویری از دستگاه طیف نگار پرتو X برگ (Bragg).

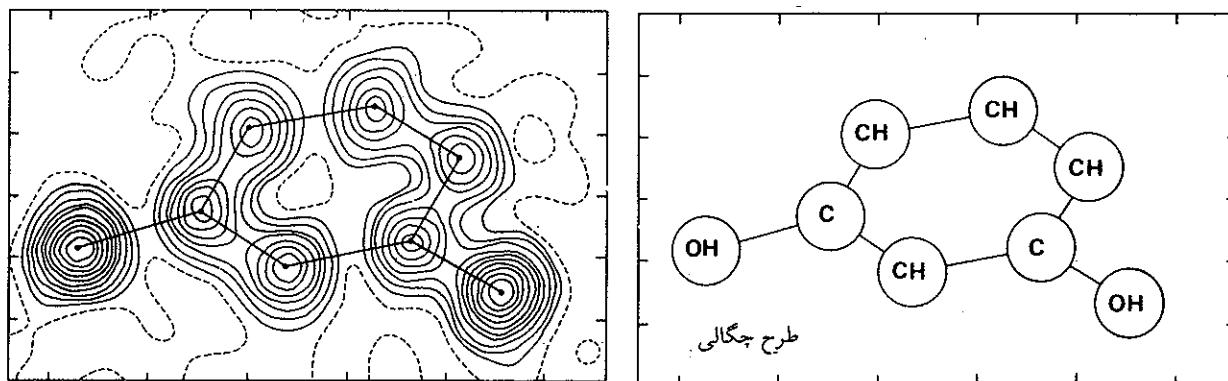
پرتوهای X با طول موج یکسان (تکفام) که از برخورد الکترون منتشره از کاتد به یک آند فلزی مشخص حاصل می‌شوند به بلوری که ببروی یک پایه متحرک قرار گرفته می‌تابند. شکل (۵-۲۲). پرتوهای بازتاب یافته به دستگاه تشخیص D که یک اتاق بونش می‌باشد تابانده می‌شوند. موقعی که بلور را در وضعیت نامشخصی قرار داده‌ایم، مقدار جزئی از پرتوها بازتاب پیدا می‌کنند و اتاق بونش شدت ضعیفی را نشان می‌دهد. برای اینکه قسمت اعظم پرتوها بعد از عبور از بلور به اتاق بونش برستند باید شرط برگ تأمین شود، لذا باید آنقدر بلور را تغییر محل داد تا در اتاق بونش ماکریزم شدت احساس شود. در این حالت پرتوهای X به صفحات پی‌درپی اتمها اصابت کرده و بازتاب می‌یابند. در این حال زاویه انحراف θ مشخص می‌شود، حال چنانچه بلور را تغییر محل دهیم شدت پرتوها در اتاق بونش کمتر احساس می‌شود، تا باز به ازای وضعیت مشخص دیگری از بلور، شدت به ماکریزم خواهد رسید. در این حال زاویه انحراف θ خواهد شد و اگر باز عمل را تکرار کنیم چندین زاویه انحراف دیگر مشخص خواهد شد. به طور کلی هر کدام از زوایا، صفحات پی‌درپی را در سه بعد مشخص می‌کنند. با وجود این صفحه‌ای که در آن تعداد اتمها بیشتر باشد مقدار زیادتری از پرتوهای X را بازتاب خواهند داد.

(۵) پرتو X و چگالی الکترونی

اندازه زاویه بازتاب و استفاده از رابطه برگ، اجازه می‌دهد که فاصله بین صفحات را در یک شبکه بلوری، مشخص نماییم. البته در این تحقیق فرض می‌نماییم که صفحات شبکه‌ای اتمها، از نقاط مشابه‌ای تشکیل یافته‌اند و قادرند پرتوهای X را منکسر کنند (بدون درنظر گرفتن ساختار واقعی هریک از این نقاط). در حقیقت نقاط شبکه بلوری، اتم یا مولکول و یا دسته‌ای از مولکولها می‌باشند که دارای آرایش ساختاری کم و بیش پیچیده بوده و هر کدام به وسیله الکترونها احاطه شده‌اند. در واقع این الکترونها هستند که سبب شکست پرتوهای X می‌شوند. بنابراین، شدت شکست پرتوهای X و یا شدت جریان حاصله در اتاق بونش، بستگی به تعداد و توزیع الکترون در نقاط مختلف شبکه بلوری دارد. توزیع الکترونها در

اطراف نقاط شبکه بلوری، بستگی به نوع آرایش مولکول و یا اتمی که این نقاط بلور را اشغال کرده دارد. بدین ترتیب با مطالعه زاویه شکست و شدت پرتوهای شکسته شده نه تنها آرایش ساختمانی بلور مشخص می‌شود، بلکه آرایش الکترونی فرد فرد اتمها و یا مولکولهای تشکیل دهنده بلور نیز مشخص خواهد شد.

به کمک دستگاههای دقیق و روشهای حساس امکان دارد تصویرهایی از چگالی الکترونی در مولکولهای پیچیده و بلوری شکل به دست آورد. شکل (۵-۲۳) آرایش مولکول رزورسینول، $C_6H_4(OH)_2$ را که به کمک شکست پرتو X حاصل شده، نمایش می‌دهد. منحنیهای موجود در این شکل خطوط چگالی متوسط و ثابت الکترونی را نشان می‌دهند و در واقع به‌نحوی غیرقابل انکار آرایش هندسی مولکول را به صورت زیر مشخص می‌نمایند، یعنی تمام اتمها در یک صفحه قرار گرفته‌اند.



شکل (۵-۲۳) طرح چگالی الکترونی رزورسینول خطوط منقطع عبارتست از ۰/۵ بار الکترون در یک آنگstrom مربع.

طرحهای چگالی الکترونی حاصل از انعکاس پرتو X، طول پیوند و زاویه پیوند ترکیبات مختلف را به دست می‌دهند.

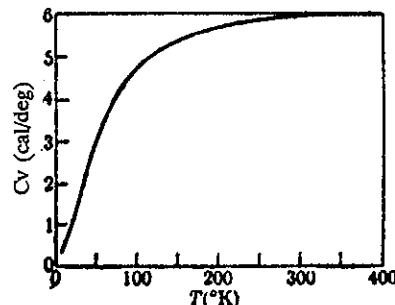
یکی از نتایج جالب حاصل شده از مطالعه شکست پرتوهای X تعیین عدد آلوگادر و است. به کمک پرتوهای X با طول موج ثابت و مشخص، فاصله بین صفحات بلور را تعیین می‌کنند و با دانستن فاصله بین اتمها در یک بلور به حجم مشخص می‌توان حجم یک مولکول و یا یک اتم بلور را تعیین نمود. حال اگر حجم یک مول از بلور را تقسیم بر حجم یک مولکول و یا یک اتم بلور بنماییم، عدد آلوگادر و به دست می‌آید.

ث) خواص گرمایی جامدات

بنابر قانون دولن و پتی (Dulong and Petit) ظرفیت گرمایی یک اتم گرم از عنصر جامد تقریباً در حدود $6/3 \text{ cal}^{\circ}/\text{c}$ است. تجربه نشان می‌دهد که این قانون منحصر به عناصر تنها نبوده، بلکه در مورد جامدات مرکب نیز ظرفیت گرمایی در حدود $6 \text{ cal}^{\circ}/\text{c mole}$ می‌باشد.

ولی باید به‌حاطر داشت که این قانون استثنائاتی هم دارد. در درجه حرارت عادی ظرفیت گرمایی خیلی از مواد ضعیفتر از مقدار گفته شده در فرق است. این مواد استثنایی، بلورهایی هستند که از اتمهای سبک نظیر بور و کربن و بریلیم تشکیل شده، که سخت بوده و

نقطه ذوب خیلی بالا دارند. به علاوه قانون دولن و پتنی در درجات حرارت بالا قابل اجرا برای مواد مركب می‌باشد. چیزی که از این عبارت نتیجه می‌شود این است که ظرفیت گرمایی یک جامد ثابت نیست بلکه بر حسب درجه حرارت متغیر است و یا به عبارت بهتر ظرفیت گرمایی جامدات، تابع درجه حرارت است. متحنی تغییرات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت بر حسب درجه حرارت در شکل (۵-۲۴) نمایش داده شده است. در صفر مطلق ظرفیت گرمایی تمام مواد صفر است. بتدریج که درجه حرارت اضافه می‌شود ظرفیت گرمایی افزایش یافته ولی سرعت این افزایش بر حسب نوع ماده متفاوت است و بالاخره در درجه حرارت‌های بالا، ظرفیت گرمایی کلیه مواد $\frac{6}{3}$ کالری بر درجه به ازای هر مول ماده خواهد شد. در سال ۱۹۰۵ اشتاین علت تغییرات ظرفیت گرمایی را بر حسب درجه حرارت تفسیر کرد و در واقع تفسیر اشتاین سبب اعتبار فرضیه کوانتاوی پلانک گردید.



شکل (۵-۲۴) ظرفیت گرمایی نقره در حجم ثابت.

ج) نقايس یک بلور

در یک ترکیب بلوری که تشکیل آن از معادله شیمیایی صحیح Stoichiometry پیروی می‌کند، تعداد یونهای مثبت و منفی عیناً برابر با نسبت به کاربرده شده در فرمول شیمیایی است، با وجود این در چنین بلوری دونوع نقص ایجاد می‌شود، که نقايس شوتکی Schottky و فرانکل Frenkel نامیده می‌شوند.

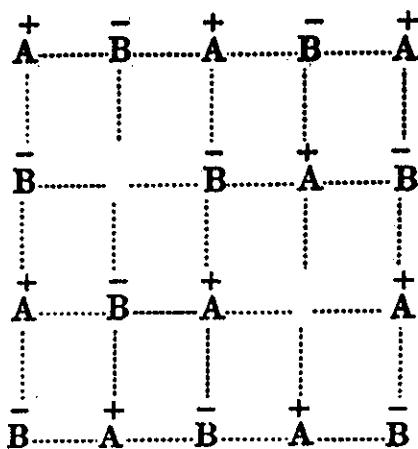
در صفر درجه مطلق اتمها و یونهای یک بلور سعی دارند با نظم کامل در کنار یکدیگر قرار گیرند. بتدریج که درجه حرارت اضافه می‌شود یونهای موجود در بلور تمایل به ترسی محل خود پیدا می‌کنند. احتمال مهاجرت یونها در شبکه بلوری متناسب با درجه حرارت است، همین تغییر محل یونها را عیب یا نقص بلور گویند. چون این عمل متناسب با درجه حرارت و یا متناسب با درجه بی نظمی (انتروپی Entropy) است، لذا عیب بوجود آمده را غالباً نقص ترمودینامیکی نامند. تعداد یونهای جا به جا شده (n) در هر سانتیمتر مکعب بلور را به وسیله فرمول توزیع آماری بولتسمن Boltzmann مشخص می‌نمایند.

$$n = N e^{-W/2KT}$$

که در آن N تعداد اتمها یا یونها در هر سانتیمتر مکعب، W انرژی لازم برای بوجود آوردن یک عیب، K ثابت بولتسمن برای گازهای کامل و بالاخره T درجه حرارت و e پایه نپرین و برابر با $2/73$ است.

(a) نقص شوتکی Schottky

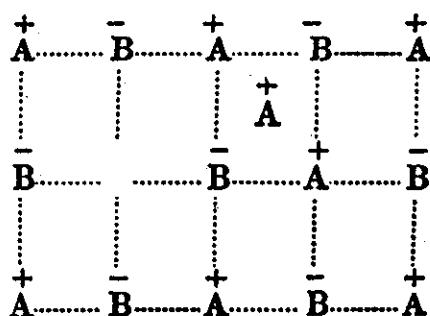
مادامی که یک یون مثبت و یک یون منفی در داخل بلور تغییر محل می‌دهند، یک جفت حفره در شبکه بلوری تشکیل خواهد شد شکل (۵-۲۵). چنین نقصی اغلب در ترکیبات یونی که عدد کوردناسیون بزرگ داشته و ابعاد یونهای مثبت و منفی تقریباً مشابه هستند به وجود می‌آید، CaCl و NaCl .



شکل (۵-۲۵) نقص شوتکی

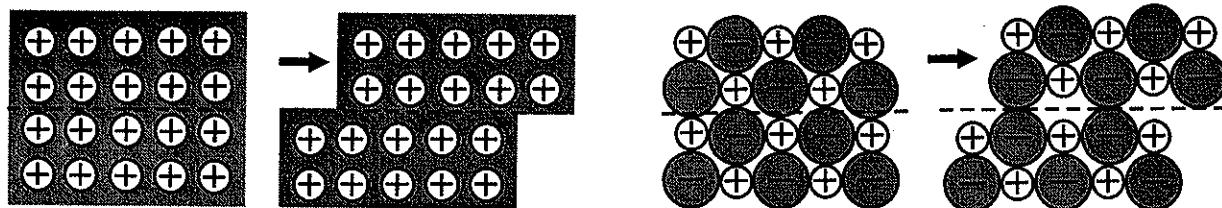
(b) نقص فرانکل Frenkel

عبارتست از انتقال یک یون از محل اصلی خود به بین یونهای دیگر. در محل یون جایبها شده یک حفره باقی می‌ماند و حال آنکه یون مذبور در بین صفحات یونها قرار خواهد گرفت شکل (۵-۲۶).



شکل (۵-۲۶) نقص فرانکل

این نوع نقايس در بلورهایی به وجود می‌آید که ابعاد یونهای مثبت و منفی تشکیل دهنده آنها متفاوت است (خصوصاً در حالتی که یونهای مثبت به مرتبه کوچکتر از یونهای منفی باشد نقص فرانکل در بلور بهتر ظاهر می‌شود). وجود معايب فوق در بلورها رسانایی الکتریکی مختصری را سبب می‌شود.



تغییر شکل ایجاد شده در یک فلز بوسیله نیروی \bar{F} نقصی در بلورها به وجود نمی آورد و نیروی دافعه‌ای ایجاد نمی گردد.

تغییر شکل ایجاد شده در بلور یونی پس از اعمال فشار \bar{F} نیروی دافعه‌ای در بین یونها ایجاد می‌کند و شبکه بلورین از هم گسیخته می‌گردد.

۲-۵ شیمی فضایی

الف) ترکیبات شیمیایی شبکه‌ها و سیستم‌های بلوری

طبیعت ترکیب شیمیایی هرچه که می‌خواهد باشد، به‌هر صورت از اجتماع اتمها یا یونها و یا مولکولها درست شده است. مسئله اصلی توزیع فضایی اتمها و الکترونها بیان است که هم‌دیگر را احاطه کرده و توصیف پراکندگی آنها در فضاء، شیمی فضایی نامیده می‌شود. توزیع اتمها و الکترونها نه تنها بستگی به طبیعت آنها بلکه همچنین وابسته به نیروی اعمال شده بین اتم و حوالی الکترونی آن دارد، یعنی طبیعت نیروی پیوند شیمیایی که غالباً از نوع نیروهای الکترواستاتیک می‌باشد.

در آغاز این بخش ساختار اجسام جامد مبلور شده را که غالباً به وسیله شکل‌های چند وجهی مشخص می‌شوند که حتی می‌توان آنها را با چشم دید، مطالعه می‌نماییم. این شکل‌ها معمولاً به وسیله صفحات مستطحی که عناصر در آن تقارن مشخص دارند محدود شده‌اند. بلور شناسی کلاسیک از مدت‌ها قبل دسته‌بندی انواع مختلف بلورها را بر حسب تقارن چرخشی شکل خارجی آنها طبقه‌بندی کرده است. بر حسب چگونگی گروه‌بندی عوامل تقارن، می‌توان تا حد ممکن دسته‌بندی تقارنی متفاوت از هم به دست آورد.

بنابر مرکزها، محورها و یا وجوده $\frac{3\pi}{2}$ دسته‌بندی تقارنی در بلورها تشخیص داده می‌شود. با وجود این می‌توان این $\frac{3\pi}{2}$ دسته را در ۷ سیستم بلوری براساس شماره و محور تقارن تنظیم نمود. یک محور تقارن را از درجه 0° گویند اگر شکل آن بعد از $\frac{2\pi}{n}$ چرخش حول محور تغییر نکرده باشد. محورهای تقارن را با علامت Λ_n نمایش می‌دهند. $\frac{n}{2} = \Lambda_2$ محور از مرتبه ۲ و $n = \Lambda_3$ از مرتبه ۳ و $n = \Lambda_4$ از مرتبه ۴ و ... می‌باشند. در جدول (۴-۵) مشخصات هفت سیستم مختلف گنجانده شده است.

نوع سیستم	چند وجهی موردنظر با شکل ابتدایی آنها	عوامل تقارن محور، مرکز	نمونه
۱ Cubique	مکعب هشت وجهی $\{\}$ اشکال مشتق از آن چهار وجهی	$\Lambda_4, \Lambda_3, \Lambda_2$	NaCl CaO
۲ Hexagonal	منشور قائم با قاعده شش وجهی منظم	Λ_6, Λ_2	گرافیت ZnS (پُرتریت)
۳ Quadratique	منشور قائم با قاعده مریع	Λ_4, Λ_2	Sn (سفید) TiO ₂
۴ Rhomboédrique	متوازی السطوح با شش وجه لوزی شکل	Λ_3, Λ_2	CaCO ₃ (کلیست) Al ₂ O ₃ (نوع α)
۵ Orthorhombique	منشور قائم با قاعده لوزی	Λ_2	(نوع مختلف) S (منشوری) BaSO ₄
۶ Monoclinique	منشور خمیده با قاعده مریع مستطیل	Λ_2	FeSO ₄ و ۷H ₂ O (نوع منشوری) S
۷ Triclinique	یک مرکز تقارن متوازی السطوح به هر شکل که باشد		CuSO ₄ و ۵H ₂ O

جدول (۴-۵) مشخصات هفت سیستم مختلف منتج از دسته‌بندی برآورده

در سال ۱۸۴۰ براوه (Bravais)^۱ فرضیه‌ای بیان کرد که مطابق آن می‌باید شکل هندسی سیستم مورد نظر به توزیع فضایی اتمهای آن ارتباط داده شود، یعنیها یا مولکولها در رئوس و یا روی کره‌های شبکه‌ای در سه بعد قرار گیرند. تکرار شکل فضایی منظم یک گروه از اتمها که انگیزه یا واحد تکراری بلور (Motif Cristallin) نامیده می‌شود از اهم فرضیه براوه می‌باشد. (تکرار شکل فضایی یا انگیزه تبلور را در اینجا موتیف motif گوییم). تکرار موتیف به وسیله سه بردار $\vec{a} = \vec{OA}$, $\vec{b} = \vec{OB}$, $\vec{c} = \vec{OC}$ که ارزش آنها در حدود ابعاد اتمی یعنی حدود چند آنگستروم (\AA^0) است مشخص می‌گردد. متوازی السطوحی که به وسیله این سه بردار تشکیل شده حلقه‌های بلورین یا (Maille Cristalline) نامیده می‌شود. حلقه‌های بلورین، تمام واحدهای تکراری را دربردارند، اتمها می‌توانند در مبدأ مختصات O یا روی سه وجه مجاور و یا روی سه یال مجاور به هم (دو وجه مجاور) قرار گیرند. بینهایت بودن تعداد انتقالات $m\vec{a} + n\vec{b} + l\vec{c}$ فضای بلور را مملو از انگیزه‌های مشابه با واحدهای تکراری واقع در محلهای مشابه می‌نماید. مجموعه اینها شبکه فضایی مشتمل از صفحه‌های پر شده از کره‌ها است که آنها را صفحه‌های مشبک یا (Reticulaire) گویند. فرضیه براوه در سال ۱۹۱۲ به وسیله وُن لاو Von.Lave به نحو بسیار شایسته‌ای بعد از اکتشاف پرتو X مورد تأیید قرار گرفت. کوتاه زمانی بعد برآگ‌ها Braggs با تابش دسته‌ای از پرتوهای X و شکست آن بروی بلورها فاصله بین صفحه‌های مشبک را اندازه گرفتند (مراجعة شود به صفحه ۲۱۵) اشکال (۲۰-۵ و ۵-۵) با اندازه گیری l برای جهت‌های مختلف بلور (یا صفحه‌های مشبک در محورهای مختلف) می‌توان شبکه بلوری ماده مورد آزمایش را مشخص نمود. روشهای جدیدتری نیز اخیراً برای تشخیص ساختار شبکه‌های بلوری به کار برده می‌شوند. تحقیقاتی دقیق بروی تعداد بسیاری از انواع شبکه‌های بلوری با روش برآگ و با روشهای جدید، امکان تشخیص ساختار ۱۴ شبکه مختلف از طبقه‌بندی‌های براوه را به دست داده است. و می‌توان نشان داد که از ۷ سیستم بلورین و شکل ابتدایی آنها چندین نوع طبقه‌بندی فرعی برای برخی از سیستمها به وجود آورد.

(۱) توزیع ساده: ذرات یا اتمها در رئوس شکل بلورین قرار دارند این نوع توزیع را با P یعنی ابتدایی (Primitive) مشخص می‌کنند.

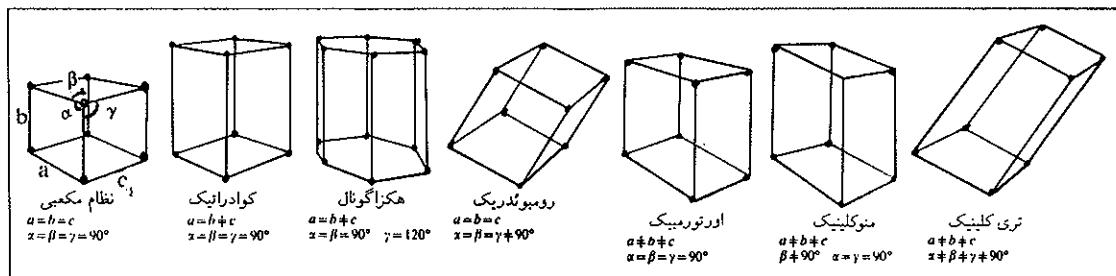
(۲) توزیع مرکزدار: ذرات یا اتمها در رئوس و مرکز شکل بلورین قرار دارند این نوع توزیع را I گویند. (حرف I از واژه آلمانی Innerzentrier یعنی مرکزدار گرفته شده است).

(۳) توزیع دو وجه مرکزدار: اتمها در رئوس و در مرکز دو وجه قاعده قرار گرفته‌اند. این نوع توزیع را C گویند. (C از واژه فرانسوی Centré اقتباس شده است).

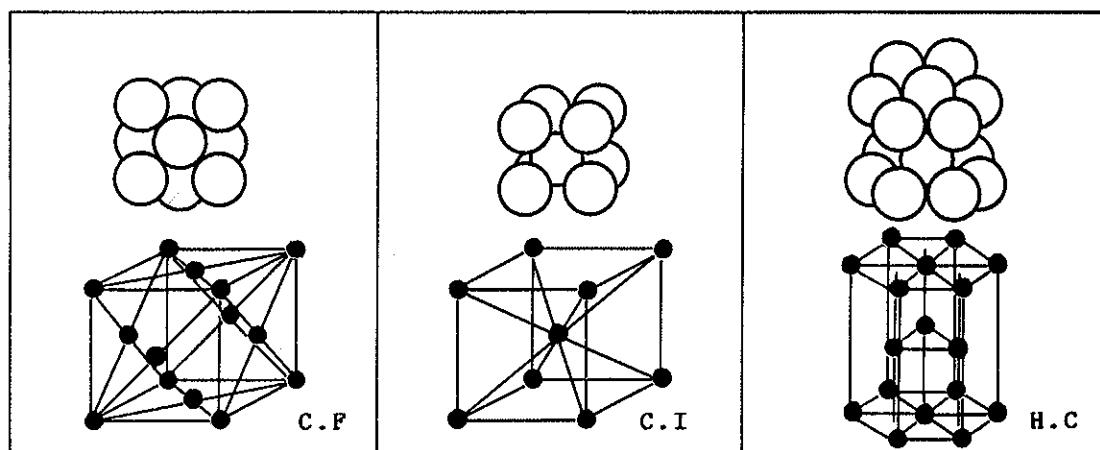
(۴) توزیع وجهه مرکزدار: ذرات و یا اتمها در رئوس و در مرکز کلیه وجهه قرار دارند این نوع توزیع را F با Centré (یعنی face Centré) مشخص می‌کنند.

شبکه‌های بلوری بسیار متداول عبارتند از مکعبی مرکزدار CI (علامت Cubique). شبکه‌های بلوری با وجهه مرکزدار که به CF نمایش می‌دهند بالاخره شش وجهه فشرده که به صورت HC نمایش می‌دهند، دسته اخیر نادرتر از دستجات قبلی است. در شکل (۵-۲۷) انواع سیستمهای بلوری در شکل ابتدایی آنها یعنی P نمایش داده شده است و در شکل (۵-۲۸) سه نوع شبکه فوق به انضمام شکل فشرده آنها نمایش داده شده است. جدول

(۵-۵) نمونه‌ای از فلزات را که در یکی از انواع سه شبکه بلوری فوق مبتلور می‌شوند مشخص می‌کند.



شکل (۵-۲۷) توزیع ساده با شکل ابتدایی بلورها (P) کلیه اتمها با یونها در رئوس شکل بلورین قرار دارند. در این شکل ۷ دسته بلورهای طبقه‌بندی شده به مسیله براوه که مشخصات آنها در جدول (۵-۴) داده شده است، دیده می‌شوند.



شکل (۵-۲۸) سه نوع شبکه بلورین، اغلب فلزات در یکی از این سه سیستم مبتلور می‌شوند. فلزات نجیب از نوع طلا، پلاتین و نقره در شبکه C.F فلزات قلبایی در شبکه C.I و بالآخره عناصر محدودی در شبکه H.C تبلور حاصل می‌کنند.

ساختار مکعبی با سطوح مرکزدار C.F	من Cu	نقره Ag	طلاء Au	آلومینیم Al	نیکل Ni	پلاتین Pt	آهن Fe
ساختار مکعبی مرکزدار C.I	سدیم Na	پتاسیم K	سزیم Cs	آهن Fe			
ساختار شش وجهی فشرده H.C	منیزیم Mg	روی Zn	کلسیم Ca	کربالت Co			

جدول (۵-۵) نمونه‌هایی از فلزات و سیستم تبلور آنها

ب) شیمی فضایی فلزات خالص

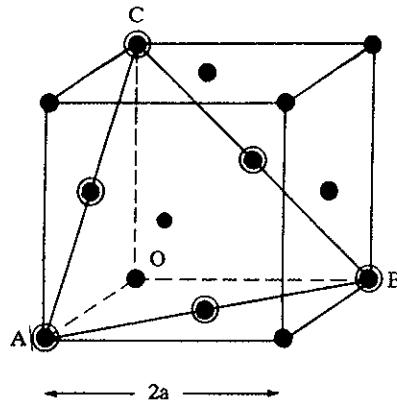
ساختار بلوری Fe در فلزات مشابه نوع α , Al و Mg به طور کلی فلزات به علت داشتن رسانایی الکتریکی و گرمایی که منتج از ساختار شبکه بلورین آنهاست و داشتن برخی اختصاصات مکانیکی (مقاومت، قابلیت مفتوش شدن و قابلیت کشش) متفاوت از شبه فلزات می باشند. تعداد آنها ۷۵ در بین ۱۰۸ عنصر شناخته شده است. ساختار بلوری آنها از چند استئنا گذشته (منگنز و اورانیم) همه در شبکه های فشرده نظری C.I, C.F و HC متبادر می شوند. دلیل داشتن چنین آرایشی در فلزات همانطور که قبل آگفته شد داشتن الکترون های متحرک که متعلق به اتم مشخص و معینی نبوده و در اطراف تمام اتمها تقریباً آزادانه حرکت دارند می باشد. نیروی اتصال بلور های فلزی به طور یکنواخت در تمام جهات اثر داشته و بنابراین توزیع فضایی آنها بسیار قرینه و بسیار فشرده و در نتیجه مقاومت مکانیکی بسیار زیاد دارند.

(a) آرایش C.F

نمونه چنین آرایشی در شکل (۵-۲۹) داده شده است. هر واحد از شبکه به صورت مکعبی با اضلاع $2a$ معرفی شده است. واحد تکراری شامل ۴ اتم یعنی $(3+1)$ است. زیرا در رئوس ۸ اتم قرار گرفته و هر یک از آنها با یک مکعب دیگر مجاور است لذا ۸ مجاور وجود دارد و از آنجا $\frac{1}{8}$ یعنی یک اتم مربوط به هر مکعب خواهد بود. از طرف دیگر چون در مرکز ۶ وجه هر مکعب، ۶ اتم و وجه مشترک بین دو مکعب است لذا $\frac{6}{2} = 3$. در مثلث ABC

اگر R شعاع فضایی اتمها باشد رابطه آن با اضلاع مکعب برابر با

$$R = a \frac{\sqrt{2}}{2}$$



شکل (۵-۲۹) شبکه C.F.

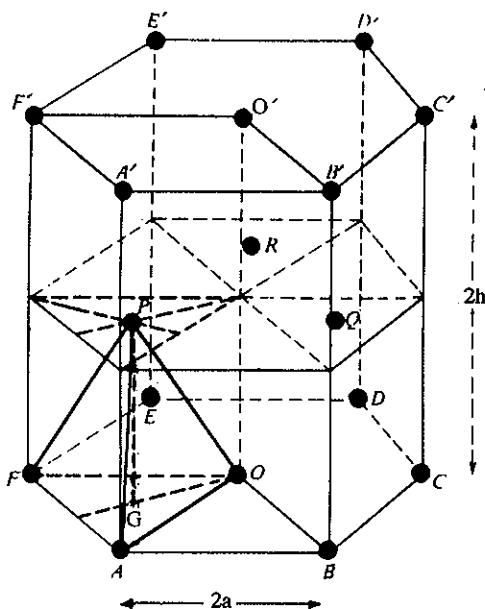
خواهد بود و چگالی پرسوندگی یا چگالی فشرده گی (compacity) که به وسیله ζ (زتا) نمایش داده می شود عبارتست از نسبت حجم اشغال شده به وسیله هر اتم بخش بر حجم شبکه و چون ۴ اتم کروی متعلق به هر واحد تکراری می باشد از آنجا خواهیم داشت:

$$\zeta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{8a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{2} \approx 0.74$$

در فلزات عناصر حدوداً سطح (transition) این نوع آرایش بلوری بیشتر دیده می‌شود. Pt ، I_{r} ، Pd ، Rh ، Ni ، Co ، Fe و نیز در فلزاتی با قدرت اکسید شوندگی کمتر نظری Cu ، Ag ، Au ، Pb ، Ap دیده می‌شود.

یادآوری: می‌توان جرم حجمی ρ بلور را به حجم $V = \frac{4}{3}\pi a^3$ آن در شبکه بلوری ربط داد. اگر عدد آلوگادرو و M جرم یک مول از بلور باشد، برای شبکه CF با توجه به اینکه واحد تکراری شامل ۴ اتم است خواهیم داشت $M = 4N\rho V$.

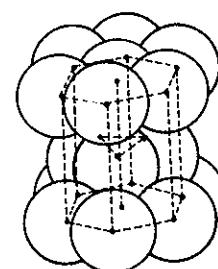
در مورد مس، جرم: گرم $= 63/54 = M$ ، و چگالی: $\rho = 8/93$ گرم در هر سانتیمتر مکعب و عدد آلوگادرو $N = 6.023 \times 10^{23}$ است، با توجه به رابطه حجم و اضلاع مکعب طول هر ضلع $(2a)$ بر حسب آنگستروم $3/6$ بدست خواهد آمد.



شکل (۵-۳۰) شبکه H.C.

(b) آرایش H.C.

شبکه بلورین این سیستم منشوری قائم به قاعده شش وجهی منظم است که واحد شبکه با اضلاع $2a$ قاعده ۶ وجهی و ارتفاع منشور قائم با $2h$ مشخص می‌شود. واحد تکراری در این سیستم شامل ۶ ذره یا اتم است زیرا: $2 = \frac{1}{2} \times 6$ در رئوس منشور یعنی برای ۶ وجهی قاعده ABCDEF و ۶ وجهی سطح فوقانی F'E'D'C'B'A . و نیز برای مرکز این دو شش وجهی $1 = \frac{1}{6} \times 6$ زیرا در هر کدام یک اتم وجود دارد و بالاخره $3 = \frac{3}{6} \times 6$ برای سه اتم PRQ که در ۶ وجهی میانی قرار دارند شکل (۵-۳۰) و نیز شکل (۵-۳۱) واحد شبکه منشور قائم با قاعده لوزی را نمایش می‌دهد. در شکل اخیر کافی است $\frac{1}{6}$ شبکه شش وجهی فشرده را در نظر گرفت به نحوی که AOF در قاعده و با یکی از سه اتم شش وجهی میانی شبکه، شکل (۵-۳۰) یک چهار وجهی به ارتفاع h بسازد، شکل (۵-۳۱). کرات آتمی مجاور به هم به نحوی قرار گرفته‌اند که شعاع آنها معادل با نصف هر ضلع شش وجهی است یعنی $R = \frac{2a}{2} = a$ و از آنجا:



نمایش شبکه H.C. به صورت فشرده

$$h = 2a \frac{\sqrt{6}}{3}$$

چگالی فشردگی: درمورد ساختار C.F مثلاً برای واحد شبکه منشوری قائم با قاعده لوزی، شکل (۵-۳۱) با حجم $2a \cdot a \sqrt{3} h$ و با توجه به اینکه:

$$h = 2a \frac{\sqrt{6}}{3}$$

$$\Delta a^3 \sqrt{2}$$

برابر است با:

$$2a \cdot a \sqrt{3}/2 h = \Delta a^3 \sqrt{2}$$

يعنى:

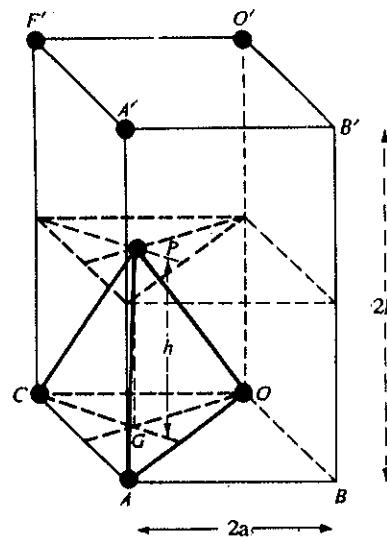
و نيز با توجه به حجم اشغال شده توسط ۲ اتم مثلاً در مورد P و O که متعلق به يك واحد شبکه‌اي هستند:

$$2 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi a^3$$

(زيرا $a = R$) و از آنجا چگالی فشردگی عبارت است از:

$$\xi = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3}{\Delta a^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi}{3 \sqrt{2}} \approx 0.74$$

يعنى در شبکه H.C چگالی فشردگی هم ارزش با چگالی فشردگی در شبکه C.F است.



شکل (۵-۳۱) شبکه منشور قائم با قاعده لوزی Orthorhombique

نمونه: Zn..., OS, Re, Zr, Ti, Co α , Mg
مي شوند.

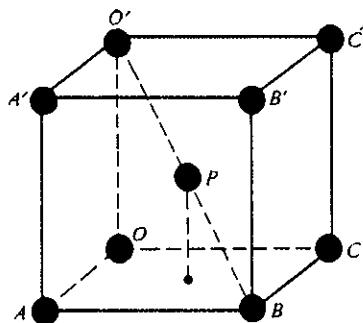
مثال جرم منیزیم $M = 24/21 = 1/74 \rho$ گرم، جرم حجمی $\rho V = 2M$ با. و با توجه به رابطه $N\rho V = 2a \cdot a \sqrt{3}/2 h$ برای اصلاح شبکه منشوری قائم منیزیم خواهیم داشت:

$$2h \cong 5/2 A^\circ \quad 2a \cong 3/2 A^\circ$$

(c) آرایش C.I

این ساختار فشرده‌گی کمتری نسبت به دو آرایش قبلی دارد. اتمها در رئوس مکعب و فقط یک اتم در مرکز مکعب قرار دارد. در اینجا نیز ابعاد مکعب معادل با $2a$ و تعداد واحدهای تکراری ۲ است زیرا ۸ اتم رئوس مکعب با ۸ مکعب دیگر مشترک هستند از آنجا $1 = \frac{A}{2a}$ و در مرکز هر مکعب یک اتم قرار دارد یعنی $1 = \frac{1}{8}$ است شکل (۵-۲۳). چگالی فشرده‌گی γ با توجه به آینکه اتمهای فوقانی بنابر منصف الزاویه هر وجه مجاور یکدیگرند و نتیجه آنکه عبارتست از:

$$\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\Lambda a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{\Lambda} \cong 0.68$$



شکل (۵-۳۲) آرایش C.I

بنابراین فشرده‌گی این آرایش کمتر از دو ساختار قبل است. این آرایش بیشتر در مورد فلزات قلیایی (Li, Na, K, Rb, Cs) و فلزات قلیایی خاکی نظیر (Ca, Sr, Ba, Ra) و نیز در مورد فلزات حدوداً میانی (V, Nb, Ta) و (Cr, Mo, W) صادق است. خاصیت مکانیکی و چکش خواری این فلزات به علت چگالی فشرده‌گی پایین، کمتر از آرایش قبلی است. در آرایش C.I رابطه جرم با جرم حجمی و حجم عبارتست از $N\rho V = 2M$. مثلاً در مورد سدیم با جرم $M = 22/99$ گرم و جرم حجمی $\rho = 0.97 \text{ g.cm}^{-3}$ عبارتست از $N\rho V = 2 \times 0.97 \times 22/99 = 1/9 A^\circ$ شعاع شبکه بلوری می‌توان برای اغلب شبکه‌های بلوری انجام داد.

