

۳-۳۰ عنصر X با نیتروژن ترکیبی به فرمول  $X_2N_3$  تشکیل می‌دهد. اگر  $۰.۲۱۴$ ٪ این ترکیب نیتروژن باشد، وزن اتمی X چقدر است؟  
 ۳-۳۱ عنصر X با کربن ترکیبی به فرمول  $XC_2$  تشکیل می‌دهد. اگر  $۲۷.۴۸$ ٪ این ترکیب کربن باشد، وزن اتمی X چقدر است؟

### مسائل دسته‌بندی نشده

۳-۶۳ نام و فرمول ۷ عنصری را که در طبیعت به صورت مولکول‌های دو اتمی یافت می‌شوند را بنویسید.  
 ۳-۶۴ پتاسیم سیانید، KCN، به شدت سمی است. دوزگشنده آن تقریباً  $۵۰۰\text{mg}$  به ازای هر کیلوگرم وزن بدن است. (الف) چند میلی‌گرم KCN برای یک شخص  $۷۰$  کیلوگرمی کشنده است؟ (ب) در این مقدار KCN چند مول KCN وجود دارد؟ (ج) این ترکیب شامل چند واحد فرمولی KCN است؟  
 ۳-۶۵ در هر واحد فرمولی از سولفید عنصر A سه اتم گوگرد وجود دارد و شامل  $۲۳.۷۱$ ٪ گوگرد است. وزن فرمولی این ترکیب چقدر است؟  
 ۳-۶۶ اگر فرمول ترکیب مذکور در مسئله ۳-۶۵  $A_3X_4$  باشد، وزن اتمی A چقدر است. در صورتی که برابر با (الف) ۱؛ (ب) ۲؛ (ج) ۳؛ (د) ۴ باشد؟  
 ۳-۶۷ ماسکون مادهٔ خوشبویی موجود در شُشک، دارای فرمول مولکولی  $C_{12}H_{16}O$  است. ترکیب درصد ماسکون چیست؟  
 ۳-۶۸ یک نمونهٔ  $۰.۰۵$  گرمی از ماسکون (مسئله ۳-۶۷ را ببینید) در اکسیژن سوزانده شده است. (الف) اگر تمام کربن موجود در این ترکیب به  $CO_2$  تبدیل شود، چه مقدار  $CO_2$  به دست می‌آید؟ (ب) اگر تمام هیدروژن آن به  $H_2O$  تبدیل شود، چه مقدار  $H_2O$  به دست می‌آید؟  
 ۳-۶۹ فرمول تجربی ترکیبی  $C_2H_4O$  یا  $C_3H_6O$  است. اگر این ترکیب  $۶۵.۴$ ٪ کربن داشته باشد کدامیک از این دو فرمول صحیح است؟  
 ۳-۷۰ متیل سالیسیلات موجود در روغن بید شامل  $۶۳.۱۴$ ٪ کربن،  $۵.۳۱$ ٪ هیدروژن، و  $۳۱.۵۵$ ٪ اکسیژن است. فرمول تجربی متیل سالیسیلات چیست؟  
 ۳-۷۱ جرم یک مولکول از هورمون انسولین  $۱۰^{-۳}$  x  $۹$  است. وزن مولکولی انسولین چقدر است؟

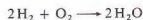
۷۷۶۵٪ نیتروژن است. فرمول مولکولی ساخارین چیست؟  
 ۳-۵۲ وزن مولکولی کلسترول ۲۸۶ است و این ترکیب شامل  $۸۳.۹$ ٪ کربن،  $۱۲.۰$ ٪ هیدروژن، و  $۴.۱$ ٪ اکسیژن است. فرمول مولکولی کلسترول چیست؟  
 ۳-۵۳ در اثر سوختن نمونه‌ای از یک ترکیب که فقط شامل کربن، هیدروژن و نیتروژن است  $۷.۹۲۲\text{g}$   $CO_2$ ،  $۳.۳۲۵\text{g}$   $H_2O$ ، و  $۰.۸۴۰\text{g}$  N<sub>۲</sub> به دست آمده است. (الف) این ترکیب شامل مول از اتم‌های کربن، اتم‌های هیدروژن و اتم‌های نیتروژن است؟ (ب) فرمول تجربی این ترکیب چیست؟ (ج) جرم نمونهٔ سوزانده‌شده چقدر است؟  
 ۳-۵۴ از سوختن ترکیبی شامل کربن، هیدروژن و گوگرد، مقدار  $۹.۶۸۲\text{g}$   $CO_2$ ،  $۰.۹۵۶\text{g}$   $H_2O$ ، و  $۳.۵۲۲\text{g}$   $SO_2$  به دست آمده است. (الف) مقدار اتم‌های H، C و S موجود در نمونه را بر حسب مول محاسبه کنید. (ب) فرمول تجربی این ترکیب چیست؟ (ج) جرم نمونهٔ سوزانده شده چقدر بوده است؟  
 ۳-۵۵ هموگلوبین خون شامل  $۰.۳۲۲$ ٪ Fe است. اگر هر واحد فرمولی هموگلوبین شامل چهار یون  $Fe^{2+}$  باشد، وزن فرمولی هموگلوبین چیست؟  
 ۳-۵۶ کلوئیل ه، مادهٔ سبزنگین گیاهان، شامل  $۲۳.۷۲$ ٪ Mg است. اگر هر واحد فرمولی کلوئیل ه دارای یک یون  $Mg^{2+}$  باشد، وزن فرمولی کلوئیل ه چقدر است؟  
 ۳-۵۷ در اثر گرم کردن  $۶.۶۵\text{g}$  از  $NiSO_4 \cdot xH_2O$  آبدار در خلأ، آب خارج شده و  $۳.۶۷\text{g}$   $NiSO_4$  خشک بر جای می‌ماند. مقدار x در فرمول  $NiSO_4 \cdot xH_2O$  چقدر است؟  
 ۳-۵۸ در اثر گرم کردن  $۷.۵۰\text{g}$  از  $BeSO_4 \cdot xH_2O$  آبدار در خلأ، آب خارج شده و  $۴.۲۵\text{g}$   $BeSO_4$  خشک بر جای می‌ماند. مقدار x در فرمول  $BeSO_4 \cdot xH_2O$  چقدر است؟  
 ۳-۵۹ در آنالیز  $۱\text{g}$  نمونه از یک ترکیب که شامل کروم و کلر است، کلر موجود در آن به  $AgCl$  تبدیل می‌شود. در این فرایند  $۲.۰۸\text{g}$   $AgCl$  به دست می‌آید. فرمول تجربی کروم کلرید چیست؟  
 ۳-۶۰ در آنالیز  $۵.۲۱\text{g}$  نمونه از ترکیبی که شامل قلع و کالر است، کالر موجود در آن به  $AgCl$  تبدیل می‌شود. در این فرایند  $۱۱.۴\text{g}$   $AgCl$  به دست می‌آید. فرمول تجربی کلرید قلع چیست؟

## استوکیومتری، بخش II: معادله‌های شیمیایی

در این فصل، اصول استوکیومتری را در مورد واکنش‌های شیمیایی به کار می‌نندیم. رابطه‌های کمی بین مواد درگیر در یک واکنش را از معادله شیمیایی آن واکنش به دست می‌آوریم. تفسیر استوکیومتری یک معادله شیمیایی پرمول استوار است.

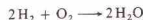
### ۴-۱ معادله‌های شیمیایی

معادله شیمیایی، نمایش واکنش‌های شیمیایی براساس نمادها و فرمول‌های عناصر و ترکیبات درگیر در آن واکنش‌هاست. مواد واردشده در یک واکنش را، واکنش‌دهنده‌ها<sup>۱</sup> و مواد تشکیل‌شده در واکنش را فرآورده‌ها<sup>۲</sup> نامند. در یک معادله شیمیایی، فرمول واکنش‌دهنده‌ها را در سمت چپ و فرمول فرآورده‌ها را در سمت راست می‌نویسند. به‌جای علامت مرسوم نسایری در معادله‌های جبری، از یک پیکان استفاده می‌شود؛ پیکان<sup>۳</sup> نامی توان نماد عبارت می‌دهد تلقی کرد.



این معادله، در سطح مولکولی، بیانگر واکنش بین دو مولکول هیدروژن،  $2\text{H}_2$ ، و یک مولکول اکسیژن،  $\text{O}_2$ ، و تشکیل دو مولکول آب،  $2\text{H}_2\text{O}$ ، است (شکل ۴-۱ را ببینید). ارقامی که قبل از فرمول‌ها آمده‌اند، ضرایب نام دارند و بیانگر تعدد مولکول‌های هر یک از مواد درگیر در واکنش هستند. اگر پیش از یک فرمول ضریب نباشد، شماره ۱ استنباط می‌شود.

براساس قانون بقای جرم، تعداد اتم‌های سمت چپ معادله باید با تعداد اتم‌های طرف راست برابر باشد. در یک واکنش، ممکن است اتم‌ها از یک مولکول به مولکول دیگر بروند، ولی تعداد و نوع اتم‌های درگیر ثابت می‌ماند. در معادله ما:



چهار اتم هیدروژن و دو اتم اکسیژن در هر طرف وجود دارد. چنین معادله‌ای را موازنه شده<sup>۴</sup> می‌نامیم. در نوشتن یک معادله شیمیایی، ضرایبی را برای موازنه معادله به کار می‌گیریم. ضمن موازنه کردن معادله، فرمول مواد واکنش‌دهنده و فرآورده‌ها تغییری نمی‌کنند.

پیش از نوشتن یک معادله شیمیایی باید نوع و فرمول تمام مواد درگیر در واکنش را بدانیم. معادله‌های شیمیایی، بیانگر نتایج تجربی هستند. یکی از هدف‌های شیمی، کشف و تکوین اصولی است که

پیش‌بینی فرآورده‌های یک واکنش شیمیایی را امکان‌پذیر سازد. در این کتاب، توجه دقیقی به این‌گونه یگانه‌سازی‌ها<sup>۵</sup> معطوف می‌داریم. اما، در اغلب موارد، فرآورده‌های یک مجموعه معین از واکنش دهنده‌ها را باید به‌خاطر سپرد. به‌علاوه، هرگونه یگانه‌سازی، بر مبنای نتایج تجربی صورت می‌گیرد. آنچه که بر روی کاغذ معقول به‌نظر می‌رسد، ضرورتاً همان نیست که در آزمایشگاه رخ می‌دهد.

نوشتن یک معادله شیمیایی، دو مرحله دارد:

۱- مرحله اول، نوشتن فرمول صحیح واکنش‌دهنده‌ها، یک پیکان، و سپس فرمول صحیح فرآورده‌هاست. برای مثال، واکنش کربن دی‌سولفید،  $\text{CS}_2$ ، و کلر،  $\text{Cl}_2$ ، را در نظر بگیرید که کربن تتراکلرید،  $\text{CCl}_4$ ، و دی‌سولفور دی‌کلرید،  $\text{Cl}_2\text{S}_2$ ، به‌دست می‌دهد. برای نمایش این معادله، می‌نویسیم،



در صورتی که حالت فیزیکی اجسام درگیر در واکنش برای ما مهم باشد، می‌توان آنها را در پرانتزی که بعد از فرمول جسم می‌آید مشخص کرد. حالت‌های مهم عبارتند از:

- (g) برای گاز
- (l) برای مایع
- (s) برای جامد
- (aq) برای محلول آبی

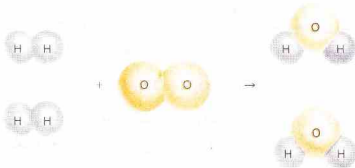
برای مثال:



۲- گام بعدی، موازنه کردن معادله است. تعداد اتم‌های هر یک از عناصر در دو طرف معادله باید برابر باشند. در مثال ما، اتم‌های کربن و اتم‌های گوگرد موازنه می‌شود. در هر دو سمت معادله، یک اتم کربن و دو اتم گوگرد وجود دارد. اما، اتم‌های کلر موازنه نیستند. در سمت چپ، دو اتم کلر (یک مولکول  $\text{Cl}_2$ )، و در سمت راست شش اتم کلر (چهار تا در مولکول  $\text{CCl}_4$  و دو تا در  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) وجود دارد. با در نظر گرفتن سه

1. Reactants  
3. Balanced

2. Products  
4. Generalizations



شکل ۴-۱ نمایش واکنش دو مولکول هیدروژن با یک مولکول اکسیژن و تشکیل دو مولکول آب

هیدروژن باشد  $H_2O(l)$  تولید می‌شود

گوگرد باشد  $SO_2(g)$  تولید می‌شود

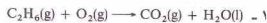
نیترژن باشد  $N_2(g)$  تولید می‌شود

#### مثال ۴-۲

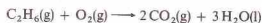
معادله شیمیایی مربوط به سوختن کامل اتان،  $C_2H_6(g)$  در مجاورت اکسیژن را بنویسید.

#### حل

چون اتان دارای کربن و هیدروژن است، فرآورده‌های واکنش عبارتند از  $H_2O(l)$  و  $CO_2(g)$ .



۲- برای موازنه دو اتم کربن  $C_2H_6$ ، تولید دو مولکول  $CO_2$  را باید نشان داد. شش اتم هیدروژن  $C_2H_6$ ، سه مولکول  $H_2O$  تولید می‌کنند.



تا اینجا فقط اکسیژن موازنه نیست. در سمت راست معادله، هفت اتم اکسیژن و در سمت چپ آن فقط دو اتم اکسیژن وجود دارد. برای اینکه تعداد اکسیژن‌های سمت چپ به هفت برسد، باید  $3\frac{1}{2}$  مولکول از  $O_2$  را برداریم:



معمولاً، معادله‌های شیمیایی را با ضرایب عددی صحیح می‌نویسند. با ضرب کردن کل معادله در ۲، داریم:



مولکول  $Cl_2$  می‌توان معادله را موازنه کرد. در نتیجه،



همان‌طور که در مثال‌های زیر نشان داده شده است. معادله‌های شیمیایی ساده‌تر را با روش سعی و خطا موازنه می‌کنند. توجه داشته باشید که موازنه یک معادله فقط با تغییر ضرایب فرمول‌های معادله صورت می‌گیرد، نه با تغییر خود فرمول‌ها.

#### مثال ۴-۱

با عبور دادن بخار آب،  $H_2O(g)$ ، از روی آهن،  $Fe(s)$ ، گاز هیدروژن،  $H_2(g)$ ، و یک اکسید آهن با فرمول  $Fe_3O_4(s)$  تولید می‌شود. معادله موازنه شده این واکنش را بنویسید.

#### حل

۱- معادله موازنه‌نشده واکنش به صورت زیر است:



۲- در سمت چپ این معادله، یک اتم  $Fe$  و یک اتم  $O$  قرار دارد، اما در سمت راست آن، سه اتم  $Fe$  و چهار اتم  $O$  نشان داده شده است. ممکن است چنین تصور شود که اگر به جای  $Fe_3O_4$ ، اکسید دیگری از آهن، یعنی  $FeO$  را در سمت راست قرار دهیم، معادله موازنه خواهد شد. اما چنین معادله‌ای برای ما ارزشی ندارد، زیرا آزمایش نشان داده است که  $Fe_3O_4$  فرآورده واکنش است، نه  $FeO$ . موازنه کردن معادله هیچ‌گاه با تغییر فرمول فرآورده‌های واکنش انجام نمی‌شود.

در معادله مربوط به واکنش آهن و بخار آب، به سه اتم  $Fe$  و چهار مولکول  $H_2O$  نیاز داریم تا اتم‌های آهن و اکسیژن لازم برای فرمول  $Fe_3O_4$  فراهم سازیم:



اکنون معادله ما موازنه شده است، بجز برای هیدروژن که به صورت زیر موازنه می‌شود:



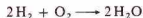
#### سوختن در مجاورت اکسیژن

در فصل ۳ داده‌های مربوط به سوختن ترکیبات در اکسیژن را برای محاسبه درصد اجزاء و فرمول‌های تجربی به کار گرفتیم. از این واکنش، در تمرین معادله نویسی نیز استفاده می‌کنیم. فرآورده‌های حاصل از سوختن کامل یک ترکیب در اکسیژن  $O_2(g)$  را می‌توان بر مبنای عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب پیش‌بینی کرد. در  $25^\circ C$  اگر ترکیبی شامل:

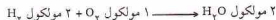
کربن باشد  $CO_2(g)$  تولید می‌شود

## ۴ - ۲. مسائلی بر اساس معادله‌های شیمیایی

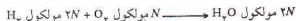
یک معادله شیمیایی را به چند صورت می‌توان تفسیر کرد. برای مثال، معادله زیر را در نظر بگیرید:



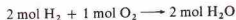
به زبان ساده، این معادله نشان‌دهنده واکنش بین هیدروژن و اکسیژن برای تولید آب است در سطح اتمی - مولکولی، به ما می‌گوید:



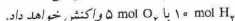
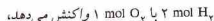
اگر تعداد مولکول‌های هیدروژن را  $2N$  اختیار کنیم که در آن  $N$  عدد آووگادرو ( $۶.۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$ ) باشد،



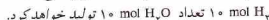
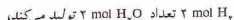
یک مول از هر مولکول، به تعداد عدد آووگادرو مولکول در برود. به این ترتیب، معادله را به صورت زیر نیز می‌توان بیان کرد:



تفسیر اخیر، ما را به حل مسائل استوکیومتری قادر می‌سازد. ضرایب معادله شیمیایی، نسبت‌هایی را به دست می‌دهد که اجسام با آن نسبت‌ها باهم ترکیب می‌شوند یا به وجود می‌آیند. چون، براساس معادله،



همین طور، چون معادله نشان می‌دهد که،



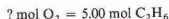
## مثال ۴ - ۳

برای واکنش  $\text{C}_2\text{H}_6(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$  چند مول  $\text{O}_2$  لازم است. معادله واکنش به صورت زیر است:

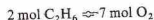


حل

تعداد مول‌های  $\text{O}_2$  را باید از مقدار « $7 \text{ mol C}_2\text{H}_6$ » به دست آوریم:

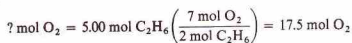


رابطه استوکیومتری به دست آمده از ضرایب معادله شیمیایی عبارتست از:



از این رابطه می‌توان ضریب تبدیل مورد نیاز برای حل معادله را به

دست آورد. چون این نسبت باید واحد  $\text{mol C}_2\text{H}_6$  در مخرج داشته باشد، برابر با  $(\text{v mol O}_2 / \text{r mol C}_2\text{H}_6)$  است. پاسخ مسئله، چنین است:



حل مسائلی که در آنها مقادیر مواد به جای مول بر حسب گرم داده شده‌اند، سه مرحله دارد.

۱ - مقدار جسم داده شده در مسئله، با استفاده از فرمول وزنی جسم، از گرم به مول تبدیل می‌شود.

۲ - نسبت استوکیومتری به دست آمده از ضرایب معادله شیمیایی (که نسبت مولی است)، برای تبدیل تعداد مول‌های جسم به تعداد مول‌های جسم مورد نظر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳ - مقدار به دست آمده برای تعداد مول‌های جسم مورد نظر را با استفاده از فرمول وزنی آن جسم، بر حسب گرم بیان می‌کنیم.

## مثال ۴ - ۴

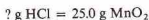
کلر را از واکنش زیر می‌توان به دست آورد:



(الف) برای واکنش با  $۲۵.۰ \text{ g MnO}_2$ ، چند گرم  $\text{HCl}$  لازم است؟ (ب) در این واکنش، چند گرم  $\text{Cl}_2$  تولید می‌شود؟

حل

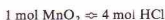
(الف) حل مسئله را با نوشتن معادله زیر آغاز می‌کنیم:



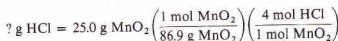
نسبت استوکیومتری استخراج شده از معادله شیمیایی را بر حسب مول بیان می‌کنیم. در نتیجه،  $\text{MnO}_2$  را به  $\text{MnO}_2$  تبدیل می‌کنیم. وزن فرمولی  $\text{MnO}_2$  برابر با  $۸۶.۹$  است:



رابطه زیر از معادله شیمیایی استنتاج می‌شود:



که از آن، ضریب تبدیل  $(4 \text{ mol HCl} / 1 \text{ mol MnO}_2)$  را به دست می‌آوریم:



محاسبات انجام شده تا اینجا، تعداد مول‌های  $\text{HCl}$  لازم را به دست می‌دهد. در نتیجه، باید  $\text{HCl}$  را به  $\text{HCl}$  تبدیل کنیم تا به جواب

۲ مول  $O_2$  چقدر آب تولید می‌شود. براساس معادله شیمیایی زیر



۲ مول  $H_2$  فقط ۱ مول  $O_2$  واکنش می‌دهد. اما در مسئله ما ۲ مول  $H_2$  و ۲ مول  $O_2$  داده شده است. هنگامی که تمام  $H_2$  به مصرف رسید، واکنش متوقف می‌شود. تا این مرحله، یک مول  $O_2$  مصرف شده و ۱ مول دیگر از  $O_2$  باقی مانده است. مقدار  $H_2$ ، واکنش را محدود می‌سازد و تعیین کننده مقدار  $H_2O$  تولید شده است. در نتیجه هیدروژن را واکنش دهنده محدودساز نامیم.

صرف نظر از مقدار هر یک از مواد واکنش دهنده، پیش از حل کردن مسئله باید واکنش دهنده محدود ساز را مشخص کنیم.

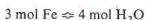
#### مثال ۴-۶

از ۴٫۰۰ مول  $Fe$  و ۵٫۰۰ مول  $H_2O$ ، چند مول  $H_2$  به طور نظری می‌توان به دست آورد؟ معادله شیمیایی این واکنش به قرار زیر است:



#### حل

گام نخست پیدا کردن واکنش دهنده محدودساز است. معادله شیمیایی نشان می‌دهد:



مقدار مواد واکنش دهنده مسئله را با مقدار نشان داده شده در این رابطه مقایسه می‌کنیم. مقدار  $Fe$  داده شده در مسئله ۴٫۰۰ مول است که برابر است با:

$$\frac{4.00 \text{ mol Fe}}{3 \text{ mol Fe}} = 1.33$$

برابر مقدار بیان شده در رابطه استوکیومتری به دست آمده از معادله شیمیایی. مقدار ۵٫۰۰ مول  $H_2O$  داده شده در مسئله نیز برابر است با:

$$\frac{5.00 \text{ mol H}_2O}{4 \text{ mol H}_2O} = 1.25$$

برابر مقدار بیان شده در رابطه به دست آمده از معادله شیمیایی. در نتیجه،  $H_2O$ ، پیشرفت واکنش را محدود می‌سازد، زیرا مقدار نسبی آن کمتر است (۱٫۲۵ کوچکتر از ۱٫۳۳ است). چون مقدار  $H_2O$ ، ۱٫۲۵ برابر مقدار بیان شده در رابطه است، فقط ۱٫۲۵ برابر مقدار  $Fe$  بیان شده در رابطه می‌تواند مصرف شود. بقیه آن دست نخورده باقی می‌ماند.

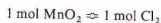
#### 1. Limiting reactant

برسیم. وزن فرمولی  $HCl$  برابر با ۳۶٫۵ است:

$$? \text{ g HCl} = 25.0 \text{ g MnO}_2 \left( \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{86.9 \text{ g MnO}_2} \right) \left( \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol MnO}_2} \right) \left( \frac{36.5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \right)$$

$$= 42.0 \text{ g HCl}$$

(ب) برای حل این مسئله نیز روش مشابهی به کار می‌رود. مقدار  $MnO_2$  بر حسب گرم به مقدار  $MnO_2$  بر حسب مول تبدیل می‌شود. رابطه مولی به دست آمده از معادله شیمیایی



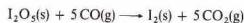
را برای پیدا کردن تعداد مول‌های  $Cl_2$  تولید شده به کار می‌بریم. در مرحله آخر تعداد مول‌های  $Cl_2$  را به گرم  $Cl_2$  تبدیل می‌کنیم:

$$? \text{ g Cl}_2 = 25.0 \text{ g MnO}_2 \left( \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{86.9 \text{ g MnO}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} \right) \left( \frac{71.0 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \right)$$

$$= 20.4 \text{ g Cl}_2$$

#### مثال ۴-۵

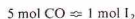
مقدار کربن مونوکسید موجود در یک گاز را با واکنش زیر می‌توان تعیین کرد:



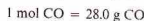
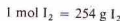
اگر یک نمونه گازی، ۹۲٫۰٪ از  $I_2$  آزاد کرده باشد، مقدار  $CO$  موجود در نمونه را بر حسب گرم پیدا کنید.