(d) حجم اتمی و شعاع اتمی

بدون کمترین ابهام می‌توان شعاع اتمی یک فلز واقعی که آرایش فشرده‌ای دارد تعیین

نمود، این شعاع عبارتست از نصف کمترین فاصله‌ای که دو اتم را از هم جدا می‌سازد. طرز محاسبه شعاع اتمی را در مورد سه شبکه CI، HC، CF مطالعه کردیم. با محاسباتی مشابه می‌توان شعاع اتمی فلزات دیگر که عدد کوردناسیون کوچکتر از ۱۲ دارند به دست آورد و نیز این مطالعات مشخص نموده که فلزات چندین شکل تبلور دارند و این چند سیستمی تبلور را آلوتروپی یا چند شکلی Allotropique گویند. بنابر درجه حرارت فلزات مورد مطالعه و یا آلیاز آنها مشاهده شده که شعاع اتمی با کاهش عدد کوردناسیون تنزل می‌یابد. مثلاً اگر برای عدد کوردناسیون ۱۲ شعاع اتمی را برابر با واحد درنظر گیریم، برای عدد کوردناسیون ۸ شعاع اتمی معادل با $0/97$ و برای عدد کوردناسیون ۶ معادل با $0/96$ و بالاخره برای عدد کوردناسیون ۴ برابر با $0/88$ خواهد بود.

شعاع اتمی اغلب عناصر تقریباً نزدیک به هم و بین $1/1$ تا $2/5$ آنگسترم تغییر می‌کند. مادامی که عدد اتمی (Z) اضافه می‌شود تغییرات بسیار محسوسی در R مشاهده نمی‌شود، زیرا افزایش بار هسته‌ای مانع افزایش حجم اتم و یا شعاع آن می‌شود. با وجود این درهای تناوب که با عناصر قلیایی شروع می‌شود این عناصر ماکریزم شعاع را دارند و چون در هر افزوده می‌شود و این افزایش همراه با تقلیل حجم اتم و درنتیجه شعاع اتمی است. جدول (۵-۶) شعاع اتمی فلزات را در عدد کوردناسیون ۱۲ بر حسب آنگسترم (Å°) مشخص می‌کند.

I A		II A												III A		V A		غیرفلز					
Li 1,57	Be 1,12	Na 1,91	Mg 1,60	III B		IV B		V B		VI B		VII B		VIII B		I B		II B		Al 1,43	IV A		
K 2,35	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,47	V 1,35	Cr 1,29	Mn 1,37	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,25	Cu 1,28	Zn 1,37	Ga 1,53	Ge 1,39										
Rb 2,50	Sr 2,15	Y 1,82	Zr 1,60	Nb 1,47	Mo 1,40	Te 1,35	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,52	In 1,67	Sn 1,58	Sb 1,61									
Cs 2,72	Ba 2,24	La 1,88	Ce 1,81	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm 1,83	Sm 1,80	Eu 2,06	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tm 1,74	Yb 1,94	Lu 1,72							
			Hf 1,59	Ta 1,47	W 1,41	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,36	Pt 1,39	Au 1,44	Hg 1,55	Te 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po 1,82	At							
Fr 2,30	Ra 2,30	Ac	Th 1,82	Pa 1,63	U 1,56	Np 1,56	Pu 1,63	Am 1,82	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw							

جدول (۵-۶) شعاع اتمی فلزات بر حسب Å° (آنگسترم)

در مورد عناصر حد واسطه گروه VIIIB این کاهش متوقف شده و برای عناصر متعلق به یک گروه و یک تناوب تقریباً شعاع اتمی هم ارزش است. در مورد خاکهای نادر (لانتانیدها) با افزایش عدد اتمی شعاع اتمی به طور جزئی تنزل می‌یابد. این گروه غالباً در سیستم H.C متابولور می‌شوند، به استثناء عناصر E_m ، Y_b ، $C.F$ و $C.I$ که در سیستم $C.I$ و $C.F$ متابولور می‌شوند شعاع آنها آشکارا بیشتر می‌باشد.

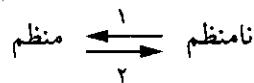
پ) آلیاژها

آلیاژ به سیستمهایی گویند که از اتحاد دو یا چند فلز تشکیل شده یا با افزودن شبه فلزات به فلزات حاصل شده‌اند. یک آلیاژ دوتایی از ذوب کردن توأم دو فلز در درجه حرارت بسیار بالا و سپس سرد کردن آن به طور مناسب به دست می‌آید. مثلاً در مورد مس و نیکل (Cu-Ni) قابلیت اتحال کامل و دو جانبه آنها با هم آلیاژی به دست می‌دهد که مشابه محلولهای مایع می‌باشد و به آن محلول جامد گویند.

(۸) محلول جامد جانشینی مثال (Cu-Ni)

مس و نیکل هر دو در سیستم C.F متبلور می‌شوند. ابعاد بین شبکه‌ای $3/61\text{ A}^\circ$ برای مس و $2/52\text{ A}^\circ$ برای نیکل و بخصوص شعاع اتمی نزدیک به هم که ترتیب $1/28$ و $1/25$ آنگسترم است می‌توانند به خوبی اتمهای یکی در جای اتمهای دیگری در شبکه بلورین و حتی بدون نظم و ترتیب خاصی قرار گیرند. در این محلول جامد بی‌نظم به علت مشابه بودن شعاع اتمی و بخصوص سیستم بلور آنها اتمها به راحتی جای یکدیگر را اشغال می‌کنند. بر عکس اگر شعاع اتمها بداندازه کافی اختلاف باهم داشته باشد (مثلاً مس با شعاع $1/288\text{ A}^\circ$ و Zn به شعاع $1/378\text{ A}^\circ$) جانشینی تغییراتی در شبکه بلوری مس به وسیله اتمهای روی ایجاد می‌کند. Zn که در گروه IIB قرار دارد و آرایش H.C تغییر شکل یافته دارد، این جانشینی را تاحدی محدود می‌سازد.

اگر محلول جامد آلیاژ (Al-Cu) را به طور ناگهانی سرد کنیم؛ مثلاً در دمای 400°C که ذوب می‌شوند، توزیع منظمی از اتمهای طلا در شبکه C.F مس به دست می‌آید، در این حال می‌توان قبول کرد که واکنشی در حالت جامد اتفاق افتاده است:



عبور از مرحله ($\frac{1}{2}$) یعنی آرایشی منظم به سوی آرایشی نامنظم گرم‌گیر می‌باشد. ترمودینامیک نشان می‌دهد که در دماهای بالا محلول جامد نامنظم، پایدارتر است. در 400°C این محلول جامد در حالت تعادل قرار دارد (نیمه پایدار) اگر آلیاژ مدتی طولانی در دمای 400°C نگهداری شود، نظم به تدریج با نفوذ اتمهای طلا به وجود خواهد آمد. در این حالت گویند آبر ساختار Surstructure به وجود آمده است. این نوع ساختار شکننده بوده و بیماری آلیاژ طلا و مس نامیده می‌شود. تجربه نشان داده که حالت فرق موقعی حاصل می‌شود که اختلاف نسبی $\frac{\Delta R}{R}$ بین شعاع اتمی دو تشکیل دهنده حدود ۷ درصد باشد. اگر این اختلاف نسبی بین صفر و ۷ درصد باشد یک محلول جامد کامل خواهیم داشت. اگر اختلاف نسبی بین ۷ تا 14°C درصد باشد محلول جامد کاملاً ولی با امکان تشکیل آبر ساختار پیش می‌آید. در اختلاف نسبی 14°C تا ۳۰ درصد محلول جامد محدود به دست خواهد آمد. بنابراین مشاهده می‌شود که محلول جامد بین فلزاتی حاصل می‌شود که آرایشی مشابه و یا نزدیک به هم دارند (فلزات عادی و یا فلزات حدوداً سط).

(۹) محلول جامد تداخلی مثال (Pd-H₂)

عناصری که شعاع آنها نسبت به شعاع فلزات خیلی بزرگتر است نمی‌توانند محلول جامد

جانشینی به وجود آورند. این عناصر می‌توانند فقط شبکه کروالانسی و یا شبکه یونی ایجاد کنند. بر عکس عناصری که شعاع اتمی آنها بین $20^{\circ}A$ تا $40^{\circ}A$ است نظیر عناصر زیر:

نوع عنصر	H	B	C	N	O
شعاع بر حسب A°	.۳۷	.۸۱	.۷۷	.۷۴	.۷۴

نمی‌توانند محلول جامد جانشینی به وجود آورند ولی بر عکس می‌توانند محلول جامد تداخلی (Insertion) با جاگرفتن در بین شبکه‌های فلزی ایجاد کنند. محل استقرار آنها را به وسیله R کره‌ای که در آن قرار می‌گیرند می‌توان تعیین نمود (مماض بر مجموعه کرات مجانب به هم انتهای شبکه فلزی). در مورد آرایش C.F چنین است. با توجه به شکل ۵-۲۹ (صفحه ۲۲۴) مشاهده می‌شود که محل جانشینی در این شبکه از دو نوع می‌باشد.

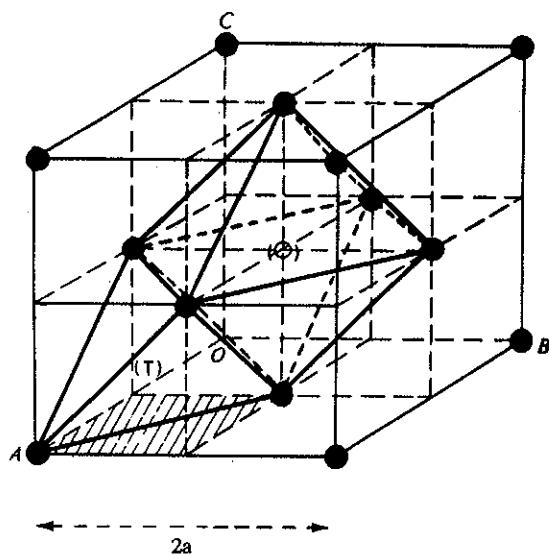
۱) محل تداخلی هشت وجهی (Octaédrique)

این محل به وسیله یک هشت سطحی که خود مشکل از ۶ اتم واقع در ۶ مرکز وجود شبکه C.F است مشخص می‌شود. مراکز تداخلی (O) های دیگر در وسط ۱۲ یال (خط تقاطع دو وجه) شبکه قرار دارند و چون این ۱۲ یال مشترک با چهار مکعب دیگر است، لذا تعداد کل محلهای تداخلی (O) عبارتست $\frac{1}{4} + \frac{12}{4} = 4$.

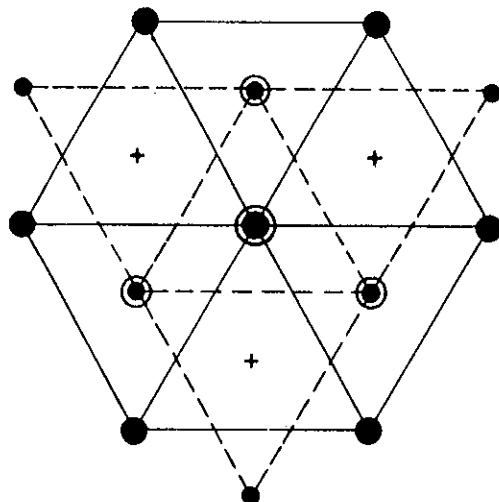
۲) محل تداخلی چهار وجهی (Tétraédrique)

این محل به وسیله یک چهار وجهی که رأس آن در نقطه A شبکه C.F شکل (۵-۲۹) قرار دارد و قاعده آن مثلثی است که از سه مرکز واقع در وجه مکعب C.F درست شده است. بنابراین اگر مکعب اصلی C.F را از مراکز وجهه به هم وصل کنیم ۸ مکعب کوچک به وجود خواهد آمد و در هر کدام از آنها یک چهار وجهی می‌توان رسم نمود. بنابراین ۸ محل تداخلی (T) در مراکز این چهار وجهی‌ها به دست می‌آید، یعنی دو برابر واحد تکراری اتم خالص. و مرکز هر چهار وجهی درست مرکز هر کدام از ۸ مکعب کوچکی است که از تقسیم مکعب اصلی حاصل گشته است. شکل (۵-۳۳) محلهای (O)، (T) را مشخص می‌کند. بنابراین محلهای تداخلی (O) به صورت یک هشت وجهی متشكل از اتصال انتهای واقع در وجه مکعب اصلی به دست آمده است که مرکز آن (O) است. محلهای تداخلی (T) از تقسیم مکعب اصلی با خطوط منقطع به ۸ مکعب کوچک به دست آمده که از اتصال انتهای واقع در هر کدام از این مکعب‌های کوچک ۸ چهار وجهی به مرکز (T) بوجود می‌آید.

در شبکه C.F تعداد محل تداخلی (T)، ۸ یعنی دو برابر محل تداخلی (O) که ۴ است می‌باشد. محلهای تداخلی هشت وجهی (O) و نیز محلهای تداخلی چهار وجهی (T) در سیستمهای شبکه‌ای فشرده دیگر نظیر H.C وجود دارند. در مورد شبکه H.C که در شکل (۵-۳۴) به وسیله علامت + محلهای تداخلی هشت وجهی نشان داده شده‌اند. سه محل تداخلی هشت وجهی (O) بین سطوح قشر انتهای طبقه اول یعنی شش وجهی فوکانی و شش وجهی میانی وجود دارند و نیز بین شش وجهی میانی و شش وجهی قاعده نیز سه محل هشت وجهی (O) وجود دارند یعنی مجموعاً ۶ محل تداخلی (O). از طرف دیگر با توجه به شکل (۵-۳۰) شش وجهی میانی به کمک خطوط منقطع به شش مثلث تقسیم



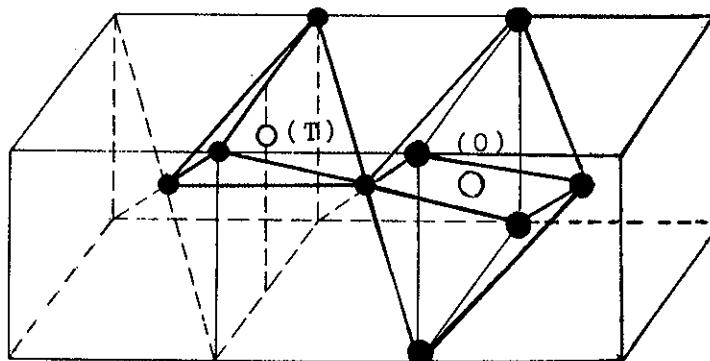
شکل (۵-۳۳) محلهای تداخلی در شبکه C.F.



شکل (۵-۳۴) محلهای تداخلی (O) در بین شش وجهی فرقانی و میانی شبکه H.C که با علامت + مشخص شده‌اند.

شده است، در مرکز یکی از این مثلثها اتم P رأس یک چهار وجهی را تشکیل می‌دهد که با حروف AOFP مشخص شده است. بنابراین می‌توان بین شش وجهی میانی و قاعده شبکه، ۶ چهار وجهی مشابه AOFP داشت و در بین شش وجهی میانی و شش وجهی فرقانی نیز ۶ چهار وجهی می‌توان رسم نمود و در مرکز هر کدام از آنها یک محل تداخلی (T) را مجسم نمود. در مجموع در شبکه H.C $6+6=12$ محل تداخلی (T) و ۶ محل تداخلی (O) وجود دارند. در این شبکه نظیر شبکه C.F تعداد محلهای تداخلی (T) دو برابر محلهای تداخلی (O) است.

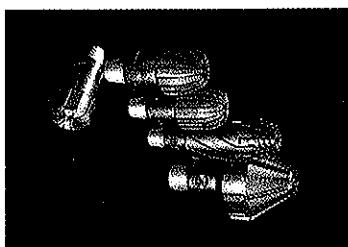
در ساختار مکعبی مرکزدار C.F به سادگی می‌توان فهمید که نمی‌توانند تعداد زیادی محلهای تداخلی مانند شبکه‌های قبل داشته باشند. با وجود آنکه این ساختار (C.F) فشرده‌گی کمتری از دو ساختار (C.F) و (C.H) دارد. محلهای تداخلی هشت وجهی (O) نامنظم که مرکز آنها خواه در مرکز یکی از وجههای مکعب C.I و خواه در وسط یکی از اضلاع مکعب C.I قرار گرفته‌اند وجود دارند. محلهای تداخلی چهار وجهی نامنظم هم در مرکز چهار وجهی که از رئوس یک مکعب C.I و دو اتم مرکزی دو مکعب مجاور به هم تشکیل یافته‌اند، ممکن است وجود داشته باشند. در شکل (۵-۳۵) محلهای تداخلی چهار وجهی (T) و هشت وجهی (O) مشخص شده‌اند.



شکل (۵-۳۵) محلهای تداخلی در شبکه C.I.

با توجه به اینکه محلهای تداخلی (O) همیشه بزرگتر از محلهای تداخلی (T) هستند، لذا طبیعی است که اتمهای درشت‌تر نظریر (N, C, N) محلهای تداخلی هشت وجهی (O) را اشغال می‌کنند و اتمهای کوچک‌تر نظریر (H) محلهای تداخلی چهار وجهی (T) را اشغال می‌نمایند. با وجود این باید گفت که آلیاژهای بین شبکه‌ای در شبکه C.F, H.C, C.I, Fe α آرایش Fe α را دارد بنابراین قابلیت انحلال کربن در آن بسیار کم است و حال آنکه قابلیت انحلال کربن در آلوتروپ Fe γ که شبکه C.F را دارد بیشتر است و این به علت بیشتر بودن تعداد محلهای تداخلی (O) در شبکه C.F است و این مسئله در صنعت فلزکاری آهن یا تولید فولاد که متشکل از شبکه‌های تداخلی کربن هستند اهمیت فراوان دارد. موقع تشکیل شبکه‌های تداخلی عنصر X (که مصرف عناصری از قبیل N, C, B, Ti) با فلزی نظریر تیتان (Ta) یا تانتال (Ta) یا وانادیم (V) اغلب محلهای تداخلی (O) به‌وسیله عنصر X اشغال می‌شود در اینحال شبکه‌ای نظری شبکه سدیم کلرید (NaCl) حاصل می‌گردد و ترکیباتی نظریر TiB و TiC و TiN و VN به وجود می‌آید که درجه ذوب آنها بسیار بالا (مثلاً ۴۱۵۰°C درجه مطلق برای TaC) و سختی آنها نظریر الماس می‌باشد. این ترکیبات از نقطه‌نظر خواص شیمیایی بسیار بی‌تفاوت و تنها با اکسیدهای بسیار قوی نظریزیاب سلطانی یا اکسیژن در دمای بسیار بالا فعل و انتقالی دارند.

هیدریدهای جانشینی در فلزات حدواتسط کمتر از ترکیبات قبلی مشخص و مطالعه شده‌اند. ترکیبات آنها متغیر و تشکیل آنها به عنوان جذب هیدروژن به‌وسیله فلز در نظر



ابزارهای حفاری چاههای نفت که از کربور عنصر تیتان و وانادیم یا تانتال درست شده است

گرفته می‌شود و نسبت درصد هیدروژن جذب شده اساساً بستگی به شرایط فیزیکی مانند درجه حرارت، فشار و درشتی و خورداری فلز جاذب دارد. جذب، عملی برگشت پذیر بوده و هیدروژن جذب شده را می‌توان به کمک تخلیه در دماهای بالا از فلز خارج کرد. همانطور که گفته شد فکر می‌کنند که هیدروژن به علت داشتن شعاع کوچک محلهای خالی چهار و جهی (T) را اشغال می‌کند، ولی تحقیقات جدیدتر نشان داده‌اند که ساختار این عمل پیچیده‌تر از آن است که گفته شد. خواص فیزیکی هیدریدها متفاوت از خواص فلزات مربوطه‌شان نیست. در برخی از هیدریدها، به نظر می‌رسد که هیدروژن در پیوند فلزی به صورت یونهای H^+ و یا حتی یونهای H^- وجود دارد، این فرضیه اجازه می‌دهد خواص برخی از هیدریدها را توجیه کرد. با وجود این تحقیقات جدیدتر نشان داده‌اند که بارهیدروژن زیاد ثابت نیست.

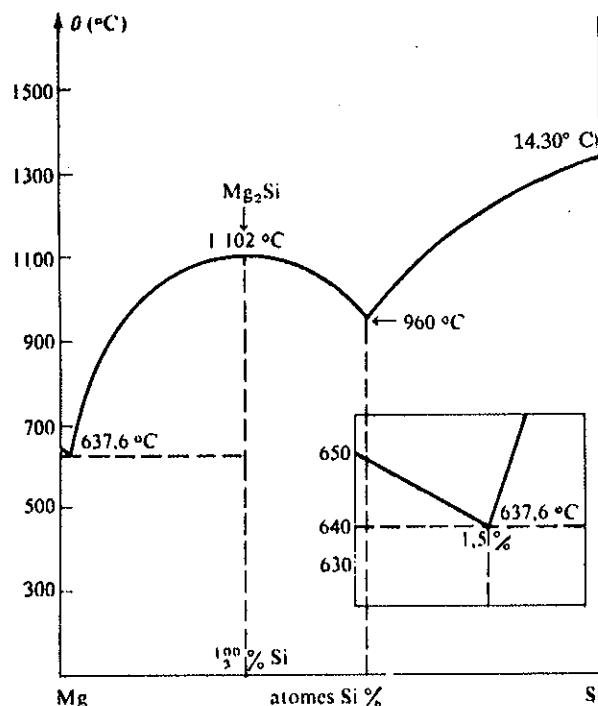
(c) ترکیبات بین فلزی

در قسمت (a) دیدیم که اگر مقادیر صعودی از یک فلز B را در فلز A حل کنیم (مثلاً کادمیم Cd را در نقره Ag)، در آغاز محلول جامد جانشینی B در A به دست می‌آید، بدین ترتیب برای سیستم نقره - کادمیم فاز به وجود آمده را ساختار α گویند که آرایشی از نوع C.F نقره دارد که حدود ۴۲ درصد از اتمهای کادمیم در آن جای گرفته‌اند. مشاهده می‌شود که در شبکه مکعبی، انبساطی تقریباً خطی بر حسب نسبت درصد اتمی ایجاد می‌گردد. موقعی که از این فاز جانشینی فراتر رویم، فاز جدیدی ظاهر خواهد شد که حد مابین A و B بوده و آنرا ترکیب بین فلزی می‌نامند. این ترکیب، نسبت درصد بخصوصی به صورت $AxBy$ مشخص می‌شود. فازهای حدواسط، آرایش بلوری مستفاوتی از A و B دارند، مثلاً برای سیستم Ag-Cd، بین دو فاز α (در شبکه C.F محلول جامد نقره در کادمیم) و β (در شبکه‌ای نزدیک به شبکه H.C محلول جامد نقره در کادمیم) مشاهده شده است که سه فاز حدواسط β و γ وجود دارند. فاز β در شبکه C.I و فاز γ آرایش مکعبی پیچیده با تقارن چهار و جهی و شبکه ابتدایی متشكل از ۵۲ اتم دارد. فاز γ در شبکه H.C است. در مورد سیستم نقره - کادمیم، فاز β شامل ترکیب $AgCd$ و فاز γ متشكل از Ag_5Cd_8 و فاز γ نیز $AgCd$ است. قلمرو پایداری فازهای β ، γ ، ϵ معمولاً محدود بوده بخصوص در مورد فاز β ، $AgCd$ ، در برخی از حالات فاز γ ناپایداری بیشتر نشان می‌دهد، اطراف ترکیب Ag_5Cd_8 محلول جامدی تشکیل خواهد یافت که در آنجا تعویض اتمهای Ag به وسیله اتمهای Cd و یا بر عکس اتفاق می‌افتد که نتیجتاً اختلالاتی در ترکیب استیوکیومتری Ag_5Cd_8 رخ خواهد داد. قلمرو پایداری فازهای حدواسط تابع حالت فیزیکی و دما و نسبت درصد آلیاژ نیز می‌باشد.

(d) ترکیب منیزیم سیلیسید

سیلیسیم (Si) عنصر گروه IVA مشخصات غیرفلزی بیشتری دارد و هرگاه با فلزی مثلاً منیزیم (Mg) متbond شود از اتحاد آنها ترکیبی به صورت Mg_7Si که مشابه فازهای حدواسط یعنی سخت و نسوز است به وجود می‌آید، تشکیل چنین ترکیبی در موقع آب دادن آلیاژهای صنعتی دارنده ترکیبات Si، Mg (دور آلومین: آلیاژی از آلومینیم با عنصر سبک با مقاومت زیاد) مقاومت و سختی آلیاژ را در مقابل شکست زیاد می‌کند. سیستم $Mg-Si$ بیشتر از یک ترکیب Mg_7Si نداشته که مربوط به شبکه C.F است، با منیزیم نقطه بحرانی (اتکتیک eutectique) در $637/60^\circ C$ با ۱/۵ درصد سیلیسیم به وجود می‌آورد، با سیلیسیم ترکیب

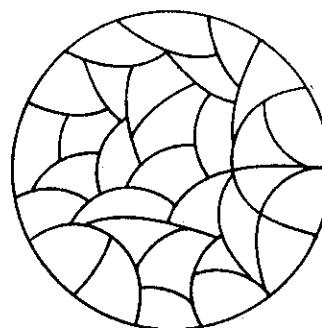
Mg₂Si نقطه بحرانی با نقطه ذوب ۹۶۰ °C به وجود آورده که در آن ۵۵ درصد سیلیسیم وجود دارد. دیاگرام Mg-Si در شکل (۵-۳۶) نمایش داده شده است. آلیاژهای Mg-Si با تقریباً ۲ درصد سیلیسیم مقاومت آن در برابر گستگی ۲۵ kgf/mm² است.



شکل (۵-۳۶) دیاگرام آلیاژ Mg-Si.

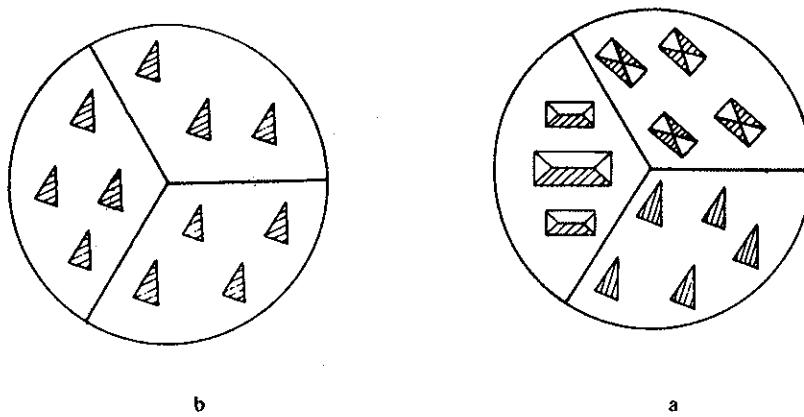
e) بافت فلزی

مطالعه سطح فلزی که قبلاً صیقلی شده است و یا در صورت عدم امکان به موسیله یک اسید مناسب سطح آن تمیز شده باشد، باقی مرکب از کنارهم قوارگرفتن واحدهایی که در حقیقت تک بلور به ابعاد متفاوت بین چند میکرون تا چند میلیمتر می‌باشند دارد. این تک بلورها به موسیله حفره‌ها یا فضاهای خالی از یکدیگر جدا شده و به همین دلیل ظاهراً بی‌شکل (آمورف) به نظر می‌رسند شکل (۵-۳۷).



شکل (۵-۳۷) سطح یک فلز که به ظاهر بی‌شکل به نظر می‌رسد در هر جهت دلخواهی قوارگرفته‌اند شکل (۵-۳۸) a در این حال گوییم که بافت فلز از نوع

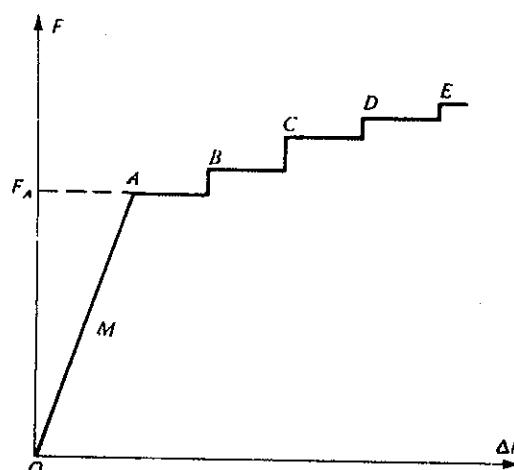
محورهای یکسان می‌باشد. در برخی از موارد که فلز متتحمل اعمالی خواه حرارتی و خواه مکانیکی شده، مشاهده می‌شود که تک بلورها محورهای قرینه و مشخص و همه در یک جهت دارند. در این حال گوییم که فلز بافتی جهت‌دار کسب کرده است شکل (۵-۳۸) a. اشکال a, b, c بعد از اثر یک ماده شیمیایی مثلً اسید و ایجاد عمل خوردگی (Corrosion) در سطح فلز، شبکه تک بلوری آنرا ظاهر می‌سازد.



شکل (۵-۳۸) تک بلورهای فلز بعد از انجام اعمالی بر روی فلز.

(f) نمودار کشش یک تک بلور

تک بلور کشش پذیر بوده و این عمل برگشت پذیر می‌باشد، طی کشش مختصری تک بلور طویل شده و با قطع عمل کشش دوباره به حال اولیه عودت می‌نماید. مثلًاً در نقطه‌ای مانند M در روی شکل (۵-۳۹) که در آن نیروی کشش F و افزایش طول Δl است، اگر عمل کشش فلز را قطع کنیم، فلز طول قبلی خود را به دست می‌آورد. برای این کار از میله استوانه‌ای مدرج ساخته شده از فلز مورد مطالعه استفاده می‌شود. دو انتهای این میله قطورتر است و برای نصب به دستگاه کشندۀ که نیروی F را بر آن وارد می‌آورد در نظر گرفته شده است. قلمرو برگشت پذیری بلور محدود می‌باشد. خط مستقیم OA که انتهای آن A معادل با F_A نیروی



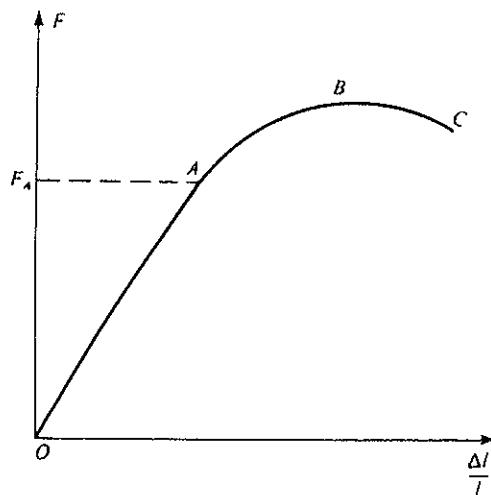
شکل (۵-۳۹) حد کشش پذیری فلزات.

بسیار کمی است. بعد از آن بلور به نحو برگشت ناپذیر طویل گردیده و به بخش‌های موازی در

جهت ناجهای از شبکه که چگالی بالاتر دارد تقسیم می‌گردد. در سطح آن خطوط موازی که مربوط به نوارهای لغزشی آن می‌باشد دیده می‌شود و اگر نیروی کشش قطع شود میله استوانهای کشیدگی خود را حفظ می‌کند.

(g) نمودار کشش فلزی چند بلوری با محورهای یکسان
نمودار چنین کششی در شکل (۵-۴۰) نمایش داده است که در آن F نیروی کشش در محور عرضها و طویل شدن نسبی $\frac{\Delta l}{l}$ در محور طولها آورده شده است. در این نمودار قلمرو برگشت‌پذیری OA همانطور خطی به ازاء ارزش‌های F_A بوده و برای آن از دیاد طول Δl متناسب با نیروی F است و می‌توان نوشت:

$$F = ES \frac{\Delta l}{l}$$



شکل (۵-۴۰) بارگسیختگی فلزات در اثر کشش.

معیاری از برگشت‌پذیری (یا کشسانی Elastisitiy) است. ES ضریب زاویه OA است، اگر $E = \frac{\Delta l}{l} = A\%$ در محور طولها برده شود، کسر $\frac{F_A}{S}$ مربوط به F_A مقطع میله استوانهای (S) است که حد برگشت‌پذیری نامیده می‌شود و به طور عمومی بر حسب kgf.mm^{-2} بیان می‌شود. بعد از نقطه A تغییر شکل برگشت‌ناپذیر بوده و در نقطه C باریک شدن میله استوانهای و از آنجا کوچک شدن S است که این بار به صورت S کوچک مشخص می‌شود. بعد از این نقطه قطع شدن پیش می‌آید که آنرا بارگسیختگی (Charge de Rupture) گویند و بر حسب $R = \frac{F_c}{S}$ است و نیز $R = \frac{F_c}{S}$ از دیاد طولی نسبی $A_c\%$ می‌باشد. در مورد فلزات چند بلوری سطح ظاهری فلز که در شکل (۵-۳۷) نمایانده شده، قبل از گسیختگی نوار بلورها را در محل لغزش که به طور متواالی کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و فقط با خطوطی تک بلورها را جدا از هم نمایش می‌دهد و از آنجا برگشت‌پذیری بلور به علت نیروی لغزش در توده فلز توجیه می‌شود.

تمرین (۵-۶) چگالی سدیم کلرید $2/165\text{g/cm}^3$ است و جرم مولکولی آن $58/448$ ، ابعاد بلور متنشکل از یک مول سدیم کلرید را حساب نمایید. اگر فاصله بین دو یون Cl^- و Na^+ مجاور به هم (از مرکز هر یون) برابر با $2/819$ آنگستروم باشد، چند یون مثبت و یا منفی در طول هریک از اضلاع مکعب فوق وجود دارد. عدد آلوگادرو را حساب کنید.

تمرین (۵-۷) شبکه فلز مولبیدن Mo مکعبی مرکز دار است. جرم حجمی آن $10/2\text{gr.cm}^{-3}$ = m است و فاصله بین اتمهای مجاور $b = 2/702\text{A}^\circ$. جرم اتمی مولبیدن $M = 95/94\text{gr}$. عدد آلوگادرو را حساب کنید.

تمرین (۵-۸) منیزیم در شبکه (HC) هشت وجهی فشرده متبلور می‌شود. ابعاد شبکه (اضلاع $2a$ و ارتفاع $2h$) را حساب کنید. جرم حجمی $1/74\text{gr.cm}^{-3}$ = m و جرم اتمی آن $M = 24/31\text{gr}$ و عدد آلوگادرو $12/6$ است.

تمرین (۵-۹) شبکه نقره مکعبی با وجوده مرکزدار (C.F) است جرم حجمی آن $10/489\text{gr.cm}^{-3}$ = m و جرم اتمی آن $M = 107/87\text{gr}$ و نیز عدد آلوگادرو $12/6 \times 10^{32} = N$ است. اضلاع ($2a$) مکعب را حساب کنید.

تمرین (۵-۱۰) به چه دلیل فلزات خاصیت ایزوتروپی دارند و حال آنکه می‌دانیم بلورهای فلزی همه ناهمسانگرد هستند.

تمرین (۵-۱۱) به چه دلیل انرژی شبکه‌ای بلورهای یونی متفاوت از انرژی شبکه‌ای بلورهای مولکولی است. دلیل وجود انرژی بین شبکه‌ای در بلورهای مختلف چیست؟ با استفاده از مشخصات داده شده در فصل سوم انرژی شبکه‌ای یک مول از بلورهای هالوژنه فلزات قلیایی و قلیایی خاکی را حساب کنید.

تمرین (۵-۱۲) دلیل افزایش مقاومت فلزات و کاهش مقاومت شبکه فلزات و نیمچه فلزات در اثر افزایش درجه حرارت چیست و چه ارتباطی با انرژی یونش این عناصر دارد.

تمرین (۵-۱۳) در یک بلور متنشکل از $10/0$ مول اتم ژرمنیم خالص به ازای 10^3 اتم ژرمنیم یک اتم اندیم وارد نمودیم. در بلوری دیگر متنشکل از $10/0$ مول اتم ژرمنیم خالص، به ازای 10^3 اتم ژرمنیم یک اتم آنتیموان وارد نمودیم.

۱. با استفاده از مشخصات تمرین (۱-۱) مقاومت هر کدام از بلورها را حساب کنید.

۲. اگر دو کریستال را به هم وصل نماییم اختلاف پتانسیل ایجاد شده را در ناحیه جبران حساب کنید.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش ششم

مایعات

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

۱۳۸۸ بهمن ماه

مایعات

۲۴۱	۶-۱ تحولات ماده
۲۴۱	الف) مطالعه تحول مایع \rightarrow گاز
۱۴۳	ب) مطالعه تحول مایع \rightarrow جامد
۲۴۵	پ) تغییرات انرژی جنبشی مایعات
۲۴۸	۶-۲ تعادل فازها
۲۴۹	الف) وضعیت انرژی در تعویض فازها
۲۵۱	ب) تعادل مایع - بخار
۲۵۳	پ) بستگی فشار بخار به دما
۲۵۵	ت) نمودار فازها
۲۶۰	ث) قاعده فازها
۲۶۲	معلومات عمومی

ع

مایعات

۱-۶ ت Hollowates ماده

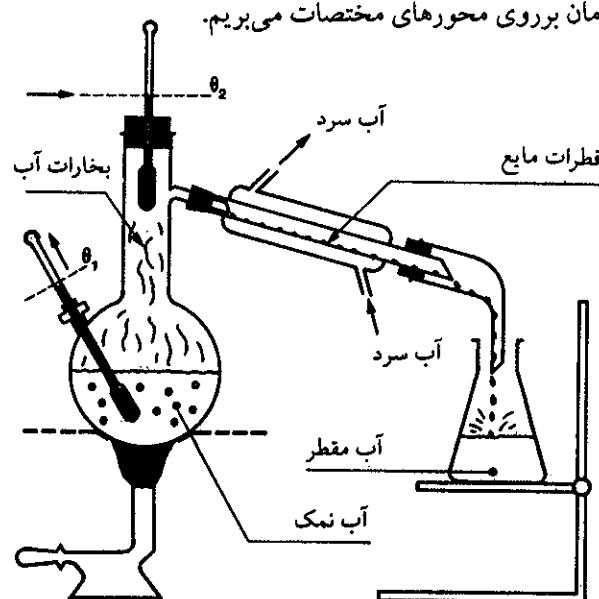
۲-۶ ت عادل فازها

مقدمه: در دو فصل قبل گازها و جامدات، دو حالت انتهایی ماده مطالعه شد و در اینجا نیز به مطالعه مایعات که می‌توان در واقع حالت حد واسط جامد و گاز دانست می‌پردازیم. مایعات همانند گازها همسانگرد هستند و اگر تحت فشار قرار گیرند به سهولت جاری خواهند شد. بر خلاف گازها چگالی مایعات زیاد بوده و تا اندازه‌ای قدرت تحمل فشار را دارند و می‌توان گفت که چگالی مایعات تقریباً در حدود ۱۰ درصد کمتر از چگالی جامدات است. یکی از خواص جالب مایعات حل کنندگی آنها نسبت به بعضی مواد جامد، گاز و یا مایع است.