#### حل

رابطه مولی بین دو جسم مورد نظر ما از معادله شیمیایی استخراج می‌شود:



همچنین، لازم است بدانیم:



ضرایب تبدیل به دست آمده از سه رابطه بالا را برای مسئله لازم داریم. پاسخ مسئله چنین است:

$$? \text{ g CO} = 0.192 \text{ g I}_2 \left( \frac{1 \text{ mol I}_2}{254 \text{ g I}_2} \right) \left( \frac{5 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol I}_2} \right) \left( \frac{28.0 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} \right)$$

$$= 0.106 \text{ g CO}$$

#### ۴-۳ واکنش دهنده‌های محدودساز

در برخی مسائل، مقادیری برای دو یا چند ماده واکنش دهنده مشخص می‌شود. برای مثال، فرض کنید از ما پرسیده شده است از ۲ مول  $H_2$  و

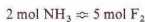
## حل

گام اول، تعیین واکنش دهندهٔ محدودساز است. تعداد مول‌های هر یک از واکنش‌دهنده‌ها پیش از واکنش را محاسبه می‌کنیم. وزن مولکولی  $\text{NH}_3$  برابر  $17$  و  $\text{F}_2$  برابر  $38$  است:

$$? \text{ mol NH}_3 = 4.00 \text{ g NH}_3 \left( \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17.0 \text{ g NH}_3} \right) = 0.235 \text{ mol NH}_3$$

$$? \text{ mol F}_2 = 14.0 \text{ g F}_2 \left( \frac{1 \text{ mol F}_2}{38.0 \text{ g F}_2} \right) = 0.368 \text{ mol F}_2$$

رابطهٔ استوکیومتری به‌دست آمده از معادله واکنش به صورت زیر است،



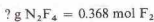
تعداد مول‌های مواد واکنش‌دهنده را با این مقادیر مقایسه می‌کنیم. مقدار  $\text{NH}_3$  برابر با  $3.75 \text{ mol}$  است که

$$\frac{0.235 \text{ mol NH}_3}{2 \text{ mol NH}_3} = 0.118$$

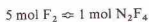
برابر مقدار مشخص شده در رابطهٔ مربوط به معادله شیمیایی است. مقدار  $\text{F}_2$  برابر  $3.68 \text{ mol}$  نیز

$$\frac{0.368 \text{ mol F}_2}{5 \text{ mol F}_2} = 0.0736$$

برابر مقدار داده شده در رابطهٔ به دست آمده از معادلهٔ شیمیایی است. به این ترتیب،  $\text{F}_2$  واکنش‌دهندهٔ محدودساز است، زیرا مقدار نسبی آن کمتر است ( $0.0736 < 0.118$  است). مسئله بر مبنای مقدار  $\text{F}_2$  حل می‌شود:



رابطهٔ بین مقدار  $\text{F}_2$  به کار رفته و مقدار  $\text{N}_2\text{F}_4$  تولید شده را از معادله شیمیایی می‌توان به دست آورد. این رابطه به صورت زیر است:



وزن مولکولی  $\text{N}_2\text{F}_4$  برابر با  $104$  است:



حل نهایی مسئله به صورت زیر خواهد بود:

$$? \text{ g N}_2\text{F}_4 = 0.368 \text{ mol F}_2 \left( \frac{1 \text{ mol N}_2\text{F}_4}{5 \text{ mol F}_2} \right) \left( \frac{104 \text{ g N}_2\text{F}_4}{1 \text{ mol N}_2\text{F}_4} \right) \\ = 7.65 \text{ g N}_2\text{F}_4$$

## ۴-۴ درصد بازده

اغلب، مقدار واقعی فرآوردهٔ به دست آمده از یک واکنش، کمتر از مقدار

## محاسبات شیمیایی بر اساس معادله‌های شیمیایی

۱ - مسئله را بیان کنید. جسم خواسته شده را (بر حسب واحد گرم)، یک نشانهٔ تساواری و جرم جسم داده شده (بر حسب گرم) را مشخص کنید.

۲ - ضریبی را وارد کنید که جرم جسم داده‌شده را به مول آن (جسم داده‌شده) تبدیل کند. این ضریب تبدیل را از این واقعیت تجربی می‌توان استنتاج کرد که یک مول از جسم (صورت)، وزن فرمولی بر حسب گرم است (مخرج).

۳ - ضریب تبدیلی را اعمال کنید که از ضرایب معادله شیمیایی استخراج شده باشد و تعداد مول‌های جسم خواسته‌شده (صورت) را به تعداد مول‌های جسم داده‌شده (مخرج) مربوط سازد.

۴ - ضریب مربوط به تبدیل تعداد مول‌های جسم خواسته‌شده به جسم داده‌شده بر حسب گرم را وارد کنید. وزن فرمولی جسم خواسته‌شده بر حسب گرم (صورت) برابر ۱ مول از جسم خواسته‌شده (مخرج) است.

۵ - با انجام عملیات ریاضی گفته‌شده، پاسخ مسئله را به دست آورید. تمام واحدها، بجز گرم جسم خواسته‌شده باید حذف شوند.

اگر مقادیر داده شده در مسئله، برای بیش از یک واکنش دهند باشد:

۱ - مقدار هر یک از واکنش‌دهنده‌ها را بر حسب مول، از مقادیر داده شده در مسئله محاسبه کنید (مرحله ۲ بالا را ببینید).

۲ - هر یک از این مقادیر را بر ضریبی که در معادلهٔ واکنش، پیش از فرمول مادهٔ واکنش‌دهندهٔ مربوطه آمده است تقسیم کنید.

۳ - کوچک‌ترین عدد به دست آمده در مرحله ۲، مربوط به واکنش‌دهنده‌ای است که میزان پیشرفت واکنش را محدود می‌کند. مقدار این واکنش‌دهنده را برای حل مسئله به شیوه‌ای که قبلاً گفته شد، به کار ببرید.

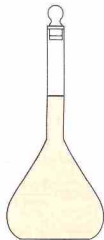
مسئله بر اساس مقدار  $\text{H}_2\text{O}$  (واکنش‌دهندهٔ محدودساز) حل می‌شود:

$$? \text{ mol H}_2 = 5.00 \text{ mol H}_2\text{O} \left( \frac{4 \text{ mol H}_2}{4 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) = 5.00 \text{ mol H}_2$$

## مثال ۴-۴

از  $\text{NH}_3$   $0.040$  و  $\text{F}_2$   $0.140$ ، چند گرم  $\text{N}_2\text{F}_4$  می‌توان به طو، نظر تهیه کرد؟ معادلهٔ شیمیایی واکنش به صورت زیر است:





شکل ۴-۲. بالن حجم‌سنجی

۱۰۰۰ ml که ۱ L است، شامل  $3.0 \text{ mol}$  از مادهٔ حل شده می‌باشد.  
 ۵۰۰ ml که ۰.۵ L است، شامل  $1.5 \text{ mol}$  از مادهٔ حل شده می‌باشد.  
 ۲۰۰ ml که ۰.۲ L است، شامل  $0.6 \text{ mol}$  از مادهٔ حل شده می‌باشد.

غلظت هر سه محلول بالا،  $3.0 \text{ M}$  است.

همچنین، توجه داشته باشید که تعریف مولاریته بر مبنای یک لیتر از محلول است و نه یک لیتر از حلال (که اغلب آب است). هنگامی که یک محلول مایع تهیه می‌شود، حجم محلول به ندرت، برابر با مجموع حجم‌های اجزای خالص است. اغلب، حجم نهایی، کمتر یا بیشتر از کل حجم مواد به کار رفته برای تهیهٔ آن است. در نتیجه، تلاش برای پیش‌بینی مقدار حلال لازم برای تهیه یک محلول، عملی نیست. برای تهیهٔ محلول‌های مولار، معمولاً از بالن‌های حجم‌سنجی (شکل ۴-۲) استفاده می‌شود. برای تهیهٔ یک محلول، ابتدا مقدار دقیق مادهٔ حل شده در بالن قرار داده می‌شود، سپس حلال افزوده می‌شود تا بالن تا نشانهٔ درجه‌بندی که بر روی گردن بالن قرار دارد، پر شود.

#### مثال ۴-۹

جرم NaOH لازم برای تهیهٔ  $250 \text{ mL}$  محلول  $3.0 \text{ M}$  از NaOH چقدر است؟

#### حل

محلول،  $3.0 \text{ M}$  است، در نتیجه



تعداد مول‌های NaOH لازم برای تهیهٔ محلول  $250 \text{ mL}$  را به صورت

- Percent yield
- Solute
- Molarity
- Volumetric flasks

محاسبه شده است. علت این امر ممکن است عمل نکردن بخشی از واکنش‌دهنده‌ها باشد، یا اینکه بخشی از واکنش‌دهنده‌ها به روال متفاوتی نسبت به واکنش اصلی عمل کنند (واکنش‌های فرعی). بالاخره اینکه تمام فرآوردهٔ واکنش استخراج نشده باشد. درصد بازده<sup>۱</sup>، مقدار فرآوردهٔ به دست آمده (بازده واقعی) به مقدار فرآوردهٔ پیش‌بینی‌شدهٔ نظری (بازده نظری) است:

$$(۴-۱) \quad \% \text{ بازده نظری} = \frac{\text{بازده واقعی}}{\text{بازده نظری}} \times 100$$

#### مثال ۴-۸

اگر مقدار  $\text{N}_2\text{F}_4$  به دست آمده از آزمایش گفته شده در مثال ۴-۷ فقط  $4.80 \text{ g}$  باشد، درصد بازده چقدر است؟

#### حل

بازده نظری  $4.80 \text{ g N}_2\text{F}_4$  (نتیجهٔ محاسبات مربوط به مثال ۴-۷) است. بازده واقعی،  $4.80 \text{ g N}_2\text{F}_4$  (داده شده در این مسئله) است. در نتیجه درصد بازده به قرار زیر خواهد بود:

$$\frac{4.80 \text{ g N}_2\text{F}_4}{7.65 \text{ g N}_2\text{F}_4} \times 100\% = 62.7\%$$

#### ۴-۵ محلول‌های مولار

بسیاری از واکنش‌های شیمیایی در محلول انجام می‌شوند. محاسبات استوکیومتری این واکنش‌ها بر مبنای حجم محلول‌های به کاررفته و غلظت این محلول‌ها انجام می‌شود. غلظت یک محلول (مقداری از یک جسم است (حل شده) نامیده می‌شود) که در مقدار معینی از حلال حل شده، یا مقدار مادهٔ حل شده در مقدار مشخصی از محلول است.

برای بیان غلظت محلول‌ها روش‌های گوناگونی به کار می‌رود (فصل ۱۲ را ببینید). در مطالعه استوکیومتری واکنش‌هایی که در محلول انجام می‌شوند از روش مولاریته<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. مولاریته،  $M$  یک محلول، تعداد مول‌های مادهٔ حل شده در یک لیتر از محلول است.

یک محلول  $1.0 \text{ M}$  شامل  $1.0 \text{ mol}$  را از مادهٔ حل‌شده در  $1 \text{ L}$  محلول است، یک محلول  $1.5 \text{ M}$  شامل  $1.5 \text{ mol}$  از مادهٔ حل‌شده در  $1 \text{ L}$  محلول است، یک محلول  $3.0 \text{ M}$  شامل  $3.0 \text{ mol}$  از مادهٔ حل‌شده در  $1 \text{ L}$  محلول است.

توجه کنید که این تعریف بر مبنای یک لیتر (۱ L) است. مقدار مولاریتهٔ یک محلول مربوط به مقداری از مادهٔ حل شده است که در یک لیتر از محلول می‌تواند وجود داشته باشد. اگر مقدار یک محلول کمتر (یا بیشتر) از یک لیتر باشد، شمار مول‌های مادهٔ حل شده در نمونه، به نسبت، باید کمتر (یا بیشتر) از مقدار عددی مولاریته باشد. برای یک محلول  $3.0 \text{ M}$ :

زیر محاسبه می‌کنیم:

$$\left( \frac{40.00 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \right) \times \text{محلول NaOH } 25.0 \text{ mL} = 1.00 \text{ mol NaOH}$$

وزن فرمولی NaOH تا سه رقم با معنی، ۴۰.۰ است، در نتیجه،

$$1.00 \text{ mol NaOH} = 40.0 \text{ g NaOH}$$

مقدار NaOH لازم بر حسب گرم برابر است با:

$$\text{g NaOH} = 30.0 \left( \frac{40.0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) = 1200 \text{ g NaOH}$$

این مسئله را طی یک مرحله نیز می‌توانستیم حل کنیم:

$$\left( \frac{40.0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) \times \left( \frac{1.00 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \right) \times 30.0 \text{ L NaOH} = 1200 \text{ g NaOH}$$

#### مثال ۴ - ۱۰

(الف) ۲۵.۰ mL از محلول  $AgNO_3$   $0.600 \text{ M}$  چه چند مول  $AgNO_3$  وجود دارد؟

(ب) چه حجمی از این محلول حاوی  $0.500 \text{ mol}$  از  $AgNO_3$  است؟

#### حل

(الف) حل مسئله را با نوشتن تساوی زیر آغاز می‌کنیم:

$$\text{محلول } AgNO_3 \text{ } 25.0 \text{ mL} = 0.600 \text{ mol } AgNO_3$$

چون غلظت  $AgNO_3$  در محلول برابر  $0.600 \text{ M}$  است،

$$\text{محلول } AgNO_3 \text{ } 1000 \text{ mL} \approx 0.600 \text{ mol } AgNO_3$$

که از آن، ضریب تبدیل لازم برای حل کردن مسئله را به دست می‌آوریم:

$$\left( \frac{0.600 \text{ mol } AgNO_3}{1000 \text{ mL } AgNO_3} \right) \times \text{محلول } AgNO_3 \text{ } 25.0 \text{ mL} = 0.0150 \text{ mol } AgNO_3$$

(ب) همین رابطه (به صورت معکوس) برای حل این مسئله به کار می‌رود.

$$\left( \frac{1000 \text{ mL } AgNO_3}{0.600 \text{ mol } AgNO_3} \right) \times \text{محلول } AgNO_3 \text{ } 0.500 \text{ mol} = 833 \text{ mL } AgNO_3$$

جدول ۴ - ۱ ترکیب اجزای برخی از واکنش‌گرهای غلیظ

واکنش‌گر	فرمول	وزن فرمولی	درصد جرمی مولاریته
استیک اسید	$HC_2H_3O_2$	۶۰.۰۵	۱۷.۵
هیدروکلریک اسید	HCl	۳۶.۴۶	۳۷
نیتریک اسید	$HNO_3$	۶۳.۰۱	۷۰
فسفریک اسید	$H_3PO_4$	۹۸.۰۰	۸۵
سولفوریک اسید	$H_2SO_4$	۹۸.۰۷	۹۶
آمونیاک	$NH_3$	۱۷.۰۳	۲۸

تعداد مول‌های ماده حل شده در نمونه‌ای از یک محلول را می‌توان با ضرب حجم نمونه ( $V_1$ ، بر حسب لیتر) در مولاریته محلول ( $M_1$ )، شمارش مول‌های ماده حل شده در ۱L از محلول، به صورت زیر محاسبه کرد:

$$V_1 M_1 = \text{تعداد مول‌های ماده حل شده}$$

برای مثال، اگر ۰.۵۰۰ L از یک محلول  $0.600 \text{ M}$  (که ممکن است به صورت  $0.600 \text{ mol/L}$  نوشته شود) را اختیار کنیم:

$$\begin{aligned} \text{تعداد مول‌های ماده حل شده} &= V_1 M_1 \\ &= (0.500 \text{ L})(0.600 \text{ mol/L}) \\ &= 0.300 \text{ mol} \end{aligned}$$

هنگامی که محلول به حجم جدید، یعنی  $V_2$  رسانده می‌شود، هنوز هم حاوی همان تعداد مول از ماده حل شده است. غلظت به  $M_2$  کاهش پیدا کرده اما حاصل ضرب  $V_2 M_2$  برابر با همان تعداد مول است. در نتیجه،

$$V_1 M_1 = V_2 M_2 \quad (2-4)$$

اگر نمونه‌ای از  $0.500$  لیتری از محلول  $0.600 \text{ M}$  رقیق شود تا حجم جدید (یعنی  $V_2$ ) به  $0.500 \text{ L}$  برسد، مولاریته جدید (یعنی  $M_2$ ) برابر خواهد بود با:

$$\begin{aligned} V_1 M_1 &= V_2 M_2 \\ (0.500 \text{ L})(0.600 \text{ M}) &= (2.00 \text{ L})M_2 \\ M_2 &= 0.150 \text{ M} \end{aligned}$$

چون در هر دو طرف معادله (۲-۴)، عبارت حجم مشاهده می‌شود، برای بیان  $V_1$  و  $V_2$  از هر واحد حجمی می‌توان استفاده کرد، به شرط آنکه واحد یکسانی برای هر دو به کار رود. توجه کنید که این معادله فقط برای مسائل مربوط به رقیق‌سازی به کار می‌رود.

#### مثال ۴ - ۱۱

برای تهیه  $50.0 \text{ mL}$  محلول  $0.300 \text{ M}$  HCl، چه حجمی از HCl غلیظ باید به کار رود؟

اغلب لازم است محلول‌ها را با رقیق کردن واکنش‌گرهای غلیظ تهیه کرد. مولاریته برخی واکنش‌گرهای غلیظ در جدول ۴ - ۱ آمده است. این حجم‌ها را می‌توان برای تعیین مقدار نسبی واکنش‌گر و آب لازم برای تهیه محلول با غلظت مطلوب به کار برد.



از جدول ۲-۱ می‌دانیم که HCl غلیظ ۱۲٫۰ M است:

$$V_1 M_1 = V_2 M_2$$

$$V_1 (12.0 M) = (500 \text{ mL}) (3.00 M)$$

$$V_1 = 125 \text{ mL}$$

محلول مورد نظر را با افزودن ۱۲۵ mL HCl غلیظ به آب کافی تا رسیدن به حجم ۵۰۰ mL تهیه می‌کنیم.

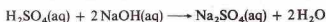
### ۳-۶ استوکیومتری واکنش‌ها در محلول

معادله‌های شیمیایی، مبنای تمام محاسبات مربوط به استوکیومتری واکنش‌ها هستند. صرف‌نظر از اینکه یک واکنش در محلول رخ می‌دهد یا نه، هر نوع محاسبه‌ای در مورد آن بر نسبت مولی به دست آمده از یک معادله شیمیایی استوار است. در نتیجه، گام نخست در حل کردن هر مسئله‌ای نوشتن معادله شیمیایی است.

استوکیومتری واکنش، براساس مول تفسیر می‌شود. برای اجسام ساده، با استفاده از اوزان فرمولی، جرم به مول تبدیل می‌شود. برای مواد موجود در محلول، تعداد مول‌ها را از حجم نمونه و مولاریته محلول (تعداد مول در لیتر) به دست می‌آوریم.

### مثال ۴-۱۲

برای واکنش با ۵۰ mL ۰٫۰۵ M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، مطابق معادله زیر، چه حجمی از محلول NaOH ۰٫۰۷۵ M لازم است؟



حل

ابتدا، تعداد مول‌های H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> را در نمونه به دست می‌آوریم:

$$\begin{aligned} ? \text{ mol H}_2\text{SO}_4 &= 50.0 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \left( \frac{0.150 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ sol'n}} \right) \\ &= 0.00750 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

از معادله واکنش، نتیجه می‌گیریم که



بنابراین:

$$\begin{aligned} ? \text{ mol NaOH} &= 0.00750 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \left( \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right) \\ &= 0.0150 \text{ mol NaOH} \end{aligned}$$

بالاخره، حجم محلول NaOH ۰٫۰۷۵ M را که حاوی ۰٫۰۱۵۰ mol از NaOH باشد:

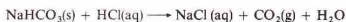
$$\begin{aligned} ? \text{ mL NaOH} &= 0.0150 \text{ mol NaOH} \left( \frac{1000 \text{ mL NaOH (محلول)}}{0.750 \text{ mol NaOH}} \right) \\ &= 20.0 \text{ mL NaOH (محلول)} \end{aligned}$$

مسئله را در یک مرحله می‌توان حل کرد:

$$\begin{aligned} ? \text{ mL NaOH} &= 50.0 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \left( \frac{0.150 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ محلول}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right) \\ &= 20.0 \text{ mL NaOH (محلول)} \left( \frac{1000 \text{ mL NaOH (محلول)}}{0.750 \text{ mol NaOH}} \right) \end{aligned}$$

### مثال ۴-۱۳

یک قرص سودای نعنای حاوی NaHCO<sub>3</sub> به عنوان ضد اسید است. یکی از این قرص‌ها، برای واکنش کامل، ۳۴٫۵ mL ۰٫۱۳۸ M HCl لازم دارد. مقدار NaHCO<sub>3</sub> موجود در هر قرص را بر حسب گرم محاسبه کنید. معادله شیمیایی واکنش به قرار زیر است:



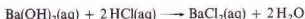
حل

$$\begin{aligned} ? \text{ g NaHCO}_3 &= 34.5 \text{ mL HCl} \left( \frac{0.138 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL HCl (محلول)}} \right) \times \\ &\left( \frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol HCl}} \right) \times \left( \frac{84.0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} \right) = 0.400 \text{ g NaHCO}_3 \end{aligned}$$

ضریب اول که از مولاریته محلول HCl به دست آمده برای پیدا کردن تعداد مول‌های HCl در نمونه محلول HCl به کار می‌رود. ضریب دوم که از ضرایب معادله شیمیایی گرفته شده است، این تعداد مول HCl را به تعداد مول‌های NaHCO<sub>3</sub> که با آن واکنش خواهد داد، تبدیل می‌کند. آخرین ضریب که از وزن فرمولی NaHCO<sub>3</sub> به دست می‌آید، مول‌های NaHCO<sub>3</sub> را به مقدار NaHCO<sub>3</sub> بر حسب گرم تبدیل می‌کند.

### مثال ۴-۱۴

نمونه‌ای از محلول Ba(OH)<sub>2</sub> به حجم ۲۵٫۰ mL، برای واکنش کامل، ۳۷٫۳ mL از محلول HCl ۰٫۱۵۰ M لازم دارد. مولاریته محلول Ba(OH)<sub>2</sub> چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



حل

مولاریته محلول Ba(OH)<sub>2</sub> عبارتست از تعداد مول‌های Ba(OH)<sub>2</sub> در ۱۰۰۰ mL از محلول حل شده است. در نتیجه،

پاسخ مسئله،  $1.12 \text{ M Ba(OH)}_2$  است.

در بخش ۱۲ - ۶، بحث بیشتری همراه با مثال‌های مربوطه آمده است.

$$\left( \frac{37.3 \text{ mL HCl}}{25.0 \text{ mL Ba(OH)}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Ba(OH)}_2}{2 \text{ mol HCl}} \right) \times \left( \frac{0.150 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mol HCl}} \right) = 0.112 \text{ mol Ba(OH)}_2$$

### چکیده مطالب

را محدود می‌کنند. این گونه مسائل را با شناسایی واکنش دهنده محدود ساز و با مینا قرار دادن مقدار داده شده از این جسم، حل می‌کنند.

مقدار فرآورده یک واکنش شیمیایی که به وسیله محاسبات نظری پیش‌بینی می‌شود، **بازده نظری** نام دارد. این مقدار، بیشترین مقداری است که می‌توان به دست آورد. معمولاً، مقدار فرآورده به‌دست آمده که بازده واقعی نام دارد، کمتر از بازده نظری است. درصد بازده نظری که با بازده واقعی بیان می‌شود، به درصد بازده معروف است.

در محاسبات مربوط به واکنش‌هایی که در محلول انجام می‌شوند، غلظت محلول‌های به کار رفته اهمیت دارد. مولاریته یک محلول، تعداد مول‌های ماده حل شده در یک لیتر از محلول است. بنابراین تعداد مول‌های ماده واکنش دهنده، از مولاریته محلول واکنش دهنده و حجم محلول به کار رفته در واکنش محاسبه می‌شود.

### مفاهیم کلیدی

**Percent yield** درصد بازده (بخش ۴ - ۴).  $100\%$  ضربدر بازده واقعی، تقسیم بر بازده نظری.

**Product** فرآورده (بخش ۴ - ۱). جسمی که در یک واکنش شیمیایی تشکیل شود.

**Reactant** واکنش دهنده (بخش ۴ - ۱). جسمی که در یک واکنش شیمیایی مصرف شود.

**Solute** ماده حل شده (بخش ۵ - ۵). یکی از اجزای محلول که به مقداری کوچکتر از مقدار حلال وجود دارد. این ماده را حل شده در حلال در نظر می‌گیرند.

**Solvent** حلال (بخش ۵ - ۵). جزئی از یک محلول که به بیشترین مقدار در محلول وجود دارد و حالت فیزیکی آن را تعیین می‌کند.

**Theoretical yield** بازده نظری (بخش ۴ - ۴). بیشترین مقدار فرآورده که از یک واکنش شیمیایی می‌توان به دست آورد. بازده نظری، با استفاده از نظریه استوکیومتری، و بر مبنای معادله شیمیایی واکنش محاسبه می‌شود.

**Actual yield** بازده واقعی (بخش ۴ - ۴). مقدار فرآورده واقعی به دست آمده از یک واکنش شیمیایی.

**Chemical equation** معادله شیمیایی (بخش ۲ - ۱). نمایشی از یک واکنش شیمیایی بر مبنای نمادهای فرمول‌های عناصر و ترکیبات درگیر در آن واکنش.

**Coefficient** ضریب (بخش ۲ - ۱). عددی که پیش از یک نماد یا فرمول مربوط به یک واکنش شیمیایی قرار داده می‌شود.

**Concentration** غلظت (بخش ۵ - ۴). مقداری از یک جسم حل شده در مقدار معینی از محلول یا حلال.

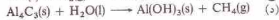
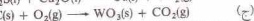
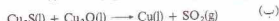
**Limiting reactant** واکنش دهنده محدود ساز (بخش ۴ - ۳). واکنش دهنده‌ای که بر مبنای معادله شیمیایی، به کمترین مقدار استوکیومتری به کار رفته و در نتیجه، مقدار فرآورده به دست آمده از واکنش شیمیایی را محدود می‌کند.

**Molarity** مولاریته (بخش ۵ - ۲). تعداد مول‌های یک جسم (موسوم به ماده حل شده) که در یک لیتر از محلول حل شده باشد.

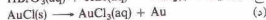
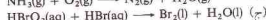
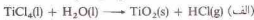
### مسائل \*

#### معادلات شیمیایی

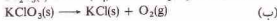
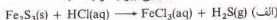
۱ - ۴ معادلات شیمیایی زیر را موازنه کنید:



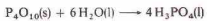
۲ - ۴ معادلات شیمیایی زیر را موازنه کنید:



۳ - ۴ معادلات شیمیایی زیر را موازنه کنید:

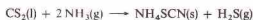


\* مسائل مشکل با ستاره مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

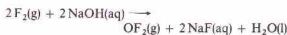


مقدار گرم  $H_3PO_4$  حاصل از واکنش  $6g$   $P_4O_{10}$  را تعیین کنید، واکنش را کامل فرض کنید.

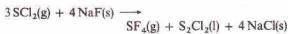
۴ - ۱۵ بیشترین مقدار  $NH_4SCN(s)$  که می‌توان از  $9g$   $CS_2(l)$  و  $9g$   $3g$   $NH_3(g)$  تهیه کرد چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۱۶ بیشترین مقدار  $OF_2(g)$  که می‌توان از  $2g$   $F_2(g)$  و  $2g$   $NaOH$  تهیه کرد چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



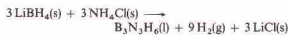
۴ - ۱۷ بیشترین مقدار  $SF_6(g)$  که می‌توان از  $6g$   $SCl_2(g)$  و  $5g$   $NaF(s)$  تهیه کرد چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۱۸ بیشترین مقدار  $B_2H_6(g)$  که می‌توان از  $5g$   $NaBH_4(s)$  و  $5g$   $BF_3(g)$  تهیه کرد چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

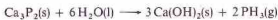


۴ - ۱۹ در آزمایشی،  $5g$   $LiBH_4(s)$  با مقدار زیادی  $NH_4Cl(s)$  ترکیب شده و  $9g$   $B_2N_2H_6(l)$  به دست آمده است. معادله واکنش به صورت زیر است:



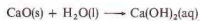
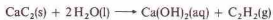
درصد بازده  $B_2N_2H_6(l)$  چقدر است؟

۴ - ۲۰ در آزمایشی،  $6g$   $Ca_3P_2(s)$  با مقدار زیادی  $H_2O(l)$  ترکیب شده و  $4g$   $PH_3(g)$  به دست آمده است. معادله واکنش به صورت زیر است:



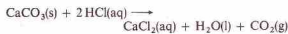
درصد بازده  $PH_3(g)$  چقدر است؟

۴ - ۲۱ یک نمونه  $7.69g$  گرمی شامل مخلوطی از  $CaO(s)$  و  $CaC_2(s)$  با مقدار زیادی آب ترکیب می‌شود. معادلات این واکنش‌ها به صورت زیر است:



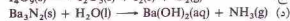
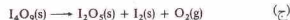
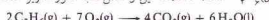
جرم  $C_2H_2(g)$  حاصل از این واکنش  $2.7g$  است. واکنش را کامل فرض کنید و درصد  $CaC_2(s)$  را در این مخلوط محاسبه کنید.

۴ - ۲۲ یک نمونه  $10g$  گرمی شامل مخلوطی از  $CaSO_4(s)$  و  $CaCO_3(s)$  به مقدار زیادی  $HCl(aq)$  افزوده شده است.  $CaCO_3$  وارد واکنش می‌شود:

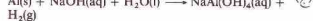
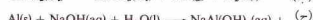
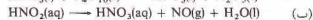
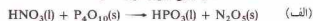


اما  $CaSO_4(s)$  واکنش نمی‌دهد. جرم  $CO_2(g)$  تولید شده  $9g$  است. واکنش را کامل فرض کنید و درصد  $CaCO_3(s)$  را در این مخلوط محاسبه کنید.

۴ - ۲۳ نمونه‌ای از مخلوط  $C_2H_6(g)$  و  $C_3H_8(g)$  (در  $9g$   $O_2(g)$  سوزانده شده و  $9g$   $CO_2(g)$  و  $7g$   $H_2O(l)$  به دست آمده است. چند درصد این مخلوط  $C_2H_6(g)$  است؟ معادلات این واکنش‌ها به صورت زیر است:



۴ - ۲۴ معادلات شیمیایی زیر را موازنه کنید:



۴ - ۲۵ برای سوختن کامل هر یک از ترکیبات زیر در اکسیژن،  $O_2(g)$ ، معادله‌ای بنویسید: (الف) سیلوکلوهگزان،  $C_6H_{14}(g)$  (ب) نئوپن،  $C_4H_8(l)$  (ج) اکتان،  $C_8H_{18}(l)$

۴ - ۲۶ برای سوختن کامل هر یک از ترکیبات زیر در اکسیژن،  $O_2(g)$ ، معادله‌ای بنویسید: (الف) پروپان،  $C_3H_8(g)$  (ب) متان،  $C_2H_6(g)$  (ج) بنزن،  $C_6H_6(l)$

۴ - ۲۷ برای سوختن کامل هر یک از ترکیبات زیر در اکسیژن،  $O_2(g)$ ، معادله‌ای بنویسید: (الف) بوتان،  $C_4H_{10}(g)$  (ب) تیوفن،  $C_6H_4S(l)$  (ج) پیریدین،  $C_5H_7N(l)$

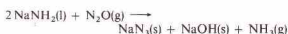
۴ - ۲۸ برای سوختن کامل هر یک از ترکیبات زیر در اکسیژن،  $O_2(g)$ ، معادله‌ای بنویسید: (الف) استیلن،  $C_2H_2N(l)$  (ب) دی متیل سولفید،  $C_2H_6S(l)$  (ج) تیاژول،  $C_2H_4NS(l)$

### مسائلی براساس معادلات شیمیایی

۴ - ۲۹  $NaN_3(s)$  را اثر گرم کردن به  $Na(l)$  و  $N_2(g)$  تجزیه می‌شود. این واکنش به عنوان روشی آزمایشگاهی برای تهیه گاز نیتروژن خالص به کار می‌رود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید. (ب) برای تهیه  $10g$  مول  $N_2(g)$  چند مول  $NaN_3(s)$  مورد نیاز است؟ (ج) در اثر تجزیه  $2g$   $NaN_3(s)$  چه جرمی از  $N_2(g)$  تولید می‌شود؟ (د) هنگامی که  $1.75g$   $N_2(g)$  تهیه می‌شود چند گرم  $Na(l)$  به دست می‌آید؟

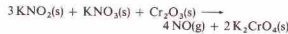
۴ - ۳۰ تنها فراورده واکنش  $P_4O_{10}(s)$  و  $PCl_5(g)$  است. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید. (ب) از  $10g$  مول  $PCl_5$  چند مول  $Cl_2POCl$  می‌توان تهیه کرد؟ (ج) برای تهیه  $12g$   $Cl_2POCl$  چند گرم  $PCl_5$  مورد نیاز است؟ (د) چه جرمی از  $P_2O_5(s)$  برای واکنش با  $5g$   $PCl_5$  مورد نیاز است؟

۴ - ۳۱ با استفاده از معادله



چند گرم  $NaNH_2(l)$  و  $NaN_3(s)$  برای تهیه  $5g$   $NaN_3(s)$  لازم است؟ واکنش را کامل فرض کنید.

۴ - ۳۲  $NO(g)$  خالص، خشک را می‌توان از واکنش زیر تهیه کرد:



چند گرم از هر یک از واکنش‌دهنده‌ها برای تهیه  $6g$   $NO(g)$  لازم است؟ واکنش را کامل فرض کنید.

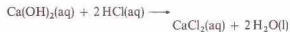
۴ - ۳۳ با استفاده از معادله



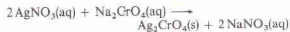
مقدار گرم  $HI(g)$  حاصل از واکنش  $9g$   $PI_3(s)$  را تعیین کنید، واکنش را کامل فرض کنید.

۴ - ۳۴ با استفاده از معادله

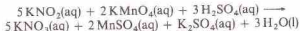
۴-۳۶ در صورتی که برای واکنش کامل ۵۰۰ mL از محلول  $\text{Ca(OH)}_2$ ،  $\text{Ca(OH)}_2$  ۴۶۰۰ mL،  $\text{HCl}$  ۲۵۰۰ M لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



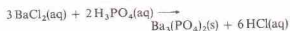
۴-۳۷ در صورتی که برای واکنش کامل ۲۵۰ mL محلول  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ، ۱ mL ۲۳۰۰ M محلول  $\text{AgNO}_3$  لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟



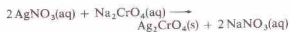
۴-۳۸ در صورتی که برای واکنش کامل ۳۲۰ mL محلول  $\text{KNO}_3$ ، ۲۲۰ mL ۲۲۰۰ M  $\text{KMnO}_4$  لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴-۳۹ از افزودن  $\text{H}_2\text{PO}_4(\text{aq})$  به ۱۲۵ mL از محلول  $\text{BaCl}_2$ ، ۳۲۰ mL  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  رسوب می‌کند. مولاریته محلول  $\text{BaCl}_2$  چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



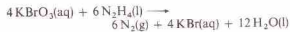
۴-۴۰ از افزودن  $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$  به ۱۲۵ mL از محلول  $\text{AgNO}_3$ ، ۲۲۰ mL  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  رسوب می‌کند. مولاریته محلول  $\text{AgNO}_3$  چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴-۴۱ چه حجم از محلول ۳۲۰ mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  برای واکنش با ۱۲۵ mL  $\text{I}_2$  لازم است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴-۴۲ چه حجم از محلول ۳۲۰ mL  $\text{KBrO}_3$  برای واکنش با ۲۰۰ mL  $\text{N}_2\text{H}_4$  لازم است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

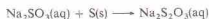


۴-۴۳ از افزودن فلز آهن به محلولی از نمک نقره، آهن به محلول وارد شده و نقره رسوب می‌کند. برای مثال:



برای حذف نقره از ۲۰۰ mL محلول ۵۰۰ M  $\text{AgNO}_3$  چند گرم آهن مورد نیاز است؟

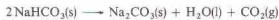
۴-۴۴ از افزودن گلوگرد جامد به محلول داغ  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  حل شده و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  تشکیل می‌دهد. معادله واکنش به صورت زیر است:



چند گرم جامد در ۱۵۰ mL محلول ۲۵۰۰ M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  حل خواهد شد؟  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ۲۰۰ g نمونه از مخلوطی از  $\text{NaCl}(\text{s})$  و  $\text{NaNO}_3(\text{s})$  در آب حل



۴-۲۴ نمونه‌ای از مخلوط  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  و  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  گرم شده و این ترکیبات تجزیه شده‌اند:



از تجزیه این نمونه ۱۷۰ g  $\text{CO}_2$  و ۲۷۰ g  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  دست آمده است. چه درصدی از مخلوط اولیه  $\text{CaCO}_3$  است؟

### مولاریته

۴-۲۵ مولاریته هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۴۰۰ g  $\text{NaOH}$  در دقیقاً ۲۵۰ mL محلول؛ (ب) ۱۳۰ g  $\text{NaCl}$  در ۱۸۰ mL محلول؛ (ج) ۱۰۰ g  $\text{AgNO}_3$  در دقیقاً ۳۵۰ mL محلول.

۴-۲۶ مولاریته هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۹۴ g  $\text{HNO}_3$  در دقیقاً ۲۵۰ mL محلول؛ (ب) ۶۰۰ g  $\text{KMnO}_4$  در ۲۰۰ mL محلول؛ (ج) ۲۶ g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در دقیقاً ۱۲۵ mL محلول.

۴-۲۷ شمار مول‌های ماده حل شده موجود در هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۱۲۰ mL  $\text{Ba(OH)}_2$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ب) ۲۵ mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ج) ۲۵۰ mL  $\text{NaCl}$  ۰۰۰۰۰ M.

۴-۲۸ شمار مول‌های ماده حل شده موجود در هر یک از محلول‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) ۱۲۰ mL  $\text{HCl}$  ۲۰۰۰۰ M؛ (ب) ۵۰ mL  $\text{AgNO}_3$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ج) ۲۵۰ mL  $\text{NaOH}$  ۰۰۰۰۰ M.

۴-۲۹ برای تهیه هر یک از محلول‌های زیر چند گرم ماده حل شدنی باید به کار برود؟ (الف) ۵۰۰ mL  $\text{KMnO}_4$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ب) ۲۰۰ mL  $\text{KOH}$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ج) ۲۵۰ mL  $\text{BaCl}_2$  ۰۰۰۰۰ M.

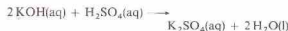
۴-۳۰ برای تهیه هر یک از محلول‌های زیر چند گرم ماده حل شدنی باید به کار برود؟ (الف) ۱۰۰ mL  $\text{NaOH}$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ب) ۱۵۰ mL  $\text{KIO}_3$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ج) ۲۵۰ mL  $\text{AgNO}_3$  ۰۰۰۰۰ M.

۴-۳۱ برای تهیه هر یک از محلول‌های زیر چند میلی‌لیتر از واکنشگر غلیظ (جدول ۱-۴ را ببینید) باید به کار برود؟ (الف) ۲۵۰ mL  $\text{HCl}$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ب) ۱۸۰ mL  $\text{HNO}_3$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ج) ۵۰ mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ۰۰۰۰۰ M.

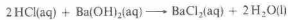
۴-۳۲ برای تهیه هر یک از محلول‌های زیر چند میلی‌لیتر از واکنشگر غلیظ (جدول ۱-۴ را ببینید) باید به کار برود؟ (الف) ۵۰۰ mL  $\text{HCl}$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ب) ۵۰ mL  $\text{H}_2\text{PO}_4$  ۰۰۰۰۰ M؛ (ج) ۷۵۰ mL  $\text{NH}_3$  ۰۰۰۰۰ M.

### واکنش‌های موجود در محلول

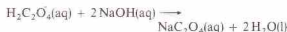
۴-۲۳ چند میلی‌لیتر  $\text{KOH}$  ۲۵۰۰ M با ۱۵۰ mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ۰۰۰۰۰ M وارد واکنش می‌شود؟ معادله این واکنش به صورت زیر است؟



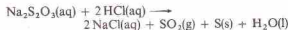
۴-۳۴ چند میلی‌لیتر  $\text{HCl}$  ۲۱۵۰ M با ۳۸۰ mL  $\text{Ba(OH)}_2$  ۱۱۲۰ M ترکیب می‌شود؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴-۳۵ در صورتی که برای واکنش کامل ۲۵۰ mL از محلول  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، ۳۷۰ mL  $\text{NaOH}$  ۲۲۰۰ M لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

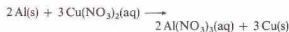


HCl(aq) واکنش می‌دهد. معادله واکنش‌ها به صورت زیر است:



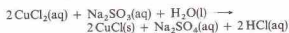
در این واکنش‌ها ۹۹g S(s) و ۲۲۱g  $\text{SO}_3(\text{g})$  به دست می‌آید. چند درصد این مخلوط  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  است؟

۴ - ۵۲ در اثر افزودن ۵۰g  $\text{H}_2\text{O}$  به ۱۰۰g محلول ۲۵۰g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  فلز مس رسوب می‌کند. معادله واکنش به صورت زیر است:



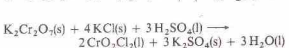
(الف) واکنش دهنده محدودکننده چیست؟ (ب) چندگرم Cu(s) به دست می‌آید؟

۴ - ۵۳ یک شیمییدان می‌خواهد با استفاده از واکنش زیر ۵۰g  $\text{CuCl}_2(\text{s})$  تهیه کند:



در صورتی که بازده این واکنش ۸۵٪ باشد، چندگرم  $\text{CuCl}_2$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  باید به کار برود؟  $\text{CuCl}_2$  واکنش دهنده محدودکننده است و مقدار زیادی  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  به کار رفته است.

۴ - ۵۴ فرض کنید فلز X اکسید جامدی به فرمول  $\text{XO}_p$  تشکیل دهد، و در اثر واکنش این اکسید با  $\text{H}_2(\text{g})$  فلز آزاد و  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  به دست آید. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید. (ب) یک نمونه ۳۳۱ گرمی از  $\text{XO}_p$  با  $\text{H}_2(\text{g})$  ترکیب شده و ۲۲g  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  به دست می‌دهد. با استفاده از معادله شیمیایی وزن فرمولی  $\text{XO}_p$  را محاسبه کنید. (ج) وزن اتمی X چقدر است؟



در یک آزمایش، ۵۰g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  و ۲۰g  $\text{KCl}$  به کار رفته و ۱۵۰g  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  به دست آمده است. درصد بازده این واکنش چقدر است؟

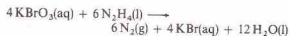
۴ - ۵۶ در اثر افزودن ۳۲۱g نمونه آلایزی از Mg و ۰.۱g  $\text{Al}$  ۱۶۶۰g  $\text{H}_2(\text{g})$  به دست آمده است. چند درصد این آلایز Mg است؟ معادلات این واکنش‌ها به صورت زیر است:



شده است. برای واکنش کامل محلول حاصل ۳۰۰mL محلول ۰.۰۶M  $\text{AgNO}_3$  مورد نیاز است. چند درصد این مخلوط  $\text{NaCl}(\text{s})$  است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

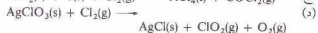
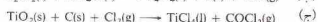
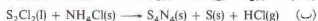
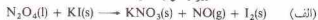


۴ - ۴۶ برای واکنش کامل ۲۵۶g نمونه از  $\text{N}_2\text{H}_4$  ناخالص، ۳۶۴mL محلول ۰.۲۱۵۶M  $\text{KBrO}_3$  مورد نیاز است. چند درصد این نمونه  $\text{N}_2\text{H}_4$  است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:

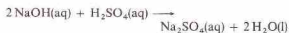


مسائل دسته بندی نشده

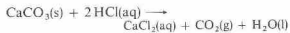
۴ - ۴۷ معادلات زیر را موازنه کنید:



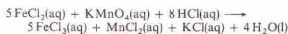
۴ - ۴۸ مولاریته هر یک از محلول‌های زیر چقدر است؟ (الف) ۲۵۰mL محلول ۰.۲۵M  $\text{NaOH}$  که دقیقاً ناس حجم ۱۰۰mL رفیق شده است. (ب) ۲۵۰g  $\text{NaOH}$  که در ۵۰۰mL محلول نعل شده باشد. (ج) ۳۵۰mL محلول از  $\text{NaOH}$  با ۲۸۱mL محلول ۰.۵M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  واکنش می‌دهد. معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۴۹ چه حجم محلول ۰.۰۶M  $\text{HCl}$  باید برداریم تا (الف) ۱۲۵mL  $\text{HCl}$  به دست آوریم؟ (ب) ۰.۰۵M  $\text{HCl}$  تهیه کنیم (ج) با ۵۰g  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  واکنش دهد. معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۵۰ در صورتی که برای واکنش کامل ۲۲۶۲mL از محلول  $\text{FeCl}_2$ ، ۲۸۱۹mL محلول ۰.۲۶۲M  $\text{KMnO}_4$  لازم باشد مولاریته این محلول چقدر است؟ معادله واکنش به صورت زیر است:



۴ - ۵۱ نمونه‌ای از مخلوط  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  در آب حل شده و با

انرژی آبی و مقدار انرژی که در بدنه ما کار می‌کند و مشخصات آن که در دسترس ماست  
 مقدار آب می‌گیریم که همین کار را می‌تواند در بدن ما انجام دهد



## شیمی گرمایی

$$Q = (mc + A)(t_2 - t_1)$$

$$(m_1 c_1)(t_2 - t_f) = (m_2 c_2 A)(t_f - t_1)$$

عمل می‌کند (d) تعریف می‌شود:

$$W = Fd \quad (2-5)$$

در دستگاه بین‌المللی، واحد کار ژول (نماده J) است. ژول، به‌صورت کار انجام شده به‌وسیله نیروی برابر با یک نیوتون در فاصله یک متر تعریف می‌شود:

$$W = Fd \quad (2-5)$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ J} &= (1 \text{ N})(1 \text{ m}) \\ &= 1 \text{ N}\cdot\text{m} \\ &= 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

انرژی را می‌توان به‌صورت ظرفیت یا استعداد انجام کار تعریف کرد. انرژی، انواع مختلفی دارد، مانند انرژی گرمایی، انرژی الکتریکی، و انرژی شیمیایی. هنگامی که گونه‌ای از انرژی به گونه دیگری تبدیل می‌شود، انرژی از بین نمی‌رود یا به‌وجود نمی‌آید. در دستگاه بین‌المللی، واحد SI برای کار، یعنی ژول، واحد به‌کار رفته برای تمام اندازه‌گیری‌های انرژی، از جمله اندازه‌گیری انرژی گرمایی است. این واحد، به‌انتخاب جیمز ژول<sup>۱</sup> (۱۸۸۹ - ۱۸۶۸)، یکی از شاگردان دالتون، نامگذاری شده است. ژول نشان داد که در اثر تبدیل مقدار معینی کار به گرما، مقدار مشخصی انرژی تولید می‌شود.

## ۲-۵ دما و گرما

دما، اندازه‌سردی یا گرمی است. دما، خاصیتی از ماده است که جهت جریان خود به‌خودی گرما را مشخص می‌کند. هنگامی که بین دو شیء با دماهای متفاوت، تماس برقرار می‌شود، گرما از شیء گرم‌تر به شیء سردتر انتقال می‌یابد تا آنکه هر دو به دمای یکسانی برسند. در واقع، گرما را می‌توان به‌صورت نوعی انرژی تعریف کرد که به‌طور خود به‌خودی از جسمی در دمای بالاتر به جسمی در دمای پایین‌تر انتقال می‌یابد.

## اندازه‌گیری دما

اغلب مایعات، در اثر افزایش دما، منبسط می‌شوند. دماسنج جیوه‌ای،

طی یک واکنش شیمیایی، انرژی جذب و یا آزاد می‌شود. محاسبات مربوط به این تغییرات انرژی به همان اندازه محاسبات مربوط به جرم مواد واکنش دهنده دارای اهمیت است. شیمی گرمایی<sup>۱</sup>، با مطالعه گرمای آزادشده یا جذب‌شده به‌وسیله فرایندهای فیزیکی و شیمیایی سر و کار دارد. در فصل‌های بعدی، اغلب، با محاسبات مربوط به این تغییرات انرژی روبه‌رو خواهیم شد. در این فصل، با این نوع محاسبات آشنا می‌شویم.