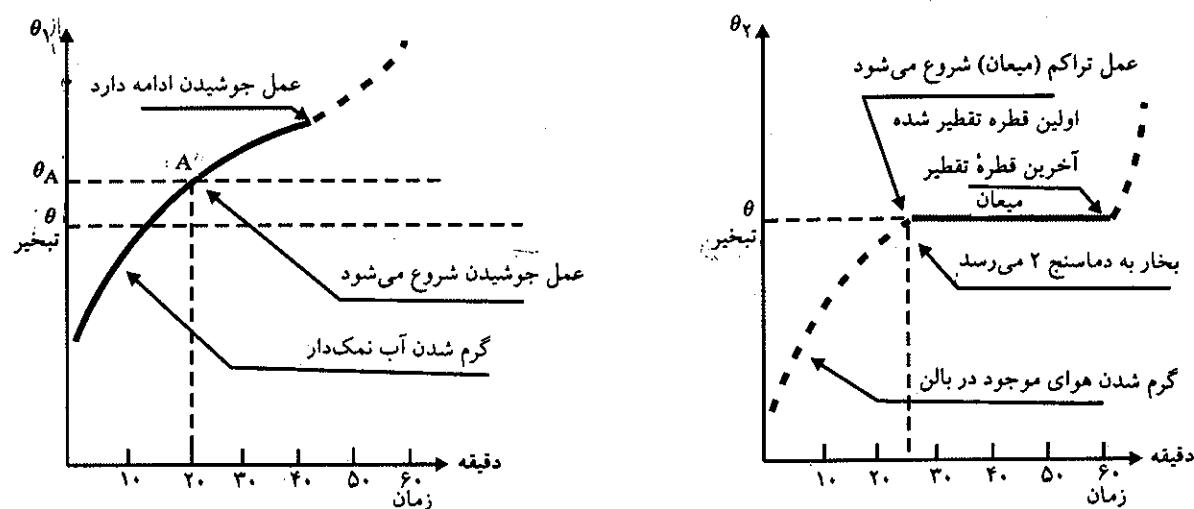
۱-۶ تحوّلات ماده

الف) مطالعه تحول مایع ← گاز

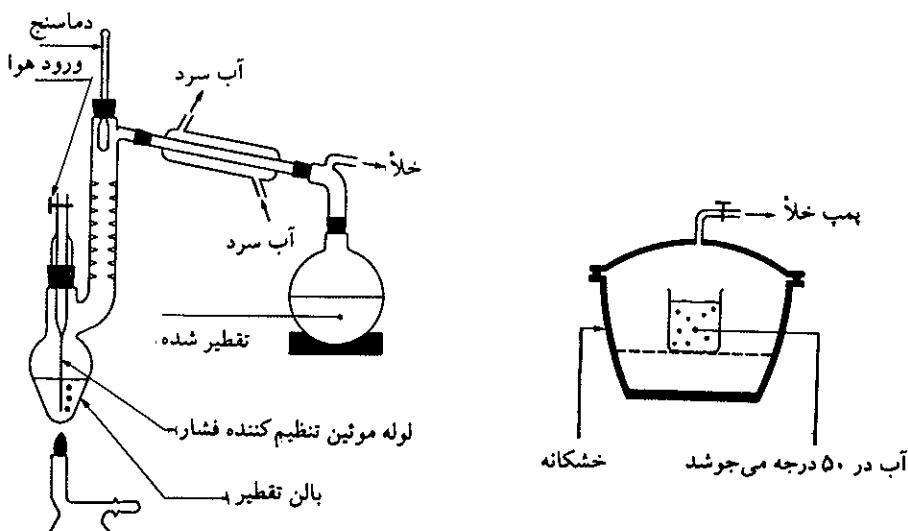
دستگاه نقطیری مشابه شکل (۱-۶) تهیه کرده و در بالین مقداری آب دریا (یا آبی همراه با مواد معدنی محلول در آن) افزوده و سپس شروع به گرم کردن بالن می‌کنیم. در این دستگاه دو دماسنجه یکی در داخل مایع_۱ و دیگری در بالای بالن_۲ در فاز بخار قرار دارند، بخارات در مبردی سرد شده و مواد نقطیر شده در اولن مایعی جمع می‌شوند. تغییرات درجه حرارت دماسنجهای را بر حسب زمان بر روی محورهای مختصات می‌بریم.



شکل (۱-۶) دستگاه نقطیر

شکل (۶-۲) تحولات درجه حرارت بر حسب زمان (θ_1 در داخل مایع) و (θ_2 در فاز بخار)

در داخل مایع به تدریج درجه حرارت بالا می‌رود و درنتیجه فشار بخار آنهم زیاد می‌گردد و مولکولهای گرم شده از فاز مایع به فاز بخار منتقل شده و به دماسنجد دوم می‌رسند در نقطه A محلول به جوش می‌آید ولی هنوز بخارات به دماسنجد دوم نرسیده‌اند. موقعی که بخارات به این دماسنجد رسیدند درجه حرارت آن ثابت (در کنار دریا ۱۰۰ درجه سانتیگراد) می‌ماند و حال آنکه دماسنجد اول دمای بیشتری را نشان می‌دهد و به تدریج که حجم محلول کم می‌شود غلظت مواد حل شده (تعداد مولکولها در واحد حجم) افزایش می‌یابد و درنتیجه نقطه جوشش آن بالاتر می‌رود. تا لحظه‌ای که دیگر مایعی در بالن باقی نخواهد ماند و مواد محلول به صورت جامد در ته بالن باقی می‌مانند. اگر همین آزمایش را با محلولهای مختلف



(شکل ۶-۳) تقطیر در خلا، موادی شبیه گلوکز و یا ساکاروز قبل از رسیدن به نقطه جوش تخریب می‌شوند لذا لازم است که تقطیر آنها در فشار پایین و درنتیجه در دماهای پایین تر انجام گیرد.

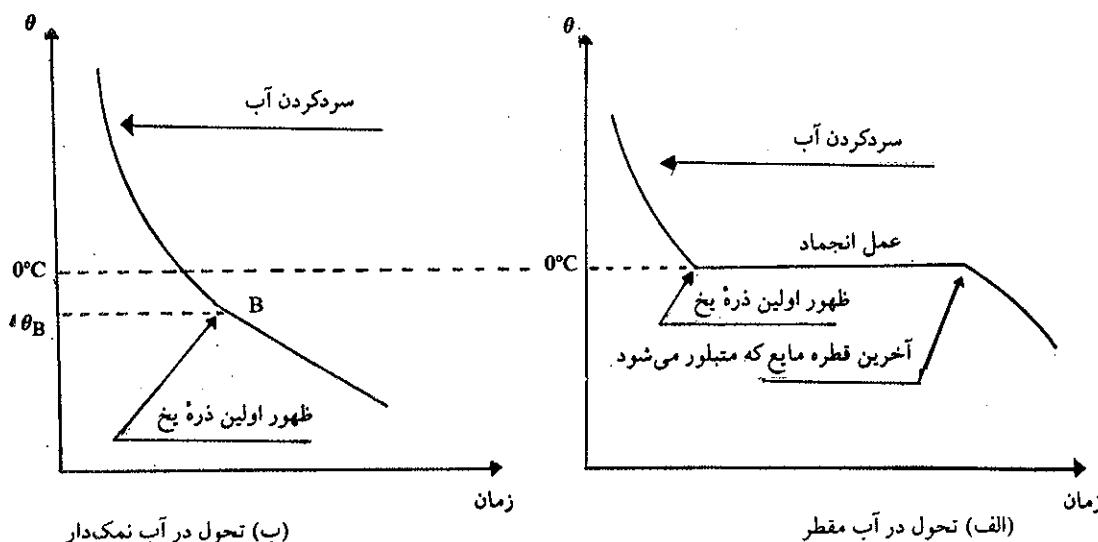
انجام دهیم، مشاهده می شود که برای هر محلولی درجه حرارت نقطه A متفاوت و دمای نقطه A با افزایش غلظت جسم حل شده افزایش می باید ولی بر عکس اگر همین آزمایش را با استفاده از محلول حاصل از تقطیر که در واقع آب مقتدر است انجام دهیم عملآ هر دو منحنی با قدری تفاوت زمانی شکل یکسانی خواهند داشت و هر دو دماستجو درجه حرارت یکسانی را نمایش می دهند.

می توان تحول مایع به گاز را به نحو دیگر نیز انجام داد. در خشکانهای (desiccator) مشابه شکل (۶-۳) متصل به یک پمپ خلا، در درجه حرارت ثابت مثلاً ۵۰ درجه، آب به جوش می آید زیرا فشار در روی محلول به مراتب کمتر از فشار جو است و درنتیجه نقطه جوش پایین آمده است. در داخل یک دیگ زود پز بر عکس نقطه جوش مواد مایع در آن بالا می رود، زیرا بخار حاصل از تبخیر نمی تواند خارج شود لذا فشار بخار درون دیگ بالا رفته و درنتیجه درجه حرارت جوش بالاتر است و در این دیگ مواد غذایی به دمای بالاتر رسیده و درنتیجه غذا زودتر پخته می شود.

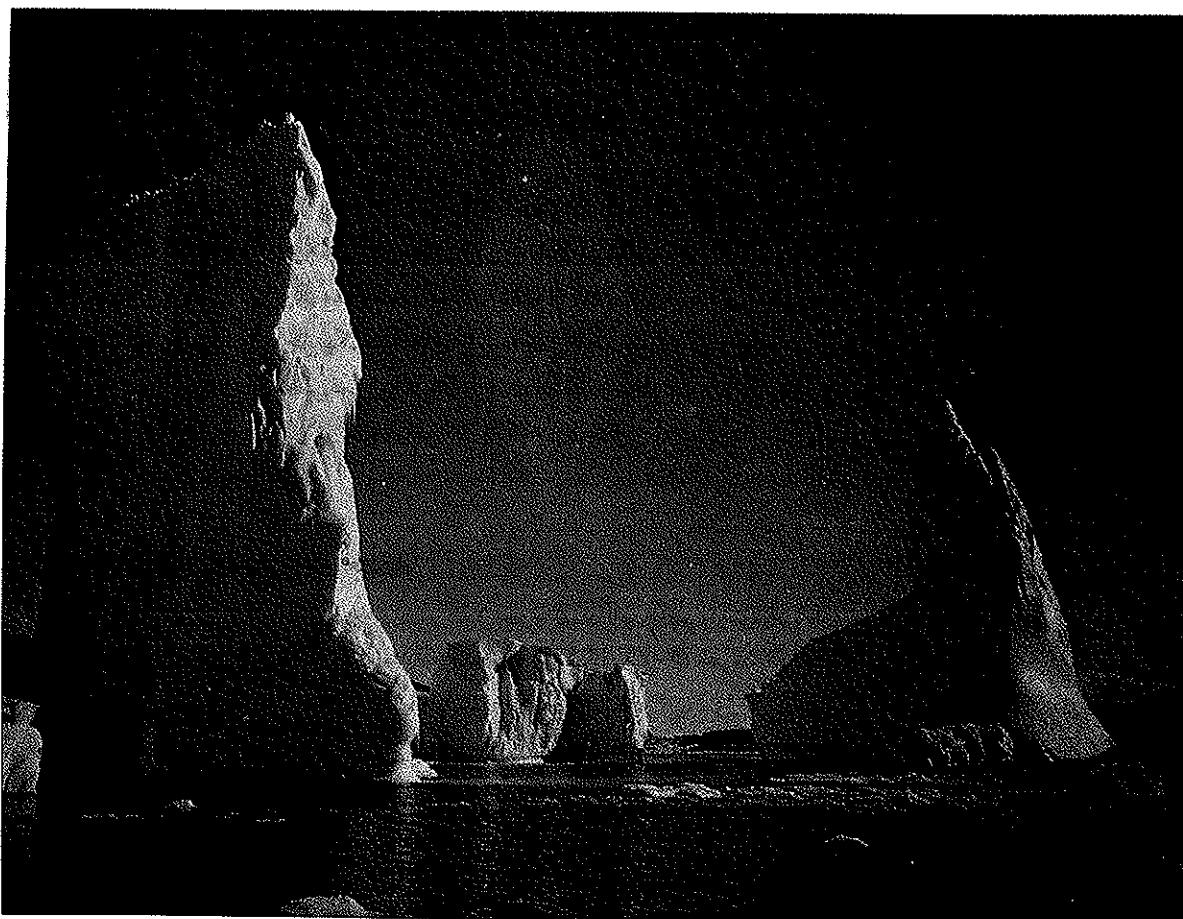
ب) مطالعه تحول مایع → جامد

نمونه آبی محتوی مواد معدنی محلول در آن و نمونه ای از آب مقتدر را سرد می نماییم. تحولاتی مشابه آزمایش قبل اتفاق می افتد که منحنی های شکل (۶-۴) معرف آنها خواهد بود، مشاهده می شود که درجه حرارت θ_B با افزایش مواد حل شده در آب تنزل می باید و نیز در حین تبلور متوجه می شویم که بلورهای تشکیل شده در لحظات اولیه انجاماد خالص بوده و حال آنکه غلظت مواد در مایع باقی مانده بیشتر است. در سطور بعد بیشتر در این باره صحبت خواهیم کرد.

نزول نقطه انجاماد در اثر انحلال مواد در آب یا حلal دیگر خواص بخصوصی را عرضه



(شکل ۶-۴) تحول مایع → جامد در دو نمونه آب



آیسبرگ یا جزایر بخی منابع عظیم آب شیرین کره زمین را تشکیل می‌دهند

می‌دارد. در زمستان نمک بر روی جاده‌ها پاشیده می‌شود تا بدین وسیله نقطه انجماد پایین بباید و مانع لغزیدن وسایل نقلیه شود. آب دریاهای مناطق معتدله با وجود آنکه در زمستان دمایی پایین‌تر از صفر درجه دارند به علت وجود مواد محلول در آنها یخ نمی‌زنند. آیسبرگ‌ها یا جزایر بخی منابع عظیم آب شیرین کره زمین را تشکیل می‌دهند، زیرا در موقع انجماد آب اقیانوسهای قطب شمال و قطب جنوب، همانطور که قبل‌اگفته شد اولین بلورهای تشکیل شده آب خالص می‌باشد. در جدول (۱-۶) نقطه ذوب و نقطه انجماد مواد خالص داده شده است. در این جدول برای بخشی از مواد نقطه ذوب وجود ندارد زیرا مواد از حالت جامد مستقیماً به حالت گازی می‌رسند که این عمل را تتعیین‌گوییم. مثلاً کربن دی‌کسید CO_2 در ۷۹- درجه سانتیگراد تتعیین‌شده و مبدل به گاز می‌شود و یا بخشی از اجسام قبل از رسیدن به نقطه جوش تغذیب می‌شوند مانند گلوکز، برای تقطیر این مواد از دستگاه تقطیر در خلا مشابه آنچه در شکل (۳-۶) نمایش داده شده است استفاده می‌کنند. ید در درجه حرارت عادی جامدی است به صورت پولکهای خاکستری تیره با درخشش فلزی و انعکاس بنفش. اگر به تدریج ید را در بالتنی گرم کنیم بلا فاصله بالن مملو از بخارات بنفسنجی که از ید متصاعد می‌شود گردیده و در این حالت فاز مایع وجود ندارد. و نیز بر روی جدار بالن بخارات ید

سود شده و به صورت بلورهای سوزنی شکل بنفس متبلور می‌شوند. در حالت اخیر تحول از فاز بخار \rightarrow جامد است و حالت حد وسط که مایع باشد انجام نگرفته است.

	نقطه جوش °C	نقطه ذوب °C	ماده مورد نظر	نقطه جوش °C	نقطه ذوب °C
Hélium	-270 (3,5 K)	-269 (4,2 K)	HBr	-87	-67
Neon	-249	-246	HI	-51	-35
Argon	-189	-186	H_2O	0	100
Krypton	-157	-153	H_2S	-86	-60
Xénon	-112	-108	NH_3	-78	-33
Hydrogène	-259	-253	CO_2	-76	-10
Azote	-210	-196	SO_2	-183	-162
Oxygène	-218	-183	CH_4	-184	-128
Fluor	-220	-188	CF_4	-23	77
Chlore	-101	-34	CCl_4	-94	65
Brome	-7	59	CH_3OH	6	80
Iode	114	184	C_6H_6	142	d*
HF	-83	20	Glucose	184 d	
HCl	-114	-85	Saccharose		

جدول (۶-۱) نقطه ذوب و نقطه انجماد برخی از عناصر و ترکیبات آنها.^{s*} نمودار Sublimation (تصعید) و ^{d*} نمودار Décomposition (تخرب) است. برای تقطیر مواد اخیر از دستگاه تقطیر در خلا نمایش داده شده در شکل (۶-۲) استفاده می‌شود.

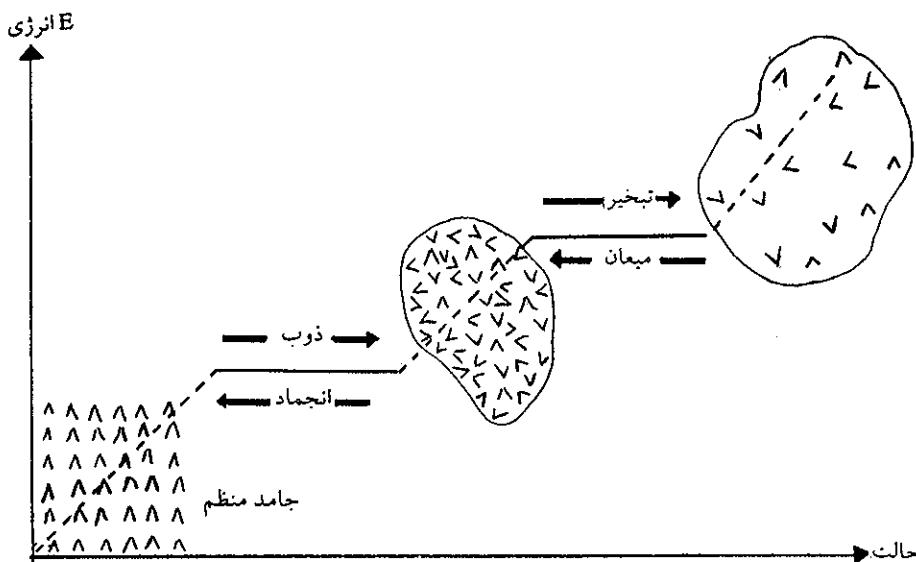
پ) تغییرات انرژی جنبشی مایعات

تغییرات حالت ماده را که همراه با تغییرات انرژی و آنتروپی می‌باشد می‌توان به صورت خلاصه در منحنی شکل (۶-۵) مشخص کرد. مشاهده می‌شود که افزایش انرژی از یک سو سبب افزایش درجه بی‌نظمی در مولکولها و از سوی دیگر تغییرات حالت فیزیکی آنها می‌گردد.

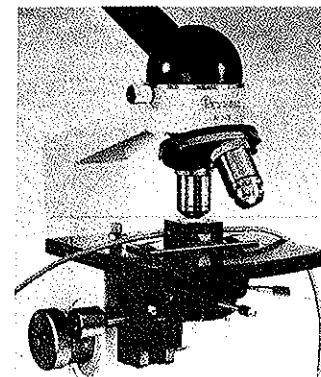
قبل اگفته شد که در یک مایع، مولکولها نزدیک به هم بوده و بنا بر این نیرویی که مولکولها نسبت به هم اعمال می‌کنند نسبتاً زیاد است و نیز تجزیه تحرک یک مولکول منزوی مسئله‌ای است بسیار پیچیده و مشکل، زیرا این مولکول دائمًا در حال برخورد با مولکولهای دیگر بوده و اکثر اوقات از طرف مولکولهای مجاور به خود که تعداد آنها می‌تواند تا دوازده برسد، نیرویی تحمل می‌نماید. پس درباره تحرک مولکول چه می‌توانیم بگوییم؟

یکی از مشاهدات جالب در این مورد در سال ۱۸۲۷ توسط Brown¹ انجام گرفت. براون مشاهده کرد که اگر ذراتی از ماده به قطر 10^{-4} سانتیمتر را در یک مایع وارد کنیم این ذرات تحت تأثیر مولکولهای مایع قرار گرفته و تحرکی دائمی و بی‌نظم خواهند داشت. این تحرک بدون دلیل خارجی بوده (به هم زدن یا تحریک و خلاصه کلیه اعمال فیزیکی خارجی) و منحصراً تحت اثر حرکت مولکولهای مایع به وجود می‌آید. آزمایش‌های متعدد ثابت نموده‌اند که این حرکات که به نام حرکت براونی Brownian motion نامیده می‌شوند فقط

1. Robert Brown (1773-1858) اسکاتلند

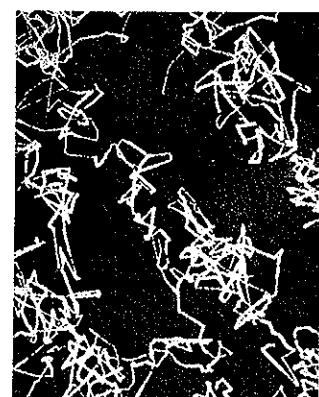


شکل (۶-۵) تغییرات انرژی و تغییرات حالت و نظم در مورد آب.



اطاچک دود، که برای مطالعه حرکت
براؤنی به کمک میکروسکوپ مثلاً
برروی دود سیگار به کار برد
می‌شود.

مریبوط به تحرك مستقیم حرارتی مولکولهای مایع است. در یک مایع، یک ذره بسیار ریز
دایماً در حال برخورد با مولکولهایی است که آن را احاطه کرده‌اند. اگر ذره بسیار کوچک
باشد، تعداد محدودی مولکول در اطراف آن وجود خواهند داشت و بستابراین، تعداد
مولکولهایی که با این ذره برخورد می‌نماید اولاً کم بوده و در ثانی، مسلمًاً تعداد
مولکولهایی که به یک طرف ذره می‌خورند متفاوت با تعدادی است که به طرف دیگر ذره
اصابت می‌کنند. در نتیجه، ذره در اثر برخوردهای نامساوی جوابیش حرکتی خواهد داشت و
به همین ترتیب باز یک عدم تعادل دیگر در اثر برخورد، حرکتی در جهت دیگر به ذره
می‌دهد. تجزیه دقیق از حرکت براؤنی ذرات در داخل یک مایع، انرژی متوسطی برای رسانیدن
که $\frac{1}{2} KT$ را برای این ذرات به دست می‌دهد. و چون باید هر ذره را به جای یک مولکول مایع
در نظر گرفت، بستابراین می‌توان نتیجه گرفت که انرژی جنبشی متوسط مولکولهای مایع برابر
با $\frac{1}{2} KT$ می‌باشد، یعنی عیناً انرژی جنبشی متوسط مولکولهای گازی در همان درجه
حرارت. در یک مایع درست شبیه یک گاز، مولکولها تحرك دائمی و تصادفی دارند، و
انرژی جنبشی متوسط کسری از مولکولها در حالت گازی یا مایع در درجه حرارت مشابه،
یکی است، حتی اگر فرد فرد مولکولها از نظر جنبشی متفاوتی نسبت به هم داشته باشند.
با وجود این در یک مایع یک مولکول همیشه تحت تأثیر نیروی مولکولهای مجاور است و
نتیجتاً انرژی پتانسیل مولکولهای مایع خیلی ضعیف بوده و مسیر خطی و مستقیم آنها به
مراتب کوتاهتر از مسیر خطی و مستقیم مولکولهای همان مایع در حالت گازی است.
اطلاعات عمیق ویگر درباره طبیعت میکروسکوپی مایعات از چگالی یا حجم مولی آنها
بر حسب تغییرات درجه حرارت حاصل می‌شود، یعنی حجم مولی مایعات بر حسب درجه
حرارت متغیر است. در اغلب حالات، موقعی که یک ماده از حالت جامد به مایع تبدیل



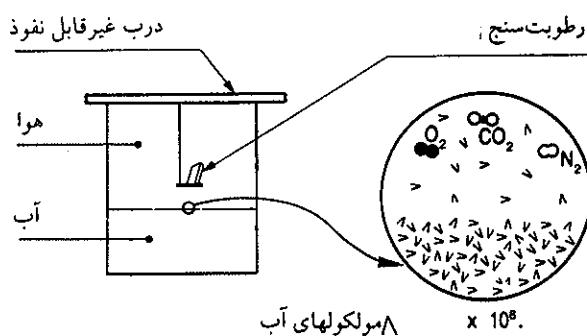
کلیشه‌ای که به کمک کامپیوتر (رایانه)
از حرکت براؤنی به دست آمده است.
این کلیشه حرکت نامنظم و مسیر
نامشخص مولکولها را در فاز گازی
نشان می‌دهد.

می‌شود حجم مولی آن به طور ناگهانی به مقدار ۱۰ درصد افزایش می‌یابد و به تدریج که درجه حرارت بالا می‌رود ماده منبسط می‌شود. این افزایش حجم در موقع ذوب، باید نتیجه افزایش فاصله بین مولکولی و تقلیل جزئی نیروی بین مولکولی باشد و نیز مطالعه به کمک پرتو X چگونگی ذوب یک جسم جامد را مشخص می‌کند. یک جسم جامد موقعي ذوب خواهد شد که اتمهای مستقر در شبکه بلوری آن، مقدار انرژی برابر با انرژی شبکه بلور کسب کرده و بنابراین باعث از بین رفتن شبکه بلوری خواهد شد و بدین ترتیب اتمها یا مولکولها آرایش نامنظم و ناپایدارتری را به دست خواهند آورد.

۶-۲ تعادل فازها

ناحیه‌ای از مایع، جامد و یا گاز را که کلیه نقاط آن از نظر فیزیکی مشابه باشد فاز گویند. این تعریف در مورد مخلوطها نیز صادق است. مثلاً هوا تشکیل یک فاز را می‌دهد. به طور کلی، چون گازها به هر نسبتی باهم مخلوط یکنواختی را تشکیل می‌دهند، همیشه مخلوط گازها تشکیل یک فاز را می‌دهد، ولی در مورد مایعات و جامدات اینطور نبوده و مایعات اغلب در یکدیگر یا حل نشده و یا اگر حل شوند نسبتها آنها محدود است مثلاً نفت در آب حل نمی‌شود، لذا، مخلوط آب و نفت دو فاز تشکیل می‌دهند، ولی بر عکس چون الكل در آب به هر نسبتی حل می‌شود، مخلوط آب و الكل تشکیل یک فاز می‌دهند. انحلال یک جسم جامد در مایع نظیر آب نیز محدود می‌باشد، به عنوان مثال مقدار سدیم کلریدی که در آب حل می‌شود محدود و مشخص است، اگر محلول فوق اشباعی از سدیم کلرید در آب تهیه نماییم، تشکیل دو فاز می‌دهند. یک فاز مایع که عبارتست از محلول اشباع شده سدیم کلرید و یک فاز جامد که عبارتست از سدیم کلرید جامد که دیگر در آب حل نمی‌شود. یک جسم جامد در مجاور مایع مذاب خود، تشکیل دو فاز را می‌دهد. مثلاً یخ و آب، با وجود آنکه خواص شیمیایی مشابه داشته و هر دو از مولکولهای آب تشکیل شده‌اند، با وجود این تشکیل دو فاز می‌دهند. فاز جامد و فاز مایع. حال اگر تبدیلی در کار نباشد، یعنی نه یخ ذوب و نه آب تبدیل به یخ شود، گوییم دو فاز در حال تعادلند.

اکنون قسمتی از این فصل را به مطالعه همزیستی دو فاز در یک ظرف سربسته اختصاص می‌دهیم. آزمایشی به صورت نشان داده شده در شکل (۶-۶) انجام می‌دهیم.



شکل (۶-۶) تبخیر و تعادل در ظرف سربسته

در یک پسر مقداری آب اضافه کرده و یک تکه کاغذ آغشته به تعداد کمی از بلورهای معدنی جاذب رطوبت را در آن به صورت معلق قرار می‌دهیم و سپس پسر را به نحو غیر قابل نفوذ مسدود می‌کنیم. اگر درجه حرارت محیط ثابت نگه داشته شود نسبت درصد رطوبت (یا تعداد مولکولهای آب در فاز گازی) ثابت خواهد ماند. در این وضعیت گوییم که سیستم حالت تعادل به خود گرفته است. از نقطه نظر مولکولی در ناحیه جدایی دو فاز چه اتفاق می‌افتد؟ دایره کوچکی به قطر یک آنگسترم را در سطح جدایی فاز گاز و مایع در نظر بگیرید شکل (۶-۶)، در درون دایره‌ای که 10^8 مرتبه بزرگ شده است مولکولهای آب به صورت ۸ نمایش داده شده‌اند، در فاز گازی تعداد بسیار زیادی مولکول N_2 و O_2 نیز وجود

دارند که مختصراً از هرکدام آنها یک مولکول نشان داده شده است و نیز چند مولکولی هم گاز CO_2 وجود دارد.

درجه بینظمی و تحرک مولکولها همانطور که گفته شد تابعی از درجه حرارت محیط و مایع است، برخی از مولکولها انرژی جنبشی بیشتر از انرژی جنبشی متوسط دارند و به فاز بخار منتقل می‌شوند و این عمل مثل جهشی از بلندی به سوی پرتگاهی عمیق می‌ماند زیرا فاز بخار عملاً خالی است. اگر درجه حرارت محیط واقعاً ثابت بماند پدیده تبخیر یا مهاجرت به فاز بخار و برگشت آنها (در اثر برخورد به جدار یا مولکولها و نزول انرژی جنبشی‌شان) برگشت پذیر و دائمی خواهد بود و به همین دلیل است که نسبت درصد رطوبت در هوای بشر ثابت می‌ماند. تعادل ماکروسکوپی فاز بخار و فاز مایع در داخل بشر اگر چه حالت مستقر و ثابتی دارد ولی مملو از پدیده‌های متحرک رفت و برگشت مولکولها از فازی به فاز دیگر است و لذا بدین سبب آنرا تعادل دینامیک (یا متحرک گویند). حال اگر در بشر را باز کنیم چه اتفاق می‌افتد؟

انرژی جنبشی متوسط مولکولهای مایع در درجه حرارت ثابت مقداری است ثابت. با توجه به اینکه انرژی جنبشی متوسط، میانگین انرژی جنبشی کلیه مولکولهای از می‌توان نوشت:

$$\bar{E}_e \text{ انرژی جنبشی متوسط} < \bar{E}_v \text{ انرژی جنبشی متوسط} < \text{انرژی جنبشی تعدادی از مولکولها}$$

برخی از مولکولهایی که انرژی جنبشی‌شان بیشتر از انرژی جنبشی متوسط است، بر نیروی بین مولکولی فایق آمده و از فاز مایع به فاز بخار وارد می‌شوند. در اثر این انتقال، انرژی جنبشی متوسط مولکولهای باقی‌مانده به اندازه dE_e نقصان خواهد یافت. چون $KT = \frac{3}{2}dE_e$ لذا کاهش انرژی جنبشی متوسط مولکولها همراه با نزول درجه حرارت سیستم خواهد بود. یعنی:

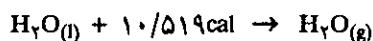
$$\bar{E}_e - dE_e = \frac{3}{2} K (T - dT)$$

درنتیجه درجه حرارت سیستم به اندازه dT کمتر از درجه حرارت محیط سیستم است و چون همیشه حرارت از جسم گرم به جسم سرد منتقل می‌شود، لذا محیط به سیستم حرارت می‌دهد تا اینکه درجه حرارت سیستم از $T - dT$ به T برسد، در این حالت سیستم به تعادل اولیه خود رسیده و انرژی متوسط مولکولها از dE_e به \bar{E}_e می‌رسد. در این حال باز تعادلی از مولکولها انرژی جنبشی‌شان بیشتر از انرژی جنبشی متوسط می‌شود و از فاز مایع به فاز بخار منتقل می‌شوند و بدین ترتیب عمل باز ادامه خواهد یافت تا کلیه ماده تبخیر شود.

الف) وضعیت انرژی تعویض فازها

برای اینکه یک مایع بخار شود باید نیروی جاذبه بین مولکولی آن کاسته شود و برای این کار باید انرژی به صورت گرمابه مایع بدھیم تا تبدیل به بخار شود. مایعی را که مورد نظر ماست سیستم یا دستگاه می‌نامیم، و بخار حاصل نیز سیستم یا دستگاه بخار است. حال عبارت فوق را تکرار می‌کنیم، برای تبدیل سیستم مایع به بخار، باید، انرژی حرارتی صرف نماییم و یا بر عکس، برای تبدیل سیستم بخار به مایع، باید از سیستم بخار حرارت بگیریم.

مقدار حرارت جذب شده به وسیله یک مول مایع برای تبدیل به یک مول بخار بسیار مهم است، زیرا این مقدار انرژی، متناسب با انرژی پتانسیل بین مولکولی است، به عنوان مثال موقعي که در ۲۵ درجه سانتیگراد یک مول آب را تبدیل به یک مول بخار می‌نماییم باید ۱۰/۵۱۹ کالری حرارت به سیستم آب بدهیم تا تبدیل به بخار شود:



با وجود این، روشی دیگر برای بیان وضعیت انرژی عمل تبدیل وجود دارد. مقدار حرارت جذب شده به وسیله سیستم، در کلیه تغییراتی که در فشار ثابت حاصل می‌گردد، تغییرات آنتالپی Enthalpy change نامیده می‌شود، که آن را به صورت ΔH نمایش می‌دهند. اگر سیستمی حرارت جذب کند آنتالپی آن اضافه می‌شود، بنابراین ΔH مثبت است. اگر بر عکس سیستم انرژی از دست بدهد، آنتالپی سیستم کاهش یافته و ΔH منفی خواهد شد. آنتالپی را می‌توان انرژی ذخیره شده سیستم دانست: بنابراین، به کمک این تعریف می‌توان نوشت:



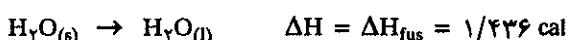
و نیز برای عمل عکس یعنی تبدیل بخار به مایع:



آنتالپی تبخیر یا تبدیل مایع به بخار به صورت ΔH_{vap} نمایش داده می‌شود. در حقیقت بایستی رابطه مستقیمی بین آنتالپی تبخیر و ϵ (ارزش حداقل انرژی پتانسیل دو مولکول) وجود داشته باشد. اگر جسمی مستقیماً از حالت جامد به حالت گازی تبدیل شود، همانطور که قبلاً گفته شد عمل را تصعید sublimation گویند. باید مقداری حرارت به سیستم بدهیم تا نیروی بین مولکولی مولکولهای جامد از بین برود؛ مقدار حرارت جذب شده به وسیله سیستم موقعي که یک مول جسم جامد تصعید شود آنتالپی تصعید یا ΔH_{sub} نامیده می‌شود. موقعي که یک مول یخ تبدیل به بخار آب می‌شود مقدار ΔH_{sub} برابر با ۱۱/۹۵۵ کالری است.



آنالپی تبخیر و آنتالپی تصعید مستقیماً مربوط به آنتالپی ذوب می‌باشند. مقدار حرارت جذب شده به وسیله یک مول جامد برای تبدیل به مایع در فشار ثابت عبارتست از:



بنابراین آنتالپی تصعید عبارتست از مقدار حرارتی که سیستم جذب می‌کند تا ابتدا ذوب و سپس تبخیر گردد. یعنی:

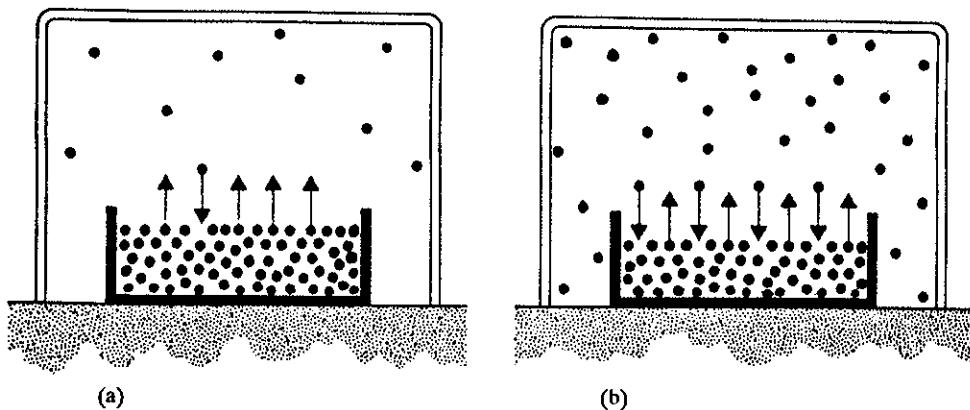
$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$

$$\Delta H_{sub} = 1/436 + 10/519 = 11/955 \text{ cal}$$

نتایج تجربی حاصل شده در مورد مواد دیگر غیر از آب صحبت رابطه فوق را تأیید می‌کند.