## ۱-۵ اندازه‌گیری انرژی

معمولاً، نیرو را به‌صورت اعمال قدرت فیزیکی - مانند هل دادن - در نظر می‌گیرند. در صورت نبودن مالش، یک جسم در حال حرکت با سرعت ثابتی به حرکت ادامه خواهد داد، و یک جسم در حال سکون نیز همچنان ساکن خواهد ماند (سرعت آن صفر خواهد بود). اگر این اجسام را هل دهیم، سرعت آنها تغییر خواهد کرد. افزایش سرعت در واحد زمان را شتاب<sup>۲</sup> نامند.

برای مثال، تصور کنید جسمی با سرعت ۱ m/s در حرکت است. فرض کنید نیروی ثابتی بر این جسم اثر کند - یعنی فشار ثابتی در جهت حرکت جسم بر آن وارد شود. حرکت جسم، سریع‌تر و سریع‌تر خواهد شد. پس از یک ثانیه، ممکن است با سرعت ۳ m/s حرکت کند. پس از ۳ ثانیه، سرعت آن ممکن است به ۳ m/s برسد. اگر در هر ثانیه یک متر بر ثانیه بر سرعت جسم افزوده شود، شتاب آن ۱ m/s<sup>2</sup> خواهد بود.

نیرویی که به یک جسم یک گرمی، شتابی برابر با ۱ m/s<sup>2</sup> می‌دهد، کوچک‌تر از نیرویی است که به یک جسم یک کیلوگرمی همان شتاب را می‌دهد. در نتیجه، بزرگی یک نیرو (F)، با جرم جسم (m) و همچنین با شتاب (a) به‌وجود آمده به‌وسیله آن نیرو متناسب است:

$$F = ma \quad (1-5)$$

واحد SI نیرو، نیوتون (نماده N) است که از واحدهای اصلی جرم (کیلوگرم)، طول (متر)، و زمان (ثانیه) استخراج می‌شود:

$$\begin{aligned} F &= ma \\ 1 \text{ N} &= (1 \text{ kg})(1 \text{ m/s}^2) \\ &= 1 \text{ kg}\cdot\text{m/s}^2 \end{aligned} \quad (1-5)$$

کار (W) به‌صورت حاصل ضرب نیرو در فاصله‌ای که نیرو در آن

1. Thermochemistry

2. Acceleration

3. James Joule

سلسیوس و ۱۸۰ درجه فارنهایت (۲۱۲ منهای ۳۲) وجود دارد، ۵ درجه سلسیوس برابر با ۹ درجه فارنهایت است.

مقیاس دمای فارنهایت، در کارهای علمی مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. تبدیل دما از مقیاس فارنهایت ( $t_F$ ) به مقیاس سلسیوس ( $t_C$ ) را می‌توان به صورت زیر انجام داد:

۱- از درجه فارنهایت، ۳۲ درجه کم کنید. مقدار به دست آمده بیانگر میزان بالا بودن دما برحسب درجه فارنهایت نسبت به دمای انجماد آب است.

۲- چون ۵ درجه سلسیوس برابر با ۹ درجه فارنهایت است، ۵/۹ مقدار به دست آمده، برابر با درجه سلسیوس بالاتر از دمای انجماد آب تعیین °C است.

$$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32)$$

$$t_C = \frac{5^\circ\text{C}}{9^\circ\text{F}}(t_F - 32^\circ\text{F}) \quad (3-5)$$

در شکل ۵-۱، دو مقیاس سلسیوس و فارنهایت مقایسه شده‌اند. شرح مقیاس ترمودینامیکی دما که مقیاس کلوین نامیده می‌شود، در بخش ۳-۱۰ آمده است.

### اندازه‌گیری گرما

ژول، واحد SI است و برای تمام اندازه‌گیری‌های انرژی، شامل اندازه‌گیری‌های گرما، به کار می‌رود. ولی، در گذشته، شیمی‌دانان معمولاً گرما را بر مبنای کالری اندازه‌گیری می‌کردند. گرمای ویژه یک جسم به صورت مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک گرم از جسم به میزان ۱°C، تعریف می‌شود. کالری، ابتدا براساس گرمای ویژه آب تعریف شد. فاصله دمایی یک درجه باید قید می‌شد، زیرا گرمای ویژه آب با تغییرات دما، اندکی تغییر می‌کند. سال‌های منمادی، کالری به صورت مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای ۱ گ از آب ۱۴°C به ۱۵°C تعریف می‌شد.

اندازه‌گیری بسیار دقیق مقدار انرژی گرمایی برحسب ژول، با اندازه‌گیری‌های الکتریکی صورت می‌گیرد. در نتیجه، امروزه کالری را برحسب هم‌ارز ژول تعریف می‌کنند و نه گرمای ویژه آب:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J (دقیقاً)}$$

در اینجا، اشاره به چند نکته ضروری است:

۱- ژول و کالری، واحدهای نسبتاً کوچک برای اندازه‌گیری مقادیر گرما شیمیایی هستند.

### 1. Andres Celsius

۲. ج. فشاری بر سطح زمین وارد می‌کند. میانگین فشار جو در کناره دریا و °C را ج. استاندارد (ماده، atm) گویند و اکنون برحسب واحدهای SI تعریف می‌شود (بخش ۱۰-۱ را ببینید). دمای انجماد یا دمای جوش تعیین شده در فشار 1 atm را دمای انجماد نرمال و دمای جوش نرمال گویند.

### 3. Centum

### 4. Gradus

### 5. G. Daniel Fahrenheit

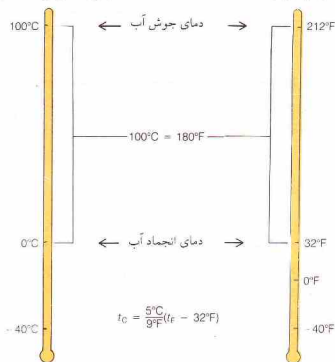
به‌گونه‌ای طراحی شده است تا از انبساط جیوه برای اندازه‌گیری دما استفاده شود. چنین دماسنجی شامل حباب کوچکی است که به یک لوله بسیار باریک (موسوم به لوله مویین) وصل شده است. حباب و بخشی از لوله حاوی جیوه است، فضای بالای جیوه نیز تخلیه شده و سر لوله نیز مسدود گردیده است. با افزایش دما، جیوه منبسط می‌شود و در لوله مویین بالا می‌رود.

مقیاس دمای سلسیوس که به افتخار آندرس سلسیوس<sup>۱</sup>، اخترشناس سوئدی نامگذاری شده است، در مطالعات علمی به کار می‌رود و جزء دستگاه بین‌المللی به حساب می‌آید. این مقیاس، بر گمارش °C به دمای انجماد آب و °C ۱۰۰ به دمای جوش آب در شرایط متعارفی استوار است<sup>۲</sup>. هنگامی که یک دماسنج در مخلوط آب و یخ قرار می‌گیرد، ارتفاع جیوه در لوله با نشان °C مشخص می‌شود. زمانی که دماسنج در فشار استاندارد جو در آب جوش قرار داده می‌شود، سطح جیوه در لوله مویین بالا می‌آید و محل قرار گرفتن آن را با نشان °C ۱۰۰ مشخص می‌کنند. فاصله بین این دو نقطه ثابت را به ۱۰۰ بخش مساوی که هر یک نشان‌دهنده یک درجه است تقسیم می‌کنند. با استفاده از درجه‌هایی به همان اندازه، بخش بالاتر از °C ۱۰۰ و پایین‌تر از °C نیز مدرج می‌شود. مقیاس سلسیوس، قبلاً به مقیاس سانتیگراد مشهور بود که از واژه لاتین سنتوم<sup>۳</sup> (به معنی صد) و گرادوس<sup>۴</sup> (به معنی یک درجه) گرفته شده است.

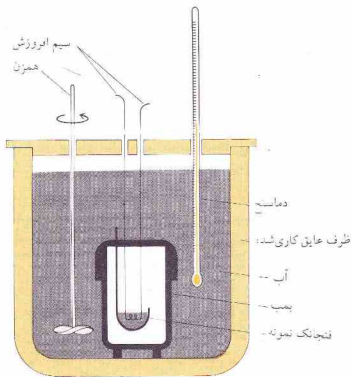
(دمای انجماد نرمال آب در مقیاس دمای فارنهایت (به افتخار ج. دانیل فارنهایت<sup>۵</sup>، ابزارساز آلمانی نامیده شده، ۳۲°F و دمای جوش نرمال آب، ۲۱۲°F است چون بین این دو نقطه ثابت، ۱۰۰ درجه

مقیاس سلسیوس (سانتیگراد)

مقیاس فارنهایت



شکل ۵-۱ مقایسه مقیاس‌های دمایی سلسیوس (سانتیگراد) و فارنهایت



شکل ۵-۲ یک بمب گرماسنج

گرماسنج به قرار زیر است:

۱- نمونه‌ای از ماده و واکنش دهنده که به دقت توزین شده است، در بمب قرار داده می‌شود و سپس با گاز اکسیژن تحت فشار، پر می‌شود.

۲- بمب در مقدار معینی آب که در مخزن عایق‌کاری شده‌ای قرار دارد، فرو برده می‌شود. برای یکنواخت کردن دمای آب با سایر بخش‌های دستگاه از یک همزن استفاده می‌شود.

۳- دمای آغازین دستگاه ( $t_1$ ) یادداشت می‌شود.

۴- واکنش سوختن، با گرم کردن یک سیم افروزش که در داخل بمب قرار داده شده، آغاز می‌شود.

۵- گرمای حاصل از واکنش، به وسیله گرماسنج و محتویات آن جذب می‌شود و دمای دستگاه بالا می‌رود. دمای پایانی ( $t_2$ ) یادداشت می‌شود.

۶- گرماسنج و آب پیرامون آن، گرما را جذب می‌کنند. ظرفیت گرمایی کل گرماسنج و محتویات آن، یعنی  $C_{cal}$ ، به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{cal} \quad (۶-۵)$$

الف- ظرفیت گرمایی آب گرماسنج، یعنی  $C_{H_2O}$ ، را با استفاده از جرم آب به کار رفته و گرمای ویژه آب می‌توان محاسبه کرد.

ب- ظرفیت گرمایی بقیه دستگاه، یعنی  $C_{cal}$ ، باید به صورت تجربی به دست آید. تعیین این مقدار، شامل اندازه‌گیری افزایش دمای گرماسنج

\* توجه کنید که در صورت استفاده از معادله ۵-۵ برای تحلیل فرایندی که در آن، ماده‌ای سرد می‌شود، مقدار  $t_2$  (دمای پایانی) کوچک‌تر از مقدار  $t_1$  (دمای آغازین) خواهد بود. در نتیجه، کمیت  $(t_2 - t_1)$  مقدار منفی خواهد داشت و  $q$  نیز منفی خواهد بود. چون  $q$  به صورت گرمای جذب شده به وسیله نمونه تعریف شده است، علامت منفی  $q$  به معنی خارج شدن گرما از جسم خواهد بود.

۲- مجموع بین‌المللی اوزان و اندازه‌ها، اندازه‌گیری انرژی را بر مبنای ژول توصیه می‌کند و خواستار کنار گذاشته شدن واحد کالری است. اما، در گذشته، مقادیر گرمایشیمیایی، معمولاً، برحسب کالری و کیلوکالری گزارش می‌شدند.

الف- برای تبدیل مقدار داده شده برحسب کالری به ژول، آن‌را در  $(۴۱۸۴ \text{ J/cal})$  ضرب کنید.

ب- برای تبدیل مقدار داده شده برحسب کیلوکالری به کیلوژول، آن‌را در  $(۴۱۸۴ \text{ kJ/k cal})$  ضرب کنید.

۳- گرمای ویژه آب در فاصله بین دمای انجماد و دمای جوش آب را ثابت فرض می‌کنیم،

$$۴۱۸۴ \text{ J/(g}^\circ\text{C)} \quad \text{یا} \quad ۱۰۰۰ \text{ cal/(g}^\circ\text{C)}$$

### ۵-۳ گرماسنجی

ظرفیت گرمایی ( $C$ ) جرم معینی از یک جسم برابر با مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای آن جرم به میزان  $۱^\circ\text{C}$  است. گرمای ویژه، ظرفیت گرمایی یک گرم از یک جسم است. یعنی جسم است. یعنی جسم است. برای بالا بردن دمای  $۱\text{g}$  از جسم به میزان  $۱^\circ\text{C}$ ، بنابراین،

$$(۴-۵) \quad C = (\text{گرمای ویژه}) (\text{جرم})$$

چون گرمای ویژه آب  $(۴۱۸۴ \text{ J/(g}^\circ\text{C)})$  است، ظرفیت گرمایی  $۱۲۵\text{g}$  آب برابر است با:

$$(۴-۵) \quad C = (\text{گرمای ویژه}) (\text{جرم}) \\ = [125 \text{ g}][4.184 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}] \\ = 523 \text{ J/}^\circ\text{C}$$

برای افزایش دمای نمونه به میزان یک درجه،  $523\text{J}$  گرما لازم است. برای افزایش دما به میزان  $2^\circ\text{C}$ ، به دو برابر این مقدار گرما نیاز خواهیم داشت. به طور کلی،

$$(۵-۵) \quad q = C(t_2 - t_1)$$

که در آن  $q$ ، گرمای جذب شده به وسیله نمونه،  $C$ ، ظرفیت گرمایی نمونه،  $t_1$  دمای آغازین و  $t_2$  دمای پایانی است. گرمای جذب شده به وسیله  $۱۲۵\text{g}$  آب، هنگامی که دمای آن از  $20.0^\circ\text{C}$  به  $25.0^\circ\text{C}$  افزایش یابد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$(۵-۵) \quad q = C(t_2 - t_1) \\ = (523 \text{ J/}^\circ\text{C})(25.00^\circ\text{C} - 20.00^\circ\text{C}) \\ = (523 \text{ J/}^\circ\text{C})(5.00^\circ\text{C}) \\ = 2615 \text{ J} = 2.62 \text{ kJ}^*$$

گرماسنج، دستگاه اندازه‌گیری تغییرات دمای مربوط به یک واکنش شیمیایی است. نوع گرماسنج مورد استفاده، بر مبنای نوع واکنش مشخص می‌شود. برای اندازه‌گیری گرمای حاصل از سوختن، از بمب گرماسنج (شکل ۵-۲) استفاده می‌شود. مراحل به کارگیری بمب



این مقدار (یعنی  $47.0 \text{ kJ}$ ) برابر با مقدار گرمای آزاد شده در اثر سوختن  $3.00 \text{ g}$  گلوکز است. به این ترتیب،

$$47.0 \text{ kJ} \approx 3.00 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

گرمای آزاد شده برای یک مول گلوکز ( $180 \text{ g}$  گرم گلوکز) برابر است با:

$$? \text{ kJ} = 180. \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \left( \frac{47.0 \text{ kJ}}{3.00 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) = 2.82 \times 10^3 \text{ kJ}$$

### ۴-۵ معادله‌های گرمایشیایی

اگر یک واکنش گاززا (یا واکنشی که بیش از مقدار گاز مصرف شده، گاز تولید کند) در ظرف بسته‌ای انجام گیرد، فشار داخل ظرف افزایش خواهد یافت. اما، اغلب واکنش‌ها در مخزن‌های باز انجام می‌شوند. برای این واکنش‌ها، صرف‌نظر از مقدار گاز تولید شده یا مصرف‌شده، فشار ثابت است.<sup>۱</sup>

گرمای آزاد شده یا جذب شده به‌وسیله واکنش‌هایی که در فشار ثابت انجام می‌شوند را می‌توان به‌خصوصی به نام آنتالپی نسبت داد که با نماد  $H$  نمایش داده می‌شود. هر جسم خالص دارای آنتالپی مشخصی است (که محتوی گرمایی نیز خوانده می‌شود).<sup>۲</sup> به این ترتیب، گروه معینی از مواد واکنش‌دهنده، دارای آنتالپی کل، واکنش‌دهنده،  $H$  معینی است. فرآورده‌های مربوط به این مواد واکنش‌دهنده نیز دارای آنتالپی کل، برابر  $H$  معینی است. گرمای واکنش، تفاوت بین این دو آنتالپی است، در نتیجه، با نماد  $\Delta H$  نشان داده می‌شود. از حرف یونانی دلتای بزرگ،  $\Delta$ ، برای نشان دادن تفاوت استفاده می‌شود:

۱. واکنش‌های انجام شده در یک بومب گرماسنج ممکن است به تغییر قابل توجهی در فشار داخل بومب منجر شود یا نشود. معادله واکنش مربوط به مثال ۱-۵ به فرور زیر است:



توجه کنید که ۶ مول گاز ( $\text{O}_2$ ) مصرف می‌شود و ۶ مول گاز ( $\text{CO}_2$ ) به‌وجود می‌آید. بنابراین فشار داخل بومب در اثر انجام این واکنش تغییر نمی‌کند. اگر تعداد مول‌های گاز تولید شده در یک واکنش بیشتر از تعداد مصرف‌شده باشد، فشار داخل بومب گرماسنج افزایش خواهد یافت. اگر چنین واکنشی در ظرف باز و در فشار جو انجام گیرد، گازهای تولیدشده خارج خواهند شد. در این حالت فشار ثابت می‌ماند و برابر با فشار جو خواهد بود. برای چنین واکنشی، گرمای اندازه‌گیری شده پس از تغییر فشار، با گرمای اندازه‌گیری شده در فشار ثابت، تفاوت خواهد داشت. دومورد این‌گونه واکنش‌ها، باید ضریب صحیحی برای مقدار به دست آمده از بومب گرماسنج به‌کار گرفته شود (بخش ۱۹-۲ را ببینید).

(فشار، اثر قابل توجهی بر بسیاری از واکنش‌ها، از جمله واکنش‌های غیرگاز (برای مثال، واکنش‌هایی که در محلول انجام می‌شوند)، و واکنش‌هایی که در آنها تعداد مول‌های گاز تولید شده و مصرف‌شده برابر هستند، ندارد.)  
۲. توجه داشته باشید که محتوی گرمایی (یا آنتالپی)،  $H$ ، با ظرفیت گرمایی،  $C$  (تعریف شده در بخش ۳-۵ تفاوت دارد. به علت شباهت بین واژه‌ها، استعمال آنتالپی به جای محتوی گرمایی، ارجح است.

در اثر مقدار معینی از گرماسنج، گرمای به‌کار رفته برای این کار را با انجام یک واکنش که مقدار مشخصی گرما در گرماسنج تولید می‌کند، می‌توان تأمین کرد، یا با استفاده از مقدار معینی انرژی الکتریکی.  
۷- گرمای آزاد شده در واکنش ( $q$ )، از ظرفیت گرمایی کل،  $C_{\text{total}}$ ، و افزایش دما ( $t_2 - t_1$ )، محاسبه می‌شود:

$$q = C_{\text{کل}}(t_2 - t_1) \quad (5-5)$$

### مثال ۱-۵

برای اندازه‌گیری گرمای سوختن گلوکز،  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، از یک بومب گرماسنج استفاده شده است:



نمونه‌ای از گلوکز، به وزن  $3.00 \text{ g}$ ، در بومب گرماسنجی که از گاز اکسیژن تحت فشار پر شده است قرار داده می‌شود. بومب گرماسنج، در یک ظرف عایق‌کاری شده که با  $1.20 \text{ kg}$  آب پر شده، جای می‌گیرد. دمای آغازین دستگاه  $19.0^\circ\text{C}$  است. مخلوط واکنش با گرمایش الکتریکی سیم داخل بومب گرماسنج، فروخته می‌شود. در اثر واکنش، دمای گرماسنج و محتویات آن به  $25.0^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد. ظرفیت گرمایی این گرماسنج  $2.21 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$  است. وزن مولکولی گلوکز  $180$  است. گرمای آزاد شده در اثر سوختن  $1 \text{ mol}$  گلوکز را محاسبه کنید.

### حل

چون  $1.0 \times 10^3 \text{ g}$  آب با گرمای ویژه ( $4.18 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}$ ) به‌کار رفته است، ظرفیت گرمایی آب پیرامون گرماسنج،  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ، برابر است با:

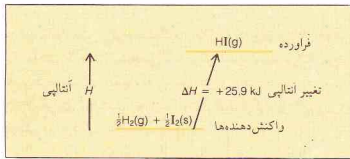
$$\begin{aligned} C &= (\text{گرمای ویژه}) (\text{جرم}) \\ C_{\text{H}_2\text{O}} &= [1.20 \times 10^3 \text{ g}] [4.18 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}] \\ &= 5.02 \times 10^3 \text{ J/}^\circ\text{C} = 5.02 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (4-5)$$

ظرفیت گرمایی گرماسنج،  $C_{\text{cal}}$ ، برابر با  $2.21 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$  است. ظرفیت گرمایی کل،  $C$ ، برابر است با:

$$\begin{aligned} C_{\text{total}} &= C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{cal}} \\ &= 5.02 \text{ kJ/}^\circ\text{C} + 2.21 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \\ &= 7.23 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (6-5)$$

در نتیجه، مقدار  $2.82 \text{ kJ}$  گرما برای بالا بردن دمای دستگاه به میزان  $6^\circ\text{C}$  لازم است.

$$\begin{aligned} q &= C_{\text{total}}(t_2 - t_1) \\ &= (7.23 \text{ kJ/}^\circ\text{C})(25.50^\circ\text{C} - 19.00^\circ\text{C}) \\ &= (7.23 \text{ kJ/}^\circ\text{C})(6.50^\circ\text{C}) \\ &= 47.0 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (5-5)$$

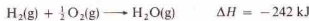


شکل ۴-۵ نمودار آنتالپی برای یک واکنش گرماگیر

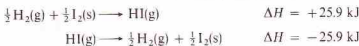
شده است، نمایش می‌دهند. مقدار  $\Delta H$ ، به کمیت‌های مولی معادله شیمیایی مربوط است. برخلاف معمول، از ضرایب کسری نیز برای موازنه واکنش شیمیایی می‌توان استفاده کرد. یک ضریب کسری، بیانگر کسری از یک مول از جسم است. بنابراین؛



از واکنش ۱ مول گاز هیدروژن با  $\frac{1}{2}$  مول گاز اکسیژن برای تولید ۱ مول آب مایع، ۲۸۶ کجول گرما آزاد می‌شود. حالت هر یک از مواد شرکت‌کننده در واکنش، باید در معادله واکنش مشخص شود. نشانه‌هایی مانند (g) برای گاز، (s) برای جامد، (l) برای مایع، یا (aq) برای «در محلول آبی» پس از فرمول هر یک از مواد قید می‌شود. نیاز به این روال را از مقایسه معادله زیر با معادله قبلی می‌توان درک کرد:



توجه داشته باشید که مقدار ۴۴ کجول گرمای کمتری در واکنش دوم (که در آن گاز  $\text{H}_2\text{O}$  تولید شده) در مقایسه با واکنش اول (که در آن  $\text{H}_2\text{O}$  مایع به‌وجود آمده)، آزاد شده است. این مقدار گرما برای تبدیل ۱ مول  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  به ۱ مول  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  در  $25^\circ\text{C}$  و در  $1 \text{ atm}$  به‌کار رفته است. هنگامی که یک واکنش بر عکس شود، علامت  $\Delta H$  تغییر خواهد کرد. واکنشی که در جهت معینی گرما گیر باشد، در جهت عکس، گرمازا می‌شود:

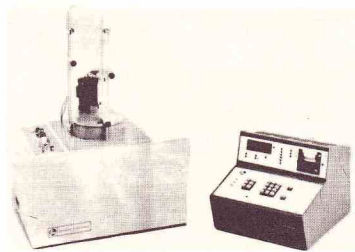


اگر ضرایب مواد در یک معادله شیمیایی را در ضریبی ضرب کنیم، مقدار  $\Delta H$  نیز باید در همان ضریب ضرب شود. برای مثال، اگر معادله آخر در ۲ ضرب شود، مقدار  $\Delta H$  نیز ۲ برابر خواهد شد.

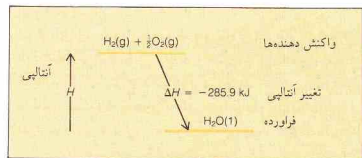


به همین ترتیب، ضرایب یک معادله و مقدار  $\Delta H$  را می‌توان برهمان عدد تقسیم کرد.