ب) تعادل مایع-بخار Liquid - vapor equilibrium

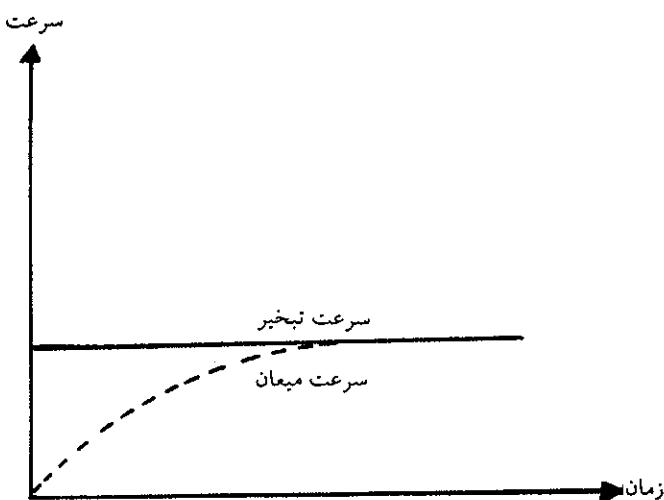
چنانچه مایعی با نقطه جوش نسبتاً پایین در معرض هوا قرار گیرد، در طی زمانی که مناسب با نقطه جوش مایع است کاملاً تبخیر می‌شود. با توجه به اینکه مولکولهای یک مایع به وسیله نیروی جاذبه به مولکولهای مجاور خود مربوط هستند، این سؤال پیش می‌آید که چرا بعضی از مولکولها قادرند نیروی بین مولکولی را شکسته و فاز مایع را ترک نمایند؟ جواب این سؤال مربوط به انرژی جنبشی مولکولهای است، زیرا همانطور که قبل آنکه شد انرژی جنبشی مولکولها بسیار متفاوت بوده و ارزش آنها بین مقادیر بسیار بالا و بسیار پایین نوسان می‌کند. از این رو با وجود آنکه ممکن است انرژی پتانسیل متوسط که مولکولها را کنار یکدیگر نگه می‌دارد قابل ملاحظه باشد، با وجود این اغلب اوقات مولکولهایی یافت می‌شوند که انرژی جنبشی آنها بیشتر از نیروی بین مولکولی بوده و لذا به فاز بخار می‌روند، بدین ترتیب، در طی زمان مرتبت تعدادی از مولکولها انرژی کافی برای ورود به فاز بخار کسب می‌کنند و عمل ادامه پیدا می‌کنند تا کلیه مایع تبدیل به بخار شود. ولی مطلب مورد بحث ما تعادل موجود بین دو فاز در یک ظرف سریسته است. آزمایشی که در شکل (۶-۷) انجام گرفته است تشریح کننده مطالبی است که بعداً آنکه خواهد شد.



شکل (۶-۷) در ظرفی سریسته و خالی از هوا مایع بلافصله شروع به تبخیر می‌کند (a) سرعت تبخیر ثابت و حال آنکه سرعت میان صفر است. بعد از مدتی این دو سرعت باهم برابر می‌شوند. ظرف (b)

موقعی که یک مایع را در ظرفی وارد کرده و سپس هوای ظرف را تخلیه می‌نماییم، مایع بلافصله شروع به تبخیر شدن می‌کند؛ سرعت تبخیر مایع مناسب با کسری از مولکولهای است که انرژی جنبشی برای از بین بردن نیروی بین مولکولی کسب کرده‌اند و به فاز بخار منتقل می‌شوند. سرعت تبخیر همواره ثابت است و حال آنکه در آغاز سرعت عمل عکس، یعنی تبدیل بخار به مایع یا میان در ظرف سریسته تقریباً صفر می‌باشد، زیرا در فاز مایع تعداد مولکولها بسیار زیاد بوده و درنتیجه تعداد مولکولهایی که انرژی کافی برای از بین بردن نیروی بین مولکولی و فرار به فاز مایع دارند نسبتاً زیاد و لذا سرعت تبخیر منحصراً

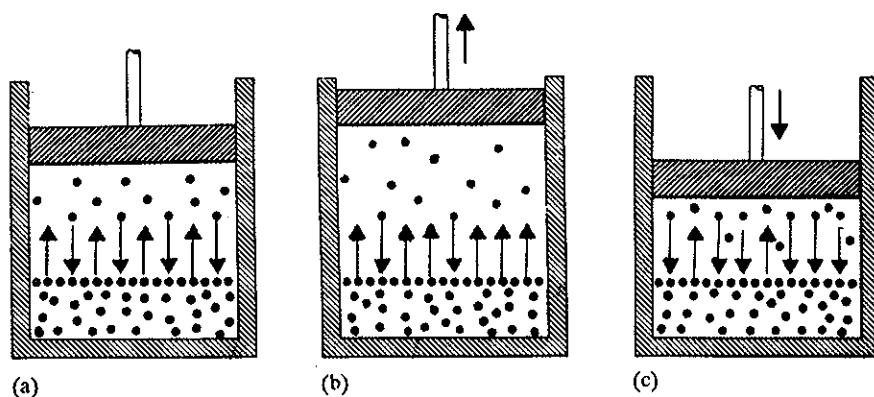
تابع درجه حرارت است. بر عکس در فاز بخار تقریباً مولکولی وجود ندارد و لذا سرعت عمل میان در آغاز صفر می‌باشد. در طی زمان و در درجه حرارت ثابت، عمل تبخیر با سرعتی ثابت ادامه خواهد داشت و به تدریج تعداد مولکولهای موجود در فاز بخار افزایش خواهد یافت ولی از طرف دیگر، با افزایش تعداد مولکولها در فاز بخار سرعت میان که در آغاز صفر بود شروع به نمو می‌کند زیرا، به تدریج با افزایش مولکولها در فاز بخار فشار بخار زیاد می‌شود یعنی تعداد مولکولهایی که به جدار ظرف برخورد می‌نمایند اضافه می‌شود. منحنی (۶-۸) چگونگی سرعت تبخیر و میان را بر حسب زمان نشان می‌دهد.



شکل (۶-۸) نمایش تحول سرعت میان و تبخیر در طی زمان

همانطور که منحنی نمایش می‌دهد سرعت تبخیر بر حسب زمان خطی است، و حال آنکه سرعت میان به تدریج اضافه می‌شود تا زمانی که دو سرعت با هم برابر شوند؛ یعنی در این لحظه تعداد مولکولهایی که از فاز مایع به فاز بخار منتقل می‌شوند، برابر با تعداد مولکولهایی است که از فاز بخار به فاز مایع برآمدند و اگر عوامل خارجی در سیستم دخالت نکند و درجه حرارت ثابت بماند، عمل تبخیر و میان با سرعت مساوی ادامه خواهد یافت و فشار بخار در ظرف همیشه ثابت خواهد بود. در این حالت گوییم که دو فاز در حال تعادلند. ولی باز باید تأکید کرد که در حالت تعادل، اعمال تبخیر و میان متوقف نمی‌شوند، بلکه با سرعت مساوی به طور دائم ادامه خواهند یافت. فرض کنیم سیستم فوق (مایع و بخار) در داخل یک استوانه به حال تعادل رسیده باشد شکل (۶-۹). اگر پیستونی را که در استوانه قرار دارد قدری بالا بکشیم به نحوی که حجم قابل دسترس، مایع و بخار در درجه حرارت ثابت بیشتر شود، می‌خواهیم بینیم فاز بخار و مایع چه تغییری خواهند کرد. این افزایش حجم بلا فاصله باعث نزول فشار در استوانه شده و حالت تعادل سیستم را بهم می‌زند، زیرا در واحد حجم، تعداد مولکولهای بخار کاهش یافته و تعداد برخورد مولکولها با جدار ظرف کم می‌شود و بالنتیجه سرعت تبدیل بخار به مایع یا میان نقصان می‌باید. با وجود این، سرعت تبخیر که خطی بود همانطور ثابت می‌ماند زیرا انساط فاز بخار تأثیری بر روی مایع ندارد، متنها، سرعت تبخیر در این حالت بیشتر از سرعت میان است و نتیجه این اختلاف سرعت، افزایش تعداد مولکولها در فاز بخار خواهد بود و عمل

آنقدر ادامه خواهد داشت تا دو سرعت یکسان شود، یعنی مجدداً دو فاز به حالت تعادل برسند. حال اگر عمل عکس انجام دهیم یعنی پیستون را در داخل استوانه فرو ببریم چه اتفاق می‌افتد؟



شکل (۶-۹) (a) تعادل بین فاز بخار و مایع (b) در اثر افزایش حجم تعادل بهم می‌خورد، اکنون سرعت تبخیر بیشتر از سرعت میان است (c) در اثر کاهش حجم تعادل بازهم بهم می‌خورد ولی این بار سرعت عمل میان بیشتر از سرعت تبخیر است.

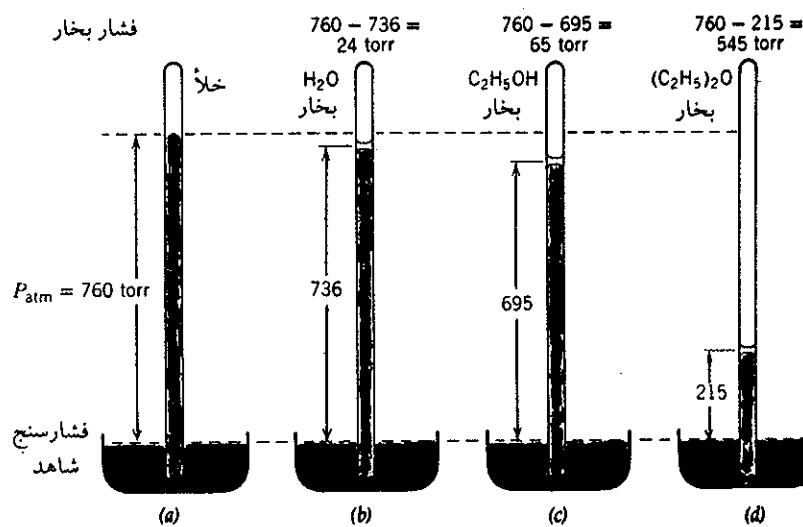
تأثیر این عمل، تراکم فاز بخار است و با این عمل تعداد مولکولهای بخار در واحد حجم افزایش یافته و نتیجتاً سرعت میان بیشتر خواهد شد، ولی به هر صورت سرعت تبخیر ثابت می‌ماند زیرا در این حالت نیز فشار بر روی فاز مایع مؤثر نیست. چون سرعت میان بیشتر از سرعت تبخیر است، لذا تعداد مولکولهای فاز بخار به تدریج نقصان می‌یابد و این عمل تا زمانی که دو سرعت برابر نشوند ادامه خواهد داشت و هنگامی که دو سرعت برابر شدند باز حالت تعادل بین فاز مایع و بخار حاصل خواهد شد و بدین ترتیب در طی دو عمل مختلف، حالت تعادل الزاماً و مستقل از جهت تغییرات وارد شده به سیستم، برقرار خواهد شد. مخصوصاً باید یادآور شد که فشار بخار در حالت تعادل، مربوط به برابری دو سرعت است، و بنابراین برای هر ماده بخصوصی مقدار ثابتی دارد که منحصرآ مربوط به طبیعت ماده و درجه حرارت محیط عمل می‌باشد.

پ) بستگی فشار بخار به دما

Temperature dependence of vapor pressure

مایعات و حتی جامدات دارای فشار بخاری هستند، در موقع مطالعه تحول مایع \leftrightarrow جامد، اشاره‌ای به عمل تصنیعید ید جامد شد. ید با وجود آنکه جامد است با نقطه ذوب ۱۱۴ و نقطه جوش ۱۸۴ درجه سانتیگراد (جدول ۶-۱)، با وجود این در دمایی به مراتب پایین تر از نقطه ذوب تصنیعید می‌شود و این پدیده منحصرآ به خاطر بالابودن فشار بخار ید جامد در مقابل فشار جو است. و اما در مورد مایعات به سهولت می‌توان فشار بخار آنها را حتی در درجه حرارت عادی تشخیص داد. آزمایش نشان داده شده در شکل (۱۰-۶) در شناخت این حقیقت ما را کمک می‌کند.

چهار لوله فشار سنج مشابه انتخاب کرده یکی را مملو از جیوه خالص می‌کنیم (فشارسنج a). در سه فشارسنج دیگر قبل از وارد کردن جیوه چند قطره از مایعات مختلف مثلاً در اولی آب (b)، در دومی الکل اتیلیک (c) و در سومی دی اتیل اتر (d) اضافه می‌کنیم. سپس هر سه لوله را پر از جیوه نموده و به صورت معکوس بر روی تشتک مملو از جیوه قرار می‌دهیم. این مایعات چون سبک‌تر از جیوه هستند در بالای لوله قرار می‌گیرند. هر کدام از آنها فشار بخاری دارد که سبب نزول جیوه در داخل فشار سنج می‌گردد. موقعی که حالت تعادل برقرار شد، می‌توان اختلاف ارتفاع جیوه را در هر یک از سه فشار سنج با فشار سنج مقایسه نمود.

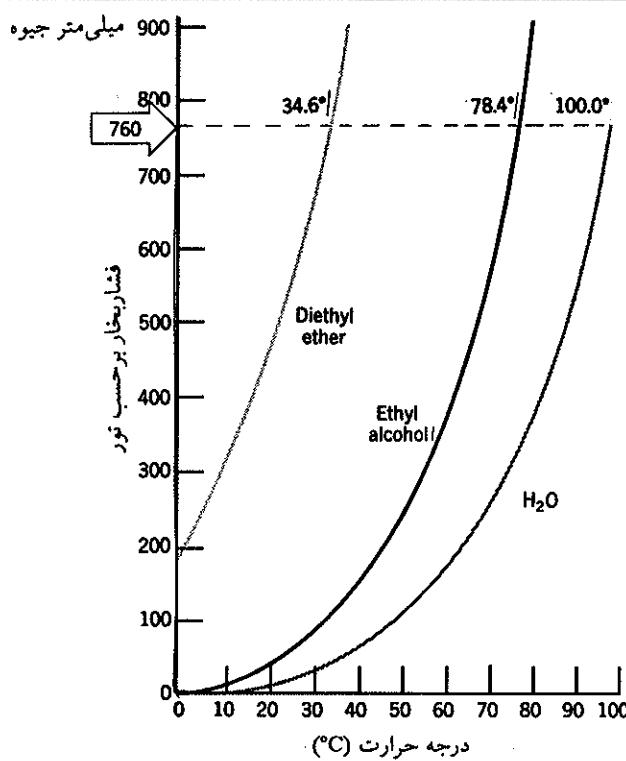


شکل (۱۰-۹) تعیین فشار بخار آب (b) الکل اتیلیک (c) و دی اتیل اتر (d).

تجربه نشان می‌دهد که فشار بخار یک مایع در حالت تعادل، با افزایش درجه حرارت اضافه می‌شود. شکل (۱۱-۶) منعکس کننده این تغییرات است. در درجه حرارت‌های نسبتاً پایین فشار بخار ضعیف است و تغییرات فشار بخار بر حسب تغییرات درجه حرارت جزیی، و حال آنکه، در درجه حرارت‌های نسبتاً بالا تغییرات فشار بخار بر حسب درجه حرارت با سرعت زیادی ترقی خواهد کرد.

درجه حرارتی که به ازای آن فشار بخار مایع برابر با یک جو است نقطه جوش نامیده می‌شود. در عمل جوش حباب‌های بخار در داخل مایع تشکیل می‌شود، یا به عبارت دیگر عمل تبخیر در تمام نواحی مایع بموقوع می‌پیوندد. برای تشکیل یک حباب و توسعه آن فشار بخار در داخل حباب باید حداقل برابر با فشاری باشد که مایع بر آن وارد می‌نماید و این فشار برابر فشار جو است به اضافه فشار جزیی مربوط به وزن مایع موجود در روی حباب و به همین علت است که در عمل تبخیر تا فشار بخار برابر با یک جو نشود عمل جوشش در داخل مایع مشاهده نشده و حباب‌های بخار در داخل مایع تشکیل نخواهد شد ولی به محض اینکه فشار بخار مایع برابر با فشار جو شد حبابها در داخل مایع تشکیل و شروع به صعود می‌نمایند.

تشکیل یک حباب بخار در داخل مایع پدیده‌ای است بسیار پیچیده و مشکل، زیرا برای



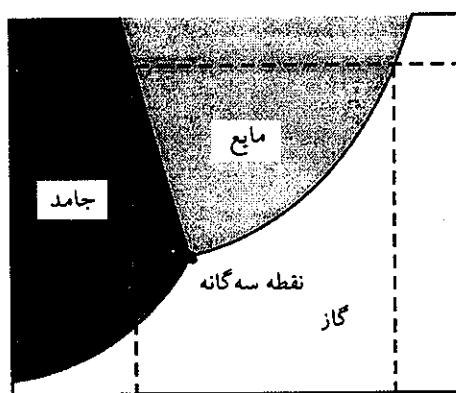
شکل (۱۱-۶) تابعیت فشار چند ترکیب آبی از دما

ایجاد یک حباب باید فرض کرد که مولکولهایی با انرژی جنبشی بزرگتر از انرژی لازم برای تبخیر، نزدیک یکدیگر باشند تا تشکیل حبابی از مولکولها را بدهند. در حقیقت همیشه یک مایع که تا نقطه جوشش گرم شده است، ضمانت جوشیدن ندارد یعنی عمل جوشیدن اتفاق نمی‌افتد. یک مقدار حرارت جذب مایع شده و درجه حرارت افزایش خواهد یافت، در این مایع که درجه حرارت آن بالاتر از نقطه جوشش رسیده وقتی حبابها تشکیل شدند با شدت زیادی به سمت سطح مایع صعود می‌کنند، زیرا در این حالت فشار بخار در کلیه حبابها به مراتب بیشتر از فشار جو است و حبابها تمایل زیاد به انساط دارند. برای اجتناب از تأخیر در جوشش مایعات و تشکیل سریع حبابها در درجه جوشش مایع، باید موادی به داخل مایع اضافه نمود، تا عمل تشکیل حبابها را سهل نمایند. برای این منظور از قطعات سرامیک خلل و فرج دار و یا سنگ پا استفاده می‌نمایند. عمل تبخیر در داخل خلل و فرج سنگ پا ساده‌تر انجام شده و حبابهای بخار خارج می‌شوند.

ت) نمودار فازها Phase diagrams

در یک ظرف بسته یک جامد نظری یک مایع می‌تواند با بخارش در حال تعادل باشد. در کلیه درجات حرارت هر جامدی دارای فشار بخاری ثابت و مخصوص به خود است. فشار بخار جامد نیز با افزایش درجه حرارت اضافه می‌شود، می‌توانیم اطلاعاتی از منحنیهای فشار بخار جامد و مایعش که بر روی یک نمودار منتقل شده‌اند به دست آوریم شکل (۱۲-۶).

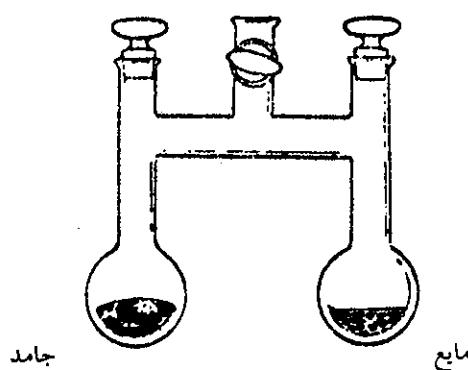
فشار بخار جامد در اثر افزایش درجه حرارت سریعتر از فشار بخار مایعش افزایش می‌یابد، یعنی شیب منحنی فشار بخار جامد نسبت به محور Δ بیشتر از شیب منحنی فشار



شکل (۱۲-۶) فشار بخار یک ماده در حالت جامد و حالت مایع

بخار مایع نسبت به همان محور است.^۱ در نتیجه دو منحنی همدیگر را قطع خواهند کرد. در درجه حرارت مربوط به محل تقاطع دو منحنی، فازهای جامد و مایع با یکدیگر در حال تعادلند و هر دو فشار بخاری مشابه دارند. بسهولت می‌توان مدل ساخت که در این حالت مایع و جامد با یکدیگر در حال تعادلند.

دو بالن مطابق شکل (۱۳-۶) تهیه نموده، در یکی از آنها جامد و در دیگری مایع همان جامد را اضافه می‌نماییم. دو بالن با یکدیگر ارتباط دارند، به نحوی که بخارات می‌توانند آزادانه از قسمتی به قسمت دیگر بروند. حال هر دو بالن را در یک حمام بن‌ماری به درجه حرارت T_1 قرار می‌دهیم. اگر فشار بخار جامد در دمای T_1 کمتر از فشار بخار مایع باشد



شکل (۱۳-۶) تابیت فشار چند ترکیب آبی از دما

۱. فشار بخار هر مایعی تابع دما است بنابر رابطه کلابیرون (Clausius-clapeyron)

$$L_n p' = L_n p + \frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

در این رابطه p' فشار بخار در دمای T' و p فشار بخار در دمای T است. برای بدست آوردن فشار بخار عمل تصعید کافی است به جای ΔH_{vap}° مقدار ΔH_{sub}° را قرار داد و R ثابت گازها است.

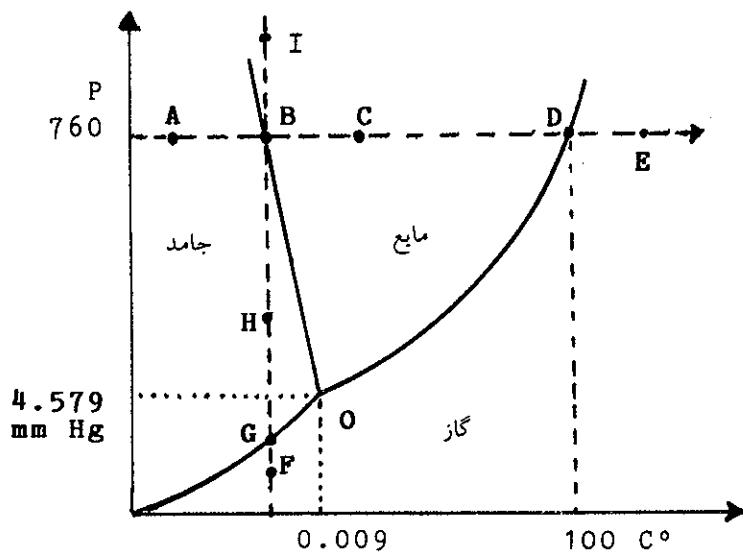
شکل (۶-۱۲)، بخارات از بالنی که در آن مایع وجود دارد به بالن دیگر می‌روند. به تدریج که بخارات مایع به طرف ناحیه جامد می‌روند، مایع تبخیر شده و بر عکس در بالن دیگر بخارات بر روی جسم جامد منجمد می‌شود و این عمل آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا کلیه مایع تبخیر شود. در واقع عمل را می‌توان اینطور توجیه کرد که چون فشار بخار در روی جامد بیشتر از حد تعادل است، لذا سرعت عمل انجماد بیشتر از سرعت تصعید می‌باشد و حال آنکه در بالن دیگر عمل عکس برقرار می‌باشد، یعنی سرعت تبخیر بیشتر از سرعت میعان است. بر عکس اگر دو بالن را در حمامی به دمای T_2 قرار دهیم به نحوی که در این درجه حرارت فشار بخار جامد بیشتر از فشار بخار مایع باشد شکل (۶-۱۲)، در این حالت

اگر دو فاز متفقاً با فاز سومی در حال تعادل باشند اجباراً با یکدیگر در حال تعادل خواهند بود.

بخارات جامد به بالن دیگر منتقل می‌شوند و در نتیجه مرتب جسم جامد تصعید می‌شود، یعنی در بالن دیگر بخار تبدیل به مایع شده و عمل ادامه خواهد داشت تا کلیه جسم جامد تصعید شود. توجیه این عمل نیز مانند حالت قبل می‌باشد یعنی در بالنی که مایع در آن وجود دارد چون مایع با بخارش در حال تعادل نیستند، لذا سرعت تبخیر کمتر از سرعت میان و حال آنکه در بالن دیگر عکس این حالت برقرار است، یعنی سرعت تصعید بیشتر از سرعت انجماد می‌باشد. بنابراین، در این دو درجه حرارت کاملاً مشخص است که فاز جامد و مایع با یکدیگر در حال تعادل نیستند، زیرا اگر سیستم متعدد بود نمی‌باشی تغییراتی در آن حاصل شود. بر عکس اگر دو بالن را در یک حمام بن ماری که درجه حرارتش برابر با T (درجه حرارت تقاطع دو منحنی بخار و جامد شکل (۶-۱۲)) می‌باشد، قرار دهیم در این حالت فشار بخار جامد و مایع باهم برابرند، یعنی فشار دو بالن یکسان بوده و تغییری در دو سیستم رخ نخواهد داد و بدین ترتیب تا زمانی که درجه حرارت ثابت و برابر T است فاز جامد و فاز مایع برای همیشه وجود خواهد داشت. دائمی بودن دو سیستم (فاز مایع و فاز جامد) دلیل روشی بر وجود تعادل است. از این تعادل می‌توان یک اصل عمومی تهیی کرد و آن اینکه اگر دو فاز متفقاً با فاز سومی در حال تعادل باشند اجباراً با یکدیگر در حال تعادل خواهند بود.

درجه حرارتی که سه فاز باهم در حال تعادل هستند دمای نقطه سه گانه یا Triple point نامیده می‌شود. نقطه سه گانه معمولاً خیلی نزدیک به نقطه ذوب است. در نقطه ذوب نیز سه فاز جامد و مایع و بخار در فشار یک آتمسفر با یکدیگر در حال تعادل هستند. به عنوان مثال آب مایع و یخ متفقاً با بخار آب در صفر درجه سانتیگراد و فشار جو در حال تعادل هستند. اگر در ظرفی که در آن یخ، آب و بخار آب موجود است، خلاء ایجاد نماییم، سه فاز مایع، جامد و بخار در $0/098^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد با یکدیگر در حال تعادل خواهند بود. این دما نقطه سه گانه آب خوانده می‌شود، که تفاوت زیادی با نقطه ذوب آب ندارد. حال با دقت بیشتر تعادل بین آب و یخ و بخار را مطالعه می‌نماییم. فشار بخار آب در نقطه سه گانه برابر با $4/579$ میلیمتر جیوه است، اگر فشار پیستون موجود در استوانه‌ای را که این سه فاز در آن در حال تعادل هستند قدری بیشتر کنیم به طوری که فشار بخار موجود در استوانه افزایش یابد چه اتفاق می‌افتد؟

در اثر این افزایش فشار یا کاهش حجم، بلافضله بخارات آب تبدیل به مایع و جامد می‌شوند. عملاً مشاهده می‌شود که اگر فشار وارد برسیستم زیادتر شود، باید درجه حرارت را کاهش داد تا یخ و آب در حال تعادل باقی بمانند، یا به عبارت دیگر برای کلیه فشارهای بیشتر از $4/579$ میلیمتر جیوه فقط در درجه حرارت بخصوصی آب و یخ در حال



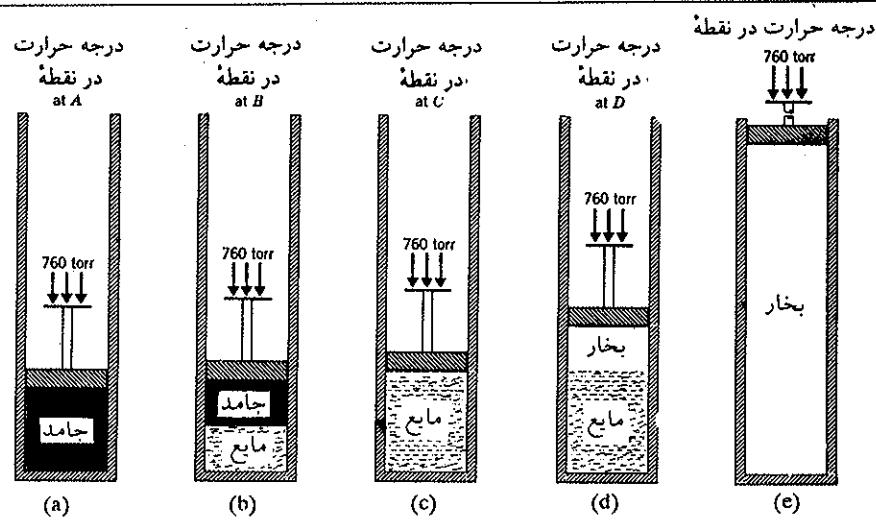
شکل (۶-۱۴) نمودار فازهای آب

تعادل باقی خواهند ماند. تدریجیاً که فشار زیاد می‌شود درجه حرارت تعادل نزول خواهد کرد، یا به عبارت دیگر به تدریج که فشار وارد برین اضافه می‌شود نقطه ذوبش تنزل خواهد کرد. شکل (۶-۱۴) نمودار فازهای آب نامیده می‌شود. منحنیها ارزش درجه حرارت و فشار را متفقاً در حالت تعادل دو فاز نشان می‌دهند. فشار و درجه حرارت‌هایی که منحنی OD را تولید می‌نمایند، معرف حالتهای تعادلی موجود بین آب و بخارش می‌باشد ولی در طول منحنی OG بین و بخار در حال تعادلند و حال آنکه منحنی OB مربوط به تعادل بین و آب می‌باشد. آب و بخار آب در یک نقطه منحصر بهفرد با یکدیگر تعادل حاصل می‌نمایند و همانطور که گفته شد، این نقطه را نقطه سه‌گانه آب می‌نامند که فشار و درجه حرارت مربوط به این نقطه به ترتیب $4/579$ میلیمتر جیوه و $0/0098$ درجه سانتیگراد است. در نمودار فوق، سطوح بین منحنیها، فشار و درجه حرارت هریک از فازها را مشخص می‌کنند.

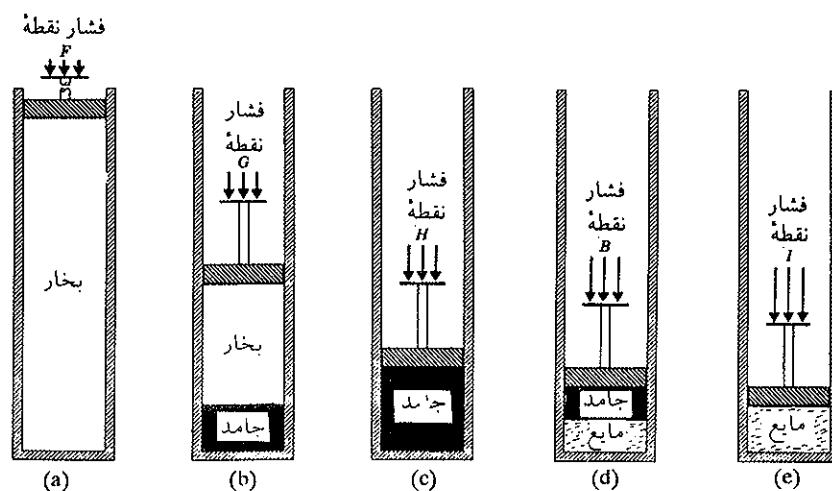
در شکل (۶-۱۵) تغییرات فازهای آب در فشار ثابت (760 میلیمتر جیوه) بر حسب درجه حرارت نقاط مختلف A، D، C، B، E داده شده است. افزایش دما تغییراتی در حالت و حجم ایجاد می‌نمایند.

در شکل (۶-۱۶) تغییرات فازهای آب در دمای ثابت صفر درجه سانتیگراد در اثر افزایش فشار برای نقاط F، G، H، B، I داده شده است.

بنابر اشکال صفحه بعد، فشار بخار بین هنگام ذوب آن به مراتب کمتر از 760 میلیمتر جیوه است. اغلب مواد نیز همینطورند باوجود این همانطور که قبل گفته شد کرین دیوکسید وید استثناء بوده و فشار بخاری در حدود 760 میلیمتر جیوه در دماهای پایینتر از دمای نقطه سه‌گانه خود دارند، از این رو، این اجسام هرگز ذوب نشده، بلکه در فشار جو کاملاً تصعید می‌گردند.

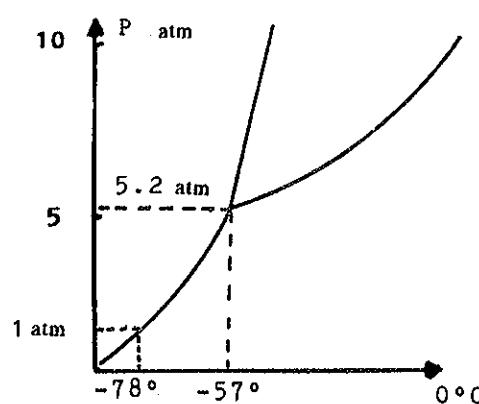


شکل (۱۵-۶) افزایش دما در فشار ثابت برای نقاط A، B، C، D نمودار آب.



شکل (۱۶-۶) افزایش فشار در دمای ثابت صفر درجه برای نقاط F، G، H، B نمودار آب.

در شکل (۱۷-۶) دیاگرام فازهای کربن دیوکسید نمایش داده شده است. دمایی که به ازای آن مختصات منحنی فشار بخار نسبت به محور λ ها یک جو است، دمای تصفیع طبیعی کربن دیوکسید نامیده می‌شود.



شکل (۱۷-۶) نمودار فازهای کربن دیوکسید.

موقعی که کربن دیوکسید در فشار جو تضعیف می‌شود، دمای آن در 1°C - 78°C - درجه ثابت می‌ماند. برای بدست آوردن کربن دیوکسید مایع باید فشار آن را زیاد کنیم. در فشار 1 atm ، کربن دیوکسید در 6°C - 56°C - درجه سانتیگراد ذوب می‌شود.

ث) قاعده فازها Phase rule

سیستمهای تعادلی، خواه فیزیکی و خواه شیمیایی، از قوانین مربوط به خود پیروی می‌کنند. مثلاً، واکنشهای تعادلی شیمیایی از قانون تأثیر غلظت (اصل لوشاپلیه) تبعیت می‌نمایند؛ و یا سیستمهای فیزیکی که هریک از قانون خاصی پیروی می‌نمایند، مانند اتحال گاز در یک حلال یا قانون پخش Distribution Law که مربوط به تقسیم یک جسم بین دو حلال است. به هر حال می‌توان کلیه سیستمهای تعادلی را از نقطه نظر درجه آزادی سیستم مورد مطالعه قرار داد. درجه آزادی یک سیستم عبارتست از تعداد عواملی که می‌توانند مستقل از دیگری تغییر کنند، بدون اینکه تعادل دستگاه از بین برود؛ یعنی با درنظر گرفتن تعداد فازهای موجود و طبیعت شیمیایی سیستم، می‌توان ارزش درجه آزادی دستگاه را با استفاده از قاعده فازهای گیبس (دانشمند امریکایی) محاسبه نمود.

$$V = 2 + N - r - \varphi \quad \text{درجه آزادی}$$

که: N عبارتست از تعداد اجزاء تشکیل دهنده سیستم، r تعداد تعادلهای مستقل از یکدیگر، φ تعداد فازها.

مجموع جبری ($N + r$) را می‌توان تعداد اجزاء تشکیل دهنده مستقل سیستم نامید و به حررف C نمایش داد، یعنی مینیمم موادی که می‌توانند مستقل از کلیه فازهای دستگاه را تشکیل بدهند. بنابراین فرمول به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$V = 2 + C - \varphi$$

که در آن C اجزاء تشکیل دهنده مستقل، φ تعداد فازها و بالاخره 2 تعداد متغیرهای فیزیکی، درجه حرارت و فشار می‌باشد. در مورد تبدیل جامد به مایع (ذوب) و یا مایع به گاز (تبخیر) برای یک جسم خالص، اجزاء تشکیل دهنده مستقل همیشه یک است ولی تعداد فازها دو می‌باشد، بنابراین:

$$V = 2 + 1 - 2 = 1$$

درجه آزادی سیستم یک است یعنی، در مورد ذوب و یا تبخیر، یک متغیر دلخواه بیشتر نداریم. این سیستم را یک متغیره monovariant گویند. مثلاً اگر فشار را متغیر فرض کنیم، درجه حرارت تابع آن خواهد بود یعنی، اگر فشار برابر 2 جو باشد نقطه جوش آب دیگر صد درجه نبوده بلکه در درجه بالاتری عمل جوش اتفاق می‌افتد. منحنیهای OA و OB در مورد آب همه یک متغیره می‌باشند و حال آنکه سطوح بین منحنیها، دستگاههای دو متغیره را تشکیل می‌دهند، مراجعت شود به اشکال (۱۴-۶) و (۱۷-۶). مثلاً در مورد بخار، اجزاء تشکیل دهنده مستقل یک و تعداد فازها نیز یک می‌باشد، بنابراین، درجه آزادی عبارتست از:

$$V = 2 + 1 - 1 = 2$$

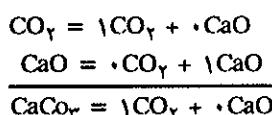
این نوع سیستمها را دستگاه دو متغیره (یا Bivariants) گویند، ولی در مورد نقطه سه گانه دستگاه را بی متغیر (یا Nonvariants) نامند زیرا تعداد فازها ۳ و اجزاء تشکیل دهنده همیشه یک است. بنابراین:

$$V = 2 + 1 - 3 = 0$$

قاعده فازها را می‌توان در مورد واکنشهای تعادلی شیمیایی نیز اعمال نمود. مثلاً در مورد تجزیه سنگ آهک در یک ظرف سربسته داریم:



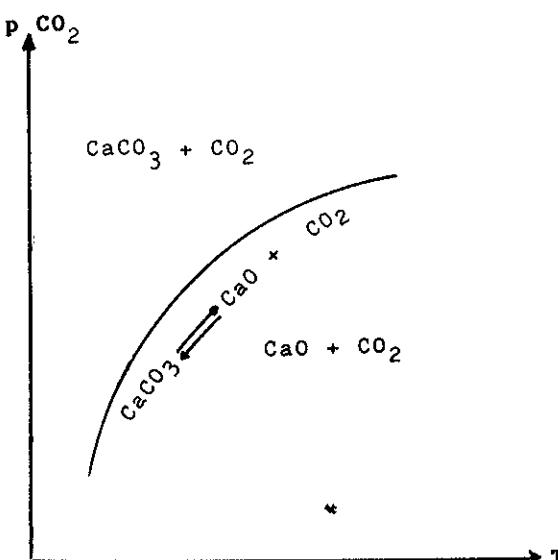
سیستم فوق از سه جزء (CaCO₃, CaO, CO₂) و یک رابطه تعادلی تشکیل شده، ولی اجزای تشکیل دهنده مستقل این سیستم ۲ است، زیرا دو جزء از سه جزء فوق می‌توانند کلیه قسمتهای سیستم را تشکیل دهند.



تعداد فازها ۳ یعنی ۲ جامد و یک گاز، نتیجتاً درجه آزادی برابر یک است.

$$V = 2 + 2 - 3 = 1$$

تنها متغیر دستگاه درجه حرارت و یا فشار است. اگر در دمای ثابت فشار را زیاد کنیم واکنش تعادلی به سمت تشکیل CaCO₃ پیش می‌رود و اگر فشار را کم کنیم CaCO₃ تجزیه خواهد شد. بر عکس، اگر در فشار ثابت دما را زیاد کنیم CaCO₃ تجزیه خواهد شد و یا در اثر نزول دما CO₂ و CaO با یکدیگر ترکیب می‌شوند شکل (۱۸-۶)، با توجه به اینکه متغیرهای فشار، حجم و دما و برخی از قوانین در بین مایعات و محلولها یکسان است لذا تمرینات این بخش در پایان بخش هفتم و مشترکاً با محلولها آورده شده است.



شکل (۱۸-۶) نمودار تجزیه سنگ آهک در ظرف سربسته.

معلومات عمومی

آب و زندگی

واقع جزو اولین داروهایی است که مورد استفاده انسانها واقع شده‌اند. خاصیت دارویی این آبهای به چه علت است؟ قبل از هر چیز باید کیفیت آب آشامیدنی و آب دارویی را از هم تمیز داد.

درجه حرارت	۱۷/۸ °C
PH	۸
اکسیژن محلول (O_2)	۸/۲ mg/lit
یونهای کلر (Cl^-)	۲۰ mg/lit
یونهای سولفات (SO_4^{2-})	۷۰ mg/lit
یونهای فسفات (PO_4^{3-})	۰/۱ mg/lit
مجموع مواد جامد	۲۰۰ mg/lit
یونهای قلیایی نظیر (K^+ , Na^+)	۷۱ mg/lit
یونهای کربنات (CO_3^{2-} , HCO_3^-)	۱۲۱ mg/lit

تجزیه نمونه‌ای از آبمعدن

آب آشامیدنی آبی است که برای مصرف طبیعی و روزمره مابه کار برده می‌شود و حال آنکه آب دارویی آبی است همراه با موادمعدنی متنوع و متفاوت که در معالجه بیماریهای مختلف بر حسب نوع ماده حل شده در آن به کار برده می‌شود. باوجود این برخی از آبهای آشامیدنی نیز به عنوان دارو به کار برده می‌شوند. درجه حرارت و ترکیبات شیمیایی یعنی در واقع طبیعت و غلظت مواد حل شده در آبمعدنی مشخص کننده نقش آن در مصرف است. مشخصات شیمی فیزیکی این آبهای تابع مبداء آنها می‌باشد. آبی که از اعمق زمین بیرون می‌آید گرم و غلظت موادمعدنی محلول در آن کم ولی بسیار متنوع از نظر تعداد عناصر موجود در آن است. آبی که از سطح زمین خارج می‌شود خنک و غالباً مملو از موادمعدنی است. آبی قابل شرب است که در درجه اول فاقد باکتری و موادآلی باشد و نیز در آن موادمعدنی به غلظت مناسب حل شده باشد، در نتیجه دارای طعمی خوب و گواراست.

آبهایی که غلظت موادمعدنی در آنها کم است غالباً خاصیت اسیدی داشته و خشن و طعم ناگوارا دارند و نیز بر عکس آبهایی که غلظت موادمعدنی در آنها زیاد است غیرقابل هضم و ممکن است عمل جذب مواد لازم برای زندگی را مختلف سازند. ترکیب شیمیایی، درجه حرارت و وجود موادمعدنی حتی به مقدار ناچیز ولی فعال از نظر بیولوژیکی (اولیکو الیمان Oligo-éléments عناصری نظیر روی - منگنز

کرۂ زمین تنها سیاره‌ای از منظمه شمسی است که مقدار بسیار زیادی آب دارد و نیز تنها سیاره‌ایست که زندگی نباتی و حیوانی در آن به وجود آمده و دلیل آن نیز حضور آب خواه به صورت مایع و خواه به صورت بخار در جو زمین است. سردشدن بخارات آب موجود در جو همراه با نزول بارانهای فراوان و درنتیجه جاری شدن رودخانه‌ها و سیل‌ها از یک سو و از سوی دیگر کار دسته جمعی گیاهان و موجودات روی زمین، قیافه ظاهری سیاره را به کلی عوض کرده‌اند. درصورتی که عطارد، زهره و مریخ و ماه با وجود آنکه از نظر ساختار کاملاً مشابه زمین هستند با وجود این سطح قابل رویت آنها ثابت و ابدی و یادگاری از زمان تشکیل منظمه شمسی و مملو از حفره‌ها و قیافه‌ای آبله‌رو حاصل از بمباردمان به وسیله سنگهای آسمانی در آغاز پیدایش این سیارات است. و حال آنکه ۷۵ درصد سطح کره زمین پوشیده از آب است. آب باران خالص‌ترین نوع آب می‌باشد ولی به مجرد جاری شدن روی زمین با خاصیت شکرگ حل کننده‌گی اش، انواع و اقسام موادمعدنی در آن حل شده و محلولی مشکل از اقسام یونها را به وجود می‌آورد. آب باران تقریباً نزدیک‌ترین نمونه آب خالص مطلق بوده و درنتیجه بی‌مزه است. اما بر عکس آبی که از چشمه‌ها خارج می‌شود



بسیار گوارا و خوش طعم می‌باشد و دلیل آن وجود املاح محلول در آن است. در جدول زیر نمونه یک آب معدنی و غلظت برخی از مواد در آن داده شده است. در این جدول فلزاتی با غلظت بینهایت پایین که به صورت یون در آن وجود دارند داده نشده است. آبهای چشمه‌ها در

می باشد. تولید مواد غذایی، صنعتی، و دارویی، البته، کودشیمیایی و ... و بالاخره مواد دفع آفات همه ممکنی به این صفت است. دودکش کارخانه‌ها مواد زاید خود را در جو زمین رها کرده درنتیجه این مواد در آب باران حل شده و از آنجا بارانهای اسیدی قسمت اعظم جنگلهای روی زمین به خصوص اروپا را بیمار ساخته است. مصرف کودهای شیمیایی و مواد دفع آفات آبهای زمین را آلوده کرده است. پودرهای رختشویی، و پودرها و حلالهای آلتی تمیز کننده در صنایع با آبهای زیرزمینی مخلوط گردیده و بعد از وارد شدن به دریاها و اقیانوسها فاجعه عظیمی به وجود می آورند. به خصوص فسفاتهای موجود در این پودرها باعث رشد سریع و بی حد خژه‌ها و آلکهای دریایی گردیده است. خلاصه آب دریاها به علت فعالیتهای نامعقول بشر خواه در خود دریاها (تصادف کشتهای نفت کش و یا جنگ‌های نظیر جنگ خلیج فارس) و خواه از طریق کشاورزی و وارد شدن آبهای زاید در آنها، آلوده شده است. و زندگی انواع و اقسام موجودات دریایی که در طی میلیونها سال زندگی آرام و همراه با تحول خود را در اعماق دریاها ادامه داده‌اند مختلف گردیده و در حال از بین رفتن هستند. داشتمندان معتقدند که بیش از ده درصد از نژادهای مختلف حیوانات دریایی در حال از بین رفتن هستند. در کنگره‌ای که در ۸ تا ۱۰ ژانویه ۱۹۹۲ در پاریس با شرکت ۳۵۰ محقق و زیست‌شناس و متخصصین محیط زیست جهان تشکیل شده بود همه داشتمندان شرکت کننده در این کنگره معتقد بودند که باید سریعاً تصمیمات وسیعی برای دفاع از محیط زیست گرفته و فوراً اجرا شود. در ژوئن ۱۹۹۲ نیز کنگره‌ای مستشکل از زمامداران جهان از یک سو و داشتمندان محیط زیست از سوی دیگر در ریودوژانیرو (Rio-de-Janeiro) تشکیل شد و مسئله محیط زیست و آلودگی آن مطرح گردید و تصمیماتی گرفته شد. ولی در کنگره بین‌المللی ۱۹۹۷ اعتراف شد که بعد از ۵ سال کنگره ریودوژانیرو نتیجه مثبتی نداده است. و نیز به علت مخالفت آمریکا در نشست اخیر زمامداران جهان نتوانستند تصمیمی همه جانبه برای مبارزه با آلودگی‌های محیط زیست بگیرند.



آلودگی آب رودخانه و دریاها به علت فعالیت نامعقول بشر.

- فلورور - ید و ...) تعیین کننده نقش دارویی آب هستند. آبهای کربناته (CO_3^{2-} و HCO_3^-) بسیار مفید برای کبد و کیسه صفراء و خلاصه معده می باشند.

آبهای سولفوره (HS^- و S^{2-}) برای معالجه بیمارهای حلق و گوش و بینی به کار بردہ می شوند. آبهای سولفاته (SO_4^{2-}) همراه با یونهای منیزیم و کلسیم عمل روان کننده‌گی در دستگاه گوارش را داشته و عفونت روده‌ها را از بین می برند.

برخی از آبهای بسیار گرم با مواد معدنی کم ولی پیچیده (محتوی اغلب عناظر با غلظت بینهایت کم و غنی از گازهای رادیو اکتیو حل شده در آن می باشند) خاصیت تمدد اعصاب را داشته و خواب آورنده و در معالجه برخی از بیماریهای سیستم عصبی به کار بردہ می شوند.

بالاخره وجود برخی از عناظر در آبهای خواص به خصوصی را در آنها ایجاد می کند، مثلًا وجود ارسنیک به غلظت بینهایت کم نیروبخش بوده و در رشد اندام کودکان بسیار مؤثر است. آبهای آهن دار در معالجه بیماریهای کم خونی (Anemia) به کاربرده می شوند. مس حل شده در آب در معالجات سطحی پوست بدن به کار بردہ می شود. گوگرد و ارسنیک موجود در برخی از آبهای معدنی در معالجه آسم و امراض دستگاه تنفسی به کاربرده می شوند. به همین ترتیب می توان بیماریهای متعددی را نام برد که با آب معالجه پذیر هستند.

با وجود آنکه عمل جراحی و ساختن مواد دارویی و سنتز و ویتامینها و الیکوالمانها پیشرفت و ترقی فراوانی نموده است و لی غالباً و به خصوص در اروپا پزشکان بعد از عمل جراحی بیماران را در دوران تفاوت برای مدت طولانی به مناطقی با آبهای معدنی مشخص و مربوط به بیماری آنها می فرستند، یعنی عملاً دوران معالجه با آبهای معدنی مکمل عملیات جراحی است.

آلودگی آبها

در قرن بیست صنعت شیمی تتحول و پیشرفت بسیار پیدا کرده و زندگی تقریباً ۶ میلیارد جمعیت کره زمین وابسته به این صنعت

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش هفتم

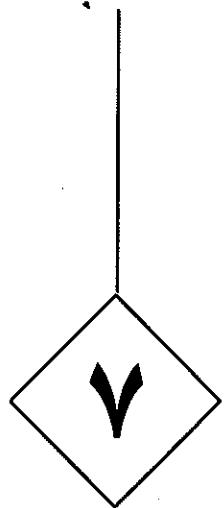
محلولها

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

محلولها

- ۱-۷) **أنواع محلولها**
- الف) نقش بی نظمی در تشکیل محلولها
ب) محلول یک جامد در مایع
پ) محلول مایع در مایع
ت) محلول گاز در مایع
ث) نقش یونها در فاز مایع
ج) انحلال به صورت کمپلکس
ج) گرمای انحلال
ح) تأثیر عوامل خارجی در انحلال یک گاز در محلول
خ) تبلور جزء به جزء
- ۲-۷) **اثر غلظت در محلولها**
- الف) واحد های غلظت
ب) محلولهای کامل
پ) تقطیر جزء به جزء
ت) فشار اسمزی
ث) نقطه جوش و نقطه انجماد محلولها



محلولها

۱- ۷- انواع محلولها

۲- ۷- اثر غلخت در محلولها

۱-۷ انواع محلولها

مقدمه: چنانکه ملاحظه شد متغیرهای فشار، حجم و درجه حرارت توجیه کننده حالت گاز و مایع و جامد خالص بودند. همین متغیرها به اضافه متغیرهای دیگر باید تشریح کننده حالت محلولها باشند. بنابراین درمورد محلولها باید از اجزاء تشکیل دهنده شیمیابی مهم که محلول را بوجود می‌آورند صحبت کرد. محلول آب و الکل اتیلیک (C_2H_5OH) در واقع از سه عنصر اکسیژن و هیدروژن و کربن تشکیل شده است. با وجود این، به دلیل وجود رابطه کمی (قانون نسبتهای مشخص) بین مقادیر کربن و هیدروژن و اکسیژن در الکل اتیلیک و رابطهای مشابه بین مقادیر اکسیژن و هیدروژن در آب، برای تشریح حالت محلول الزامی به تأکید در مقادیر هر کدام از عناصر فوق نبود بلکه فقط با درنظر گرفتن مقادیر آب و الکل موجود می‌توان حالت محلول را بررسی نمود. یکی از ترکیباتی که مقدارش بیشتر از دیگری است معمولاً حلال Solvent نامیده می‌شود و حال آنکه بقیه اجزاء تشکیل دهنده محلول، جسم حل شده Solute خوانده می‌شود.

نوعهای مختلفی از حلال و محلول وجود دارند، مثلاً مخلوط دو گاز را می‌توان یک محلول گفت، که از قانون دالتون پیروی می‌نماید.

انواع دیگر به ترتیب عبارتند از:

۱. محلول مایع در مایع
۲. محلول یک جامد در مایع
۳. محلول یک گاز در مایع
۴. محلول یک مایع در جامد
۵. محلول یک گاز در جامد
۶. محلول یک جامد در گاز

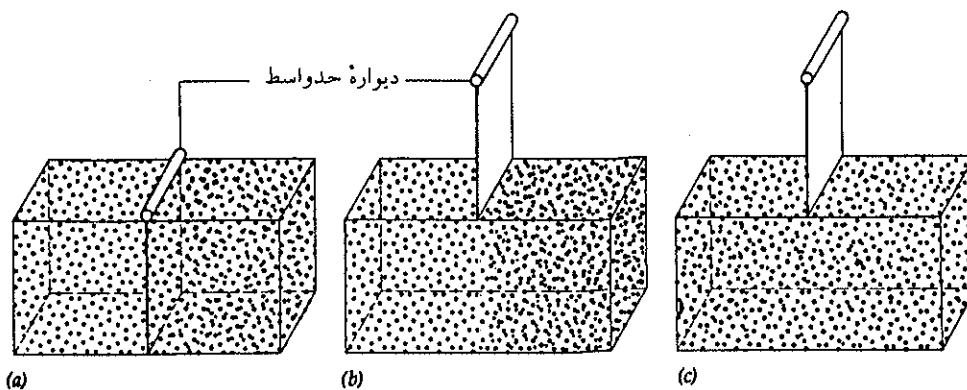
با سه نوع محلولهای اول معمولاً سروکار داریم و حال آنکه سه محلول آخر که محلولهای جامد نامیده می‌شوند، کمتر معمول هستند. جیوه حل شده در روی و یا هیدروژن در فلز پالادیم و یاروی در مس مثالهایی از محلولهای جامد هستند، به استثنای خواص مکانیکی، بقیه خواص محلولهای جامد شبیه محلولهای معمولی است که در سطور زیر مطالعه خواهند شد.

الف) نقش بی نظمی در تشکیل محلولها

در زندگی عادی و روزمره خود همیشه با مسئله انحلال سروکار داریم. صیغ که از خواب بیدار می‌شویم اولین عمل روزانه ما با انحلال یک یا چند قطعه قند یا شکر در چای یا قهوه شروع می‌شود. برای طبخ غذا اولین جامدی که به محلول مایع اضافه می‌کنیم دانه‌های بلورین نمک است و اگر غذانمک و یا ادویه در آن حل نشده باشد بدون طعم می‌باشد. دلیل این انحلال و نقش جسم حل شده چیست؟

نفت یا بزنین در آب حل نمی‌شوند و مخلوط آنها دو فاز کاملاً متمایز از هم تشکیل می‌دهند

و حال آنکه الكل در هر نسبتی با آب مخلوط می‌شود، چرا یکی محلول و دیگر نامحلول است؟ برای جواب به سؤالات فوق باید با دقت دلیل تشکیل یک محلول را مطالعه کنیم. در موقع مطالعه گازها دیدیم که حجم هر گاز عبارتست از حجم ظرفی که اشغال می‌کند، حتی اگر گاز دیگر نیز در ظرف باشد یا نباشد. بنابراین امتزاج گازها در هم مستقله‌ای ایجاد نکرده و گازها به هر نسبتی با یکدیگر مخلوط یکنواختی را تشکیل می‌دهند و مستقله قابلیت انحلال در مورد آنها مطرح نیست. زیرا مولکولهای گاز مستقل از یکدیگر بوده و هیچ نیرویی آنها را به هم مربوط نمی‌کند و نیز اختلاط آنها با یکدیگر سبب افزایش آنتروپی یا درجه بی نظمی می‌شود. با توجه به شکل (۱-۷) دلیل این امر به طور واضح برای ما مشخص می‌شود.



شکل (۱-۷) اختلاط دو گاز (a) هر کدام از گازها مستقل از یکدیگر و دیوار حد واسط آنها را از هم جدا می‌سازد. (b) دیواره حد واسط را برداشته ایم (c) گازها به سهولت با یکدیگر مخلوط می‌شوند.

در شکل (۱-۷) در (a) دو محفظه به وسیله دیواره‌ای از هم جدا می‌باشند موقعی که دیواره حد واسط آنها را برابر می‌داریم (b) مولکولهای گاز به دلیل تحرک مولکولی خود از ظرفی به ظرف دیگر رفته و کاملاً باهم مخلوط شده و محلول یکنواختی را ایجاد می‌کنند (c). این عمل خود به خود انجام می‌گیرد و حال آنکه عمل عکس یعنی جداساندن مولکولها از هم به طور خود به خود غیرممکن است. مثلاً هرگز امکان ندارد که اکسیژن و ازت موجود در هوای اتاق خود به خود از هم جدا شوند مثلاً مولکولهای اکسیژن که سنگین‌تراند ($M_{O_2} = 32$) در پایین و مولکولهای ازت ($M_{N_2} = 28$) در بالای اتاق قرار گیرند. در مقدمه این کتاب اشاره به این مطلب شد و گفتیم دو تمایل جهانی حاکم بر سرنوشت همه فعل و افعالات طبیعی هستند. دلیل این امر نیز افزایش احتمال وجود مولکولها در فضای بیشتر است، تحرک مولکولها به آنها احتمال وجود بیشتری در فضا می‌دهد و درنتیجه درجه بی نظمی یا آنتروپی آنها بالا می‌رود.

مولکولهای حلal و محلول نیز مشابه مولکولهای گازی تمایل زیادی برای کسب بی نظمی بیشتر دارند. به عنوان مثال الكل با هر نسبتی در آب حل می‌شود. در فصل سوم پیوند هیدروژنی را در مورد مولکولهای نظیر آب و الكل آموختیم و دیدیم که پیوند بین مولکولهای آب یا الكل از نوع پیوند هیدروژنی است و دلیل غیر طبیعی بودن آب را خواه در نقطه ذوب و یا خواه در نقطه جوش نسبت به مولکولهای مشابه ستونهای جدول تناوبی دریافتیم. بنابراین در مقابل اختلاط مولکولهای آب و الكل سدی وجود ندارد و برای امتزاج آنها نیرویی صرف نمی‌شود و اما بر عکس انحلال آنها در یک دیگر درجه بی نظمی را بالا

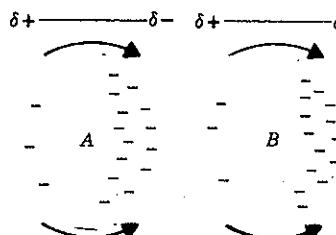
می‌برد. ولی مولکول هگزان C_6H_{14} یا هپتان C_7H_{16} (بنزین) و یا مولکولهای $C_{12}H_{26}$ یا $C_{14}H_{30}$ (نفت) هرگز در آب حل نمی‌شوند زیرا همانطور که گفته شد مولکولهای آب با پیوند نسبتاً قوی هیدروژنی به هم متصل هستند و در مولکولهای غیرقطبی هگزان یا هر هیدروکربور دیگر چنین پیوندی وجود ندارد و این مولکولها منحصراً با نیروی بین مولکولی لوندون^۱ (Londons Forces) با یکدیگر در ارتباط هستند و برای اینکه پیوند هیدروژنی مولکولهای آب شکسته شود و مولکولهای نظیر هگزان و یا هپتان در بین آنها قرار گیرند، نیروی بیشتر از تمايل طبیعی به بی‌نظمی لازم است تا این مولکولها را کنار یکدیگر قرار دهد. به همین دلیل آب و هیدروکربورها در هم محلول نیستند ولی برعکس هگزان و یا هپتان در کربن تراکلرید (CCl_4) به هر نسبتی محلول می‌باشند زیرا نیروی اتصال این مولکولهای غیرقطبی همان نیروی لوندون می‌باشد.

موقعی که نیروی بین مولکولی دو ماده خیلی نزدیک به هم است مثل آب و الکل هر دو می‌توانند به هر نسبتی باهم مخلوط شده و محلول یکنواختی تشکیل دهند. ولی اگر اختلاف نیروی بین مولکولی و نوع نیروی بین مولکولی متفاوت از هم باشد انحلال آنها در هم کم یا به طور کلی صفر خواهد بود مثل انحلال هگزان یا هر هیدروکربور دیگر در آب. بین این دو حالت نهایی (کاملاً محلول و یا کاملاً غیر محلول) حالات حد واسطه دیده می‌شود. جدول (۷-۱) قابلیت انحلال چند نوع الکل را بر حسب تعداد مولهای جسم حل شده در صد گرم آب نشان می‌دهد.

نام علمی	فرمول	قابلیت انحلال تعداد مول در صد گرم حل
متانول	CH_3OH	∞ (بی‌نهایت)
اتانول	C_2H_5OH	∞ (بی‌نهایت)
پروپانول	C_3H_7OH	∞ (بی‌نهایت)
بُتنانول	C_4H_9OH	۰/۱۲
پنتانول	$C_5H_{11}OH$	۰/۰۳۱
هگزانول	$C_6H_{13}OH$	۰/۰۰۵۹
هپتانول	$C_7H_{15}OH$	۰/۰۰۰۱۵

جدول (۷-۱) قابلیت انحلال چند نوع الکل در آب

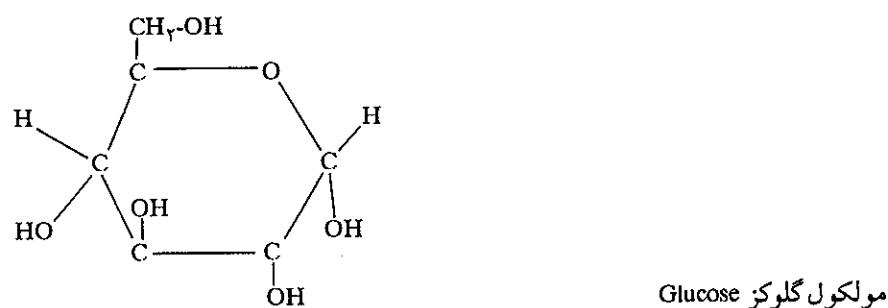
۱. نیروی لوندون. عبارتست از نیروی پیوند قطبی لحظه‌ای بین دو مولکول درحال چرخش است که اولین بار به سیله فیزیکدان آلمانی (Fritz-London) کشف شد. مولکولهای A و B را که در داخل مایع تحرک دارند در نظر بگیرید. موقعی که الکترونها اطراف اتم یا مولکول در چرخش هستند، در برخی از لحظات امکان آن هست که الکترون در سمتی از مولکول بگردد و جهت دیگر فاقد الکترون باشد. یا به عبارت بهتر چگالی الکترون در قسمتی از مولکول بیشتر و در قسمت دیگر کمتر باشد. دو مولکولی که چنین در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند در لحظاتی می‌توانند مانند مولکولهای دو قطبی عمل کرده و نیروی کشش بروی یکدیگر اعمال کنند. این نیرو را که باعث پیوند مولکولها در مایع می‌شود نیروی لوندون گویند. شکل زیر توجیه کننده این نیرو است.



نیروی لوندون

ب) محلول یک جامد در مایع Solutions of Solide in Liquide

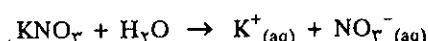
در این گونه محلولها نیروی بین ذرات جسم حل شده نقش مهمتری از نیروی بین مولکولی در مایع که باهم محلولی را بوجود می آورند دارد. به عنوان مثال قند در آب به مقدار بسیار زیاد حل می شود و دلیل آن وجود گروههای فراوان OH است که در مولکول قند وجود دارند، گشتاور قطبی مولکول بسیار زیاد و درنتیجه می تواند به سهولت در محل پیوندهای هیدروژنی مولکول آب قرار گیرد.



در مورد جامدات یونی نیروی بین مولکولی واقعاً بسیار زیاد و همانطورکه در فصل سوم گفته شد، این نیرو عبارتست از جاذبه کلونی بین یونهای غیرهم نامنظیر Na^+ , Cl^- یا K^+ , I^- , ...

۱) نمک طعام: پودر سفید رنگی است که از بلورهای ریز درست شده و برحسب نحوه آسیاب کردن آن بلورها ممکن است با چشم دیده شوند یا نه. در آب به خوبی حل می شود و سرعت اتحلال آن در آب با فوایش درجه حرارت افزایش می یابد ولی درجه حرارت تأثیر چندانی در کمیت اتحلال آن در آب ندارد. ۳۵/۷ گرم سدیم کلرید صفر درجه در ۱۰۰ گرم آب حل می شود، در ۱۰۰ درجه مقدار آن به ۳۹ گرم می رسد. بنابراین افزایش دما تأثیر چندانی در اتحلال آن ندارد، شکل (۷-۲) و نیز اتحلال آن در آب تغییراتی در دمای محلول ایجاد نمی کند. اتحلال سدیم کلرید رسانایی الکتریکی در محلول بوجود می آورد در حالی که حلال خالص و یا جسم جامد خالص هادی جریان نیستند. و نیز باید یادآور شد که از نظر خاصیت اسید و بازی تغییر بین حلال و محلول بوجود نیامده است زیرا افزایش چند قطره معرف رنگی مثل آبی برومومیتیول (B.B.T) در آب و یا در محلول آب نمک رنگ آبی مایل به سبز دارد.^۱

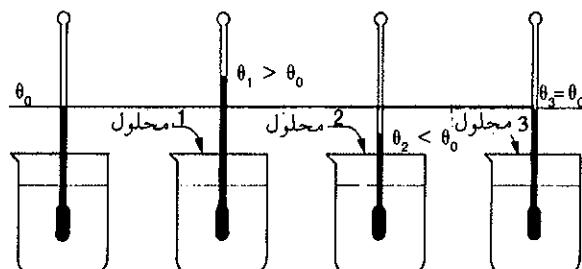
۲) اتحلال پتاسیم نیترات در آب:



پتاسیم نیترات نیز جامد سفید رنگی است و اتحلال آن در آب محلول بی رنگی را بوجود آورده و عمل اتحلال همراه با نزول دمای محلول است. بنابراین اتحلال آن گرمایشی بوده و

۱. در این فصل مرتب از آبی برومومیتیول (B.B.T) معرف رنگی که سه ناحیه تغییر رنگ (اسیدی - زرد خشی - آبی مایل به سبز و قلیابی - آبی مطلق) دارد اسم می بریم در فصل بعد بهتر با آن آشنا خواهیم شد.

افزایش درجه حرارت قابلیت اتحال آنرا اضافه می‌کند. ۱۶ گرم در صفر درجه و ۲۴۵ گرم در ۱۰۰ درجه درصد گرم آب حل می‌شود شکل (۷-۲).

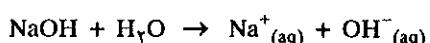


۰ : ۱: NaOH ۲: KNO₃ ۳: NaCl
CH₄NO₂

شکل (۷-۲) اتحال جامدات مختلف در آب و تغییرات درجه حرارت محلول θ در مورد آب خالص θ_0 در مورد جامد (Solid) ۱ و ۲ و ۳ درجه حرارت به ترتیب θ_1 و θ_2 و θ_3 می‌باشد. اجسام حل شده به ترتیب سدیم هیدروکسید (۱) پتاسیم نیترات یا اوره (CH₄NO₂) (۲) و سدیم کلرید (۳) می‌باشند.

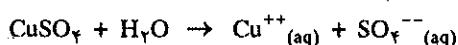
۳) اتحال اوره (CH₄NO₂) در آب: اوره جامد سفید رنگ مولکولی و بدون بو است که در ۱۳۲ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود. اتحالش در آب شدیداً گرمگیر است. محلول به دست آمده هادی جریان الکتریکی نبوده و اگر محلول را برای به دست آوردن بلورهای اوره در فشار جو تبخیر کنیم اوره تجزیه شده گاز کربنیک و آمونیاک تولید می‌کند. بتابایین حلال و محلول در قلمرو محدودی از درجه حرارت همزیستی دارند شکل (۷-۲).

۴) اتحال سدیم هیدروکسید:

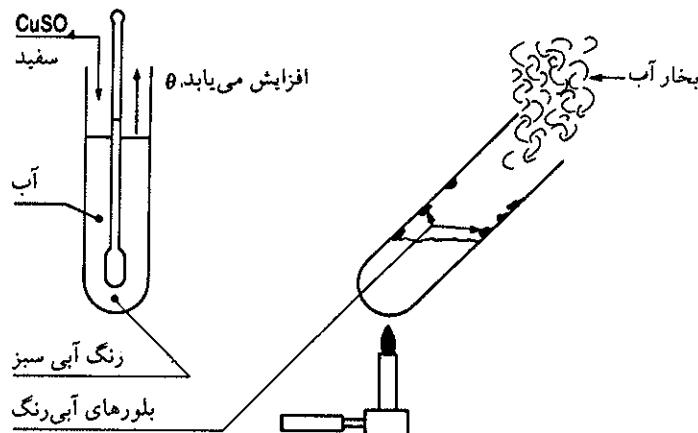


سدیم هیدروکسید جسم جامد یونی سفید رنگی است ظاهراً شبیه صابون ولی بسیار خورنده (Corrosive) است. شدیداً جاذب آب بوده و اتحال آن در آب گرمای (Exothermique) (مراجعه شود به شکل ۷-۲) است. با وجود این قابلیت اتحال آن بر حسب دمای آب افزایش می‌یابد: ۱۰۰ گرم در ۲۰ درجه و ۲۳۰ گرم در ۱۰۰ درجه، در ۱۰۰ گرم آب حل می‌شود. محلول بسیار غلیظ آن چسبناک (Visqueux) است و محلول آن با معرف R.B.T رنگ آبی کاملاً مشخص را ایجاد می‌کند.

۵) اتحال مس سولفات در آب:

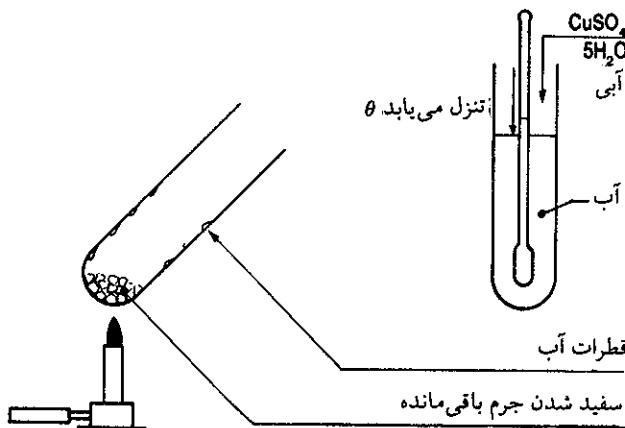


مس سولفات به صورت جامد و خشک پودر سفید رنگی است که به سهولت در آب حل شده و محلول آبی مایل به سبزی ایجاد می‌کند و اتحالش همواره با افزایش دما (گرمای) است شکل a (۷-۳). اگر محلول مس سولفات را به آرامی گرم کنیم به تدریج درجدار لوله آزمایش بلورهای آبی رنگی ایجاد می‌شود و اگر گرم کردن را ادامه دهیم آب ظاهرًا به کلی تبخیر می‌شود و بلورهای آبی رنگ به جای می‌مانند با وجود این بلورها در



شکل (۷-۳) a انحلال مس سولفات خشک در آب و سپس تبخیر محلول و ظهور بلورهای آبی رنگ در جدار لوله آزمایش.

لابلای خود مولکولهای آب به صورت ترکیب دارند زیرا اگر لوله را شدیداً گرم کنیم [شکل b (۷-۳)] باز هم از بلورها بخار آب خارج خواهد شد و نهایتاً در ته لوله آزمایش پودر سفید رنگی باقی می‌ماند.



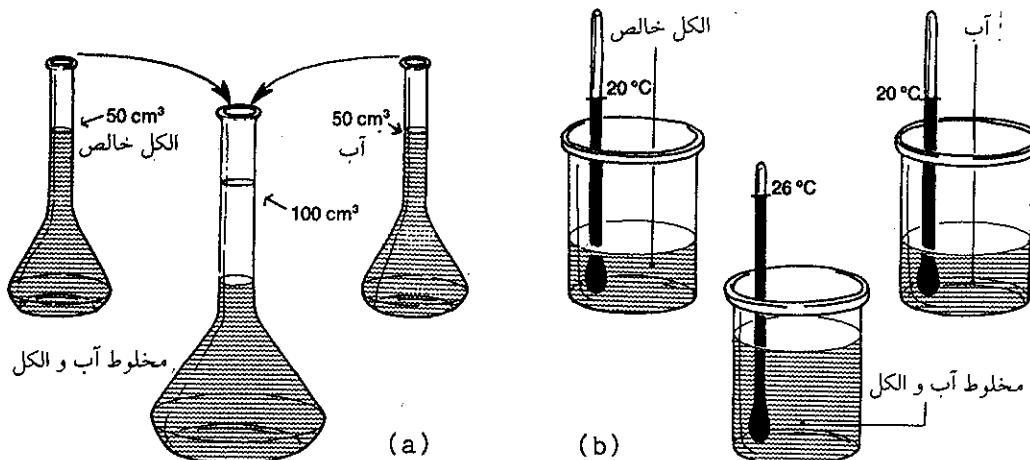
شکل (۷-۳) b حرارت دادن بلورهای آبی رنگ مس سولفات. انحلال مس سولفات پنج آبه و نزول درجه حرارت.

تجزیه بلورهای آبی رنگ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را به دست می‌دهد که مس سولفات پنج آبه (Pentahydrated) نامیده می‌شود. اگر تجزیه دقیقتری از این بلورها شود، تبدیل آن به پودر سفید رنگ مراحل مختلفی را طی می‌کند. (بلور آبی رنگ مربوط به یون $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ است ولی این یون به وسیله پیوند هیدروژنی یک مولکول آب به یون سولفات متصل شده است به همین دلیل موقع حرارت دادن ابتدا تبدیل به $3\text{H}_2\text{O}$ و CuSO_4 و سپس H_2O و نهایتاً به CuSO_4 ختم می‌شود. انحلال بلورهای آبی رنگ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در آب دشوارتر از انحلال پودر است و انحلال آن بر عکس گرماگیر می‌باشد شکل b (۷-۳).

آزمایش نشان داده شده در اشکال (۷-۳) a و b مشخص می‌کند که مسئله اتحال منحصرأ حل شدن ساده مولکولهای مس سولفات در آب نیست و ظهور رنگ آبی تشکیل ترکیبی به صورت مولکول $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ را مشخص می‌نماید. با وجود این همیشه ظهور رنگ در محلولها دلیل بر بود آمدن جسم یا ترکیب مشخصی نمی‌باشد، بلکه طیف نوری به دست آمده از ترکیب تعیین کننده طبیعت ترکیب است.

پ) محلول مایع در مایع Solutions of liquids in liquids

۱) الکل در آب: بهترین نمونه اتحال مایع در مایع اتحال الکل در آب است که با هر نسبتی باهم مخلوط می‌شوند. اتحال الکل در آب همراه با نزول نقطه جوش محلول است که بعداً درباره آن صحبت خواهد شد و نیز این اتحال همراه با کاهش حجم و افزایش درجه حرارت محلول است که در شکل (۷-۴) a و b این دو خاصیت مشخص شده‌اند.



شکل (۷-۴) اختلاط آب و الکل (a) حجم محلول کاهش می‌یابد. (b) درجه حرارت محلول بالا می‌رود.

۲) اسید استیک: بسیار محلول در آب و اتحال آن تا اندازه‌ای گرمایش بوده و معروف B.B.T در محلول رنگ زرد دارد.

۳) إتان آمین (یا اتیل آمین $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$): مایعی است بسیار فرار و در ۱۹ درجه سانتیگراد می‌جوشد. در آب به خوبی حل می‌شود و محلول به دست آمده جریان الکتریسیته را هدایت می‌کند و معروف B.B.T در محلول رنگ آبی کاملاً واضح دارد.

۴) اسید سولفوریک: مایعی بسیار ثقيل و اتحالش در آب آنقدر گرمایش است که حتی آب را به جوش می‌آورد. بدین سبب همیشه باید به آرامی اسید سولفوریک را در آب حل نمود. معروف B.B.T در محلول و در هر غلظتی رنگ زرد دارد.