روال نوشتن معادله‌های گرمایشیمیایی را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه کرد:



در توخ بمب گرماسنج



شکل ۳-۵ نمودار آنتالپی برای یک واکنش گرمازا

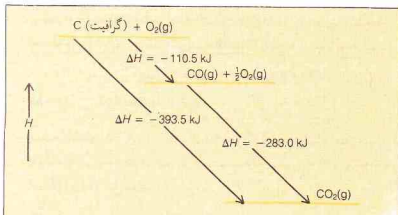
$$\Delta H = H_{\text{واکنش دهنده‌ها}} - H_{\text{فراورده‌ها}} \quad (۷-۵)$$

۱. واکنش‌هایی که گرما آزاد کنند، واکنش‌های گرمازا نامیده می‌شوند. برای این واکنش‌ها، آنتالپی فراورده‌ها کمتر از آنتالپی واکنش‌دهنده‌هاست؛  $\Delta H$ ، مقدار منفی دارد. هنگامی که واکنش رخ می‌دهد، فراورده‌ها جای مواد واکنش‌دهنده را در سیستم می‌گیرند. در نتیجه، آنتالپی سیستم واکنش کاهش می‌یابد ( $\Delta H$  منفی)، و این تفاوت به‌صورت گرما از سیستم بیرون می‌رود (شکل ۳-۵ را ببینید).

۲. واکنش‌هایی که گرما می‌گیرند، به واکنش‌های گرماگیر مشهورند. برای این نوع واکنش‌ها، آنتالپی فراورده‌ها بیشتر از آنتالپی مواد واکنش‌دهنده است و  $\Delta H$  مثبت می‌باشد. برای انجام این‌گونه واکنش‌ها، برای افزایش آنتالپی، باید گرما به سیستم داده شود (شکل ۴-۵ را ببینید).

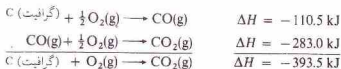
آنتالپی مواد شیمیایی به دما، فشار، و حالت فیزیکی آنها بستگی دارد. طبق تعریف، مقادیر  $\Delta H$  برای واکنش‌هایی گزارش می‌شود که در دمای  $25^\circ\text{C}$  و در فشار استاندارد جو انجام شده باشند (بخش ۱۰-۲ را ببینید). در صورتی که شرایط دیگری به‌کار گرفته شده باشد، باید آنها را مشخص کرد.

داده‌های گرما شیمیایی را با نوشتن یک معادله شیمیایی برای واکنش موردنظر و آوردن مقدار  $\Delta H$  واکنش، به‌همان صورت که نوشته

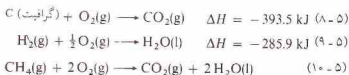


شکل ۵-۵ نمایش قانون هیش با نمودار آنتالپی

این تبدیل می‌تواند طی دو مرحله نیز صورت گیرد: واکنش گرافیت با اکسیژن که CO به‌دست می‌دهد، و در پی آن، واکنش CO با O<sub>۲</sub> که CO<sub>۲</sub> تولید می‌کند. حاصل جمع معادله‌های هر مرحله، با معادله واکنش مستقیم یکسان است (شکل ۵-۵ را ببینید).

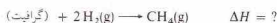


چون با داده‌های گرمایشیمیایی می‌توان اعمال جبری انجام داد، لذا آنتالپی هر واکنش را از اندازه‌گیری‌های انجام شده برای سایر واکنش‌ها به‌دست آورد. مثلاً، معادله‌های گرمایشیمیایی زیر را در نظر بگیرید:

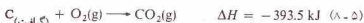


$$\Delta H = -890.4 \text{ kJ}$$

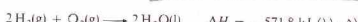
این معادله‌ها را می‌توان برای محاسبه  $\Delta H$  واکنشی که در آن، متان، CH<sub>۴</sub>، از کربن و هیدروژن تشکیل می‌شود، به‌کار گرفت. این تغییر آنتالپی را نمی‌تون مستقیماً اندازه‌گیری کرد:



چون در سمت چپ معادله (۸-۵) و همچنین، در سمت چپ معادله دلخواه ما نیز ۱ mol C<sub>۱</sub>(گرافیت) آمده است، معادله (۸-۵) را به‌صورت قبلی آن می‌نویسیم:



در سمت چپ معادله موردنظر ما، دو مول H<sub>۲</sub>(g) در سمت چپ معادله (۹-۵) فقط یک مول H<sub>۲</sub>(g) وجود دارد، در نتیجه، معادله ۹-۵ مقدار  $\Delta H$ ، هر دو، در دو، ضرب می‌شوند:



۱- برای واکنش‌های گرمازا (واکنش‌هایی که گرما آزاد می‌کنند)،  $\Delta H$  منفی است. برای واکنش‌های گرماگیر (واکنش‌هایی که گرما جذب می‌کنند)،  $\Delta H$  مثبت است.

۲- مگر در مواردی که ذکر شده باشد، مقادیر  $\Delta H$  به واکنش‌هایی که در ۲۵°C و فشار استاندارد جز انجام شده باشند، اشاره دارند.

۳- نشانه‌هایی مانند (g)، (l)، (s)، (aq) برای نشان‌دادن حالت فیزیکی هر جسم، پس از فرمول اجسام در معادله شیمیایی می‌آیند.

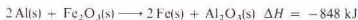
۴- ضرایب مواد در معادله شیمیایی، بیانگر تعداد مول هر یک از مواد درگیر در واکنش است (اعداد کسری نیز ممکن است به‌کار رود)، و مقدار  $\Delta H$  به این مقادیر از مواد مربوط است.

۵- اگر ضرایب معادله شیمیایی در عددی ضرب یا بر عددی تقسیم شوند، مقدار  $\Delta H$  نیز باید در همان عدد ضرب یا تقسیم شود.

۶- اگر یک واکنش شیمیایی برعکس شود، علامت و نه مقدار  $\Delta H$  تغییر داده می‌شود. مسائل گرمایشیمیایی، با همان روش مسأله ساده استوکیومتری حل می‌شوند.

### مثال ۲-۵

واکنش ترمیت، بسیار گرمازا است:



از واکنش ۳۶٫۰ گرم آلومینیم با Fe<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> کافی چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

### حل

معادله  $\Delta H$  نشان می‌دهد:

$$-848 \text{ kJ} \approx 2 \text{ mol Al}$$

چون وزن اتمی Al برابر با ۲۷٫۰ است.

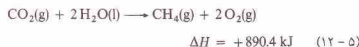
$$? \text{ kJ} = 36.0 \text{ g Al} \left( \frac{1 \text{ mol Al}}{27.0 \text{ g Al}} \right) \left( \frac{-848 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}} \right) = -565 \text{ kJ}$$

### ۵-۵ قانون هیش

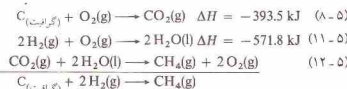
مبنای بسیاری از محاسبات گرمایشیمیایی، قانون ثابت‌بودن مجموع گرماس که در سال ۱۸۴۰ توسط هیش<sup>۱</sup> به‌صورت تجربی تثبیت شد: قانون هیش می‌گوید که تغییر آنتالپی برای هر واکنش شیمیایی مقداری است ثابت، خواه واکنش در یک مرحله و خواه در چند مرحله صورت گیرد. بنابراین، با داده‌های گرمایشیمیایی می‌توان اعمال جبری انجام داد. برای مثال، واکنش گرافیت با اکسیژن که منجر به تولید گاز کربن دیکسید می‌شود را در نظر بگیرید:



در سمت راست معادله دلخواه ما، یک مول  $\text{CH}_4(\text{g})$  وجود دارد. در نتیجه، معادله ۵-۱۰ باید برعکس شود و علامت  $\Delta H$  نیز باید تغییر داده شود:



معادله‌های ۵-۸، ۵-۱۱، ۵-۱۲ را با هم جمع می‌کنیم. عبارات‌های مشترک در هر دو طرف معادله‌نهایی  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$  حذف می‌شوند:

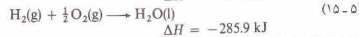
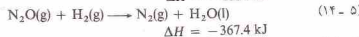
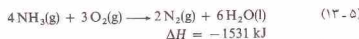


$$\begin{aligned} \Delta H &= +890.4 \text{ kJ} \\ \Delta H &= -74.9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

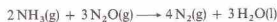
مقدار  $\Delta H$  به‌دست آمده، آنتالپی واکنش موردنظر ماست.

### مثال ۳-۵

با در دست داشتن معادله‌های گرمایشیایی زیر:

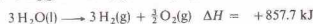
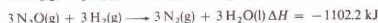
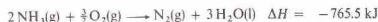


مقدار  $\Delta H$  برای واکنش زیر را به دست آورید:

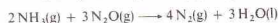


### حل

چون در سمت چپ معادله دلخواه، دو مول  $\text{NH}_3(\text{g})$  وجود دارد، معادله ۵-۱۳ و مقدار  $\Delta H$  را بر ۲ تقسیم می‌کنیم. معادله ۵-۱۴ و مقدار  $\Delta H$  مربوط به آن را در ۳ ضرب می‌کنیم تا ضریب  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  در معادله‌نهایی برابر ۳ شود. برای حذف  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  اضافه شده به سمت چپ در مرحله آخر، معادله ۵-۱۵ را برعکس کرده و در ۳ ضرب می‌کنیم؛ مقدار  $\Delta H$  مربوطه را نیز در ۳ ضرب کرده و علامت آن را تغییر می‌دهیم.



معادله‌ها و مقادیر  $\Delta H$  را اضافه می‌کنیم. عبارات‌های مشترک در دو طرف معادله‌نهایی (یعنی  $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$ ) را حذف می‌کنیم:



$$\Delta H = -1010.0 \text{ kJ}$$

### ۵-۶ آنتالپی تشکیل

روش ساده برای محاسبه  $\Delta H$  هر واکنش شامل استفاده از مقادیر ثبت شده‌ای به نام آنتالپی استاندارد تشکیل است. ابتدا، چگونگی تعریف این مقادیر را بیان می‌کنیم و سپس با شیوه به کارگیری آنها آشنا می‌شویم.

آنتالپی استاندارد تشکیل یک ماده مرکب (با نماد  $\Delta H_f^\circ$  مشخص می‌شود)، مقدار  $\Delta H$  مربوط به واکنشی است که در آن، یک مول ماده مرکب در  $1 \text{ atm}$  و در دمای معین، از عناصر سازنده خود، در پایدارترین حالت، در فشار  $1 \text{ atm}$  و در آن دمای معین ساخته می‌شود. بخش‌های مختلف این تعریف را باید توضیح داد.

۱- این تعریف در مورد واکنش‌هایی صادق است که شامل ترکیب‌ها و عناصری در حالت‌های استانداردشان باشد.

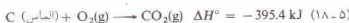
حالت استاندارد یک مایع یا جامد، مایع خالص یا جامد خالص در فشار  $1 \text{ atm}$  است. حالت استاندارد یک گاز، گاز در فشار  $1 \text{ atm}$ ، با فرض رفتار ایده‌آل است (بخش‌های ۵-۱۰ و ۱۳-۱۰ را ببینید). نماد  $\Delta H_f^\circ$  تغییرات آنتالپی استاندارد را نشان می‌دهد و به واکنش‌هایی اشاره دارد که شامل اجسامی در حالت‌های استاندارد باشند.<sup>۱</sup>

۲- دمای مرجع، معمولاً  $25^\circ\text{C}$  است. اغلب مقادیر  $\Delta H_f^\circ$  (و همچنین مقادیر  $\Delta H_f^\circ$  مورد استفاده در این کتاب) به واکنش‌هایی اشاره دارند که در دمای مرجع  $25^\circ\text{C}$  صورت گرفته‌اند.

۳- برخی از عناصر، بیش از یک حالت دارند. فرم عنصر به کار رفته برای به‌دست آوردن مقدار  $\Delta H_f^\circ$ ، پایدارترین فرم آن (دارای کمترین آنتالپی) در  $1 \text{ atm}$  و در دمای مرجع است. مثلاً کربن به‌صورت الماس و گرافیت وجود دارد. آنتالپی الماس بالاتر از آنتالپی گرافیت است:



در نتیجه، پایدارترین حالت کربن در  $25^\circ\text{C}$  و  $1 \text{ atm}$  گرافیت است و مقادیر  $\Delta H_f^\circ$  ترکیبات کربن‌دار را از آن به‌دست می‌آورند. دو واکنش زیر را برای تشکیل  $\text{CO}_2(\text{g})$  در نظر بگیرید:



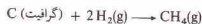
آنتالپی استاندارد برای تشکیل  $\text{CO}_2(\text{g})$  در معادله ۵-۱۷ که شامل گرافیت  $\text{C}$  می‌باشد، داده شده است.

اکسیژن نیز فرم‌های مختلفی دارد. آنتالپی مولکول اکسیژن، یعنی  $\text{O}_2(\text{g})$  کمتر از مولکول اوزون  $\text{O}_3(\text{g})$  است:



۱. مقادیر  $\Delta H$  که قبلاً در این فصل آمده‌اند، در واقع مقادیر  $\Delta H^\circ$  هستند. چون در آن موارد، تفاوت  $\Delta H$  و  $\Delta H^\circ$  اهمیتی نداشت، اشاره‌ای به آن نشد.

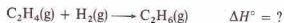
آنتالپی تشکیل را می‌توان مستقیماً اندازه‌گیری کرد یا با استفاده از قانون هیش از سایر داده‌های گرما شیمیایی دیگر محاسبه کرد. نتیجه محاسباتی که در بخش ۵-۵ آمده است،



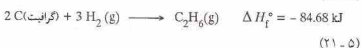
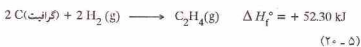
$$\Delta H_f^\circ = -74.9 \text{ kJ}$$

آنتالپی استاندارد تشکیل  $CH_4(g)$  است. در جدول ۵-۱ برخی از آنتالپی‌های استاندارد آمده است.

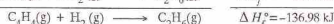
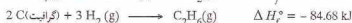
تغییر آنتالپی آزاد برای یک واکنش را می‌توان از آنتالپی آزاد تشکیل ترکیبات درگیر در واکنش محاسبه کرد. مثلاً، تغییر آنتالپی آزاد برای واکنش زیر:



را می‌توان از آنتالپی آزاد تشکیل اتیلن،  $C_2H_4(g)$ ، اتان،  $C_2H_6(g)$  محاسبه کرد:



معادله ۵-۲۰ را به صورت معکوس می‌نویسیم که بیانگر تبدیل  $C_2H_4(g)$  به عناصر سازنده آن است. مقدار مربوط به تغییر آنتالپی برای واکنش معکوس برابر با  $-\Delta H_f^\circ(C_2H_4)$  یا  $52.30$  کیلوژان است. می‌توان تصور کرد که عناصر حاصل از تجزیه  $C_2H_4(g)$  به اضافه یک مول  $H_2(g)$ ، اتان،  $C_2H_6(g)$ ، به‌دست خواهد داد. به‌این ترتیب، معادله ۵-۲۱ به‌صورت نشان داده شده نوشته می‌شود. با جمع این دو معادله، معادله گرمایشیمیایی مطلوب به‌دست خواهد آمد:



به‌این ترتیب،  $\Delta H^\circ$  واکنش برابر است با  $\Delta H_f^\circ(C_2H_6) - \Delta H_f^\circ(C_2H_4)$ . به‌طور کلی، مقدار  $\Delta H^\circ$  برای هر واکنشی را می‌توان با کم کردن مجموع آنتالپی تشکیل مواد واکنش دهنده از مجموع آنتالپی تشکیل فرآورده‌ها به‌دست آورد:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{فرآورده‌ها}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{واکنش‌دهنده‌ها}) \quad (22-5)$$

حرف یونانی بزرگ  $\sum$ ، بیانگر جمع است. با معکوس کردن علامت (واکنش‌دهنده‌ها)،  $\sum \Delta H_f^\circ$  می‌توان فرایندی را نشان داد که در آن مواد واکنش دهنده به عناصر سازنده خود شکسته می‌شوند.

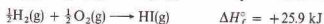
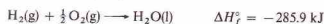
هنگام به‌کار گرفتن این روش برای تعیین مقادیر  $\Delta H^\circ$ ، باید دو نکته را در نظر گرفت:

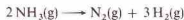
جدول ۵-۱ آنتالپی تشکیل (kJ/mol) برخی از ترکیبات شیمیایی در  $1 \text{ atm}$  و  $25^\circ\text{C}$

$\Delta H_f^\circ$	ترکیب	$\Delta H_f^\circ$	ترکیب
-۸۷٫۸۶	$CS_2(l)$	-۱۲۷٫۰	$AgCl(s)$
-۸۲۲٫۲	$Fe_2O_3(s)$	-۱۶۶۹٫۸	$Al_2O_3(s)$
-۳۶٫۲	$HBr(l)$	-۱۲۱٫۸	$BaCO_3(s)$
-۹۲٫۳	$HCl(l)$	-۵۸٫۸	$BaO(s)$
+۱۳۰٫۵	$HCN(g)$	-۱۲۰٫۶	$CaCO_3(s)$
-۲۶۹	$HF(g)$	-۶۳۵٫۵	$CaO(s)$
-۱۶۹	$HgBr_2(s)$	-۹۸۵٫۵۹	$Ca(OH)_2(s)$
+۲۵٫۹	$HL(g)$	-۵۰۴٫۱۷	$Ca_3P_2(s)$
-۱۷۳٫۲	$HNO_3(l)$	-۹۱۳٫۴	$CF_4(g)$
-۲۲۱٫۱	$H_2O(g)$	-۲۴۱٫۵	$CH_4(g)$
-۲۸۵٫۹	$H_2O(l)$	+۲۲۶٫۷	$C_2H_4(g)$
-۲۰٫۲	$H_2S(g)$	+۵۲٫۳	$C_2H_2(g)$
-۶۰۱٫۸۳	$MgO(s)$	-۸۲٫۶۸	$C_2H_2(l)$
-۴۱۱٫۰	$NaCl(s)$	+۴۹٫۰۴	$C_2H_2(g)$
-۱۱۳٫۰	$NF_3(g)$	-۱۳۳٫۰	$CHCl_3(l)$
-۴۶٫۱۹	$NH_3(g)$	-۲۸٫۰	$CH_3NH_2(g)$
-۳۶۵٫۱	$NH_4NO_3(s)$	-۲۰۱٫۲	$CH_3OH(g)$
+۹۰٫۳۷	$NO(g)$	-۲۳۸٫۶	$CH_3OH(l)$
+۳۳٫۸	$NO_2(g)$	-۲۷۷٫۶	$C_2H_5OH(l)$
+۹٫۲۵	$PH_3(g)$	-۱۱۰٫۰	$CO(g)$
-۲۹۶٫۹	$SO_2(g)$	-۳۹۳٫۰	$CO_2(g)$
-۳۲۸٫۰	$ZnO(s)$	-۲۲۳٫۰	$COCl_2(g)$

بنابراین پایدارترین فرم اکسیژن در  $1 \text{ atm}$  و  $25^\circ\text{C}$ ،  $O_2(g)$  است. این فرم برای محاسبه آنتالپی استاندارد تشکیل به‌کار می‌رود (مانند آنچه که در معادله ۵-۱۷ آمده است). توجه کنید برای عناصری که در طبیعت به‌صورت دو اتمی هستند ( $H_2$ ،  $N_2$ ،  $O_2$ ،  $F_2$ ،  $Cl_2$ ،  $I_2$ )، آنتالپی فرم اتمی آنها بسیار بالاست. فرم پایدار هر یک از این عناصر، مولکول دو اتمی است  $O_2(g)$  برای اکسیژن، نه  $O(g)$ .

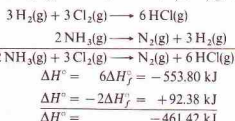
طبق تعریف، آنتالپی استاندارد تشکیل پایدارترین فرم یک عنصر در  $1 \text{ atm}$  و دمای مرجع ( $\Delta H_f^\circ$  برای واکنشی که در آن، این فرم از عنصر از خود آن عنصر به‌وجود می‌آید) برابر صفر است، توجه کنید که می‌توان معادله ۵-۱۶ را بیانگر آنتالپی استاندارد تشکیل (ایتمی)  $C$ ، و معادله ۵-۱۹ را نمایش دهنده آنتالپی آزاد تشکیل  $O_2(g)$  دانست. به‌این ترتیب، آنتالپی تشکیل، نوع معینی از تغییر آنتالپی است. در واقع مقادیر  $\Delta H$  برای واکنش نشان داده شده در شکل‌های ۵-۳ و ۵-۴، به‌ترتیب، مقادیر  $\Delta H_f^\circ$  برای  $H_2O(l)$  و  $HI(g)$  را نشان می‌دهند:





$$\Delta H^\circ = -2\Delta H_f^\circ = +92.38 \text{ kJ}$$

۳- معادله گرمایشیمیایی بالا را جمع می‌کنیم. برای عناصر درگیر در واکنش (یعنی  $\text{Cl}_2$  و  $\text{N}_2$ )، معادله‌ای اضافه نمی‌شود:



عبارت « $\text{H}_2(\text{g})$ » نیز حذف می‌شود. توجه کنید که « $\text{Cl}_2(\text{g})$ » و « $\text{N}_2(\text{g})$ » در معادله نهایی ظاهر می‌شوند، گرچه برای وارد کردن آنها هیچ تدارک و ویژه‌ای دیده نشده بود.

#### مثال ۴-۵

با استفاده از آنتالپی تشکیل، مقدار  $\Delta H^\circ$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



#### حل

مقادیر موردنیاز را از جدول ۵-۱ به دست می‌آوریم.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش دهنده}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{فرآورده}) \\ &= 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - [\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f^\circ(\text{CO})] \\ &= (3 \text{ mol})(-393.5 \text{ kJ/mol}) - [(1 \text{ mol})(-822.2 \text{ kJ/mol}) \\ &\quad + (3 \text{ mol})(-110.5 \text{ kJ/mol})] \\ &= -1180.5 \text{ kJ} + 1153.7 \text{ kJ} = -26.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

#### مثال ۵-۵

بر مبنای داده‌های زیر:



$$\Delta H^\circ = -493.4 \text{ kJ}$$

$\Delta H_f^\circ$  مربوط به  $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$  برابر  $1.0 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ ، و  $\Delta H_f^\circ$  برای  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $285.9 \text{ kJ/mol}$  است. آنتالپی تشکیل  $\text{B}_2\text{H}_6$  را محاسبه کنید.

#### حل

در این مورد، مقدار  $\Delta H^\circ$  هر واکنش معلوم است و مقدار  $\Delta H_f^\circ$  یکی از موارد واکنش دهنده را نیز به دست می‌آوریم:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش دهنده}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{فرآورده}) \\ \Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_3\text{BO}_3) - [\Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{H}_6) + 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] \\ -493.4 \text{ kJ} &= (2 \text{ mol})(-1088.7 \text{ kJ/mol}) - [(1 \text{ mol})\Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{H}_6) \\ &\quad + (6 \text{ mol})(-285.9 \text{ kJ/mol})] \end{aligned}$$

استفاده از آنتالپی تشکیل برای به دست آوردن مقادیر  $\Delta H^\circ$

۱- معادله شیمیایی واکنش را بنویسید.

۲- عبارت‌های معادله زیر را جایگزین کنید:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش دهنده}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{فرآورده})$$

الف- عبارت (فرآورده)  $\sum \Delta H_f^\circ$  جمع آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیباتی است که در سمت راست معادله شیمیایی قرار دارند.

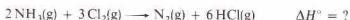
ب- عبارت (واکنش دهنده)  $\sum \Delta H_f^\circ$  جمع آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیباتی است که در سمت چپ معادله شیمیایی قرار دارند.

برای به دست آوردن هر یک از این جمع‌ها، آنتالپی استاندارد تشکیل هر ترکیب را در تعداد مول‌های آن ترکیب در واکنش (که با ضرایب مربوطه در معادله شیمیایی نشان داده شده‌اند) ضرب می‌کنیم.

برای عناصری که در فشار ۱ atm و در دمای مرجع (۲۵°C) در معادله شیمیایی قرار دارند، تغییر آنتالپی در نظر گرفته نمی‌شود.

۱- آنتالپی استاندارد تشکیل بر حسب کیلو ژول بر مول داده می‌شود. هر یک از مقادیر داده شده در جدول ۵-۱، مربوط به تشکیل فقط یک مول از ترکیب است. اگر بیشتر از یک مول (یا کمتر از یک مول) از ترکیب در واکنش مورد مطالعه درگیر باشد، مقدار  $\Delta H_f^\circ$  باید در تعداد مول‌های درگیر ضرب شود.