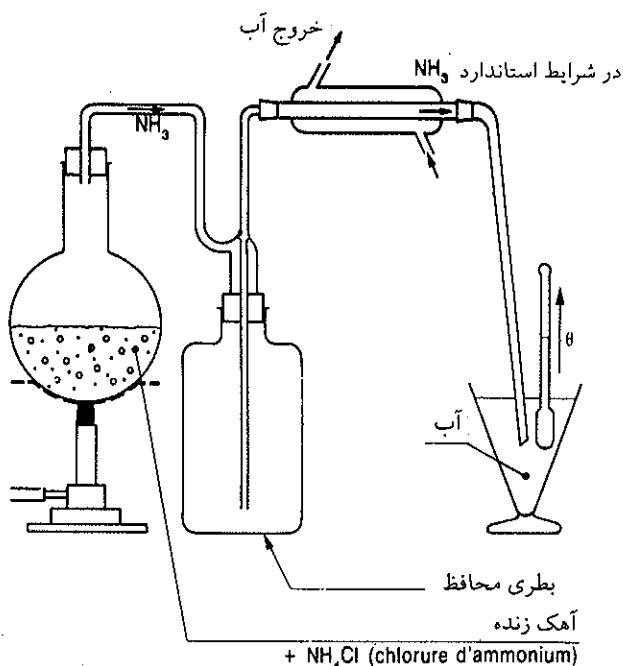
ت) محلول گاز در مایع Solutions of gases in liquids

۱) مولکولهای هم هسته (Homonuclear): شبیه N_2 یا O_2 محلوط ازت و اکسیژن (هوا) به مقدار کم در آب حل می‌شود و قابلیت اتحال آن با افزایش دما کم می‌شود؛ ۱۰ لیتر در ۱۰

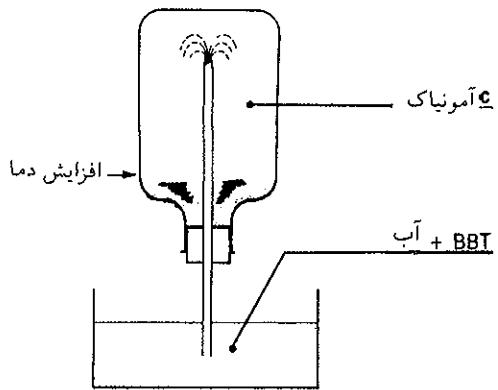
درجه سانتیگراد و $16^{\circ}/0$ لیتر در 30° درجه سانتیگراد در هر لیتر آب در فشار جو حل می‌شود. H_2 ، به مقدار $20^{\circ}/0$ لیتر در ده درجه سانتیگراد در هر لیتر آب حل می‌شود. Cl_2 ، عمل اتحال پیچیده‌تر است زیرا علاوه بر اتحال که نسبتاً سریع است ترکیب شیمیایی با آب نیز درکار می‌آید ولی واکنش آن بسیار آهسته است و نور سرعت فعل و انفعال را بیشتر می‌کند در این حالت حبابهای اکسیژن از محلول خارج می‌شوند. محلول دی‌کلر تا اندازه‌ای هادی جریان الکتریسیته بوده و اثری بر روی معرف T.B.B.T دارد و رنگ مایل به سبز آنرا متمایل به زرد می‌کند و هر قدر شدت نور اصابت نموده به محلول بیشتر باشد رنگ زرد معرف بهتر هویدا می‌شود و این دلیل بر بوجود آمدن مولکولهای اسید کلریدریک (HCl) در محلول است.

(۲) گازهای چند اتمی:

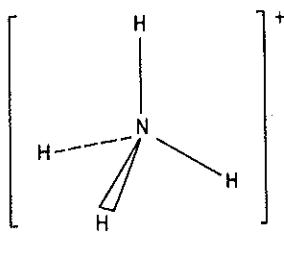
NH_3 یا آمونیاک در شرایط استاندارد گازی است بدون رنگ با بوی مشخص. در مولکول آمونیاک سه پیوند σ_x ، σ_y ، σ_z ، پیوند با هیدروژن و یک جفت الکترون غیرپیوندی σ_z وجود دارد. با توجه به الکترونگاتیوی ازت که بیشتر از هیدروژن است و نیز با توجه به اینکه سه پیوند σ_x ، σ_y ، σ_z هیدروژن به هم نزدیک و جفت الکترون غیرپیوندی σ_z در رأس هرم واقع شده است لذا مولکول قطبی و گشتاور دو قطبی آن $1/46D$ دبی می‌باشد (مراجعه شود به فصل سوم گشتاور قطبی) و این گشتاور دو قطبی نسبتاً زیاد دلیل بر قابلیت اتحال فراوان آمونیاک در آب است 1100 لیتر در هر لیتر آب در صفر درجه سانتیگراد و در فشار جو (افزایش دما قابلیت اتحال آنرا شدیداً کم می‌کند در 15° درجه سانتیگراد فقط 800 لیتر در هر لیتر آب حل می‌شود). طرز تهیه آمونیاک در آزمایشگاه در شکل (۷-۵) و تمايل شدید به اتحالش در آب که به صورت فواره آب است در شکل (۷-۶) نمایش داده شده است.



شکل (۷-۵) محلول آمونیوم کلرید NH_4Cl را در حضور آهک زنده حرارت داده گاز آمونیاک تولید می‌شود که پس از عبور از مبردی گازها وارد آب می‌شوند. اتحال گاز آمونیاک توازن با افزایش درجه حرارت است.



شکل (۷-۶) انحلال گاز آمونیاک در آب به صورت فواره. اگر بطری محافظه در شکل (۷-۵) را وارونه بر روی نشتک آبی که در آن چند قطره معرف B.B.T اضافه شده است بگذاریم آب باشد وارد بطری شده و رنگ آن آبی کاملاً واضح است.

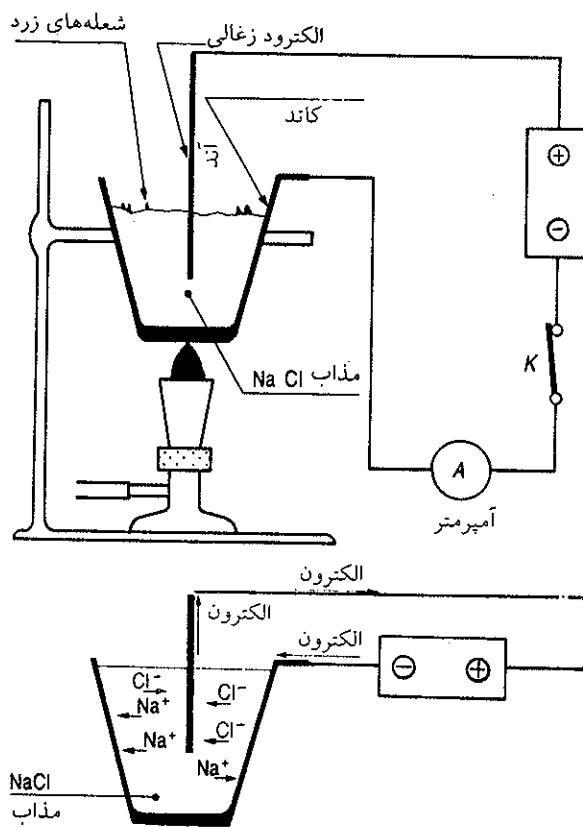


نمودار یون آمونیاک در محلول

محلول آمونیاک در آب قابلیت هدایت الکتریکی داشته و نیز خاصیت قلیایی دارد و معرف B.B.T در چنین محلولی رنگ آبی کاملاً مشخص دارد.
SO₂ گوگرد دیوکسید: گاز بدون رنگ ولی خفه کننده و سمی است و آنرا می‌توان از سوزاندن گوگرد در اکسیژن به دست آورد. قابلیت انحلالش ۸۰ لیتر در هر لیتر آب در صفر درجه سانتیگراد و در فشار جو است و محلول خاصیت اسیدی دارد.
پدیده انحلال یک گاز در مایعات بسیار متنوع و در برخی از حالات همراه با واکنش اسید و بازی می‌باشد. انحلال NH₃, SO₂ و یا CO₂ همراه با تعادل شیمیایی است که بعداً مطالعه خواهیم کرد.

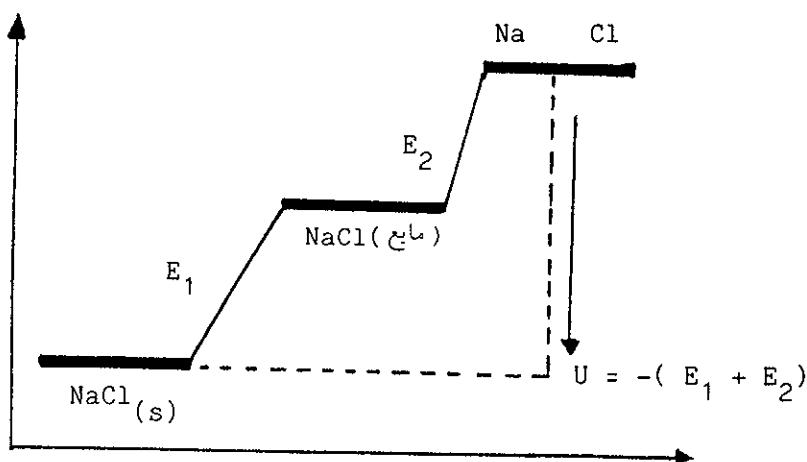
ث) نقش یونها در فاز مایع

(۱) مطالعه سدیم کلرید مذاب: سدیم کلرید یا نمک طعام را می‌توان در کروزهای فلزی قرار داده و شدیداً گرم نمود. قبل از آنکه بلورهای سدیم کلرید ذوب شوند، صدای ترق، ترق از بلورها به گوش می‌رسد و برخی از بلورها حتی به نحوی شکسته می‌شوند که تکه‌های آنها از کروزه به خارج پرتاپ می‌شوند. در موقع تشکیل شبکه سدیم کلرید به خصوصی که از تبخیر آب دریا به دست آمده است، تعدادی مولکول آب در لابلای شبکه باقی می‌مانند، موقعي که درجه حرارت بالا می‌رود، مولکولهای آب که مبدل به بخار شده‌اند تحرکات حرارتی شان آنچنان فشاری ایجاد می‌کنند که می‌توانند شبکه بلورین نمک را درهم بشکنند. در ۸۰ درجه سانتیگراد شبکه بلورین سدیم کلرید شروع به ذوب شدن می‌کند و تا پایان ذوب درجه حرارت ثابت می‌ماند. گرمایی که صرف ذوب شدن شبکه بلورین سدیم کلرید شده است ΔH_{fus} (انتالپی ذوب) گویند. در فصل سوم آموختیم که در واقع پیوند در سدیم کلرید مربوط به نیروی کولنی بین یونهای Na⁺, Cl⁻ است و به همین دلیل نقطه ذوب بسیار بالابوده و گرمای لازم برای سست کردن این اتصال نسبتاً زیاد است.
سدیم کلرید مذاب به خوبی جریان الکتریکی را هدایت می‌کند و اگر در داخل کروزه، الکترودی از زغال سنگ به عنوان آند قرار دهیم و خود کروزه فلزی کاتد باشد و هر دو را به مولد جریان وصل نماییم، یون Na⁺ به سوی کاتد (کروزه فلزی) و یونهای Cl⁻ به سمت آند (الکترود زغال) می‌روند شکل (۷-۷).



شکل (7-7) الکترولیز سدیم کلرید مذاب، در اطراف کروزه اتمهای سدیم حاصل به صورت جرقه‌هایی با شعله زرد ظاهر می‌شوند این شعله‌ها حاصل از ترکیب اتمهای سدیم با اکسیژن هوا است.

اگر انرژی الکتریکی مصرف شده برای تولید اتم سدیم در کاتد و مولکول کلر در آند

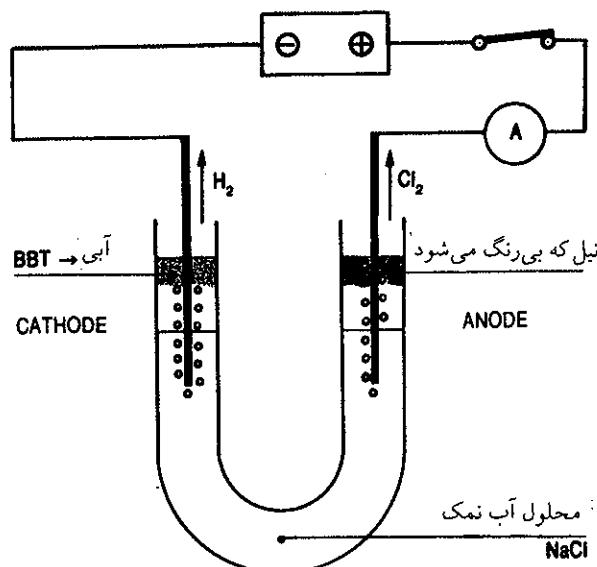


شکل (7-8) مقدار انرژی مصرف شده برای تغییر حالت سدیم کلرید بلورین به سدیم و کلر آزاد، معادل و معکوس انرژی تشکیل شبکه بلورین است (مراجعه شود به فصل سوم بیوندهای یونی).

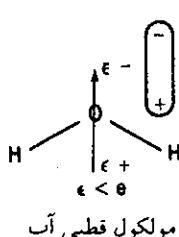
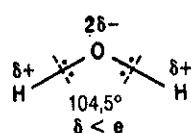
E_2 و نیز مقدار انرژی حرارتی لازم برای ذوب سدیم کلرید E_1 باشد، مجموع این دو انرژی معادل و معکوس انرژی حاصل از ترکیب این دو عنصر است.

(b) مطالعه محلول سدیم کلرید در آب

برای مطالعه انحلال سدیم کلرید، محلول به دست آمده از حل کردن مقدار مشخصی NaCl را در دستگاه الکترولیزی که به طور شماتیک در شکل (۷-۹) نشان داده شده مورد الکترولیز قرار می‌دهیم.

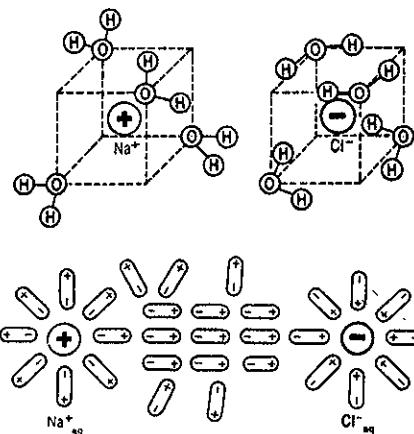
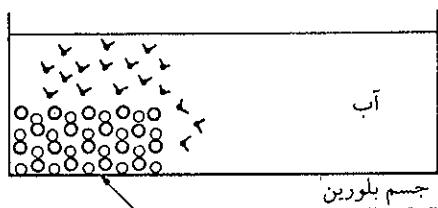


شکل (۷-۹) الکترولیز محلول آب نمک، در کاتد گاز هیدروژن تولید می‌شود که حاصل از تجزیه آب بوسیله الکترولیز است (در فصل نهم مکانیسم آن داده خواهد شد) و چون در اثر وجود OH^- محلول قلیابی است معرف T.B.B. آبی دارد و در آند گاز کلر تولید می‌شود و رنگ آبی نیل ازبین می‌رود.



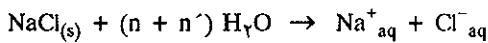
اگر به جای محلول سدیم کلرید محلولهای مس کلرید CuCl_2 و یا SnCl_2 و FeCl_2 را الکترولیز کنیم رسوب قرمز رنگ فلز مس و یا رسوب خاکستری فلزات قلع و آهن را در کاتد مشاهده خواهیم کرد و کما کان گاز کلر از آند منتشر خواهد شد. و نیز اگر به جای محلول مس کلرید از محلول مس سولفات یا نیترات استفاده شود، در کاتد همان رسوب قرمز رنگ مس دیده می‌شود ولی در آند یونهای نیترات و سولفات تجزیه شده و واکنش پیچیده‌تری دارند که در فصل نهم مطالعه خواهیم کرد.

نتیجه حاصل از آزمایش فوق این است که شبکه بلورین نمک‌ها در موقع انحلال در آب از هم شکسته شده و یونها تحت تأثیر جریان الکتریکی به سوی الکترودهای مخالف بار خودشان حرکت می‌کنند. مولکولهای آب با گشتاور دو قطبی نسبتاً زیاد $1/844D$ دبسی، باعث انهدام شبکه بلورین نمک‌های حل شده در آن می‌شوند. مولکولهای آب اتصال یونهای جسم حل شده را تضعیف می‌کنند. این پدیده در آغاز انحلال بر روی یونهایی که در ناحیه سطحی شبکه بلورین قرار گرفته‌اند و ساختار تکمیل نشده دارند انجام می‌گیرد شکل (۷-۱۰).



شکل (۷-۱۰) انحلال ترکیب متبلور نظری سدیم کلرید در آب. مولکولهای آب با گشتاور قطبی خود به شبکه بلورین تمک حمله برد و یونهایی که عدد کوردیناسیون تکمیل ناشده دارند و در سطح شبکه قرار گرفته‌اند را از شبکه جدا می‌سازند. این یونها با مولکولهای آب یونهای هیدراته را بوجود می‌آورند.

تعداد مولکولهای آبی که یونها را احاطه می‌کنند متفاوت از هم هستند و تابع بار و شعاع یون و غلظت جسم حل شده و تابع درجه حرارت انحلال می‌باشند حتی در محلولی یکنواخت و در حالت تعادل حرارتی، تعویض مولکولهای آب بین مولکولهایی که یونها را احاطه کرده‌اند برقرار است. یونهای احاطه شده به وسیله مولکولهای آب را یونهای هیدراته (Hydrateds) گویند.



که n و n' تعداد مولکولهای آبی است که کاتیون و یا آئیون را احاطه کرده‌اند.

ج) انحلال به صورت کمپلکس

تحلیلی که از انحلال ترکیباتی یونی نظری NaCl در آب شد، برای غالباً ترکیبات یونی قابل قبول است، با وجود این با توجه به ساختار بخصوص برخی از کاتیونها که می‌توانند پیوندهایی با تعداد معینی از مولکولهای آب ایجاد کنند، پدیده انحلال توأم با تولید ترکیباتی به نام کمپلکس هیدراته می‌باشد. در فصل سوم درباره ترازهای انرژی و اوربیتالهای مولکولهای آب چندان صحبت نشد، جادارد در این بخش برای آشنایی بیشتر به صورت پاورقی ترازهای انرژی مولکول آب را داده و از آن نتیجه بگیریم که اوربیتالهای مولکولی آب عبارتند از $(\sigma_y^2)(\sigma_x^2)(\sigma_z^2)^1$ در بین این اوربیتالها (σ_y) و (σ_z) به اتمهای هیدروژن

۱. پیوند در مولکول آب:

اوربیتالهای طرفی برای اتم اکسیژن $2p$ و برای اتم‌های هیدروژن $1s$ و $1s$ می‌باشند. پوشش

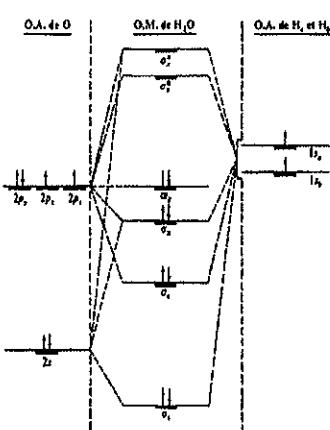
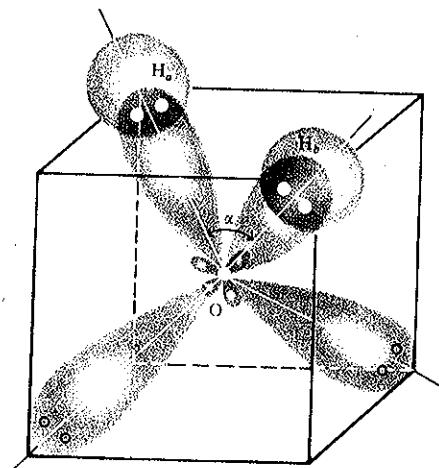
←

پیوسته‌اند و اوربیتال σ_x که تراز آن پایین‌تر از تراز اوربیتال‌های اتمی است شدیداً به مولکول پیوسته است. تنها اوربیتال π است که هم‌تراز با اوربیتال‌های اتمی اکسیژن و اتمهای هیدروژن می‌باشد و غیرپیوندی بوده و قادر است پیوند π (پیوند کوردننسیون) با مولکولها و یونهای موجود در محیط ایجاد کند. در چنین حالتی اتم اکسیژن در مولکول H_2O نقش دهنده را ایفا می‌کند.

همین خاصیت الکترون‌دهنگی مولکول آب است که امکان بروج‌آمدن یون کمپلکس را می‌دهد. ساختار الکترونی یون کمپلکس کاملاً متفاوت از کاتیونهای معمولی است و دلیل رنگ کاتیون حل شده در آب نیز به علت تشکیل چنین کمپلکسی می‌باشد. علاوه بر مولکولهای آب وارد شده در ترکیب با کاتیون تعدادی مولکول آب اطراف کمپلکس را احاطه کرده‌اند بنابراین یون کمپلکس نیز هیدراته می‌باشد و همین شرایطی است که در مورد انحلال مس سولفات مشاهده نمودیم و به کمک آزمایش نمایش داده شده در اشکال (۷-۳) a و b تغییرات رنگ را مشخص کردیم. مس سولفات به صورت جامد خشک، پودر سفیدی است که یونهای Cu^{++} را دربر دارد و انحلالش بسیار گرم‌مازی بوده و منجر به تولید یون کمپلکس شش آبه $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ [۶] هشت وجهی و یا مولکول یون کمپلکس $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

→
اوربیتال‌های $2p$ با اوربیتال‌های $1s_a$ و $1s_b$ به صورت $1s_b - 1s_a + 2p_z - 1s_a + 2p_x + 1s_b$ است که تابع موج مربوط به آنها عبارتست از:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi(\sigma_z) = \lambda_1 2p_z + \lambda_2 (1s_a - 1s_b) \\ \{ \\ \Psi(\sigma_z^*) = \lambda'_1 2p_z - \lambda'_2 (1s_a - 1s_b) \\ \\ \Psi(\sigma_x) = \lambda_3 2p_x + \lambda_4 (1s_a + 1s_b) \\ \{ \\ \Psi(\sigma_x^*) = \lambda'_3 2p_x - \lambda'_4 (1s_a + 1s_b) \end{array} \right.$$

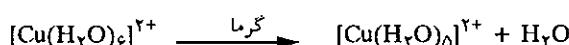


شکل فوق نمودار اوربیتال‌های پیوندی (σ_s) و (σ_g) مولکول آب است. زاویه پیوند α قاعده‌تاً بایستی ۱۰۹ درجه باشد، ولی به علت نیروی دافعه بین اوربیتال غیرپیوندی σ_x و اوربیتال ضد پیوندی σ_g (پیوند π) به ۱۰۵ درجه تنزل یافته است. پوشش بین اوربیتال‌های $2p_y$ اکسیژن و اوربیتال‌های اتمی $1s$ اتمهای هیدروژن انجام نمی‌گیرد و درنتیجه می‌توان هیبرید آنها را اوربیتال مولکولی π غیرپیوندی مولکول آب دانست. اگر اتمهای هیدروژن اوربیتال‌های طرفی p می‌داشتد، این اوربیتال‌ها می‌توانستند اوربیتال π را بوجود آورند. ترازهای انرژی و اوربیتال‌های پیوندی و ضدپیوندی مولکول آب به صورت زیر نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نمودار پیوند در مولکول به صورت σ_g (σ_y) σ_g (σ_x) σ_g (σ_z) می‌باشد یعنی ۶ الکترون در اوربیتال‌های پیوندی که ترازی پایین‌تر از اوربیتال‌های اتمی دارند، وجود دارد و ۲ الکترون در اوربیتال غیرپیوندی π (پیوند π) و همین اوربیتال است که در موقع تشکیل بون کمپلکس، دهنده الکترون به کاتیونهای فلزی است.

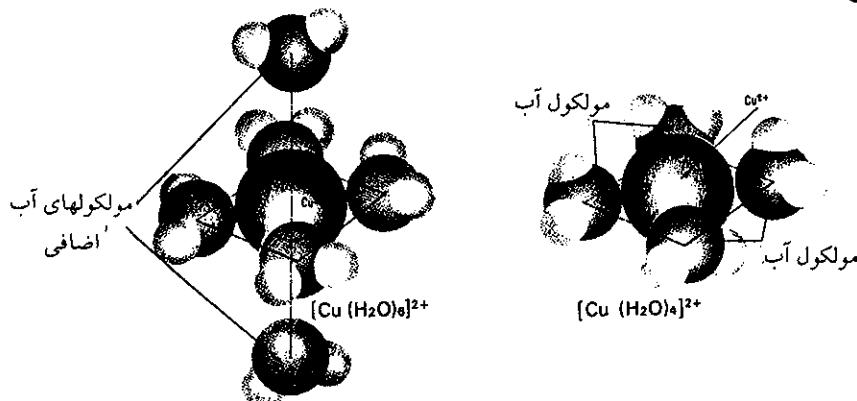
مسطح می شود که رنگ آبی کاملاً مشخص دارند. اگر در محلول به اندازه کافی آمونیاک وجود داشته باشد به جای کمپلکس $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ آبه یون کمپلکس آمونیم به فرمول $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ بوجود می آید. و یا اگر برروی محلول مس سولفات به تدریج آمونیاک اضافه کنیم ابتدا رسوب هیدروکسید مس ظاهر می شود و سپس با افزودن آمونیاک بیشتر رسوب هیدروکسید در زیادت آمونیاک حل شده و یون کمپلکس $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ یا مایع شوایزر (Schweitzer) که آبی پررنگی است ظاهر می شود.



تبخیر آرام یون کمپلکس $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ آبه منجر به تولید بلورهای مس سولفات ۵ آبه می شود.

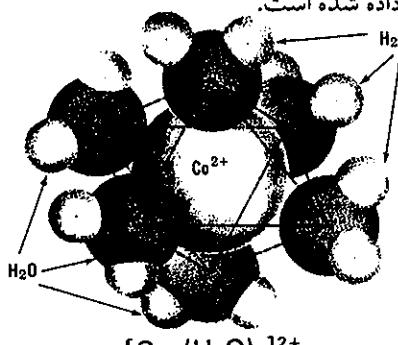


تجزیه بلورهای حاصل به کمک پرتو α ، ساختار $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ را نشان می دهد و همانطور که قبلاً گفته شد مولکول آب اضافی به کمک پیوند هیدروژن بین یونهای سولفات واقع در رئوس هشت وجهی و درون شبکه بلورین قرار دارند.



شکل (۷-۱۱) بون کمپلکس مس ۴ آبه و ۶ آبه. یون کمپلکس $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ فقط در حالت محلول وجود دارد. در حالت متبلور بکی از مولکولهای آب تبخیر شده و دیگری با پیوند هیدروژن بین شبکه، یونهای مس را به یونهای سولفات پیوند می دهد که فرمول آن به صورت $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ نوشته می شود.

اغلب عناصر حد واسط نظیر کبالت (CO)، کروم (Cr)، تیتان (Ti) و آهن (Fe) و حتی عناصر طبیعی نظیر آلومینیم یون کمپلکس $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ آبه تشکیل می دهند. در شکل (۷-۱۲) ساختار فضایی یون کمپلکس کبالت داده شده است.



شکل (۷-۱۲) شش مولکول آب در رئوس یک هشت وجهی منظم بون کبالت مرکزی را احاطه کردند.

در جدول (۷-۲) چند نوع یون کمپلکس و رنگ آنها را قبل و بعد از انحلال داده‌ایم.

یون کمپلکس	رنگ در محلول	رنگ در حالت جامد
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	سفید	سفید
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	قرمز	زرد
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	سبزماه	سفید
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	سبز	سبز
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	صورتی	آبی
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	سفید	سفید

جدول ۷-۲ یون کمپلکس‌های هیدراته و رنگ آنها در حالت جامد و حالت محلول در آب

چ) گرمای انحلال (Heats of Solution)

پدیده انحلال همانطور که در آغاز گفته شد شامل سه مرحله مختلف است.

(۱) گسیختن پیوند یونی یا نیروی بین مولکولی جسم حل شده، این مرحله همراه با جذب انرژی است و در مورد هر ترکیبی بنابر نوع پیوند متفاوت است. درنتیجه این مرحله گرمایگیر است، حرارت گرفته شده به وسیله سیستم را در فشار ثابت آنتالپی گویند و به H_1 نمایش می‌دهند. در واکنشهای گرمایگیر چون انرژی سیستم بالا می‌رود، علامت آنتالپی مثبت است. انرژی جذب شده در این مرحله را به H_1 نمایش می‌دهیم.

(۲) شکستن پیوند یا نیروی بین مولکولی تعدادی از مولکولهای حلال که در مورد آب شکستن پیوند هیدروژنی است، مقدار انرژی لازم برای این مرحله کمتر از گسیختن پیوند یونی است. این مرحله نیز گرمایگیر است و انرژی جذب شده در این مرحله را با H_2 (آنتالپی مرحله دوم) نمایش می‌دهیم و علامت آن مثبت است.

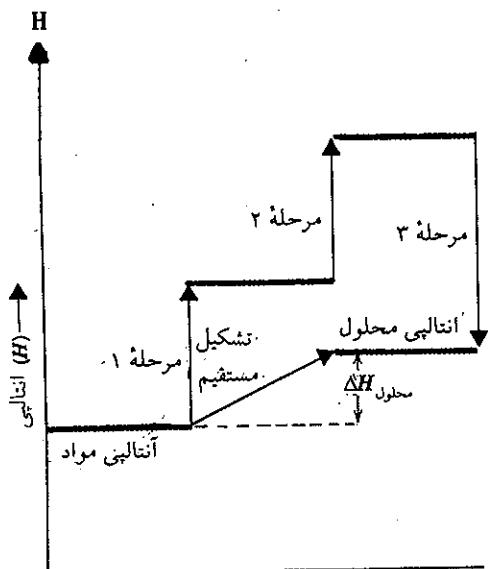
(۳) در این مرحله پیوند جدید بین مولکولهای حلال و جسم حل شده بوجود می‌آید. این پیوند ممکن است به صورت پیوند هیدروژنی بین مولکول آب و جسم حل شده باشد (نظیر آب و الکل) و یا ممکن است بین دو قطب حلال و جسم حل شده و یا جاذبه کولنی بین قطب‌های حلال و یونهای جسم حل شده باشد، در هر صورت این پیوند گرمایزا می‌باشد. انرژی تولید شده در این مرحله را به H_3 (آنتالپی مرحله ۳) که علامت منفی دارد (زیرا انرژی سیستم کاهش یافته است) نمایش می‌دهیم.

با توجه به مراحل سه گانه فوق انحلال یک جسم در حلال بر حسب اینکه انرژی لازم در مرحله ۱ و ۲ بیشتر و یا کمتر از انرژی تولید شده در مرحله سوم باشد، عمل حرارتی انحلال سه حالت می‌تواند داشته باشد:

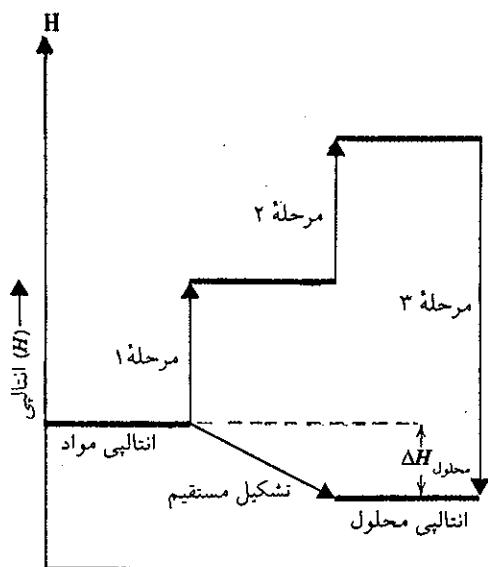
(۱) اگر قدر مطلق $H_2 + H_3 > H_1$ باشد، پدیده انحلال گرمایگیر است. و سیستم به اندازه ΔH حرارت جذب می‌کند و افزایش دما، انحلال جسم را بیشتر می‌کند. مانند انحلال پتاسیم نیترات در آب شکل (۷-۱۳) ^a

(۲) اگر قدر مطلق $H_2 + H_3 < H_1$ باشد، پدیده انحلال توازن با تولید انرژی است. در این حالت سیستم را گرمایگویند و سیستم به اندازه ΔH گرمای از دست می‌دهد. افزایش دما

قابلیت انحلال را کم می‌کند. مانند انحلال مس سولفات خشک در آب. شکل (۷-۱۳) b نمودار این پدیده است.



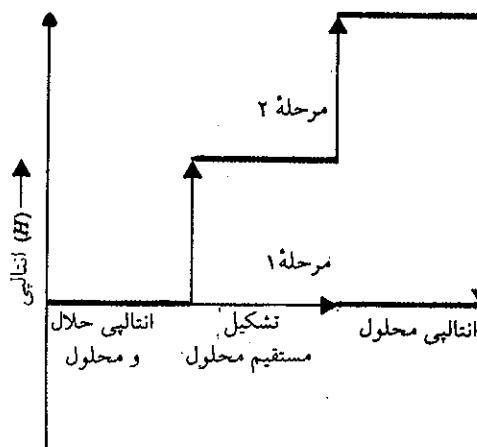
شکل (۷-۱۳) (a) مراحل انحلال پتاسیم نیترات در آب. سیستم به اندازه ΔH گرمای جذب می‌کند.



شکل (۷-۱۳) (b) مراحل انحلال مس سولفات خشک در آب. سیستم به اندازه ΔH گرمای تولید می‌کند.

(۳) اگر قدر مطلق $H_3 = H_1 + H_2$ باشد، پدیده انحلال عمل حرارتی ندارد، یعنی بعد از انحلال جسم در حلal، محلول نه سرد می‌شود و نه گرم. این نوع انحلال را بدون آثار گرمایی یا آترمیک *Athermique* گویند. مانند انحلال سدیم کلرید در آب. در شکل (۷-۱۳) c مراحل این انحلال نمایش داده شده است. در اشکال فوق تحول سیستم از حالت آغازی به حالت پایانی به کمک فلش مشخص شده با D (Direct) یعنی تشکیل مستقیم نشان داده شده است.

انتالپی مجموع



شکل (۷-۱۳) (c) مراحل اتحال سدیم کلرید در آب.

ح) تأثیر عوامل خارجی در اتحال یک گاز در محلول

تحال گازهای مولکولی نظیر (CO_2 , NH_3 , SO_2) همیشه گرمایا بوده و تغییرات رنگی در معرف B.B.T ایجاد می‌کنند. زیرا مولکولهای گاز قبل از تحال از هم جدا بوده و برای آنها مرحله (۱) تحال وجود ندارد. از این رو اتحال آنها قاعدتاً گرمای خواهد بود و قابلیت اتحال آنها با افزایش دما کاهش خواهد یافت و از طرف دیگر رسانایی الکتریکی در محلول به علت ایجاد یونهای منفی و مثبت بوجود می‌آید و بدین جهت است که گوییم اتحال این نوع گازها در حلالی چون آب همراه با عمل یونش است و یونها از واکنش مولکولهای گاز با مولکولهای آب حاصل می‌شوند. غالب اوقات واکنش اتحال و ترکیب مولکولهای گازی با آب واکنشی تعادلی است و عوامل خارجی مانند فشار و دما بر روی آن مؤثر است. این نوع واکنش‌ها را در فصل هشتم مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

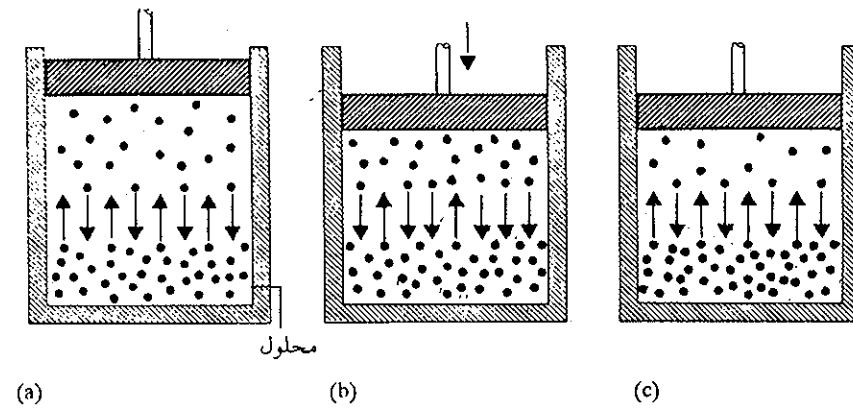
۱. تغییرات دما در مورد اتحال گازها در مایعات بسیار مشخص است. موقعی که آب را در ظرف سریاز می‌جوشانیم قبل از اینکه آب به جوش آید، حبابهای گازی را می‌بینید که از سطح آب خارج می‌شوند. این به علت افزایش درجه حرارت است که قابلیت اتحال اکسیژن و ازت و CO_2 را در آب کم می‌کند. در برخی از دریاچه‌ها در تابستان به علت گرم شدن آب آنها، انواعی از ماهی‌ها به علت کم شدن غلظت اکسیژن در آب می‌میرند.

۲. موقعی که بطربی کوکاکولاً خنک را از یخچال ببرون می‌اورید تا زمانی که درب آن بسته است هیچ‌گونه حبابی از آن خارج نمی‌شود همینکه درب بطربی را باز کردید، حبابهای فراوانی را می‌بینید که در بالای مایع ظاهر می‌شوند، این به علت کاهش فشار است، زیرا گاز CO_2 تحت فشار در محلول حل شده است و فشار بالای بطربی درسته پیشتر از فشار جو می‌باشد. بعد از بازشدن بطربی و خارج شدن گاز اضافی محلول و برقرار شدن تعادل جدید در فشار جو، دیگر حبابی از محلول خارج نمی‌شود. حال اگر قدری بطربی را با دست گرم کنید حبابهای گاز مجدداً در سطح مایع ظاهر می‌شوند و این به علت انتقال گرما از دست به

درون بطری و افزایش دمای محلول و در نتیجه کم شدن قابلیت انحلال گاز در مایع می‌باشد.

۳. موقعی که کوکاکولا یا هر نوشابه گازداری را در یک لیوان وارد می‌کنید اولین بار گاز فراوانی از لیوان به صورت حباب خارج می‌شود، بعد از مصرف این نوشابه و دوباره پرکردن لیوان با مابقی نوشابه بطری، حبابهای کمتری در لیوان ظاهر می‌شوند. آیا هرگز علت آنرا از خود سؤال کرده‌اید؟ لیوان با وجود آنکه در آغاز بسیار تمیز و حتی خشک بوده است، با وجود این در جدار داخلی آن همیشه مقدار بینهایت کمی از املاح معدنی آب شستشو در آن باقی مانده است. بار اول که لیوان را از نوشابه پر می‌کنید این املاح در نوشابه حل شده و قابلیت انحلال گاز را در نوشابه کم می‌کنند، بدین سبب در اولین بار حبابهای زیادی در سطح لیوان ظاهر می‌شوند. در لیوان بعدی کمتر مواد معدنی وجود دارد و در نتیجه مقدار حبابها کمتر خواهد بود. در همین نوشابه اگر قدری نمک اضافه کنید می‌بینید که حبابهای زیادی در سطح لیوان ظاهر خواهند شد.