۲- آنتالپی استاندارد تشکیل یک عنصر در پایدارترین فرم آن در ۱ atm و در دمای مرجع، صفر است. در جمع  $\sum \Delta H_f^\circ$  (واکنش دهنده) و  $\sum \Delta H_f^\circ$  (واکنش دهنده)، عبارتی برای عناصر در نظر گرفته نمی‌شود. واکنش زیر را در نظر بگیرید:

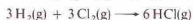


تغییر آنتالپی را به صورت زیر می‌توان محاسبه کرد:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش دهنده}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{فرآورده}) \\ &= 6\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) \\ &= (6 \text{ mol})(-92.30 \text{ kJ/mol}) - (2 \text{ mol})(-46.19 \text{ kJ/mol}) \\ &= -553.80 \text{ kJ} + 92.38 \text{ kJ} = -461.42 \text{ kJ} \end{aligned}$$

محاسبات را با افزودن معادله‌های گرمایشیمیایی مناسب، می‌توان بازمینی و کنترل کرد.

۱- چون در این واکنش ۶ mol  $\text{HCl}(\text{g})$  تولید می‌شود، معادله برای آنتالپی استاندارد تشکیل یک مول  $\text{HCl}(\text{g})$  در ۶ ضرب می‌شود و  $\Delta H_f^\circ$  مربوط به  $\text{HCl}(\text{g})$  نیز در ۶ ضرب می‌شود.



$$\Delta H^\circ = 6\Delta H_f^\circ = -553.80 \text{ kJ}$$

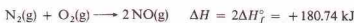
۲- در این واکنش، دو مول  $\text{NH}_3(\text{g})$  مصرف می‌شود. معادله تشکیل  $\text{NH}_3(\text{g})$  در ۲ ضرب شده و برعکس می‌شود. مقدار  $\Delta H_f^\circ$  برای  $\text{NH}_3(\text{g})$  نیز در ۲ ضرب شده و علامت آن تغییر داده می‌شود.

در این مثال، انرژی آزادشده کل در اثر تشکیل پیوند  $(\Delta H = -862 \text{ kJ})$  از انرژی کل لازم برای شکستن پیوندها

$$(\Delta H = + 435 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ} = + 678 \text{ kJ})$$

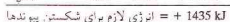
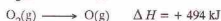
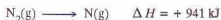
بیشتر است. در نتیجه، واکنش گرمازا است.

در واکنش‌های گرماگیر، عکس این قضیه صادق است. انرژی لازم برای شکستن پیوندها، بیشتر از انرژی آزاد شده در اثر تشکیل آنهاست. واکنش‌های زیر را در نظر بگیرید:

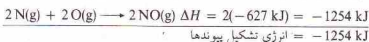


هیچ‌کدام از پیوندهای موجود در این مولکول‌ها، پیوند ساده نیست، در نتیجه آنها را با خط تیره مشخص نمی‌کنیم. اما، انرژی تفکیک پیوند برای هر سه مولکول دو اتمی نشان داده شده در معادله بالا تعیین شده‌اند و می‌توان آنها را برای پیدا کردن  $\Delta H$  واکنشی به کار گرفت.

انرژی لازم برای شکستن پیوندهای  $\text{N}_2(\text{g})$  و  $\text{O}_2(\text{g})$ ، جمع انرژی تفکیک پیوندها در دو مولکول است:



مقدار  $\Delta H$  برای تشکیل دو مول  $\text{NO}(\text{g})$  با ضرب کردن انرژی تفکیک پیوندهای مولکول  $\text{NO}(\text{g})$  در ۲ و تغییر دادن علامت می‌توان به دست آورد:



مقدار  $\Delta H$  واکنش را با جمع مقادیر  $\Delta H$  مربوط به پیوندهای شکسته شده و پیوندهای تشکیل شده می‌توان به دست آورد. چون برای شکستن پیوندهای انرژی بیشتری لازم است تا انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندها. واکنش گرماگیر است:

$$\Delta H = +1435 \text{ kJ} - 1254 \text{ kJ} = +181 \text{ kJ}$$

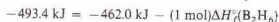
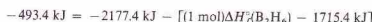


اگر قرار بود فقط انرژی تفکیک مولکول‌های دو اتمی را به کار ببریم، این روش بسیار محدود می‌شد. اما، با به دست آوردن مقادیر تخمینی انرژی پیوند برای پیوندهای مربوط به سایر انواع مولکول‌ها، می‌توان این شیوه را گسترش داد.

مولکولی که بیش از دو اتم داشته باشد، مانند  $\text{H}_2\text{O}$  یا مولکول چنداتمی نامند. در مولکول آب، دو پیوند  $\text{H}-\text{O}$  وجود دارد و تفکیک مولکول آب به اتم‌هایش با شکستن این دو پیوند  $\text{H}-\text{O}$  صورت می‌گیرد. مقدار  $\Delta H$  برای این واکنش:



$$\Delta H = +926 \text{ kJ}$$



## ۵-۷ انرژی پیوندهای شیمیایی

پیوندهای شیمیایی، اتم‌های سازندهٔ مولکول‌ها را در کنار هم‌دیگر نگه‌داشته‌اند (فصل ۷ را ببینید). انرژی لازم برای شکستن پیوندی که دو اتم را در یک مولکول دو اتمی به یکدیگر متصل کرده است، انرژی تفکیک پیوند نام دارد. این مقدار، برحسب کیلوژول بر مول برای پیوندهای گزارش می‌شوند. در معادله‌های زیر که نمایشگر این فرایند هستند، پیوند بین اتم‌ها با خط تیره نشان داده شده است؛ مثلاً،  $\text{H}-\text{H}$  به صورت  $\text{H}-\text{H}$ :



مثبت بودن مقادیر  $\Delta H$  بالا بیانگر جذب انرژی در این فرایندهاست. پیوند شیمیایی مربوط به مولکول  $\text{H}_2$ ، قوی‌ترین پیوند در میان سه پیوند بالاست. گسستن مولکول  $\text{H}_2$ ، بیشترین مقدار انرژی را لازم دارد. اگر یکی از این معادله‌ها برعکس شود، علامت مقدار  $\Delta H$  نیز باید تغییر کند:



تشکیل پیوند شیمیایی با آزاد شدن انرژی همراه است - همان مقدار انرژی برای شکستن پیوند لازم خواهد بود.

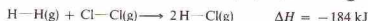
انرژی تفکیک پیوندها را می‌توان برای تعیین برخی از مقادیر  $\Delta H$  به کار گرفت. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



مقدار  $\Delta H$  این واکنش، دو برابر آنتالپی تشکیل  $\text{HCl}(\text{g})$  است، زیرا معادله شیمیایی بالا بیانگر تشکیل دو مولکول  $\text{HCl}(\text{g})$  می‌باشد. مقدار  $\Delta H$  را به شیوه زیر می‌توان از انرژی تفکیک پیوندها به دست آورد. تغییر آنتالپی برابر جمع مقادیر  $\Delta H$  مربوط به انرژی لازم برای شکستن ۱ mol از پیوندهای  $\text{H}-\text{H}$ ، انرژی لازم برای شکستن ۱ mol از پیوندهای  $\text{Cl}-\text{Cl}$ ، و انرژی آزادشده در اثر تشکیل ۲ mol از پیوندهای  $\text{H}-\text{Cl}$  است:



جمع معادله‌های بالا، چنین است:



جدول ۵ - میانگین انرژی برخی پیوندها (kJ/mol)\*

پیوند	میانگین انرژی	پیوند	میانگین انرژی
Br—Br	۱۹۳	H—I	۲۹۷
C—C	۳۳۷	I—I	۱۵۱
C=C	۶۱۹	N—Cl	۲۰۱
C≡C	۸۱۲	N—H	۳۸۹
C—Cl	۳۳۶	N—N	۱۵۹
C—F	۴۸۵	N=N	۴۱۸
C—H	۴۱۴	N≡N	۹۴۱
C—N	۲۹۳	O—Cl	۲۰۵
C=N	۶۱۶	O—F	۱۸۲
C≡N	۸۷۹	O—H	۴۶۳
C—O	۳۳۵	O—O	۱۳۸
C=O	۷۰۷	O <sub>۲</sub> **	۴۹۲
Cl—Cl	۲۴۳	P—Cl	۲۲۶
F—F	۱۵۵	P—H	۳۱۸
H—Br	۳۶۲	S—Cl	۲۷۶
H—Cl	۴۳۱	S—H	۳۳۹
H—F	۵۶۵	S—S	۲۱۳
H—I	۲۳۵		

است. چون انرژی بسیاری از پیوندها به صورت تقریبی درست است، مقدار  $\Delta H$  به دست آمده با استفاده از این مقادیر نیز باید تخمینی تلقی شود. در برخی مولکول‌ها، دو اتم با پیوندهای مضاعف به یکدیگر متصل‌اند. مثلاً دو اتم نیتروژن، برحسب نوع مولکول، می‌توانند به وسیله یک پیوند ساده (N—N)، یک پیوند دوگانه (N=N)، یا یک پیوند سه‌گانه به یکدیگر متصل باشند. در جدول ۵ - ۲، پیوندهای مضاعف مشخص شده‌اند. توجه کنید که ترتیب افزایش انرژی پیوند در دسته‌ای از این ترکیبات به صورت پیوند ساده > پیوند دوگانه > پیوند سه‌گانه است:

N—N + 159 kJ/mol	C—C + 347 kJ/mol	C—N + 293 kJ/mol
N=N + 418 kJ/mol	C=C + 619 kJ/mol	C=N + 616 kJ/mol
N≡N + 941 kJ/mol	C≡C + 812 kJ/mol	C≡N + 879 kJ/mol

هنگام استفاده از انرژی پیوندها برای تعیین  $\Delta H$  برای یک واکنش باید سه عامل را مدنظر گرفت:

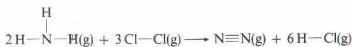
۱ - این روش، همان‌طور که نشان داده شد، باید فقط برای واکنش‌هایی به کار رود که تمام موارد واکنش‌دهنده و فرآورده‌های آنها گاز باشند.

۲ - نتیجه این نوع محاسبات را باید تخمینی تلقی کرد زیرا مقدار انرژی بسیاری از پیوندها تقریبی است.

۳ - در برخی موارد، انرژی پیوندهای معینی که به آسانی قابل توصیف نیستند، با الگوی میانگین انرژی پیوندها سازگار نیست، تا زمانی که این گونه پیوندها را مورد بحث قرار دهیم (بخش ۸ - ۴)، باید از آوردن مثال‌هایی که شامل این پیچیدگی‌ها باشند، خودداری کنیم.

## مثال ۵ - ۶

با استفاده از میانگین انرژی پیوندها، مقدار  $\Delta H$  برای واکنش زیر را حساب کنید:



### حل

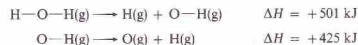
می‌توان تصور کرد که این واکنش طی چند مرحله صورت می‌گیرد. هنگام شکستن پیوند، انرژی جذب می‌شود ( $\Delta H$  مثبت است)، و در صورت تشکیل پیوند، انرژی آزاد می‌گردد ( $\Delta H$  منفی است). در این

\* واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها در حالت گازی هستند.

\*\* پیوند دوگانه اکسیژن مولکولی.

۱۷. مقادیر  $\Delta H$  برای سایر انواع واکنش‌ها را می‌توان با استفاده از انرژی پیوندها محاسبه کرد، به شرطی که عبارت‌هایی برای به حساب آوردن تغییر حالت موارد واکنش‌دهنده و فرآورده‌ها به کار گرفته شوند. در این کتاب، به این نوع محاسبات نمی‌پردازیم.

به فرآیندی اشاره دارد که در آن، دو مول از پیوندهای O—H شکسته می‌شوند. بنابراین، میانگین انرژی پیوند برای پیوندهای O—H برابر با  $(2 \text{ mol}) \times 463 \text{ kJ} + 463 \text{ kJ/mol}$  خواهد بود. پیوندهای O—H در مولکول  $\text{H}_2\text{O}$  هم‌آرزدند. اما در صورتی که قرار باشد این پیوندها یک به یک شکسته شوند، در آن صورت مقادیر  $\Delta H$  یکسان نخواهند بود.



به‌طور کلی، شکستن دومین پیوند در مولکول‌هایی مانند  $\text{H}_2\text{O}$  آسان‌تر از شکستن نخستین پیوند است. پایداری قطعه باقیمانده از حذف یک H (یعنی O—H)، به اندازه مولکول اولیه (یعنی O—H) نیست. مقادیر  $\Delta H$  مربوط به یک‌ایک مراحل بالا برای ما اهمیتی ندارد. میانگین مقدار  $\Delta H$  برای این مراحل برابر  $463 \text{ J/mol}$  است که میانگین انرژی پیوند و مقدار به کارگرفته شده برای محاسبات مربوط به پیوند O—H می‌باشد.

( قدرت یک پیوند در مولکول به ساختار کلی مولکول بستگی دارد. در نتیجه، انرژی پیوند نوع معینی از پیوند در تمام مولکول‌های دارای آن پیوند یکسان نیست). مثلاً، انرژی پیوند O—H در مولکول  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  با انرژی پیوند O—H در مولکول  $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$  تفاوت دارد. مستقادی که در جدول ۵ - ۲ آمده، انرژی تفکیک پیوند در مولکول‌های دو اتمی هستند. مقادیر دیگر میانگین انرژی پیوندها می‌باشند و هریک از این مقادیر، میانگین به دست آمده از موارد بسیاری

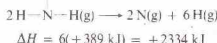


راه کوتاه‌تری نیز برای حل این مسئله وجود دارد. تمام پیوندهای شکسته‌شده (با  $\Delta H$  مثبت) و تمام پیوندهای تشکیل شده (با  $\Delta H$  منفی) را فهرست می‌کنیم. پاسخ، جمع جبری ارقام این فهرست است. در نتیجه:

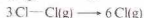
پیوندهای شکسته‌شده	$\Delta H$ :
۶ mol of N—H پیوندها	6 mol( + 389 kJ/mol) = + 2334 kJ
3 mol of Cl—Cl پیوندها	3 mol( + 243 kJ/mol) = + 729 kJ
پیوندهای تشکیل شده	
1 mol of N≡N پیوندها	1 mol( - 941 kJ/mol) = - 941 kJ
6 mol of H—Cl پیوندها	6 mol( - 431 kJ/mol) = - 2586 kJ
نتیجه :	- 464 kJ

در بخش ۵- ۶، برای محاسبه مقدار  $\Delta H$  این واکنش، از آنتالپی تشکیل ترکیبات استفاده کردیم. مقدار به دست آمده با این روش (۴۶۱ - kJ)، قابل اعتمادتر از مقدار به دست آمده از انرژی پیوندها (یعنی ۴۶۴ - kJ) است.

فرایند، ۶ mol از پیوندهای N—H شکسته می‌شوند:



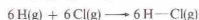
سه مول از پیوندهای Cl—Cl نیز شکسته می‌شوند:



یک مول از پیوندهای  $\text{N} \equiv \text{N}$  تشکیل می‌شود:



شش مول از پیوندهای H—Cl نیز تشکیل می‌شود:



با جمع کردن این مراحل، به جواب مسئله می‌رسیم:



### چکیده مطالب

شیمی گرمایی با مطالعه گرمای آزاد شده یا جذب شده به وسیله تغییرهای شیمیایی و فیزیکی سر و کار دارد. واحد به کار رفته در تمام اندازه‌گیری‌های انرژی، شامل اندازه‌گیری گرمای ذوب است. مقیاس دما در اندازه‌گیری‌های علمی، مقیاس سلسیوس است.

**ظرفیت گرمایی** یک نمونه، مقدار انرژی لازم برای افزایش دمای نمونه به اندازه یک درجه سلسیوس است. تغییر گرمایی یک واکنش را با انجام دادن آن واکنش در دستگاهی به نام **گرماسنج** و اندازه‌گیری تغییر دمای گرماسنج و محتویات آن، می‌توان تعیین کرد. مقدار گرمای مربوطه را از این تغییر دما و از ظرفیت گرمایی کل گرماسنج و محتویات آن می‌توان محاسبه کرد.

گرمای آزاد شده یا تولیدشده به وسیله یک واکنش شیمیایی به خاصیتی به نام **آنتالپی** (یا محتوی گرمایی) مربوط است. اگر آنتالپی فرآورده‌های یک واکنش، بیشتر از آنتالپی مواد واکنش‌دهنده باشد، در آن صورت، انجام واکنش با جذب گرما همراه خواهد بود. این نوع واکنش‌ها را **گرمایگیر** نامند، و تغییر آنتالپی،  $\Delta H$ ، برای آنها مثبت است. اگر آنتالپی فرآورده‌های یک واکنش، کمتر از آنتالپی مواد واکنش‌دهنده باشد، انجام واکنش با آزاد شدن گرما همراه خواهد بود. واکنشی از این نوع را **گرمایرساننده**، و  $\Delta H$  واکنشی که گرما آزاد کند، منفی است.

**معادله گرمایشیمیایی** شامل یک معادله شیمیایی همراه با مقدار  $\Delta H$  مربوط به معادله است که برحسب مقادیر مولی بیان می‌شود. مسائل

استوکیومتری که شامل تغییرات گرمایی باشند را با استفاده از معادله‌های گرما شیمیایی می‌توان حل کرد. این معادله‌ها را می‌توان در عددی ضرب  $\Delta H$  نیز در همان عدد ضرب خواهد شد، یا بر عددی تقسیم  $\Delta H$  نیز بر همان عدد تقسیم خواهد شد، یا معکوس کرد (علامت  $\Delta H$  نیز تغییر خواهد کرد).

معادله‌های گرما شیمیایی را می‌توان بر مبنای نتایج به دست آمده از آزمایش‌های گرماسنجی نوشت. سه روش دیگر نیز برای به دست آوردن این معادله‌ها از داده‌های گرما شیمیایی بیان شده است.

۱- تعدادی از معادله‌های گرمایشیمیایی را می‌توان جمع زد و معادله گرما شیمیایی جدیدی به دست آورد. توجه این روش، بر مبنای **قانون هس** است که می‌گوید مقدار  $\Delta H$  یک واکنش ثابت است، خواه این واکنش در یک مرحله صورت گیرد، خواه در چندین مرحله.

۲- **آنتالپی تشکیل استاندارد** را می‌توان برای به دست آوردن آنتالپی تغییر یک واکنش، با استفاده از معادله زیر به دست آورد:

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{فرآورده‌ها}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{واکنش‌دهنده‌ها})$$

۳- **میانگین انرژی پیوندها** را نیز می‌توان به کار گرفت. مقدار  $\Delta H$  واکنش، جمع مقادیر  $\Delta H$  برای انرژی مربوط به شکستن پیوندهای شیمیایی در مواد واکنش‌دهنده و  $\Delta H$  برای انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندهای فرآورده‌هاست.

اما، میانگین انرژی پیوند به انرژی پیوندهای مربوط به یک مولکول چند اتمی اشاره دارد و این مقدار میانگین بر مبنای تعداد زیاد از موارد به دست آمده است.

**Caloric** کالری (بخش ۵- ۲)، مقدار تقریبی گرمای لازم برای بالا بردن دمای ۱ g آب از ۲۰°C به ۱۵°C؛ و با رابطه (دقیق)  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

### مفاهیم کلیدی

**Bond energy** انرژی پیوند (بخش ۵- ۷). انرژی لازم برای شکستن پیوند بین دو اتم در یک مولکول. این عبارت کنی دروسگیرنده دو نوع اندازه‌گیری است.

**انرژی تفکیک پیوند** به انرژی لازم برای شکستن یک پیوند مشخص که دو اتم در یک مولکول دو اتمی معین در کنار هم نگاه می‌دارد گفته می‌شود.

تعریف می‌شود.

**Calorimeter دماسنج** (بخش ۵ - ۳). دستگاهی که برای اندازه‌گیری گرمای انتقال یافته در یک واکنش شیمیایی و تغییرات فیزیکی به کار می‌رود. **Celsius temperature scale** مقیاس دمای سلسیوس (بخش ۵ - ۲). مقیاس اندازه‌گیری دما که بر گاردن  $^{\circ}\text{C}$  به دمای انجماد نرمال آب و  $100^{\circ}\text{C}$  به دمای جوش نرمال آب مبتنی است.

**Endothermic reaction واکنش گرم‌گیر** (بخش ۵ - ۴). واکنشی شیمیایی که گرما جذب کند.

**انرژی انترژی** (بخش ۵ - ۱). ظرفیت یا استعداد انجام کار.

**Enthalpy, H آنتالپی** (بخش ۵ - ۲). محتوی گرمایی یک نمونه از ماده؛ برای واکنشی که در فشار ثابت انجام گیرد، تغییر آنتالپی،  $\Delta H$ ، شامل گرهای منتقل شده (جذب شده یا آزاد شده) است.

**Exothermic reaction واکنش گرم‌زا** (بخش ۵ - ۶). برای یک ترکیب مبین، تغییر آنتالپی واکنشی است که در آن  $1 \text{ mol}$  از آن ترکیب از پایدارترین فرم عناصر سازنده‌اش به‌وجود آید.

**Fahrenheit temperature scale مقیاس دمای فارنهایت** (بخش ۵ - ۲). مقیاس اندازه‌گیری دما که در آن دمای انجماد نرمال آب،  $32^{\circ}\text{F}$  و دمای

جوش نرمال آب،  $212^{\circ}\text{F}$  است.

**Heat گرما** (بخش ۵ - ۲). نوعی انرژی که خود به خود از جسمی با دمای بالاتر به جسمی با دمای پایین‌تر منتقل می‌شود.

**Heat capacity ظرفیت گرمایی** (بخش ۵ - ۳). مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک جسم به اندازه  $1^{\circ}\text{C}$ .

**Joule, J ژول** (بخش ۵ - ۱). واحد SI برای اندازه‌گیری انرژی؛  $1 \text{ kgm}^2/\text{s}^2$ .

**Law of constant heat summation قانون هس**، **Law of Hess**.

**قانون جمع ثابت گرما** (بخش ۵ - ۵). تغییر آنتالپی هر واکنش شیمیایی ثابت است. خواه واکنش در یک مرحله صورت گیرد، خواه در چند مرحله.

**Polyatomic molecule مولکول چند اتمی** (بخش ۵ - ۷). مولکولی که شامل بیش از دو اتم باشد.

**Specific heat ویژه گرما** (بخش ۵ - ۲). مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای  $1 \text{ g}$  از جسم به اندازه  $1^{\circ}\text{C}$ .

**Temperature دما** (بخش ۵ - ۲). درجه‌گرما یا سرد بودن؛ آن خاصیت ماده که جهت انتقال خود به خودی گرما را مشخص می‌کند.

**Thermochemistry شیمی‌گرمایی** (مقدمه). مطالعه تغییرات انرژی مربوط به تغییرات شیمیایی و فیزیکی.

## مسائل \*

### اندازه‌گیری دما، گرماسنجی

۱-۵ دمای طبیعی بدن  $37^{\circ}\text{C}$  است. دمای طبیعی بدن بر حسب درجه سلسیوس چقدر است؟

۲-۵ چند درجه سلسیوس معادل  $4^{\circ}\text{F}$  است؟

۳-۵ چند درجه سلسیوس معادل  $4^{\circ}\text{F}$  است؟

۴-۵ ترموستاتی در  $68^{\circ}\text{F}$  تنظیم شده است. این درجه بر حسب سلسیوس چقدر است؟

۵-۵ ظرفیت گرمایی  $325 \text{ g}$  چقدر است؟

۶-۵ ظرفیت گرمایی چند گرم آب  $1^{\circ}\text{C}$  است؟

۷-۵ چند کیلوژول گرما دمای  $175 \text{ g}$  آب را از  $22^{\circ}\text{C}$  به  $50^{\circ}\text{C}$  می‌رساند؟

۸-۵ چند کیلوژول گرما دمای  $175 \text{ g}$  آب را از  $23^{\circ}\text{C}$  به  $42^{\circ}\text{C}$  می‌رساند؟

۹-۵ در صورتی که برای رساندن دمای  $150 \text{ g}$  اتیل الکل از  $22^{\circ}\text{C}$  به  $20^{\circ}\text{C}$ ،  $124 \text{ J}$  گرما لازم باشد، گرمای ویژه اتیل الکل چقدر است؟

۱۰-۵ در صورتی که برای رساندن دمای  $160 \text{ g}$  آهن از  $23^{\circ}\text{C}$  به  $30^{\circ}\text{C}$ ،  $1861 \text{ J}$  گرما لازم باشد، گرمای ویژه آهن چقدر است؟

۱۱-۵ گرمای ویژه سرب  $229 \text{ J/g}$  است. برای رساندن دمای  $208 \text{ g}$  سرب از  $23^{\circ}\text{C}$  به  $65^{\circ}\text{C}$ ،  $27 \text{ kJ}$  گرما لازم است؟

۱۲-۵ اگر  $95 \text{ g}$  گرما دمای نمونه‌ای از طلا را از  $21^{\circ}\text{C}$  به  $29^{\circ}\text{C}$  برساند، جرم این نمونه چقدر است؟ گرمای ویژه طلا  $133 \text{ J/g}$  است.