با افزودن نمک یا افزایش دما یا کاهش فشار، تعادل درونی حلال و محلول را به هم زده‌اید. شکل (۷-۱۴) تأثیر افزایش فشار را بر روی محلول مشخص می‌کند. در a گاز و محلول در حال تعادل هستند، در b افزایش فشار سبب نفوذ مولکولها به درون محلول می‌شود و در c مجدداً محلول و فشار آن به حالت تعادل جدید رسیده‌اند، ولی در این حالت تعداد مولکولهای گاز حل شده در محلول بیشترند.



شکل (۷-۱۴) تأثیر فشار در قابلیت انحلال گازها در مایعات

تأثیر فشار در انحلال گازها در مایعات به وسیله قانون هانری (Henry's Law) محاسبه می‌شود. در این قانون قابلیت انحلال گاز در مایع را به صورت $C_g = k_g \cdot P_g$ که مستقیماً متناسب با فشار گاز در بالای محلول است مشخص می‌نمایند.

$$C_g = k_g \cdot P_g$$

K_g ثابت تناسب قانون هانری و P_g فشار جزئی گاز محلول است.

تمرین (۷-۱) در ۲۵ درجه سانتیگراد فشار بخار آب ۲۴ میلیمتر جیوه و غلظت اکسیژن محلول در آب در این دما و در فشار جو معادل با $P_1 = P_{H_2O} + P_{O_2}$ می‌باشد.

$P_1 = P_{H_2O} + P_{O_2}$ ۰/۰۳۹۳ گرم در لیتر است. قابلیت انحلال اکسیژن را در فشار ۸۰۰ میلیمتر جیوه حساب کنید.

حل: ابتدا باید ثابت هانری را حساب کنیم ولی قبل از آن باید

$$P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = 760 - 24 = 736 \text{ torr}$$

$$C_g = K_g P_g$$

$$C_{O_2} = (0/34 \times 10^{-5}) \frac{g}{l.torr} \times 800 \text{ torr}$$

$$C_{O_2} = 0.0427 \frac{g}{l}$$

ثابت هانری ۸۰۰ میلیمتر جیوه (torr) حساب کنیم.

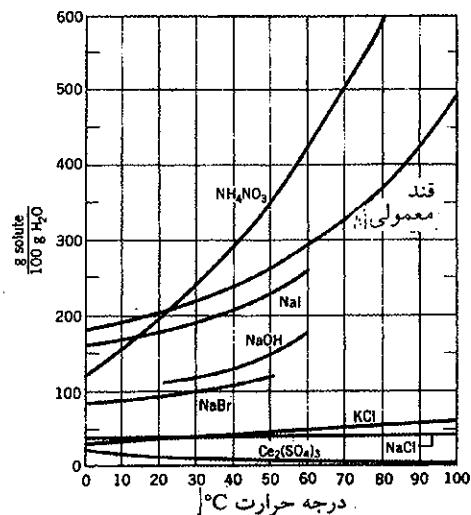
$$k_{O_2} = \frac{C_{O_2}}{P_{O_2}}$$

$$k_{O_2} = \frac{0.0427 \frac{g}{l}}{726 \text{ torr}} = 0.00057 \frac{g}{l.torr}$$

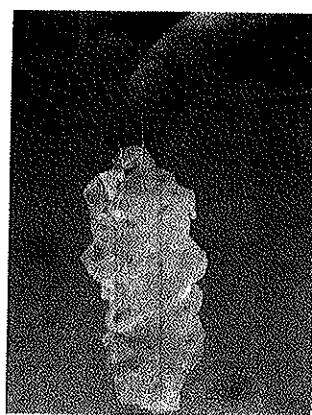
حال با دانستن ثابت هانری می توانیم قابلیت اتحال اکسیژن را در

خ) تبلور جزء به جزء Fractional Crystallization

شکل (۷-۱۵) تغییرات قابلیت اتحال ترکیبات مختلف (تعداد گرمهای جسم حل شده در صد گرم آب) را بر حسب دما نشان می دهد. با توجه به این شکل همانگونه که قبل اگفته شد، قابلیت اتحال برحی از ترکیبات بی تفاوت از درجه حرارت است و برحی دیگر به عکس تغییرات فراوانی دارند. اختلاف قابلیت اتحال در درجات مختلف امکان جداسازی ترکیبات را به صورت تبلور جزء به جزء به دست می دهد.



شکل (۷-۱۵) تغییرات قابلیت اتحال ترکیبات شاخص بر حسب درجه حرارت.



تبلور قند به صورت شاخه نبات

مخلوطی متشكل از چند ترکیب یونی نظیر سدیم یا پتاسیم کلرید یا آمونیم نیترات و یا ترکیب مولکولی نظری قند را در مقداری آب حل کرده و سپس مجموع را حرارت می دهیم تا تمام ترکیبات موجود در مخلوط حل شوند، سپس محلول را به آرامی سرد نموده و تبلورهای تشکیل شده را به کمک کاغذ صافی از محلول جدا می نماییم. یا تکرار این عمل در چندین مرحله، می توان به خوبی ناخالصیهای یک ترکیب را از آن جدا نمود.

۷-۲ اثر غلظت در محلولها

الف) واحدهای غلظت Concentration units

علاوه بر معرفی طبیعت تشکیل دهندهان یک محلول باید مقدار هر کدام را مشخص کرد. معمولاً برای مشخص کردن، نسبت اجزاء تشکیل دهنده را بهم یادآور می‌شویم، زیرا خواص محلول بستگی به مقدار مطلق هر جسم ندارد. نسبت یک ماده و یا غلظت جسم حل شده را در حلال می‌توان به پنج روش مختلف بیان کرد.

۱. کسر مولی Mole fraction units

کسر مولی جسم تشکیل دهنده ۱ عبارتست از نسبت تعداد مولهای این ترکیب به تعداد مولهای مجموع اجسام تشکیل دهنده محلول. برای محلولی متشكل از دو جسم ۱ و ۲ می‌توان نوشت:

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = \text{کسر مولی جسم ۱}$$

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \text{کسر مولی جسم ۲}$$

که در این دو رابطه n_1 و n_2 عبارتند از تعداد مولهای جسم یا ترکیب ۱ و ۲ در محلول. معمولاً کسر مولی یک ترکیب یا جسم را به صورت X نشان می‌دهند. بنابراین در مثال فوق:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

برای محلولی که از ۱ ماده تشکیل شده است می‌توان نوشت:

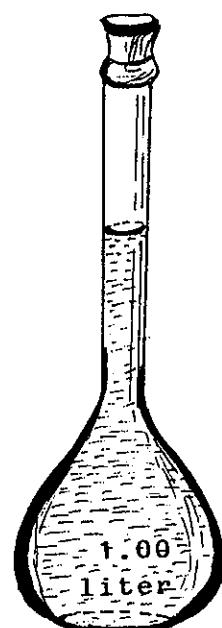
$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$$X_1 + X_2 + \dots + X_i = 1$$

۲. مولالیته Molality

مولالیته عبارتست از تعداد مولهای یک جسم که در هزار گرم حلال حل شده باشد. غالباً مولالیته را با حرف m نمایش می‌دهند. مثلاً محلول مایی $1m$ سدیم کلرید شامل یک مول یون سدیم و یک مول یون کلر در هزار گرم آب است. معمولاً مولالیته در مردم محاسبه نسبت وزنی در عمل ذوب و جوش یک محلول بکار برده می‌شود ولی چون عملیات توپنی محلولها در آزمایشگاهها دشوارتر از سنجش حجمی است، لذا واحد مولالیته چندان مورد استفاده قرار نمی‌گیرد.



مولاریته عبارتست از تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول.

۳. مولاریته Molarity

واحدی است که اغلب برای غلظت بیان می‌کنند و بکار برده می‌شود. مولاریته یک

محلول عبارتست از تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول که آن را با حرف M نشان می‌دهند. محلول $2\text{/}0$ مولار باریم کلرید ($M\text{/}2\text{ mole}$) شامل $2\text{/}0$ باریم کلرید در یک لیتر محلول است. غلظت یونهای باریم در این محلول $2\text{/}0$ مول و حال آنکه غلظت یونهای کلر در محلول $4\text{/}0$ مول است، زیرا دو مول یون کلرید در هر مول کلرید باریم وجود دارد. در آزمایشگاه غالباً این واحد بکار برده می‌شود، زیرا به سهولت می‌توان محلولهای آبی به مولاریته مشخص با وزن نمودن مقادیری از جسم بدست آورد.

۴. فرمالیته Formality

فرمالیته یک محلول عبارتست از تعداد فرمول گرمهای جسم حل شده در هر لیتر محلول. این واحد را با حرف F مشخص می‌نمایند. فرمالیته تقریباً شبیه مولاریته بوده و مورد استعمالش بیشتر برای تأکید در روی ماده‌ای (NaCl) که شامل مولکولهای مشخص نیست، می‌باشد. مثلاً می‌توان نوشت محلول 1 M NaCl یعنی یک مرتبه جرم فرمول که مشتمل بر $58/5$ گرم سدیم کلرید در یک لیتر محلول است. موقعی که ترکیبی به صورت شکل مولکولی خود وجود داشته باشد، مفهوم مولاریته و فرمالیته در واقع یکی است، ولی برای محلولهای مواد یونی و یا ترکیباتی که فرمول خام آنها مشخص است استعمال فرمالیته مناسب‌تر است و اما بر حسب عادت و یا به خاطر مشابه‌بودن واحدهای مولاریته و فرمالیته، شیمیستها ترجیح می‌دهند که واحد مولاریته را استعمال کنند، مثلاً غالباً می‌گوییم محلولی که شامل $58/5$ گرم سدیم کلرید در لیتر است، محلول 1 M NaCl می‌باشد حتی اگر در محلول واقعاً مولکول NaCl وجود خارجی نداشته باشد.

۵. نرمالیته Normality

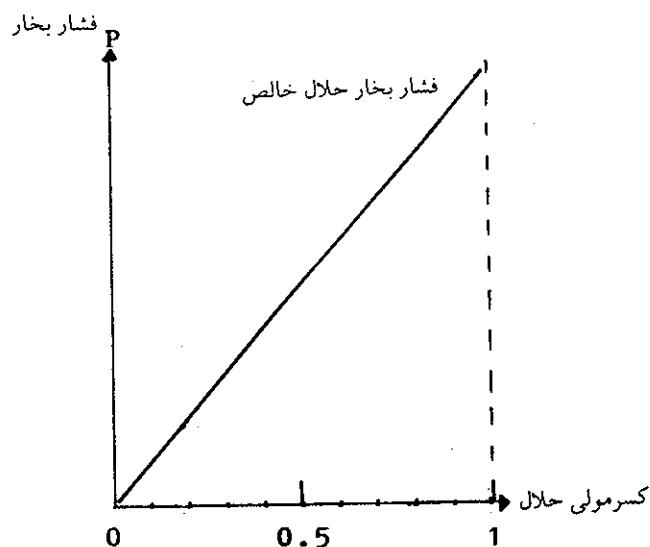
اکی والان گرم کلیه مواد عبارتست از وزنی از ماده که می‌تواند $7/999$ گرم اکسیژن و یا $1/008$ گرم هیدروژن تولید نماید و یا با آن ترکیب شود. نرمالیته عبارتست از تعداد اکی والان گرم‌های جسم حل شده در یک لیتر محلول، مثلاً اکی والان گرم روی عبارتست از $4/38$ چون $65/38$ گرم روی $2/016$ گرم هیدروژن گازی در کلیه واکنشهاش با یک اسید تولید می‌نماید. یک محلول نرمال روی عبارتست از 1 N Zn^{++} ، که شامل $32/5$ گرم Zn^{++} در یک لیتر محلول است. محلول نرمال سولفوریک اسید شامل $98/078$ گرم سولفوریک اسید در لیتر می‌باشد و یا محلول نرمال هیدروکلریک اسید شامل $36/461$ گرم هیدروکلریک اسید در لیتر است. نرمالیته در کارهای آزمایشگاهی، بخصوص شیمی تجزیه کیفی و کمی مورد استعمال فراوانی دارد.

ب) محلولهای کامل The Ideal solution

محلولی از یک حلal فوار (نقطه جوش پایین) و یک جسم حل شده غیر فرار را در نظر بگیریم. به طور تجربی مشاهده می‌کنیم که فشار بخار حلal تابع غلظتش در محلول بوده و ارتباط این دو بهم اغلب پیچیده و مبهم است. باوجود این در مورد بعضی از مواد، بخصوص موادی که در موقع انحلال حرارت جذب و یا آزاد نمی‌کنند رابطه بین غلظت و فشار بخار ساده می‌باشد. در این حالت بخصوص، فشار بخار حلal متناسب با کسر مولی حلal بوده و ثابت تناسب فقط عبارتست از فشار بخار حلal خالص، بدین ترتیب:

$$P = P_1 = P_1 \cdot X_1 = P_1 \cdot \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad (V-1)$$

در این رابطه P_1° عبارتست از فشار بخار حقيقی حلال (جسم ۱)، X_1 فشار بخار حلال در حالتی که کاملاً خالص است و $P_1^\circ X_1$ عبارتست از کسر مولی حلال (جسم ۱) در محلول. کلیه محلولهایی که فشار بخار آنها تابع غلظت است و از رابطه (V-۱) تبعیت می‌کنند، محلولهای کامل یا ایده‌آل نامیده می‌شوند. (رابطه $P_1^\circ = X_1 P_1^\circ$ به نام قانون رائولت^۱) مشهور است. چگونگی رابطه (V-۱) را از نظر ریاضی مطالعه می‌نماییم.



شکل (۱۶-۷) اگر محلولی در کلیه غلظت‌ها از قانون رائولت پیروی کند، فشار بخارش به صورت خطی از صفر تا فشار بخار حلال خالص تغییر می‌نماید.

اگر در اثر انحلال جسمی در حلال، فشار بخار حلال به اندازه ΔP تقلیل یابد.^۲

$$\Delta P = P_1^\circ - P_1$$

چون $P_1 = P_1^\circ X_1$ لذا $\Delta P = P_1^\circ - P_1^\circ X_1$ و یا:

$$\Delta P = P_1^\circ (1 - X_1)$$

اگر محلول فقط از دو جزء تشکیل شده باشد:

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$X_2 = 1 - X_1$$

$$\Delta P = X_2 P_1^\circ \quad (V-2)$$

رابطه فوق نتیجه جالبی دارد، بخصوص موقعی که تأثیر جسم حل شده را در روی نقطه جوش و ذوب محلول مطالعه می‌نماییم. نتیجه فوق را می‌توان برای محاسبه

1. Raoult (1830-1901)، فرانسه.

2. در حقیقت انحلال یک جسم غیر فرار در مایعی فرار سبب نزول فشار بخار محلول می‌شود و دلیل آن این است که مولکولهای جسم غیر فرار نبروی بین مولکولی بیشتر داشته و موقعی که با مولکولهای حلال مخلوط شوند، انرژی پتانسیل مجموع مولکولهای حلال را کاهش می‌دهند. یا به عبارت عامیانه مولکولهای جسم حل شده، مولکولهای حلال را به خود مشغول می‌نمایند، این است که تعداد مولکولهایی که انرژی

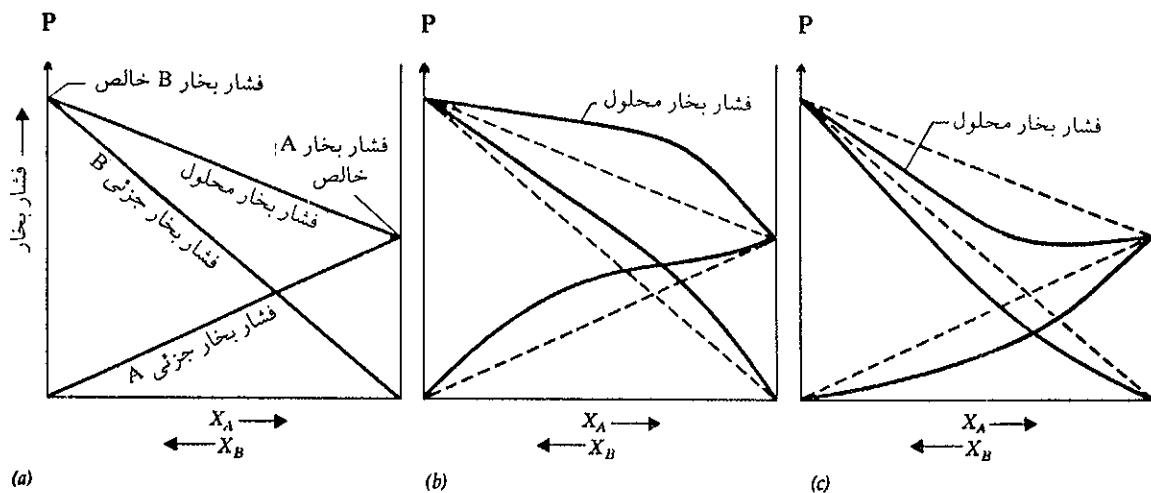
۴۴

جرم مولکولی ماده حل شده به کار برد، زیرا می‌توان نوشت:

$$\Delta P = P_1^\circ \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) = P_1^\circ \left[\frac{(W_2/M_2)}{(W_1/M_1) + (W_2/M_2)} \right]$$

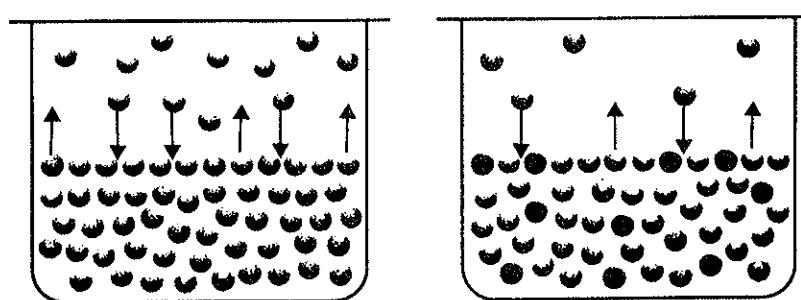
اگر W_2 گرم از جسمی به جرم مولکولی M_2 نامشخص را در W_1 گرم از حلال با جرم مولکولی مشخص M_1 و فشار بخار مشخص P_1° حل کنیم می‌توان جرم مولکولی جسم حل شده (M_x) را با اندازه گیری نزول فشار بخار (ΔP) محلول معین کرد.

فشار بخار محلولهای واقعی کم و بیش از قانون راثولت پیروی می‌کنند، انحراف برخی از آنها در این قانون مثبت و انحراف برخی دیگر منفی است. در مرور محلول ترکیبات A و B شکل (۷-۱۸) این حقیقت را در مقایسه با محلولهای ایده‌آل نشان می‌دهد.



شکل (۷-۱۸) فشار بخار دو ترکیب A و B نسبت به محلول ایده‌آل. از چپ به راست کسر مولی ترکیب A افزایش می‌یابد و از راست به چپ کسر مولی جسم B تصاعدی است. (a) محلول ایده‌آل.
(b) محلولی که نسبت به قانون راثولت انحراف مثبت دارد. (فشار بخارش بیشتر از محلول ایده‌آل است)
(c) محلولی که نسبت به قانون راثولت انحراف منفی دارد (فشار بخارش کمتر از محلول ایده‌آل است)

→
بیشتر از انرژی پتانسیل بین مولکولی دارند، نقصان یافته و درنتیجه تعداد مولکولهایی که از سطح محلول تبعییر می‌شوند کم خواهد شد و فشار بخار نیز نقصان خواهد یافت شکل (۷-۱۷).



شکل (۷-۱۷) ظرف a حلال خالص ظرف b محلول.
● جسم حل شده

$$\frac{114/M}{(114/M) + (1000/18)} = 17/54 \quad 114/M = 17/54 \times (114/M) + (1000/18)$$

$$M = 340$$

فرمول ساکارز عبارتست از $C_{12}H_{22}O_{11}$ که جرم آن برابر با

۳۴۰ میلیمتر جیوه است. موقعی که ۱۱۴ گرم ساکارز را در ۱۰۰۰ گرم آب حل می‌کنیم فشار بخار به مقدار $17/54 \times 114/M$ میلیمتر جیوه تقلیل می‌یابد. جرم مولکولی ساکارز چیست؟

$$\Delta P = P_1^{\circ} \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

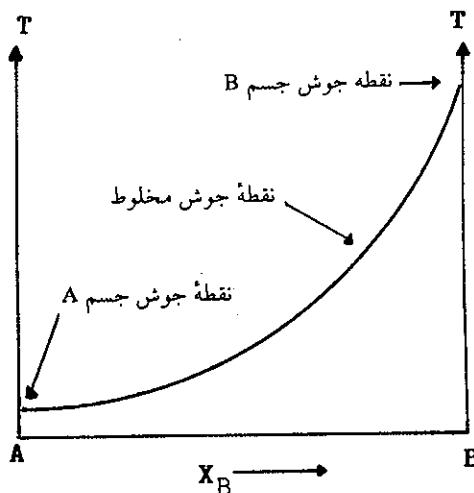
پ) تقطیر جزء به جزء Fractional Distillation

از دستگاه تقطیر نشان داده شده در شکل (۷-۱۶) برای تقطیر محلولی مشکل از ماده جامدی که در حلال فواری حل شده استفاده نمودیم. در این مورد عمل تقطیر را می‌توان به سادگی تا تبخیر کلیه حلال انجام داد و در پایان جسم جامد در ته ظرف تقطیر باقی خواهد ماند. ولی اگر جسم حل شده در حلال خود نیز فرار باشد عمل تبخیر مسئله مشکل تری است، در این مورد باید از روش تقطیر جزء به جزء استفاده نمود.

محلولی مشکل از دو ماده فرار A و B داریم و فرض کنیم که مخلوط آنها محلول ایده‌آلی را تشکیل می‌دهد. این مخلوط موقعی به جوش خواهد آمد که مجموع فشار بخار جزئی A و B برابر با فشار جو شود یعنی:

$$P_{\text{atm}} = P_A + P_B = 760 \text{ torr} \quad (\text{میلیمتر جیوه})$$

نقطه جوش ترکیباتی نظری A و B قاعده‌تاً متفاوت از هم است، یکی پایین‌تر از دیگری است. مثلاً در اینجا فرض کنیم جسم A فرار تراز جسم B می‌باشد شکل (۷-۱۹).



شکل (۷-۱۹) منحنی نقطه جوش جسم A، مخلوط A و B و جسم B.

فرض کنیم یک مول از جسم A با ۲ مول از جسم B مخلوط شده‌اند. محلول به دست آمده در فشار یک جویا ۷۶۰ میلیمتر جیوه می‌جوشد.

اگر فشار بخار جسم A هم‌ارز ۱۱۴۰ میلیمتر جیوه و فشار بخار جسم B ۵۷۰ میلیمتر جیوه باشد، در حالت مخلوط فشار جزئی هریک تغییر می‌نماید و از رابطه $P_i = X_i P_i^{\circ}$ می‌توانیم فشار جزئی هرکدام را در محلول تعیین کنیم.

$$P_A = \left(\frac{1 \text{ mol}_A}{1 \text{ mol}_A + 2 \text{ mol}_B} \right)^{114 \cdot \text{ torr}}$$

$$P_A = 380 \text{ torr}$$

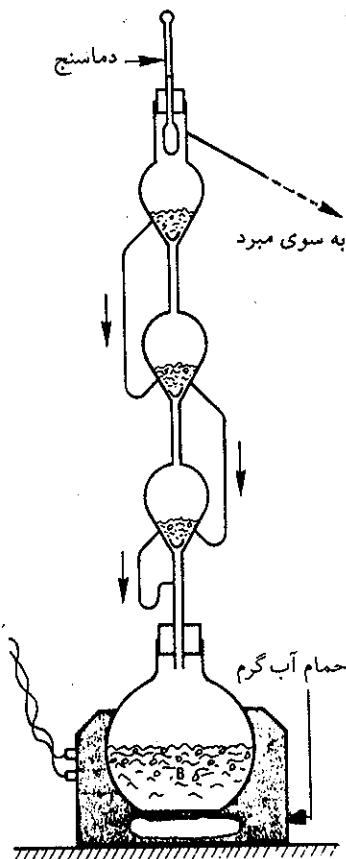
$$P_B = \left(\frac{2 \text{ mol}_B}{1 \text{ mol}_A + 2 \text{ mol}_B} \right)^{57 \cdot \text{ torr}}$$

$$P_B = 380 \text{ torr}$$

و چون محلول در فشار چو یعنی 760 میلیمتر جیوه می‌جوشد و با توجه به قانون دالتون که در بخش گازها مطالعه شد (صفحه 167)

$$P_A = \left(\frac{n_A}{\sum_i n_i} \right) P_t \Rightarrow P_A = X_A \cdot (بخار)$$

که در آن P_t فشار بخار مخلوط در فاز بخار و X_A کسر مولی جسم A در فاز بخار و P_A نیز فشار بخار جسم A در مخلوط است که طبق محاسبات فوق (380 torr) یا میلیمتر جیوه به دست آمد.



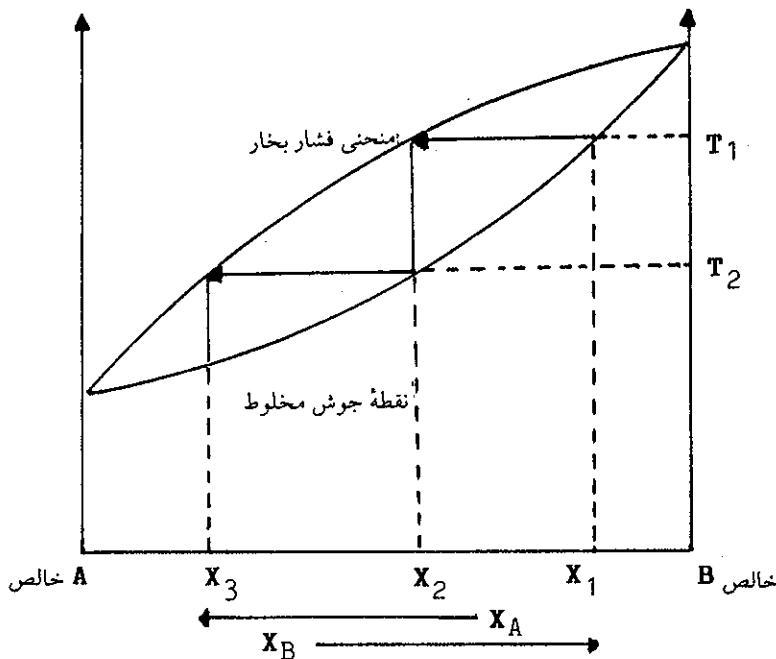
دستگاه تقطیر جزء به جزء در آزمایشگاه.

$$X_A = \frac{380}{760} = 0.5$$

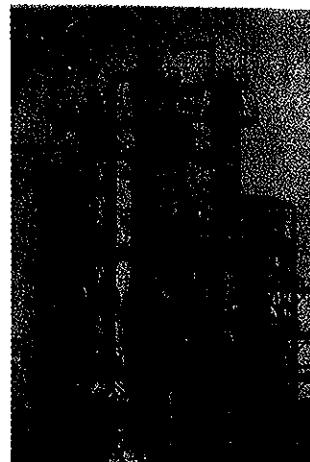
$$P_B = X_B \cdot (فاز بخار) = (فاز بخار)$$

$$X_B = \frac{380}{760} = 0.5$$

از محاسبات فوق نتیجه می‌شود که کسر مولی هر کدام از این دو جسم در فاز بخار 0.5 است و حال آنکه در فاز مایع کسر مولی جسم A $\frac{1}{3}$ و کسر مولی جسم B $\frac{2}{3}$ بوده است. بنابراین موقعیه محلول می‌جوشد کسر مولی جسم فرار در فاز گازی بیشتر از کسر مولی آن در فاز مایع است یعنی همیشه فاز بخار غنی تراز جسم فرار خواهد شد. براساس محاسبات فوق اگر بر حسب کسرهای مولی متفاوتی از جسم A و B و نقطه جوش مخلوط آنها و فشار بخار در فاز مایع و در فاز گازی مربوط به هر کسر مولی را بروی محورهای مختصات نقل کنیم نموداری به صورت شکل (۷-۲۰) بدست خواهد آمد. به کمک این نمودار می‌توانیم پیش‌بینی کنیم که مثلاً برای مخلوطی که در آن کسر مولی جسم فرار X_1 است و در T_1 درجه سانتیگراد می‌جوشد کسر مولی آن در فاز بخار معادل با X_2 خواهد بود و نیز اگر بخارات گرفته شده را متراکم کرده و دوباره تقطیر کنیم کسر مولی جسم فرار در فاز مایع X_2 است و در T_2 می‌جوشد و حال آنکه در فاز بخار کسر مولی جسم فرار X_3 خواهد بود و به همین نحو اگر عمل ادامه داده شود جسم فرار (A) به طور خالص بدست خواهد آمد. این روش تقطیر را تقطیر جزء به جزء گویند و در آزمایشگاهها و به خصوص در صنعت با پیروی از همین اصول اجرا می‌شود. مثلاً در تصفیه نفت خام اجزاء مختلف نفت خام مرکب از هیدروکربورهای متفاوت از متان گرفته تا ترکیباتی با 25 اتم کربن را از هم در برجهای تقطیری متنشکل از تعداد زیادی طبقات جدا می‌کنند. شکل (۶-۲۴) شمای بخشهای مختلف یک واحد تصفیه نفت خام را نشان می‌دهد. نفت خام ابتدا در کورهای تا 380 درجه



شکل (۷-۲۰) نمودار نقطه جوش مخلوط A و B و منحنی فشار بخار آنها بر حسب کسر مولی تغییر یافته

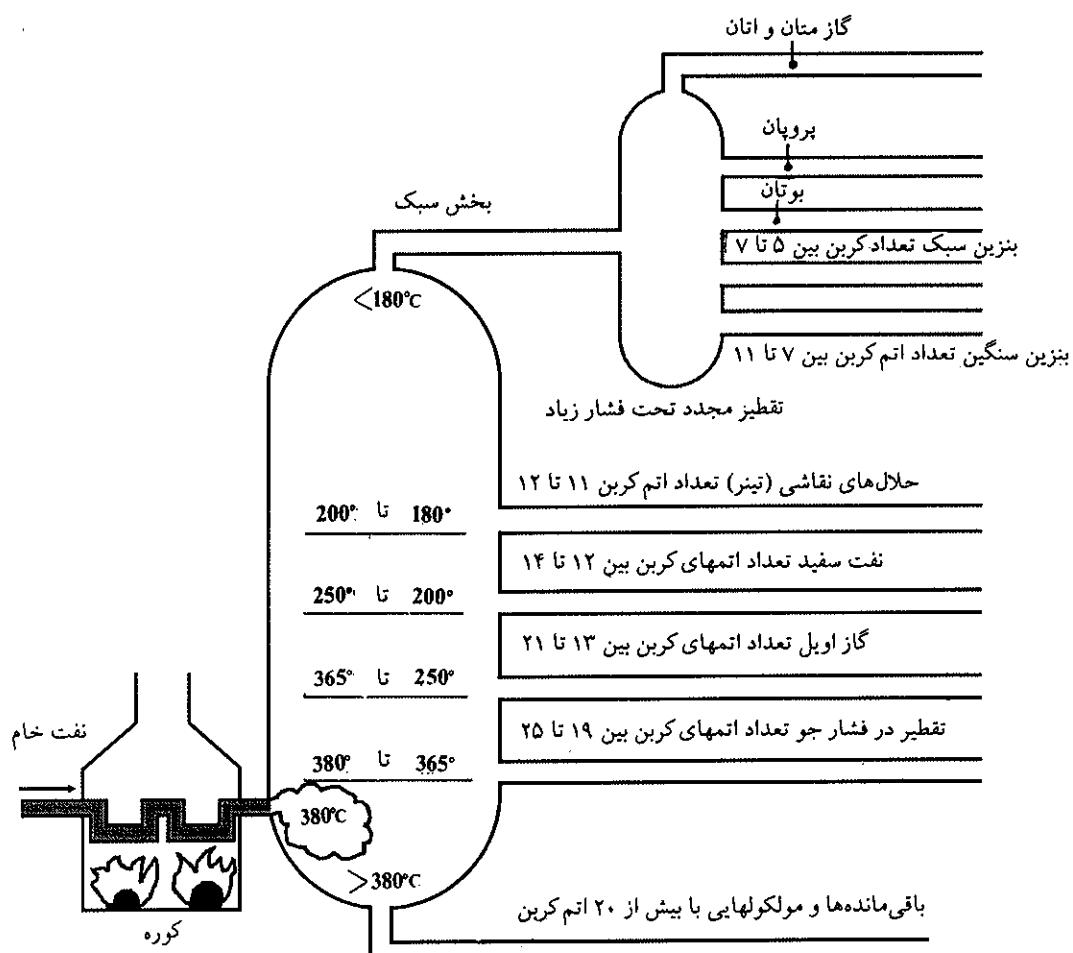


یک واحد تصفیه نفت

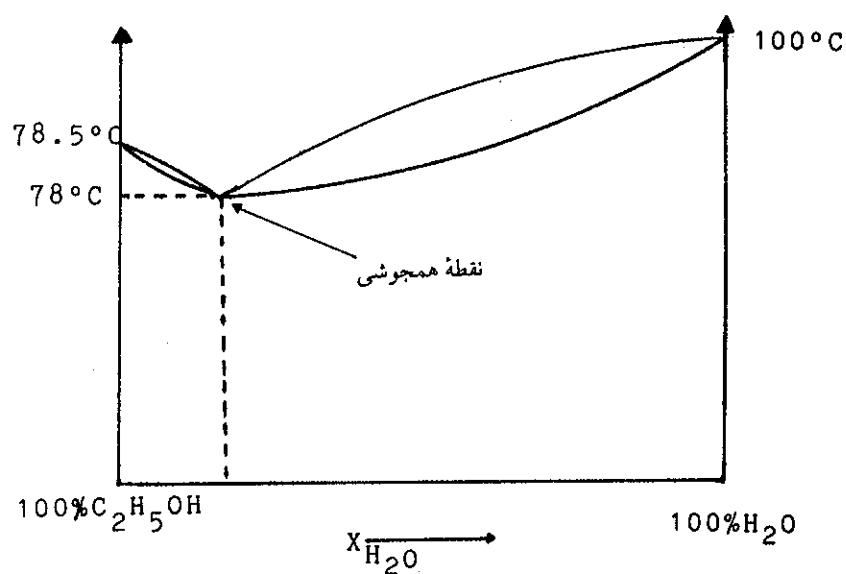
سانتیگراد گرم می‌شود و سپس وارد در ستون تقطیر اول می‌شود. دمای این ستون بیش از ۳۸۰ درجه در پایین و کمتر از ۱۸۰ درجه سانتیگراد در سطح فوکانی است. برای هیدروکربورهای اشباع فرمول عمومی به صورت C_nH_{2n+2} است. هر قدر n بزرگتر باشد نقطه جوش بالاتر است. از انتهای ستون که دمایی بیش از ۳۸۰ درجه سانتیگراد دارد مولکولهای سنگین که بیش از ۲۰ اتم کربن دارند به صورت مایع غلیظ روانی به نام قیر خارج می‌شوند.

در طول ستون مولکولهایی که تعداد اتمهای کربن آنها بین ۱۱ تا ۲۵ است در طبقات مختلف ستون، تقطیر شده و خارج می‌شوند. نقطه جوش و نام ترکیب در شکل (۷-۲۱) داده شده است. مولکولهای فرارتر که در زیر ۱۸۰ درجه سانتیگراد می‌جوشند از بالای ستون به ستونی دیگر منتقل شده و در آنجا تحت فشار زیاد تقطیر شده و بر حسب تعداد اتمهای کربن از هم جدا می‌شوند.

برخی از محلولهای اجسام فرار انحراف زیادی از قانون محلولهای ایده‌آل دارند که حتی نمی‌توان آنها را به وسیله تقطیر جزء به جز به طور کمی از هم جدا ساخت. محلول آب و الکل اتیلیک در هر نسبت کاملاً در یکدیگر حل می‌شوند ولی نسبت به قانون رائولت انحراف مثبتی دارند و مخلوط آزئوتروپ (Azeotrope) آنها در ۷۸ درجه سانتیگراد می‌جوشد. در شکل (۷-۲۲) نمودار کسر مولی آب و الکل داده شده است. نقطه مینیمم همچوشی یا آزئوتروپ آنها در ۷۸ درجه سانتیگراد است. در این نقطه به کمک تقطیر جزء به جزء می‌توان به کسر مولی $X_{H_2O} = 0.944$ و $X_{ethanol} = 0.056$ رسید. در این کسر مولی نسبت درصد اتانول ۹۵٪ است. برای بدست آوردن اتانول مطلق به کمک واکنشهای شیمی آب باقی‌مانده را جذب می‌کنند.



شکل (۷-۲۱) به طور ساده نمای طبقات مختلف یک واحد تصفیه نفت را نشان می‌دهد.