۱۳-۵ گرمای ویژه نیکل  $221 \text{ J/g}$  است. اگر  $40 \text{ g}$  گرما به یک نمونه  $23^{\circ}\text{C}$  گرمی از نیکل در دمای  $23^{\circ}\text{C}$  داده شود، دمای نهایی این نمونه چقدر است؟

۱۴-۵ گرمای ویژه اتیل الکل  $2371 \text{ J/g}$  است. اگر  $112 \text{ g}$  دمای  $175^{\circ}\text{C}$  نمونه از دی‌اتیل اتر را به  $27^{\circ}\text{C}$  برساند، دمای اولیه این نمونه چقدر بوده است؟

۱۵-۵ یک نمونه  $145 \text{ g}$  گرمی از استیک‌اسید،  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، در یک بسم

گرماسنج در اکسیژن زیاد سوزانده شده است. این گرماسنج که ظرفیت گرمایی آن به تنهایی  $26 \text{ kJ/g}$  است، حاوی  $750 \text{ g}$  آب می‌باشد. دمای این گرماسنج و محتویات آن از  $23^{\circ}\text{C}$  به  $27.9^{\circ}\text{C}$  افزایش یافته است. از سوختن  $10 \text{ g}$  مول استیک‌اسید چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

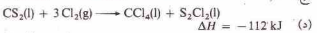
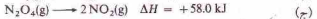
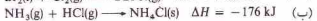
۱۶-۵ یک نمونه  $2.30 \text{ g}$  کربن،  $\text{C}$ ، در یک گرماسنج در مقدار زیادی اکسیژن سوزانده شد. این گرماسنج که ظرفیت گرمایی آن به تنهایی  $27 \text{ kJ/g}$  است، حاوی  $100 \text{ g}$  آب است. دمای این گرماسنج و محتویات آن از  $22^{\circ}\text{C}$  به  $27.0^{\circ}\text{C}$  افزایش یافته است. از سوختن  $10 \text{ g}$  مول کربن چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

۱۷-۵ از سوختن  $10 \text{ g}$  مول گلوکز،  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ،  $10^3 \text{ kJ}$  گرما آزاد می‌شود. اگر  $1250 \text{ g}$  گلوکز در گرماسنجی حاوی  $950 \text{ g}$  آب سوزانده شود، دمای این مجموعه از  $20^{\circ}\text{C}$  به  $23.2^{\circ}\text{C}$  برسد، ظرفیت گرمایی این گرماسنج چقدر است؟

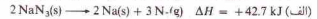
۱۸-۵ از سوختن  $10 \text{ g}$  مول ساکارز،  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ،  $10^3 \text{ kJ}$  گرما آزاد می‌شود. گرماسنجی با ظرفیت گرمایی  $1.23 \text{ kJ/g}$  حاوی  $90 \text{ g}$  آب است. چند گرم ساکارز در این گرماسنج باید سوزانده شود تا دمای گرماسنج و محتویات آن از  $23^{\circ}\text{C}$  به  $27^{\circ}\text{C}$  برسد؟

### معادلات شیمیایی

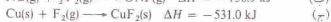
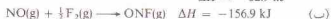
۱۹-۵ تعیین کنید که در یک واکنش‌های زیر گرم‌زا یا گرماگیر هستند:



۲۰-۵ تعیین کنید که در یک واکنش‌های زیر گرم‌زا یا گرماگیر هستند:



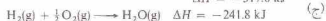
\* مسائل مشکل با ستاره مشخص شدند. پاسخ مسائل فرد در پیوست کتاب آمده است.



مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



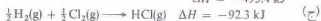
معادلات زیر داده شده است:



مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



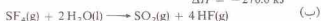
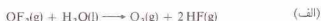
معادلات زیر داده شده است:



مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



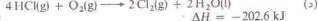
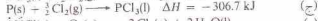
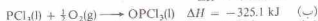
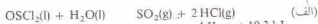
معادلات زیر داده شده است:



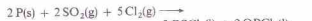
مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



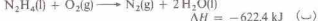
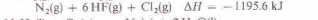
معادلات زیر داده شده است:



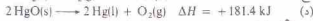
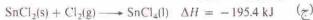
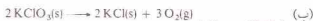
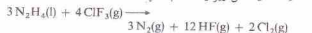
مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



معادلات زیر داده شده است:



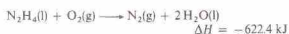
مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



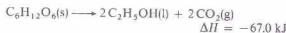
۹۰- ۲۱ از سوختن ۰۰۰g مری پتازن،  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  و  $\text{O}_2(\text{g})$   $2198.4 \text{ kJ}$  گرما آزاد شده و  $\text{CO}_2(\text{g})$  و  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  به دست می‌آید. معادله گرمایشیمی سوختن یک مول  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  را بنویسید.

۹۰- ۲۲ از سوختن ۰۰۰g مری ایتیل الکل،  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  و  $\text{O}_2(\text{g})$   $2969.9 \text{ kJ}$  گرما آزاد شده و  $\text{CO}_2(\text{g})$  و  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  به دست می‌آید. معادله ترموشیمیایی سوختن یک مول  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  را بنویسید.

۹۰- ۲۳ هیدرازین،  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ ، در سوختن موشک مورد استفاده قرار می‌گیرد. معادله ترموشیمیایی سوختن هیدرازین به صورت زیر است:

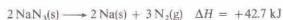


از سوختن ۰۰۰g مری  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟  
۹۰- ۲۴ در اثر تخمیر عصاره میوه، گلوکز،  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  موجود در آن به ایتیل الکل  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  تبدیل می‌شود و شراب به دست می‌آید:



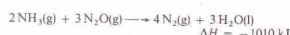
در اثر تولید یک لیتر شراب که حاوی ۰۰۰g مری  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  است چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

۹۰- ۲۵ معادله گرمایشیمیایی زیر مورد نظر است:



(الف) مقدار  $\Delta H$  برای تهیه ۰۰۰kg مری  $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$  چقدر است؟ (ب) یا ۰۰۰kg مری چند گرم  $\text{NaN}_3(\text{s})$  تجزیه می‌شود؟

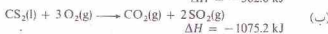
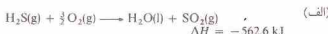
۹۰- ۲۶ معادله گرمایشیمیایی زیر مورد نظر است:



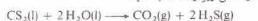
(الف) از واکنش ۰۰۰g مری  $\text{N}_2\text{O}$  با مقدار زیادی  $\text{NH}_3$  چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟ (ب) طی واکنشی که ۰۰۰g مری  $\text{N}_2$  تولید می‌شود چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟

### قانون هس

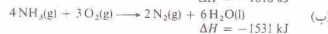
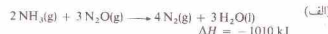
۹۰- ۲۷ معادلات زیر داده شده است:



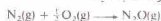
مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



۹۰- ۲۸ معادلات زیر داده شده است:

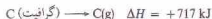


مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:

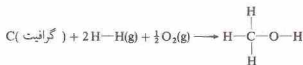


۹۰- ۲۹ معادلات زیر داده شده است:





بايد به كل انرژی مورد نیاز افزوده شود.  
 $60 - 5$  با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) آنتالپی تشکیل  $CH_3OH(\text{g})$  را محاسبه کنید:

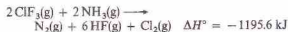


توجه داشته باشید که در مورد مقادیر آنتالپی تشکیل برای پیوندهای C-H و C-O فرض بر این است که C(g) به کار رفته است، در نتیجه:

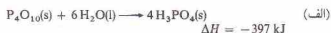


مسائل طبقه بندی نشده

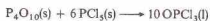
۶۱-۵ معادله گرمایشیایی زیر داده شده است:



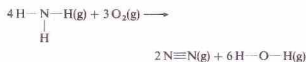
آنتالپی استاندارد تشکیل  $ClF_3(\text{g})$  را محاسبه کنید.  
 ۶۲-۵ بر اساس معادله گرمایشیایی داده شده در مسئله ۵-۶۱، بگویید چه مقدار گرما از واکنش کامل ۱۵۵g  $ClF_3(\text{g})$  با  $NH_3(\text{g})$  آزاد می‌شود؟  
 ۶۳-۵ معادلات زیر داده شده‌اند:



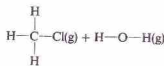
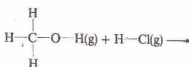
مقدار  $\Delta H$  واکنش زیر را بیابید:



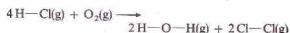
۶۴-۵ یک نمونه ۵۰ گرمی از گلوکوزیک اسید،  $H_6C_6H_{12}O_6(\text{s})$  در یک بعب گرماسنج در  $O_2(\text{g})$  زیاد سوخته شده است. این گرماسنج که ظرفیت گرمایی آن به تنهایی  $27.0^\circ\text{C}$  است، حاوی  $1.25 \text{ kg}$  آب است. دمای این گرماسنج و محتویات آن از  $22.0^\circ\text{C}$  به  $25.2^\circ\text{C}$  می‌رسد از سوختن  $1.0 \text{ g}$  مول گلوکوزیک اسید چه مقدار گرما آزاد می‌شود؟  
 ۶۵-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



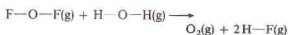
۵۴-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵)  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



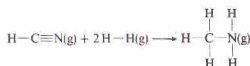
۵۵-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵)  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



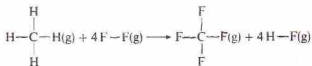
۵۶-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵)  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



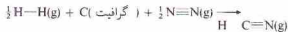
۵۷-۵ (الف) با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵)  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



(ب) با استفاده از آنتالپی‌های استاندارد تشکیل موجود در جدول ۲-۵  $\Delta H^\circ$  واکنش زیر را محاسبه کنید. میزان سازگاری این مقادیر چقدر است؟  
 ۵۸-۵ (الف) با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵)  $\Delta H$  واکنش زیر را محاسبه کنید:



(ب) با استفاده از آنتالپی‌های استاندارد تشکیل موجود در جدول ۲-۵  $\Delta H^\circ$  این واکنش را محاسبه کنید. میزان سازگاری این مقادیر چقدر است؟  
 ۵۹-۵ با استفاده از انرژی‌های متوسط پیوندی (جدول ۲-۵) آنتالپی تشکیل  $HCN(\text{g})$  را محاسبه کنید:



توجه داشته باشید که در مورد مقادیر آنتالپی تشکیل برای پیوندهای C-H و C  $\equiv$  N فرض بر این است که C(g) به کار رفته است، در نتیجه:

$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$   
 $l = (n-1)$   
 $m =$   
 $S = \pm 1/2$

## ساختار الکترونی اتم‌ها

در این فصل، بحث دربارهٔ ساختار اتمی را که در فصل ۲ آغاز شد، ادامه می‌دهیم. در اینجا، عمدتاً، با تعداد، آرایش، و انرژی الکترون‌ها در یک اتم سر و کار داریم. در واقع، ساختار الکترونی هر اتم تعیین‌کنندهٔ خواص شیمیایی آن اتم است. بخش اعظم نظریهٔ ساختار اتمی از آزمایش‌های انجام شده با تابش الکترومغناطیسی به دست آمده است. در نتیجه ابتدا به ماهیت و نوع این انرژی می‌پردازیم.

### ۱-۶ تابش الکترومغناطیسی

امواج رادیویی، امواج زیر قرمز، نور مرئی، و اشعهٔ X، انواع تابش‌های الکترومغناطیسی‌اند. تابش الکترومغناطیسی، در فضا به صورت موجی حرکت می‌کند (شکل ۱-۶). برای توصیف این امواج از اصطلاحات زیر استفاده می‌شود.

- ۱- طول موج،  $\lambda$  (لاندا)، فاصلهٔ بین دو نقطهٔ مشابه بر روی دو موج پی در پی است (مانند فاصلهٔ بین قلهٔ تا قلهٔ یا درهٔ تا درهٔ).
- ۲- دامنهٔ  $a$ ، یک موج برابر با بلندی قله (یا عمق دره) است. شدت  $I$  (یا روشنایی) تابش با مربع دامنه آن، یعنی  $a^2$  متناسب است.
- ۳- تمام امواج الکترومغناطیسی، در خلأ صرف‌نظر از طول موج‌شان، با سرعت یکسان،  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$  حرکت می‌کنند. این سرعت را سرعت نور نامند و با نماد  $c$  مشخص می‌شود.
- ۴- فرکانس یک تابش،  $\nu$ ، تعداد موج‌های است که طی یک ثانیه از یک نقطه می‌گذرند. برای نوع معینی از تابش، حاصل ضرب طول موج در تعداد موج‌ها در ثانیه (فرکانس) برابر فاصلهٔ طی شده در ثانیه (سرعت نور) است:

$$\lambda \nu = c \quad (1-6)$$

و به این ترتیب،

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2-6)$$

در این کتاب، واحد بر ثانیه  $(1/8)$  یا  $(8^{-1})$  را برای فرکانس به کار می‌بریم. توجه کنید که بیان  $c$  بر حسب متر بر ثانیه و  $\lambda$  بر حسب متر در معادله ۲-۶، مقدار  $\nu$  را بر حسب بر ثانیه<sup>۲</sup> به دست خواهد داد. واحد SI برای فرکانس، هرتز (Hz) است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$1 \text{ Hz} = 1/\text{s}$$

واحد هرتز، به افتخار هاینریش هرتز که در ۱۸۸۸ میلادی امواج الکترومغناطیسی دارای طول موج بلندتر از نور مرئی را ساخت و نشان داد که تابش الکترومغناطیسی طول موج بلند، همان پدیده‌هایی را بروز می‌دهد که نور نامگذاری شده است.

طیف امواج الکترومغناطیسی در شکل ۲-۶ نمایش داده شده است. امواج رادیویی دارای طول موج‌های بسیار بلند هستند. امواج زیر قرمز (تابش گرمایی) طول موج متوسطی دارند و اشعهٔ گاما (حاصل از تابش رادیواکتیو) دارای طول موج‌های بسیار کوتاه‌اند. نور سفید (نور مرئی) شامل تابش باطول موج در گسترهٔ تقریبی  $4 \times 10^{-7} \text{ m}$  تا  $7 \times 10^{-7} \text{ m}$  (برابر با  $400 \text{ nm}$  تا  $700 \text{ nm}$ ) است.<sup>۵</sup>

#### 1. Infrared waves

#### 2. Intensity

۳. گاهی اوقات این واحد به صورت سیکل بر ثانیه (cycle/s) ثبت می‌شود، زیرا فرکانس برابر با تعداد سیکل‌ها یا موج‌هایی که از یک نقطهٔ معین در یک ثانیه می‌گذرد. در اینجا، لازم است که طول موج بر حسب واحدی مانند متر بر سیکل ثبت شود تا حذف واحدها ممکن شود.

#### 4. Heinrich Hertz

۵. در گذشته، طول موج را بر حسب واحد آنگستروم ( $\text{\AA}$ )،  $10^{-10} \text{ m}$ ، اندازه‌گیری می‌کردند. این واحد، جزء دستگاه بین‌المللی نیست. مجمع بین‌المللی اوزان و اندازه‌ها توصیه می‌کند که نانومتر (nm)،  $10^{-9} \text{ m}$ ، به جای آن به کار رود.

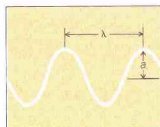
$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-2} \text{ nm}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^7 \text{ \AA}$$

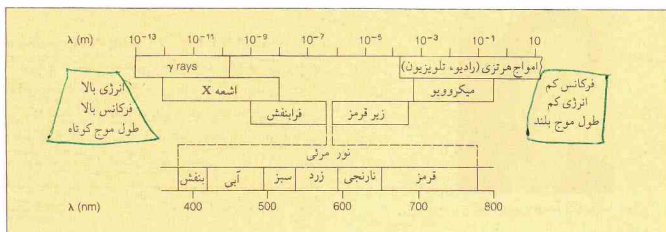
بنابراین

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}, \quad 1 \text{ nm} = 10^7 \text{ \AA}$$

گسترهٔ  $400 \text{ nm}$  تا  $700 \text{ nm}$  یا  $4000 \text{ \AA}$  تا  $7000 \text{ \AA}$  مربوط است.



شکل ۱-۶ طول موج،  $\lambda$ ، و دامنهٔ  $a$ ، یک موج



شکل ۶-۲ تابش الکترومغناطیسی. (توجه کنید که گستره تقریبی تابشهای الکترومغناطیسی بر مقیاس لگاریتمی در بخش بالای نمودار رسم شده است. طیف نور مرئی، به این روال رسم شده است.)

حل

(الف) معادله ۶-۲. یاباگر رابطه فرکانس با طول موج است. چون  $c$  برحسب واحد متر بر ثانیه داده شده، باید  $\lambda$  به متر تغییر داده شود. در نتیجه:

$$? \text{ m} = 700 \text{ nm} \cdot \frac{10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 7.00 \times 10^{-7} \text{ m}$$

در نتیجه با استفاده از معادله ۶-۲،

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (۲-۶)$$

$$= \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{7.00 \times 10^{-7} \text{ m}} = 4.29 \times 10^{14} / \text{s}$$

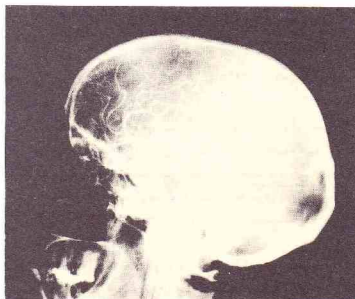
(ب) طول موج این تابش برابر  $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}$  است. در نتیجه،

$$v = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.00 \times 10^{-7} \text{ m}} = 7.50 \times 10^{14} / \text{s}$$

توجه کنید که نور دارای طول موج بلندتر (نور قرمز)، فرکانس پایین تری دارد. به سخن دیگر، طی یک ثانیه تعداد کمتری از امواج دارای طول موج بلندتر از یک نقطه می گذرند.



یک اجاق میکروویو (ریز موج). امواج میکروویو، تابشهای الکترومغناطیسی با طول موج بلندتر از نور مرئی، در گستره  $10^{-3} \text{ m}$  تا  $10^{-1} \text{ m}$  هستند.



عکس گرفته شده از یک چنین با اشعه X. پس از تزریق یک ماده مات در رگ، هدف از گرفتن این عکس تعیین گرفتگی یک رگ خونی به وسیله یک تومور یا لخته خونی بوده است. اشعه X امواج الکترومغناطیسی با طول موج کوتاه تر از نور مرئی در گستره  $10^{-12} \text{ m}$  تا  $10^{-7} \text{ m}$  است.

نظریه موج، بسیاری از خواص تابش الکترومغناطیسی را با موفقیت تفسیر می کند. اما تفسیر بعضی از خواص این تابشها فقط هنگامی امکان پذیر می شود که چنین تابشهایی را متشکل از ذرات در نظر بگیریم. در ۱۹۰۰ میلادی ماکس پلانک<sup>۱</sup> نظریه کوانتومی انرژی تابش را بیان کرد. پیشنهاد کرده که انرژی تابشی فقط به صورت کمیت های جدا از هم به نام کوانتا، جذب یا منتشر می شود. انرژی هر کوانتوم،  $E$ ، متناسب با فرکانس تابش،  $\nu$  است:

1. Max Plank

مثال ۶-۱

فرکانس (الف) یک نور قرمز با طول موج  $700 \text{ nm}$ ، و (ب) نور بنفش با طول موج  $400 \text{ nm}$  چقدر است؟



نیلس بوهر، ۱۸۸۵ تا ۱۹۶۲

$$E = hv$$

(۳-۶)

ثابت تناسب، یعنی  $h$  ثابت پلانک،  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  است.

چون بین  $E$  و  $\nu$  تناسب مستقیم وجود دارد، تابش پر انرژی دارای فرکانس بالاتری است. فرکانس بالا به این معنی است که تعداد زیادی از امواج، طی یک ثانیه، از یک نقطه می‌گذرند. در نتیجه، طول موج تابش پر انرژی باید کوتاه باشد. از سوی دیگر تابش کم انرژی دارای فرکانس پایین‌تر و طول موج بلندتر است. آلبرت اینشتین<sup>۱</sup> در ۱۹۰۵ پیشنهاد کرد که کوانتوم‌های پلانک در واقع تکه‌های ناپیوسته انرژی‌اند که بعداً فوتون نامیده شدند.

مرئی است، پرتوی از نور سفید به صورت نوار عریضی از رنگ‌ها که به طیف پیوسته موسوم است در می‌آید. این طیف، رنگین کمانی پیوسته است که در آن کناره هر نوار رنگی با کناره نوار مجاور در هم می‌آمیزد، مثلاً، بنفش با آبی، آبی با سبز و غیره.

اگر گاز یا بخار یک ماده شیمیایی را در یک قوس الکتریکی یا شعله چراغ بونزن<sup>۲</sup> گرم کنیم، نور از آنها منتشر می‌شود. اگر پرتوی از این نور را به وسیله منشور تجزیه کنیم، یک طیف خطی به دست می‌آید (شکل ۳-۶). این طیف مرکب از تعداد محدودی خطوط رنگی است که هر یک از آنها به طول موج معینی مربوط است. هر عنصر دارای طیف خطی ویژه‌ای است.

فرکانس‌های خطوط طیفی هیدروژن در ناحیه مرئی طیف را می‌توان از معادله زیر به دست آورد:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = (3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (۴-۶)$$

که در آن،  $n$  یک عدد صحیح، مساوی ۳، ۴ یا بزرگ‌تر از آن است. این رابطه، در ۱۸۸۵ میلادی توسط بالمر<sup>۳</sup> از مشاهدات تجربی به‌دست آمد و برنظریه ساختار اتمی مبتنی نبود. خطوط طیفی ناحیه مرئی که به وسیله معادله بالمر توصیف می‌شوند، به سری بالمر مشهورند.

### نظریه بوهر

در ۱۹۱۳ نیلس بوهر نظریه‌ای برای ساختار الکترونی اتم هیدروژن بیان کرد که طیف خطی این عنصر را تبیین می‌کرد. اتم هیدروژن دارای یک الکترون و هسته‌ای مرکب از یک پروتون است. نظریه بوهر حاوی نکته‌های زیر بود.

۱. الکترون اتم هیدروژن فقط می‌تواند در مدارهای کروی معینی (که تراز انرژی یا لایه نیز خوانده می‌شوند) وجود داشته باشد. این لایه‌ها به طور متحدالمرکز دور هسته قرار دارند و با حروف  $M, L, K, N, O, \dots$  یا مقادیر  $n (1, 2, 3, 4, 5, \dots)$  مشخص می‌شوند.

### مثال ۲-۶

انرژی یک کوانتوم از (الف) نور قرمز با فرکانس  $4.29 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ، و (ب) نور بنفش با فرکانس  $7.50 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  چقدر است؟

### حل

معادله ۳-۶ را که برای پیدا کردن انرژی هر کوانتوم به کار می‌گیریم، ثابت پلانک  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  است.

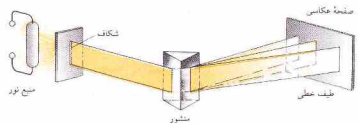
$$\begin{aligned} E &= hv & (۳-۶) \\ &= (6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(4.29 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) \\ &= 2.84 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= (6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(7.50 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) \\ &= 4.97 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned} \quad (ب)$$

توجه داشته باشید که تابش با فرکانس پایین‌تر (نور قرمز) دارای انرژی کمتری به ازای هر کوانتوم (همچنین طول موج بلندتر - مثال ۶-۱ و شکل ۲-۶ را ببینید) است.