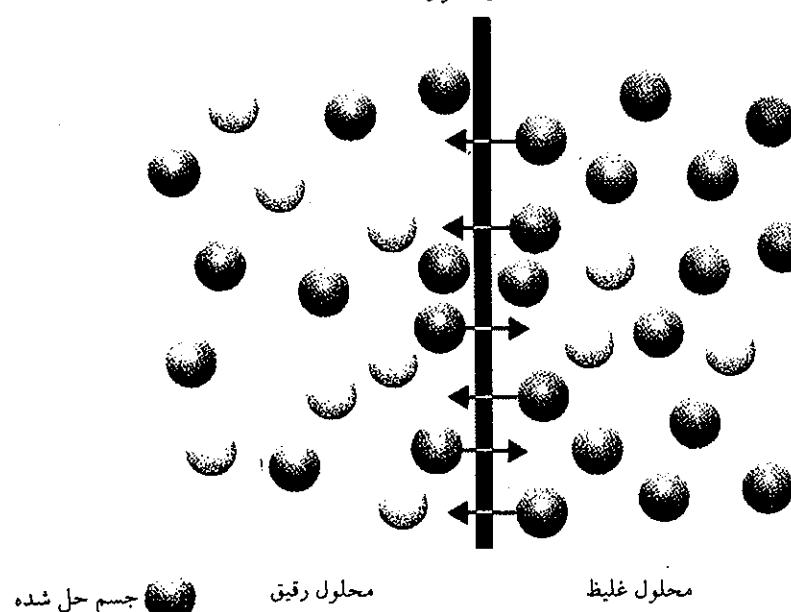


شکل (۷-۲۲) نمودار کسر مولی آب و اتانول

ت) فشار اسمزی Osmotic Pressure

اگر دو محلول با غلظت‌های متفاوت به وسیله غشاء نیمه‌تراوای مناسبی از یکدیگر جدا شده باشند، مولکولهای حلال محلول رقیق‌تر می‌توانند از این غشاء عبور کرده و وارد در محلول غلیظ‌تر گردند. فشاری که مولکولها را مجبور به مهاجرت از محلول رقیق به محلول غلیظ می‌کند فشار اسمزی نامیده می‌شود. غشاء نیمه‌تراوا (Semipermeable) معمولاً از انواع کاغذهای پوستی تهیه شده از روده و یا مثانه حیوانات است. دو محلولی که به وسیله این جدار از هم جدا شده‌اند سعی به متعادل کردن غلظت خود دارند، شمار مولکولهای حلال که از ناحیه رقیق به بخش غلیظ می‌روند بیشتر از تعدادی است که از سوی محلول غلیظ به رقیق می‌آیند شکل (۷-۲۳).

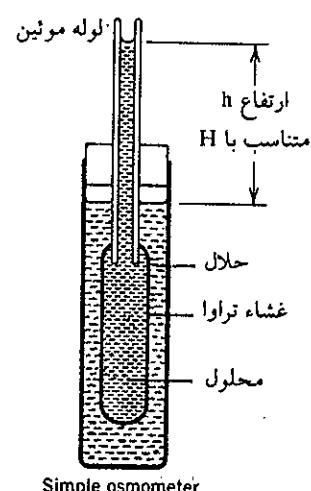
غشاء نیمه‌تراوا



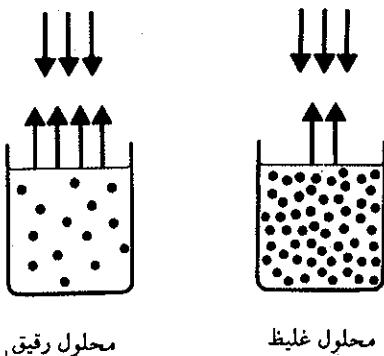
شکل (۷-۲۳) عبور مولکولها از محلول رقیق به سوی محلول غلیظ‌تر به علت وجود فشار اسمزی در ناحیه رقیق.

همانطور که قبلاً گفته شد وجود جسم حل شده در حلالی، باعث افزایش نیروی بین مولکولی می‌گردد و در نتیجه فشار بخار محلول کمتر از فشار بخار حلال خالص خواهد بود و هر قدر غلظت جسم حل شده بیشتر باشد این فشار کمتر است و به عکس در محلولهای رقیق فشار بخار بیشتر از محلولهای غلیظ است و همین اختلاف فشار سبب وجود آمدن فشار اسمزی می‌گردد. شکل (۷-۲۴) در گیاهان شیره‌گیاهی به وسیله فشار اسمزی از حلال غشاء بین سلولی عبور کرده به شاخ و برگ نبات می‌رسد.

فشار اسمزی را می‌توان به کمک دستگاه اسمزسنج اندازه گرفت. در شکل (۷-۲۸) اصول یک دستگاه اسمز سنج ساده نمایش داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود ارتفاع مایع که در لوله موین می‌باشد از ارتفاع مایع در لوله میانی متفاوت است. فشار اسمزی در این دستگاه می‌تواند با محاسبه از ارتفاع مایع در لوله موین با محاسبه از ارتفاع مایع در لوله میانی بدست این فرمول محاسبه شود:



شکل (۷-۲۸) دستگاه اسمزسنج



شکل (۷-۲۴) اختلاف فشار بخار در موزد دو محلول با غلظت متفاوت

ثابت RT می‌باشد، که در آن R ثابت گازها و T درجه حرارت مطلق است.

$$\pi = MRT \quad (1)$$

فرمول (۱) را می‌توان به نحو دیگر نیز نمایش داد. مولاریته یک محلول همانطور که قبل اگه شد عبارتست از تعداد مولها (n) بخش بر حجم V می‌باشد. اگر در رابطه (۱) مقدار M را قرار دهیم:

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

و از آنجا $\pi = nRT/V$ و این کاملاً مشابه فرمول گازها یا معادله وانت ہوف است.

$$PV = nRT$$

به عنوان مثال فشار اسمزی محلولی مشکل از $1/0.1$ مول از جسم حل شده در لیتر (مولاریته $M = 0.1/0.1$) در دمای معمولی 25 درجه سانتیگراد (298 درجه مطلق) عبارتست از:

$$\begin{aligned} \pi &= 0.1 \text{ mol} \times \frac{0.0821 \text{ L.atm}}{\text{mol.k}^\circ} \times 298 \text{ k}^\circ \\ \pi &= 0.24 \text{ atm} \end{aligned}$$



بیمارکلیوی که بهوسیله دستگاه دبالیز قابل حمل و نقل خون خود را تصفیه می‌نماید.

و این فشار معادل $182/4$ میلیمتر جیوه یا تور است و با توجه به اینکه فشار هر سانتیمتر از جیوه معادل سنتونی از آب به ارتفاع $13/6$ است. بنابراین ارتفاع مایع در داخل لوله مسیین معادل با: $248 \cong 13/6 \times 18/24$ سانتیمتر آب است.

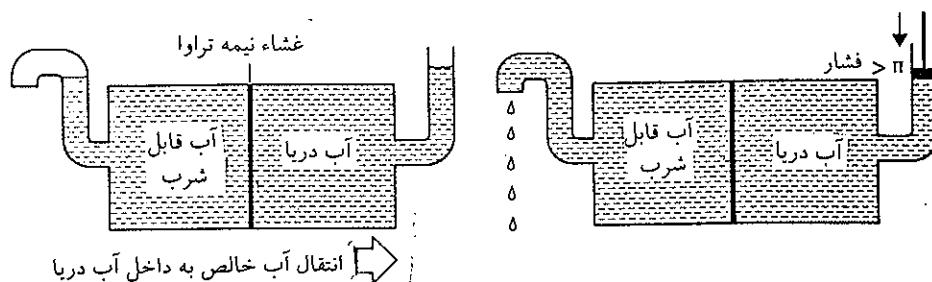
پدیده اسمزی نقش بسیار پراهمیتی در عبور مایعات و نمکهای محلول در اعمال

بیولوژیکی موجودات زنده دارد. غشاء بین سلولی که نقش غشاء نیمه تراوا را دارند، امکان عبور مایع را به داخل سلول می‌دهند، با وجود این برخی از مولکولهای جسم حل شده نیز می‌توانند از غشاء سلولها عبور کنند و این بدان علت است که غشاء بین سلولی موجودات زنده پلاریزه بوده و قدرت انتخاب دارند. از پدیده اسمز برای تصفیه خون بیماران کلیوی استفاده می‌شود و عمل را دیالیز (Dialysis) گویند. مولکولهای کوچک نظیر اوره قادر به عبور از غشاء نیمه تراوا بوده و حال آنکه مولکولهای درشت‌تر نظیر پروتئین‌ها از آن عبور نمی‌کنند.

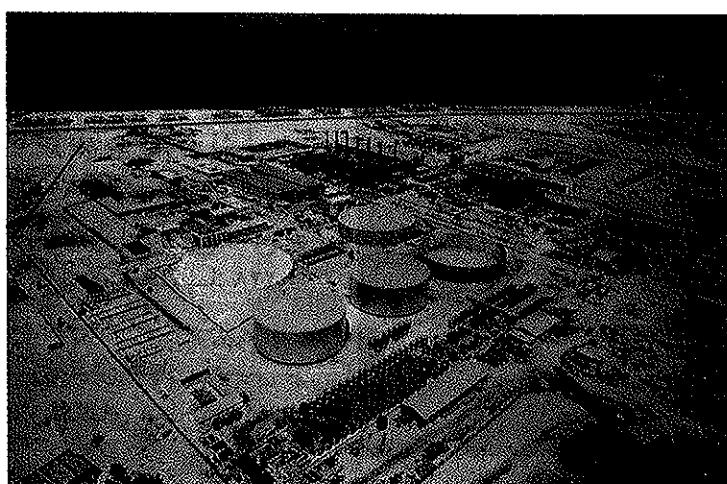
شیرین کردن آب دریا

با معکوس کردن خاصیت اسمزی می‌توان نمک آب دریا را گرفته و آب قابل شرب بدست آورد. اصول این کار به کمک شکل (۷-۲۵) نمایش داده شده است.

اگر فشاری در کار نباشد قاعدهاً آب شیرین در آب دریا نفوذ نموده تا غلظت آنرا پایین آورد شکل (۷-۲۵) a. ولی اگر فشاری بیشتر از فشار اسمزی از جهت معکوس برآب دریا وارد آوریم، جهت پدیده اسمزی معکوس شده و آب خالص از غشاء نیمه تراوا عبور خواهد نمود شکل (۷-۲۵) b. از این خاصیت در کشتی‌ها استفاده می‌شود.



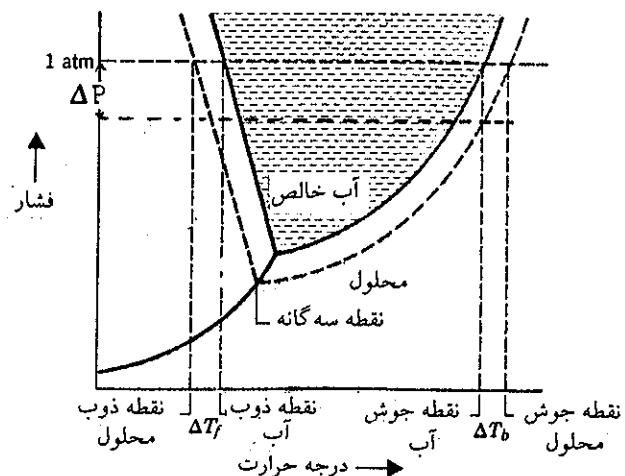
شکل (۷-۲۵) نمکزدایی از آب دریا. ۱. اگر فشاری در کار نباشد پدیده اسمزی در جهت طبیعی خود انجام خواهد گرفت. ۲. اگر فشاری در جهت معکوس و بیشتر از فشار اسمزی $\pi > P$ وارد شود مولکولهای آب دریا از غشاء نیمه تراوا عبور خواهند کرد.



تأسیسات نمکزدایی از آب دریا در ابوظبی (Emirates Arabes'uni) Abou Dhabi

ث) نقطه جوش و نقطه انجماد محلولها:

مقایسه فشار بخار یک محلول ایده‌آل با فشار بخار حلال خالص بر حسب تغییرات درجه حرارت مطلب جالبی است. شکل (۷-۲۶) نشان می‌دهد که به‌ازای هر درجه حرارت فشار بخار محلول کمتر از فشار بخار حلال خالص است. چیزی که به وسیله رابطه (۷-۲) کاملاً روشن است، با وجود این اختلاف این دو فشار در اثر افزایش دما زیاد می‌شود.



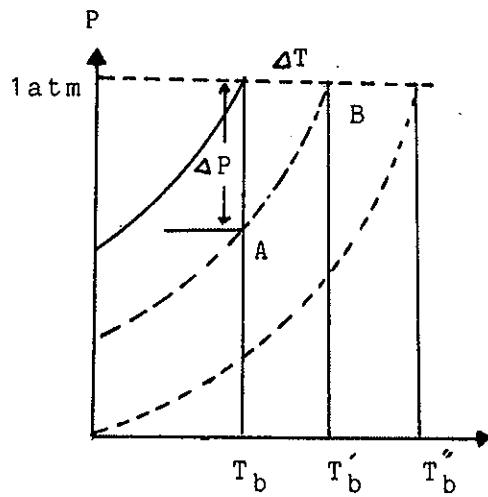
شکل (۷-۲۶) تغییرات فشار بخار و افزایش نقطه جوش و نزول نقطه انجماد یک محلول نسبت به حلال خالص.

موقعی که فشار بخار حلال و یا محلول برابر با ۷۶۰ میلیمتر جیوه می‌باشد، حلال و یا محلول به‌جوش خواهد آمد. بنابر شکل (۷-۲۶) واضح است که نقطه جوش محلول بالاتر از نقطه جوش حلال خالص است. محل تقاطع منحنی فشار بخار محلول با منحنی فشار بخار جامد حلال خالص، نقطه انجماد محلول می‌باشد. (ولی باید توجه داشت که در ضمن انجماد نسبت درصد محلول تغییر خواهد کرد زیرا مولکولهای حلال در آن کمتر خواهند بود، بنابراین نقطه انجماد محلول موقعی است که اولین بلور در داخل محلول ظاهر می‌شود) همچنین بنابر شکل (۷-۲۶) کاملاً آشکار است که نقطه انجماد محلول کمتر از حلال و با افزایش غلظت جسم حل شده نقطه انجماد نزول خواهد کرد.

بنابر شکل (۷-۲۷) می‌توان رابطه‌ای کیفی بین صعود نقطه جوش و غلظت جسم حل شده به‌دست آورد. برای ارزشهای کوچک ΔP و ΔT قوس AB را می‌توان یک خط مستقیم فرض نمود. بنابراین بر طبق رابطه اضلاع یک مثلث نسبت به هم، می‌توان گفت که ΔT متناسب با ΔP است. بر طبق رابطه (۷-۲) برای یک محلول ایده‌آل ΔP متناسب است با X_2 کسر مولی جسم حل شده، اگر K را ضریب نسبیت برای ارتباط X_2 به ΔT فرض کنیم خواهیم داشت:

$$\Delta T = K_b X_2 = K_b \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (7-4)$$

این رابطه را می‌توان برای محلول بسیار رقیق ساده‌تر نمود. برای محلول رقیق $n_2 < n_1$ است. در نتیجه به جای رابطه (۷-۴) با تقریب جزئی می‌توان نوشت:



شکل (۷-۲۷) رابطه بین نزول فشار بخار و صعود نقطه جوش محلول

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{D_2}{D_1}$$

يعني به علت کوچکی n_2 در مقابل تعداد مولهای بقیه اجزاء از آن صرفنظر می‌نماییم. و نیز به جای n_2/n_1 می‌توان نوشت:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{(W_2/M_2)}{(W_1/M_1)}$$

که در این رابطه W_1 و W_2 به ترتیب عبارتند از وزن جزو ۱ و ۲ در محلول و M_1 و M_2 جرم مولکولی آنها. بنابراین، رابطه (۷-۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta T = K_p' \left[\frac{(W_2/M_2)}{(W_1/M_1)} \right] = K_b' \times M_1 \left(\frac{W_2/M_2}{W_1} \right) \quad (7-5)$$

نتایج تجربی حاصل درمورد محلولهای نزدیک به ایده‌آل، نشان می‌دهند که ارزش ثابت K_b' منحصرآ تابع حلال است و چون M_1 نیز به طبیعت حلال بستگی دارد (جرم مولکولی حلال)، لذا جالبتر است که این دو مقدار ثابت را در هم تأثیر داده و ثابت جدیدی به دست آوریم. برای تعریف ثابت جدید K_b می‌توان نوشت:

$$1000 K_b = K_b' \times M_1$$

و اگر به جای $M_1 \times K_b'$ در رابطه (۷-۵) مقدار مساویش را قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$\Delta T = K_b \left[\frac{(W_2/M_2)}{W_1} \right] 1000$$

مقدار داخل پرانتز عبارتست از تعداد مولهای جزو ۲ بازاء هر گرم از جزو ۱، بنابراین اگر مخرج کسر داخل پرانتز را در ۱۰۰۰ ضرب کنیم مفهوم آن عبارتست از مولاریته جسم ۱، یعنی تعداد مولهای جسم ۱ در ۱۰۰۰ گرم حلال، در نتیجه می‌توان نوشت:

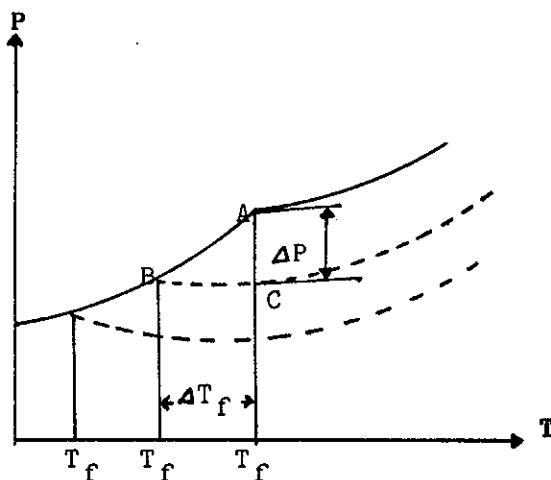
$$\Delta T = K_b \cdot m \quad (V-6)$$

مفهوم این رابطه این است که نقطه جوش برحسب غلظت جسم حل شده اضافه خواهد شد. ثابت مولالی صعود نقطه جوش نامیده می‌شود و برابر است با صعود نقطه جوش محلول یک مولال ($1m$). مقدار K_b از مشخصات ذاتی حلal است و ارزش آن در مورد حلالهای مختلف متفاوت است. جدول (V-۱۳) ارزش K_b را برای حلالهای مختلف نشان می‌دهد.

K_f	نقطه انجماد freezing point	K_b	نقطه جوش Boiling point	حلال Solvent
$2/9$	۱۷	$2/93$	$118/1$	اسیداستیک
$5/12$	$5/4$	$2/53$	$80/2$	بنزن
-	-	$3/63$	$61/2$	کلروفورم
$1/88$	۰	$0/51$	۱۰۰	آب

پدیده صعود نقطه جوش روشی ساده برای تعیین جرم مولکولی ماده قابل حل بدست می‌دهد. وزن مشخصی از ماده یا جسمی را که جرم مولکولیش نامشخص است در مقدار مشخصی از حلال به جرم و K_b مشخص حل نموده و سپس با اندازه‌گیری صعود نقطه جوش، می‌توان جرم مولکولی جسم حل شده را اندازه گرفت.
با استفاده از شکل (V-۲۶) مشاهده می‌شود که تغییرات در نقطه انجماد محلول بستگی دارد به تغییرات در فشار بخاری که در اثر افزایش جسم حل شده ایجاد شده است. اگر شکل محدود شده به حروف ABC را یک مثلث بدانیم (شکل V-۲۸) نزول نقطه انجماد (ΔT) مستقیماً متناسب است با نزول فشار بخار « ΔP » و با استفاده از رابطه (V-۲) می‌توان نوشت.

$$\Delta T = K'_f X_2 \quad (V-7)$$



شکل (V-۲۸) رابطه بین نزول فشار بخار و نقصان نقطه انجماد محلول که در آن X_2 عبارتست از کسر مولی جسم حل شده m و K'_f عبارتست از ضریب نسبیت. در

این حال نیز فرمول را برای محلول رقیق در نظر می‌گیریم و درنتیجه با صرف نظر کردن از $n_2 > n_1$ در مقابل $n_1 > n_2$ می‌توان نوشت:

$$X_T = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{(W_2 / M_2)}{(W_1 / M_1)} \quad (7-8)$$

اگر ثابت نزول انجامد را به وسیله K_f نشان دهیم مانند حالت قبل خواهیم داشت:

$$100 \cdot K_f = K_f' M_1$$

$$\Delta T = K_f \left(\frac{W_2 / M_2}{W_1} \right) 100 \quad \text{و بالاخره:}$$

$$\Delta T = K_f m \quad (7-10)$$

که در آن m مولالیته محلول است. آزمایش نشان می‌دهد که K_f از مشخصات حلال است و بستگی به طبیعت جسم حل شده ندارد.

در این حالت نیز می‌توان از نزول نقطه انجامد برای اندازه گیری جرم مولکولی جسم حل شده استفاده نمود. یعنی پس از حل نمودن وزن مشخصی از ماده به جرم مولکولی نامشخص، در حلالی به جرم و ثابت مولی نزول نقطه انجامد مشخص، نزول نقطه انجامد محلول را اندازه گرفته و با استفاده از رابطه (7-10) جرم مولکولی جسم حل شده را محاسبه می‌کنند.

تمرین (7-2) از انحلال یک گرم اوره در ۷۵ گرم آب محلولی به دست

می‌آید که در $114/100$ درجه سانتیگراد می‌جوشد. جرم مولکولی اوره 60 است. ثابت مولالی آب را حساب کنید.

مولالیته محلول عبارتست از:

$$\Delta T = 100/114 - 100/100 = 0.0114 \quad \text{و چون } \frac{1}{m} = \frac{1000}{75} = 0.0222 \quad \text{لذا: } \Delta T = 0.0114 \times 0.0222 = 0.00025 \quad (7-11)$$

$$K_b = \frac{\Delta T}{m} = \frac{0.0114}{0.0222} = 0.513$$

تمرین (7-3) محلولی از انحلال ۱۲ گرم گلوکز در ۱۰۰ گرم آب حاصل شده در $34/100$ درجه سانتیگراد می‌جوشد. جرم مولکولی گلوکز چیست؟ ثابت مولی صعود نقطه جوش آب برابر با $51/0$ است.

$$m = \frac{\Delta T}{K_b} = \frac{0.34}{0.51} = 0.67 \quad \text{mole / 1000 gH}_2\text{O}$$

محلول تهیه شده به این ترتیب دارای ۱۲۰ گرم گلوکز در ۱۰۰ گرم آب است. بنابراین:

$$\text{جرم مولکولی گلوکز} = 179 = \frac{120}{0.67}$$

این جواب واقعاً خیلی نزدیک به جواب حقیقی است که از فرمول $C_6H_{12}O_6$ حاصل می‌شود ($180 = C_6H_{12}O_6$)

تمرین (7-4) نقطه انجامد بنزن خالص $5/4$ درجه سانتیگراد است، موقعی که $1/15$ گرم نفتالین در ۱۰۰ گرم بنزن حل شود. نقطه انجامد محلول حاصل برابر با $2/95$ درجه سانتیگراد خواهد شد. ثابت مولالی نزول نقطه انجامد برای بنزن $5/12$ می‌باشد. جرم مولکولی نفتالین

$$m = \frac{\Delta T}{K_b} = \frac{0.34}{0.51} = 0.67 \quad \text{mole / 1000 gH}_2\text{O}$$

وزن نفتالین در ۱۰۰ گرم حلال برابر با $11/5$ گرم می‌باشد،

بنابراین: جرم مولکولی نفتالین

$$\frac{11/5}{0.67} = 128$$

می‌دانیم فرمول مولکولی نفتالین C_11H_8 است و جرم مولکولی آن

کاملاً برابر با 128 می‌باشد. در این مطالعه ما از محلول استفاده کردیم

که در آن جسم حل شده مستقلأً به صورت فرم مولکولی خود در محلول وجود داشت، ولی اگر جسم حل شده به صورت فرم مولکولی

خود در محلول وجود نداشته باشد و یا اینکه مقداری شکل یونی داشته و مقداری به صورت فرم مولکولی موجود باشد، چگونه می‌توان

محاسبات فوق را انجام داد؟ مثلاً موقعی که $NaCl$ و یا $BaCl_2$ را در آب

حل می‌کنیم، محلول 1 مولا^ل سدیم کلرید شامل یک مول یون سدیم و

یک مول یون کلر در 1000 گرم حلal است. بنابراین غلظت مجموع

ذرات موجود در محلول دو مولا^ل ($2m$) می‌باشد. نزول نقطه انجامد چنین محلولی برابر با $2K_f$ است. بدین ترتیب مولالیته استفاده شده در

روابط (7-6) و (7-10) عبارتست از مولالیته مجموع ذرات موجود

در محلول.

تمرین (7-5) موقعی که $2/22$ گرم جیوه (II) نیترات $Hg(NO_3)_2$ را در هزار گرم آب حل می‌کنیم، نقطه انجامد محلول به $-0.0558^\circ C$

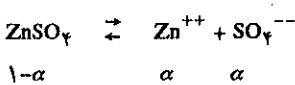
می‌رسد. موقعی که $10/84$ گرم جیوه (II) کلرید $HgCl_2$ را در ۱۰۰۰

آب حل شده، اگر روی سولفات تفکیک نشود نزول نقطه انجماد
عبارتست از:

$$\Delta T = K_f \times m$$

$$\Delta T = 1/186 \times 0/1 = 0/186$$

و چون نقطه انجماد عملی محلول برابر با $0/32$ - درجه سانتیگراد است، لذا مسلم است که روی سولفات واکنش تعادلی زیر تفکیک شده.



از هر مول روی سولفات α مول تفکیک می‌شود در نتیجه α مول یون SO_4^{--} و α مول یون Zn^{++} وجود می‌آید. پس مجموع مولهای موجود در محلول عبارتست از: $(1-\alpha+\alpha+\alpha)$

$$m = 0/1(1+\alpha)$$

$$\Delta T = K_f \cdot m = 1/186 \times 0/1(1+\alpha)$$

$$0/32 = 1/186 \times 0/1(1+\alpha)$$

$$\alpha = \frac{0/32 - 0/186}{0/186} = 0/72$$

چون از هر مول روی سولفات $0/72$ مول تفکیک می‌شود، لذا ضریب تفکیک این جسم $0/72$ و یا $72/100$ درصد خواهد بود و نیز مولالیته یونهای روی مساوی یونهای سولفات و برابر با $m = 0/72$ خواهد بود.

تمرین (۷-۷) نیتریک اسید غلیظ شامل 69% وزنی HNO_3 خالص است. چگالی این اسید $1/14$ gr/mlt می‌باشد. چه حجم و چه وزنی نیتریک اسید غلیظ برای تهیه 100 سانتیمتر مکعب محلول 6 مولار لازم است؟

mlit	مولکول
۱۰۰	۶

$$100 \cdot x = 0/6$$

تعداد مولکول گرمهای HNO_3 در 100 سانتیمتر مکعب $g = 37/8 \times 63 = 37/8$ در 100 سانتیمتر مکعب محلول

gr اسید غلیظ	gr اسید خالص
۱۰۰	۶۹
x	۳۷/۸

$$x = 54/78 \text{ gr}$$

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow v = \frac{m}{d} = \frac{54/78}{1/41} = 28/84 \text{ mlit}$$

تمرین (۷-۸) ثابت نزول نقطه انجماد برای جیوه (II) کلرید

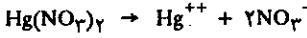
گرم آب حل می‌کنیم، نقطه انجماد محلول برابر با $0/744$ - درجه سانتیگراد می‌شود. ثابت مولی نزول نقطه انجماد آب برابر $1/86$ است. آیا دو نمک فوق کاملاً به یون تفکیک شده‌اند؟

$$m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{0/058}{1/86} = 0/03$$

تعداد مولهای $2 Hg(NO_3)_2$ در هزار گرم آب برابر با:

$$Hg(NO_3)_2 = \frac{2/24}{322} = 0/01$$

از مقایسه $0/03$ و $0/01$ متوجه می‌شویم که جیوه (II) نیترات کاملاً تفکیک شده و تولید $0/01$ مولال Hg^{++} و $0/02$ مولال NO_3^- نموده است.



و حال آنکه برای جیوه کلرید داریم:

$$m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{0/0744}{1/86} = 0/044$$

و نیز تعداد مولهای جیوه کلرید در هزار گرم آب برابر با:

$$n = \frac{10/48}{271} = 0/041$$

از مقایسه دو عدد $0/041$ و $0/044$ متوجه می‌شویم که قسمت اعظم جیوه کلرید محلول در آب، به شکل مولکولی و تجزیه نشده باقی مانده است، یعنی واکنش اتحلال جیوه کلرید در آب تعادلی است.



در مواردی که جسم حل شده طبق یک واکنش تعادلی در محلول تفکیک می‌شود، باید ضریب تفکیک جسم حل شده مشخص باشد، تا بتوان نزول نقطه انجماد حقیقی محلول را به کمک فرمول محاسبه نمود.

در اغلب موارد عکس خالت فوق پیش می‌آید، یعنی با اندازه گیری نزول نقطه انجماد محلول، ضریب تفکیک یا مقدار درصد جسم را که در محلول تفکیک می‌شود محاسبه می‌نمایند. تمرین (۷-۶) مطلب فوق را توجیه می‌نمایند.

تمرین (۷-۶) پس از حل کردن $1/16$ گرم روی سولفات خالص در 100 گرم آب، محلول حاصل در $0/32$ - درجه سانتیگراد متجمد شد.

۱. آیا روی سولفات در محلول تفکیک شده است؟

۲. اگر روی سولفات در محلول تفکیک شده مولالیته یونهای سولفات حاصل چقدر است؟

جسم مولکولی روی سولفات 161 است، لذا تعداد مولهای روی سولفات عبارتست از:

$$n = \frac{W}{M} = \frac{16/1}{161} = 0/1$$

مولالیته محلول $1/0$ است زیرا $1/0$ مول سولفات در 1000 گرم

$$\frac{107/1}{58/5} = 1/86 \text{ molar}$$

مولاریته یا تعداد مولهای NaCl در یک لیتر محلول

تمرین (۷-۱۱) نقطه جوش محلولی که تشکیل شده از 40.2 g گرم نفتالین در $26/6\text{ g}$ گرم کلروفرم، به مقدار $455/0\text{ ^\circ C}$ درجه سانتیگراد بیشتر از نقطه جوش کلروفرم خالص است. ثابت مولالی صعود نقطه جوش کلروفرم چیست؟

$$n = \frac{1/40.2 \times 1000}{26/6 \times 128}$$

مولالیته یا تعداد مولهای

نفتالین در هزار گرم حلول

$$\frac{\Delta T}{m} = K_b = \frac{1/455 \times 26/6 \times 128}{1/40.2 \times 1000} = K_b = 3/86$$

تمرین (۷-۱۲) اگر کسر مولی اتانول در آب برابر با 0.05 باشد، مولاریته و مولالیته محلول اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) را حساب کنید، با دانستن این که چگالی محلول $0.997\text{ g}/\text{ml}$ بازه هر میلی لیتر است.

$$X_T = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0.05$$

$$X_T = \frac{\frac{W_2}{46}}{\frac{W_2}{46} + \frac{W_1}{18}} = 0.05$$

$$W_2(46 \times 18) = 46(18W_2 + 46W_1) \rightarrow 0.05$$

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{46 \times 46 \times 0.05}{46 \times 18 \times 0.95} \rightarrow \frac{W_2}{W_1} = \frac{2/3}{17/1} \rightarrow 17/1 W_2 = 2/3 W_1$$

$$\frac{W_1 + W_2}{100} = 0.997 \rightarrow W_1 = 997 - W_2$$

$$17/1 W_2 = 2/3 (997 - W_2) \rightarrow W_2 = \frac{2300}{19/4} = 118$$

$$W_1 = 879 \text{ gr} \quad m = \left(\frac{118}{46} \right) \times 1000$$

مولالیته

$$M = \frac{118}{46} = 2.597 \quad \text{مولاریته یا تعداد مولهای اتانول}$$

تمرین (۷-۱۳) چه وزنی از اتیلن گلیکول $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ باید در 1000 g محلول آبکی وجود داشته باشد تا نزول نقطه انجماد آب 10°C شود:

$$K_b(\text{H}_2\text{O}) = 1/86$$

$$\Delta T = K_b \cdot m$$

$$m = \frac{10}{1/86}$$

$$10 = 1/86 \times m$$

مولالیته یا تعداد مولها در 1000 g

است، برای محلولی که شامل $849/0\text{ g}$ چیو (I) کلرید در 50 g گرم HgCl_2 می باشد، نزول نقطه انجماد $1/24^\circ\text{C}$ شده. چرا مولکولی چیو (I) کلرید در این محلول چقدر است؟

$$50 \text{ gr} \text{HgCl}_2 \quad 0/849 \text{ gr}$$

$$1000 \quad x = 16/98 \text{ g}$$

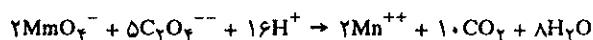
$$\Delta T = K_f \times m \rightarrow m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{1/24}{34/3} = \frac{124}{3430}$$

تعداد مولهای چیو (I) کلرید در 1000 g چیو (I) کلرید.

$$\frac{\text{مقدار چیو (I) کلرید حل شده بر حسب گرم}}{\text{جرم مولکولی چیو (I) کلرید}} = \frac{m}{\text{تعداد مولهای در } 1000\text{ g}} = \frac{124}{3430}$$

$$\text{جرم مولکولی چیو (I) کلرید} = \frac{16/98 \times 3430}{124} = 469/6$$

تمرین (۷-۹) چند میلی لیتر $1/1 \text{ KMnO}_4$ مولار برای ترکیب کامل با $1/0.1 \text{ mol}$ یون اگرالات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ لازم است؟



$$\frac{0.1 \times 2}{5} = 4 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\frac{4 \times 10^{-3} \times 1000}{0.1} = 40 \text{ ml}$$

تمرین (۷-۱۰) محلولی که 100 g وزن دارد، شامل 10 g چگالی محلول $1/0.71\text{ g}$ می باشد. مولاریته و مولالیته NaCl چیست؟

$$W_1 + W_2 = 100$$

$$\frac{10 \times 1000}{90} \times 111/1 \text{ g}$$

مولالیته یا تعداد مولهای NaCl در 1000 g حلول $1/9\text{ m}$

$$\frac{W_1 + W_2}{V} = 1/0.71$$

$$V = \frac{100}{1/0.71} \text{ (ml)}$$

$$\frac{100}{1/0.71} \text{ (ml)} \quad \text{NaCl} \quad 10 \text{ gr}$$

$$1000 \quad x$$

$$x = \frac{1000 \times 10 \times 1/0.71}{100} = 107/1 \text{ gr}$$

اتفاق می‌افتد؟
تمرین (۷-۲۱) اگر کربن دیوکسید جامد را در فشار جو گرم کنیم چه حاصل می‌شود؟

تمرین (۷-۲۲) فاز چیست؟ یک مثال ذکر کنید. شیر شامل چند فاز است؟ محلول الکل و آب، محلول آب و نفت و یا محلول فوق اشباع سدیم سولفات شامل چند فاز می‌باشد؟

تمرین (۷-۲۳) اگر در محلی آب در ۹۰ درجه بجوشد، آیا می‌توان فشار جو و ارتفاع را اندازه گرفت یا نه؟ چرا در تهران آب در ۹۷ درجه و در مشهد در ۹۶ درجه می‌جوشد؟

تمرین (۷-۲۴) نزول نقطه انجماد محلولهای یک مولال سدیم سولفات، آمونیم کلرید و قند را حساب کرده و دلیل اختلاف را توجیه نمایید.

تمرین (۷-۲۵) ۱۳/۲ گرم آمونیم سولفات جامد را در ۵۰ سانتیمتر مکعب آب حل نموده، نقطه ذوب محلول ۱/۱ درجه سانتیگراد شد.

۱. مولالیته و مولاریته محلول را حساب کنید. ۲. ضریب تفکیک محلول چیست؟ ۳. مولالیته و مولاریته یونهای آمونیم را حساب کنید.

تمرین (۷-۲۶) ضریب تفکیک باریم کلرید ۱/۰ مولال، ۸۵ درصد است، در چه دمایی محلول فوق منجمد می‌شود.

تمرین (۷-۲۷) از انحلال ۱۵ گرم منیزیم کلرید در آب محلولی حاصل شده که وزن آن ۲۰۰ گرم می‌باشد. اگر چگالی محلول برابر با ۱/۲ گرم بر میلی لیتر باشد، مولالیته و مولاریته منیزیم کلرید چیست؟ نقطه جوش محلول را در فشار یک جو (۷۶۰ میلیمتر جیوه) خساب کنید، در صورتی که می‌دانیم فقط ۵۰ درصد منیزیم کلرید در آب تجزیه شده است.

وزن اتیلن گلیکول حل شده در ۱۰۰۰ گرم = تعداد مولها در ۱۰۰۰ gr
جرم مولکولی گلیکول

$$\frac{۱۰}{۱/۸۶} = \frac{W}{۶۲}$$

$$W = \frac{۶۲}{۱/۸۶} = \frac{۱۰۰۰}{۳} \text{ gr}$$

تمرین (۷-۱۴) موقعی که یک گرم گوگرد را در ۲۰ گرم نفتالین حل می‌کنیم محلول حاصل ۱/۲۸ درجه سانتیگراد پایین تر از نقطه انجماد نفتالین خالص منجمد می‌شود. جرم مولکولی گوگرد چیست؟

تمرین (۷-۱۵) چه موقع یک مایع با بخارش در حال تعادل است و چرا موقعی که جسمی در این مایع حل می‌شود تعادل به هم می‌خورد و نیز چه موقع تعادل جدید حاصل خواهد شد؟

تمرین (۷-۱۶) چه موقع یک حلال خالص می‌جوشد و یا چه موقع منجمد می‌شود و به چه علت موقعی که جسمی در این حلال حل می‌کنیم نقطه جوش صعود و نقطه ذوب نزول می‌نماید؟

تمرین (۷-۱۷) مقداری آب در تشک سرباز و مقداری دیگر در ظرف سریسته قرار دارند، بعد از چند هفته این دو ظرف چه تحولی پیدا می‌نمایند؟ دلیل تحول هر یک را با استفاده از نظریه جنبشی مولکولها تفسیر نمایید.

تمرین (۷-۱۸) فشار چه تأثیری در نقطه انجماد اجسام عادی و غیر عادی دارد؟

تمرین (۷-۱۹) چرا در موقع ذوب اجسام، دما ثابت می‌ماند و چه موقع دما تغییر خواهد کرد؟

تمرین (۷-۲۰) اگر یک ظرف سربسته محتوی آب را گرم کنیم چه