### ۲-۶ طیف‌های اتمی

وقتی پرتوی از نور از یک منشور می‌گذرد، پرتو خم می‌شود، یا شکسته می‌شود. میزان شکست یک موج به طول موج آن بستگی دارد. چون نور سفید معمولی شامل امواجی با تمام طول موج‌های گسترده



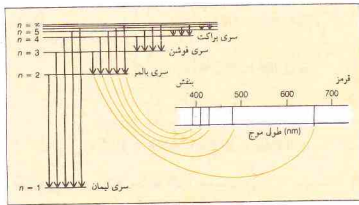
شکل ۳-۶ طیف‌نما

1. Albert Einstein

2. Bunsen flame

3. J. J. Balmer





شکل ۶-۴ رابطه بین انتقالهای الکترونی اتم هیدروژن و خطهای طیفی ناحیه مرئی

$$v = (3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (۸-۶)$$

خطهای به وجود آمده به وسیله انتقالهای الکترونی از ترازهای بالاتر به تراز  $n=1$  با معادله زیر بیان می شوند:

$$v = (3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5 \dots \quad (۴-۶)$$

این معادله با معادله بالمر که از داده های تجربی به دست آمده بود یکسان است. رابطه بین برخی از انتقالهای الکترونی اتم هیدروژن و خطهای طیفی در شکل ۶-۴ نمایش داده شده است. چون انتقالهای الکترونی به تراز  $n=1$  (سری لیمان) انرژی بیشتری نسبت به تراز  $n=2$  (سری بالمر) آزاد می کنند، طول موج خطوط سری لیمان کوتاه تر از سری بالمر است. از سوی دیگر، خطهای سری پاشن  $n=3$  که نشان دهنده انتقال به تراز  $n=3$  هستند، در طول موج های بلندتری نسبت به سری بالمر قرار دارند. خطوط پاشن در ناحیه زیر قرمز ظاهر می شوند. نظریه بوهر در تفسیر طیف هیدروژن، بسیار موفق است، اما نمی تواند طیف اتم های دارای بیشتر از یک الکترون را توضیح دهد. در نتیجه، الگوری اتمی بوهر باید اصلاح شود (بخش ۶-۴ را ببینید).

### مثال ۶-۳

فرکانس و طول موج خط مربوط به انتقال الکترون از تراز  $n=3$  به تراز  $n=2$  در طیف هیدروژن چقدر است؟

### حل

برای پیدا کردن فرکانس این خط طیفی از معادله ۶-۸ استفاده می کنیم.

1. Ground state
2. Excited state
3. Lyman series
4. Paschen series

### خواص نبار

۴-۱ الکترون دارای انرژی معینی است که به مداری که در آن حرکت می کند بستگی دارد. تراز  $n=1$  (نزدیک ترین لایه به هسته، کوچک ترین شعاع را داراست. الکترونی که در لایه  $K$  باشد، پایین ترین انرژی ممکن را داراست زیرا کمترین فاصله ممکن را با بار مثبت هسته دارد. با افزایش فاصله از هسته  $(K, L, M, N, O, \dots)$  برابر  $1, 2, 3, 4, 5, \dots$  شعاع لایه و انرژی الکترون موجود در آن افزایش می یابد. برای دور کردن الکترون از بار مثبت هسته و هدایت آن به لایه های دورتر و دورتر باید انرژی صرف کرد. هیچ الکترونی در اتم نمی تواند چنان انرژی ای داشته باشد که آن را بین دو لایه مجاز قرار دهد.

۴-۲ هنگامی که الکترون های یک اتم نزدیک ترین فاصله ممکن را با هسته دارند (سری هیدروژن یک الکترون در لایه  $K$ )، در شرایط پایین ترین انرژی ممکن، یعنی حالت پایه  $1s$ ، قرار دارند. با گرم کردن اتمها به وسیله قوس الکتریکی یا شعله چراغ بوزن، الکترون ها انرژی جذب می کنند و به ترازهای بیرونی که انرژی بالاتری دارند، جهش پیدا می کنند. این اتمها در حالت برانگیخته قرار دارند.

۴-۳ وقتی یک الکترون به تراز پایین تر برمی گردد، مقدار معینی انرژی آزاد خواهد کرد. تفاوت انرژی بین حالت پر انرژی و حالت کم انرژی، به صورت یک کوانتوم نور منتشر می شود. این کوانتوم نوری دارای فرکانس (و طول موج) مشخصی است و خط طیفی ویژه ای به وجود می آورد. در مطالعات طیفی، بسیاری از اتمها در حالی انرژی جذب می کنند که اتمهای دیگر در حال نشر آن هستند. هر خط طیفی به انتقال الکترونی مشخصی مربوط است.

پور، معادله ای برای به دست آوردن انرژی یک الکترون در هر مدار،  $E_n$  پیشنهاد کرد. این معادله را به صورت زیر می توان خلاصه کرد:

$$E_n = -\frac{(2.179 \times 10^{-18} \text{ J})}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (۵-۶)$$

اگر انرژی الکترون در یک لایه بیرونی ( $n_1$ ) را با  $E_1$  و انرژی الکترون در یک لایه درونی ( $n_2$ ) را با  $E_2$  نشان دهیم، هنگام بازگشت الکترون از لایه بیرونی به لایه درونی  $(E_1 - E_2)$  به صورت یک فوتون نور آزاد می شود. بر مبنای معادله پلانک، انرژی یک فوتون برابر با  $h\nu$  است. بنابراین،

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (\text{برای } E_1 \rightarrow E_2) \quad (۶-۶)$$

$$h\nu = \frac{(-2.179 \times 10^{-18} \text{ J})}{n_1^2} - \frac{(-2.179 \times 10^{-18} \text{ J})}{n_2^2}$$

$$h\nu = (2.179 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (۷-۶)$$

چون  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$$v = \frac{(2.179 \times 10^{-18} \text{ J})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

تناوبی، مشاهده می‌شود. در جدول مندلیف، عناصر به گونه‌ای تنظیم شده بودند که عناصر شبیه به هم در ستون‌های عمودی، موسوم به گروه (شکل ۶-۵) ببینید. ظاهر می‌شدند.

برای قرار دادن عناصر مشابه در زیر یکدیگر، مندلیف مجبور شد در جدول خود جاهای خالی برای عناصر کشف نشده منظور کند. او براساس سیستم خود توانست خواص سه عنصر کشف نشده را پیش‌بینی کند. کشف اسکاندیم، گالیوم، و ژرمانیم که خواص هر یک از آنها به خواص پیش‌بینی شده توسط مندلیف شباهت فراوانی داشت، اعتبار سیستم تناوبی را نشان داد. وجود گازهای نجیب (Ar، Ne، Xe، Kr، و Rn) توسط مندلیف پیش‌بینی نشد. اما، پس از کشف آنها در سال‌های ۱۸۹۲ تا ۱۸۹۸ این عناصر به خوبی در جدول تناوبی قرار گرفتند.

شرح جدول تناوبی چنان بود که سه عنصر (I, Ni, K) خارج از ترتیب تعیین شده با افزایش وزن اتمی، قرار می‌گرفتند. مثلاً ید بر مبنای وزن اتمی، باید عنصر شماره ۵۲ باشد. اما ید به طور اختیاری به عنوان عنصر شماره ۵۳ معرفی شد تا در گروهی از عناصر (F, Cl, Br) و با آنها شباهت شیمیایی دارد قرار گیرد. مطالعه بعدی طبقه‌بندی تناوبی، بسیاری از شیمیدان‌ها را متوجه این امر ساخت که خاصیت بنیادی دیگری، علاوه بر وزن اتمی، می‌تواند عامل خصلت تناوبی مشاهده شده باشد. پیشنهاد شد که این خاصیت بنیادی، از جهتی به عدد اتمی که در آن زمان فقط یک شماره ساده به دست آمده از سیستم تناوبی بود، بستگی دارد.

$$\sqrt{3} = a(z-6)$$

### قانون تناوبی موزلی

کار هنری موزلی<sup>۷</sup> در سال‌های ۱۹۱۳ و ۱۹۱۴ این مسئله را حل کرد. وقتی اشعه کاتدی پر انرژی بر روی یک هدف متشکل از مواد اشعه X تولید می‌شود (شکل ۶-۶)، این تابش X را می‌توان به اجزای آن با طول موج‌های متفاوت تفکیک کرد و طیف خطی به دست آمده را روی یک صفحه عکاسی به ثبت رساند. وقتی عناصر مختلف به عنوان هدف به کار برده شوند، طیف‌های اشعه X متفاوتی به دست می‌آید؛ هر طیف فقط از چند خط تشکیل شده است.

موزلی، طیف اشعه X<sub>α</sub> ۳۸ عنصر با اعداد اتمی بین ۱۳ (آلومینیم) و ۷۹ (طل) را مطالعه کرد. او با بررسی خط‌های مشابه در طیف این عناصر، دریافت که بین جاذب فرکانس خط طیفی و عدد اتمی عنصر مربوطه رابطه‌ای خطی وجود دارد (شکل ۶-۷). به بیان دیگر، وقتی که عناصر به ترتیب افزایش عدد اتمی‌شان مرتب شوند، جاذب فرکانس خط طیفی از یک عنصر به عنصر بعدی همیشه به مقدار ثابتی افزایش می‌یابد. به این ترتیب موزلی توانست بر مبنای طیف اشعه X، عدد اتمی صحیح هر عنصر را تعیین کند. او با این روش توانست مسئله طبقه‌بندی عناصری که وزن اتمی آنها با عناصر همسایه‌شان همخوانی نداشت

$$\begin{aligned} v &= (3.289 \times 10^{15}/s) \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (۸-۶) \\ &= (3.289 \times 10^{15}/s) \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \\ &= (3.289 \times 10^{15}/s) \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \\ &= 0.4568 \times 10^{15}/s = 4.568 \times 10^{14}/s \end{aligned}$$

طول موج را می‌توان از معادله ۶-۲ به دست آورد.

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{c}{v} \quad (۲-۶) \\ &= \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.568 \times 10^{14}/s} \\ &= 6.563 \times 10^{-7} \text{ m} = 656.3 \text{ nm} \end{aligned}$$

توجه کنید که تبدیل متر به نانومتر را با روش زیر می‌توان انجام داد:

$$\begin{aligned} 7 \text{ nm} &= 6.563 \times 10^{-7} \text{ m} \left( \frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} \right) = 6.563 \times 10^2 \text{ nm} \\ &= 656.3 \text{ nm} \end{aligned}$$

### ۶-۳ عدد اتمی و جدول تناوبی

در اوایل سده نوزدهم میلادی، شباهت شیمیایی و فیزیکی عناصر توجه شیمیدانها را به خود جلب کرد. در سال‌های ۱۸۱۷ و ۱۸۲۹ یوهان دورینتر<sup>۸</sup> مقاله‌هایی منتشر کرد و در آنها خواص مجموعه‌های سه‌تایی از فلزات را مورد بررسی قرار داد (K, Na, Li; Br, Ca, Sr; و K, Na, Li; Br, Ca, Sr). عناصر هر مجموعه دارای شباهت‌هایی هستند و وزن اتمی عنصر دوم در هر مجموعه تقریباً میانگین اوزان اتمی دو عنصر دیگر است.

در سال‌های بعد بسیاری از شیمیدانها برای طبقه‌بندی عناصر به صورت گروه‌ها، بر مبنای شباهت خواص آنها تلاش کردند. طی سال‌های ۱۸۶۳ تا ۱۸۶۶، جان نیولندز<sup>۹</sup> «قانون اکتاوهای خود را پیشنهاد کرد. نیولندز تأکید کرد که وقتی عناصر را بر حسب افزایش وزن اتمی‌شان فهرست می‌کنند، عنصر هشتم به‌عنوان اول شباهت دارد، عنصر نهم به عنصر دوم، و هفتمین‌طور نیولندز، این رابطه را با اکتاوهای موسیقی مقایسه کرد. متأسفانه، رابطه واقعی پیچیده‌تر از آن است که نیولندز تصور می‌کرد. زمانی که او قانون اکتاوهای خود را پیشنهاد کرد، کار او تا حدودی ساختگی به‌نظر رسید و سایر شیمیدانها اعتنایی به آن نکردند. اما، سال‌ها بعد به خاطر این کار، نشان دیوی<sup>۱۰</sup> به وسیله انجمن پادشاهی<sup>۱۱</sup> به نیولندز داده شد.

دوران جدید طبقه‌بندی عناصر از کارهای یولیوس لوتار مایر<sup>۱۲</sup> (۱۸۶۹) و به ویژه دیتمیر مندلیف<sup>۱۳</sup> (۱۸۶۹) ریشه گرفت. مندلیف قانون تناوبی را مطرح کرد که می‌گفت: وقتی عناصر را به ترتیب افزایش وزن اتمی‌شان مطالعه می‌کنیم، شباهت‌هایی در خواص آنها به صورت

1. Johann W. Döbereiner (1780 - 1849)

2. John A. R. Newlands

3. Davy Medal

4. Royal Society

5. Julius Lothar Mayer

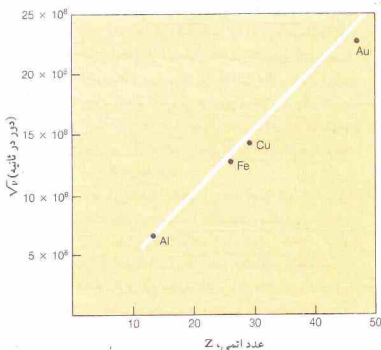
6. Dimitri Mandeleev

7. Henry G. J. Mosley

گروه																	
تناوب	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	(0)		
1	H 1.0															Hs 4.0	
2	Li 6.9		Be 9.0		B 10.8		C 12.0		N 14.0		O 16.0		F 19.0			Ne 20.2	
3	Na 23.0		Mg 24.3		Al 27.0		Si 28.1		P 31.0		S 32.1		Cl 35.5			Ar 39.9	
4	K 39.1		Ca 40.1		Sc 45.0		Ti 47.9		V 50.9		Cr 52.0		Mn 54.9		Fe 55.8	Co 58.9	Ni 58.7
			Cu 63.5		Zn 65.4		Ga 69.7		Ge 72.6		As 74.9		Se 79.0		Br 79.9		Kr 83.8
5	Rb 85.5		Sr 87.6		Y 88.9		Zr 91.2		Nb 92.9		Mo 95.9		Tc		Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4
			Ag 107.9		Cd 112.4		In 114.8		Sn 118.7		Sb 121.8		Te 127.6		I 126.9		Xe 131.3
6	Cs 132.9		Ba 137.3		La* 138.9		Hf 178.5		Ta 180.9		W 183.9		Re 186.2		Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1
			Au 197.0		Hg 200.6		Tl 204.4		Pb 207.2		Bi 209.0		Po		At		Rn
7	Er		Ra		Ac**												

*	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 64.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0
**	Th 232.0	Pa	U 238.0	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

شکل ۵-۶ جدول تناوبی بر اساس جدول ۱۸۷۱ میلادی منطقی. (عناصری که در ۱۸۷۱ هنوز شناخته نشده بودند، در مربع‌های رنگی مشخص شده‌اند.)



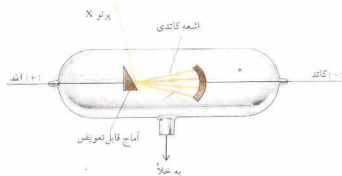
شکل ۶-۷ رابطه بین فرکانس خطوط اختصاصی اشعه X و عدد اتمی



دیمیتری مندلیف، ۱۸۳۴ تا ۱۹۰۷



هنری موزلی، ۱۸۸۷ تا ۱۹۱۵



شکل ۶-۶ لامپ اشعه X



# سطح صورت فزاد (توسیع) پس از دهه

ساخار الکترونی اتمها / ۷۵

## مثال ۶-۴

(الف) در بازی بیس بال، سرعت توپ  $1\text{m/s} \times 44$  (۹۸٫۶ میل در ساعت) اندازه گیری شده است. طول موج توپ بیس بال (جرم،  $146\text{g}$ ) در حال حرکت با سرعت  $1\text{m/s} \times 44$  را محاسبه کنید.

(ب) براساس نظریهٔ بوهر، سرعت الکترون در اتم هیدروژن  $1\text{m/s} \times 219$  است. طول موج مربوط به الکترونی که با این سرعت حرکت می‌کند را پیدا کنید (جرم الکترون،  $9.11 \times 10^{-31}\text{kg}$ ).

$$\text{چون } 1\text{J} = 1\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2,$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$$

## حل

$$(12-6) \quad \lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{(الف)}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2}{(0.146 \text{ kg})(44.1 \text{ m/s})}$$

$$= 1.03 \times 10^{-34} \text{ m}$$

$$(12-6) \quad \lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{(ب)}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.19 \times 10^6 \text{ m/s})}$$

$$= 3.32 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.332 \text{ nm}$$

طول موج مربوط به توپ بیس بال به اندازه‌ای کوتاه است که با ابزارهای شناخته شدهٔ کنونی قابل اندازه‌گیری نیست. اما، طول موج الکترون در ناحیهٔ اشعه X طیف الکترومغناطیسی قرار دارد.

اندکی پس از انتشار نظریهٔ دیبروی، کلیتون دیبرسون<sup>۱</sup> و لسترگرمر<sup>۲</sup>، خاصیت موجی الکترون را به‌طور تجربی تأیید کردند. آنان نشان دادند که الکترون‌ها به همان شیوه پراش پیدا می‌کنند که اشعه X (معادله براگ<sup>۳</sup> در بخش ۱۱-۱۳ را ببینید) پیدا کرد. به‌علاوه پراش پرتو الکترون دقیقاً با همان زاویه‌ای صورت می‌گیرد که بر مبنای طول موج دیبروی پیش‌بینی می‌شود.

## اصل عدم قطعیت هایزنبوگ

این ایده بوهر که الکترون در اتم فقط می‌تواند مقادیر معین و مشخصی انرژی داشته باشد، گام مهمی در پیشرفت نظریهٔ اتمی بود. نظریهٔ بوهر، الگوری مناسبی برای تبیین طیف اتم هیدروژن به‌دست داد. اما تلاش برای گسترش این نظریه و کاربرد آن برای تبیین طیف

1. Louis de Broglie

2. Momentum

3. Clinton Davison

4. Lester Germer

5. Bragg

سهولت کاربرد آن الگو بستگی دارد.

به همان ترتیب که نور هم ماهیت موجی و هم ماهیت ذره (ذره مانند) دارد، ماده نیز دارای طبیعت دوگانه است. اما این دوگانگی به ترتیب عکس آشکار می‌شود. در آزمایش‌های بررسی ماهیت الکترون (مانند تعیین نسبت بار به جرم) الکترون فقط به‌صورت یک‌ذره باردار در نظر گرفته شد. خواص موجی الکترون، بعداً مورد بررسی قرار گرفتند.

## رابطهٔ دیبروی

در ۱۹۲۴، لویی دیبروی<sup>۱</sup> پیشنهاد کرد که الکترون و سایر ذره‌ها دارای خواص موجی هستند. انرژی یک فوتون نور،  $E$ ، برابر است با فرکانس،  $\nu$ ، ضرب در ثابت پلانک،  $h$ :

$$E = h\nu \quad (3-6)$$

چون  $c = \lambda\nu$  و  $\nu = c/\lambda$ ، سرعت نور و  $\lambda$  طول موج (بخش ۱-۶) است، می‌توان  $\nu$  را با  $c/\lambda$  یا جانشین کرد:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (9-6)$$

با استفاده از معادلهٔ اینشتین،  $E = mc^2$ ، که در آن  $m$  جرم مؤثر فوتون است، می‌توان به جای  $E$  عبارت  $mc^2$  را قرار داد:

$$mc^2 = h \frac{c}{\lambda} \quad (10-6)$$

با حل کردن این معادله برای  $\lambda$ ، طول موج:

$$\lambda = \frac{h}{mc} \quad (11-6)$$

براساس نظریهٔ دیبروی، معادلهٔ مشابهی را برای طول موج الکترون نیز می‌توان به دست داد:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (12-6)$$

که در آن  $m$  جرم الکترون و  $v$  سرعت آن است. حاصل ضرب  $mv$  را اندازهٔ حرکت<sup>۲</sup> گویند. هر شی‌ای در حال حرکت دارای خصلت موجی است. طول موج مربوط به اشیای معمولی، چنان کوتاه است که خاصیت موجی آنها را نمی‌توان آشکار ساخت. اما طول موج مربوط به الکترون و سایر ذره‌های بنیادی، مطلب دیگری است.



لویی دیبروی، ۱۸۹۲ تا ۱۹۸۷

حل

$$\Delta x \Delta m v \geq \frac{h}{4\pi} \quad (۱۳-۶)$$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \Delta x} \quad (۱۴-۶)$$

$$\begin{aligned} &\geq \frac{5.28 \times 10^{-35} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{m \Delta x} \\ \text{(الف)} \quad \Delta v &\geq \frac{5.28 \times 10^{-35} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{(0.146 \text{ kg})(1.00 \times 10^{-14} \text{ m})} \\ &\geq 3.62 \times 10^{-23} \text{ m/s} \end{aligned}$$

عدم قطعیت در سرعت توپ بیس‌بال، مساری یا بزرگ‌تر از سرعتی است که جابه‌جایی ۴ nm را در یک میلیون سال به وجود آورد.

$$\begin{aligned} \text{(ب)} \quad \Delta v &\geq \frac{5.28 \times 10^{-35} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.00 \times 10^{-14} \text{ m})} \\ &\geq 5.80 \times 10^6 \text{ m/s} \end{aligned}$$

عدم قطعیت در سرعت الکترون، حدود ۲۰٪ سرعت نور و بیش از دو برابر سرعت خود الکترون بر مبنای محاسبات بوهر  $(1.09 \times 10^8 \text{ m/s})$  است.

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ نشان می‌دهد که هر نوع کوششی برای گسترش الگوی بوهر، بی‌نتیجه است. پیش‌بینی دقیق مسیر یک الکترون در یک اتم غیرممکن است. اووین شرودینگر<sup>۲</sup> با به‌کار بردن رابطه دوپرویی، معادله‌ای برای توصیف الکترون بر مبنای خصلت موجی آن بیان کرد.

### معادله شرودینگر

معادله شرودینگر، اساس مکانیک موجی است. این معادله به صورت یک تابع موجی،  $\psi$  (پسی)، برای یک الکترون نوشته می‌شود. با حل این معادله برای الکترون اتم هیدروژن، تعدادی تابع موجی به‌دست می‌آید. هر یک از این توابع موجی، به تراز انرژی مشخصی برای الکترون مربوط است و بیانگر ناحیه‌ای است که الکترون را در آن می‌توان یافت. تابع موجی یک الکترون بیانگر چیزی به نام اوربیتال است (برای متمایز شدن از اوربیت یا مدار بوهر، چنین نامیده شده است).

شدت یک موج با مربع دامنه آن متناسب است. تابع موجی،  $\psi$ ، یک تابع دامنه است. در هر موقعیتی در فضا مقدار  $\psi^2$  برای یک حجم بسیار کوچک، متناسب با چگالی بار الکترون است. بار الکترون به علت حرکت سریع آن به‌صورت ابری از بار فرض می‌شود. چگالی این ابر در

اتم‌های دارای بیش از یک الکترون، بی‌نتیجه ماند. دلیل این امر به‌زودی کشف شد.

در روش بوهر، الکترون به‌صورت یک ذره باردار در حال حرکت در نظر گرفته می‌شد. برای پیش‌بینی مسیر یک جسم در حال حرکت، باید موقعیت و سرعت آن را به‌طور همزمان بدانیم. اصل عدم قطعیت<sup>۱</sup> ورتنر هایزنبرگ<sup>۲</sup> (۱۹۲۶) نشان می‌دهد که تعیین همزمان مکان دقیق و اندازه حرکت دقیق یک جسم به کوچکی الکترون، غیرممکن است. اگر برای تعیین هرچه دقیق‌تر یکی از این مقادیر کوشش کنیم، به همان اندازه در تعیین دیگری عدم قطعیت خواهیم داشت.

اشیاء را با برخورد به‌کار رفته برای روشن کردن آنها می‌بینیم. برای تعیین مکان جسمی به کوچکی الکترون، باید نوری با طول موج بسیار کوتاه، به آن تابانیده شود. هرچه طول موج یک تابش کوتاه‌تر باشد، انرژی آن بیشتر است (بخش ۶-۱). بنابراین هنگام برخورد با الکترون سبب تغییر تندی و جهت حرکت آن می‌شود. تلاش برای تعیین مکان الکترون سبب تشدید اندازه حرکت آن می‌شود.

فوتون‌های دارای طول موج‌های بلندتر، انرژی کمتر و اثر کوچک‌تری بر اندازه حرکت الکترون دارند. اما این فوتون‌ها، به دلیل طول موج بلندترشان، قادر به تعیین مکان دقیق الکترون نیستند. در نتیجه عدم قطعیت در تعیین مکان الکترون و در اندازه حرکت آن با هم ارتباط دارند. هایزنبرگ نشان داد که عدم قطعیت در مکان یک شیء،  $\Delta x$ ، ضریب عدم قطعیت در اندازه حرکت آن،  $\Delta m v$ ، برابر با، یا بزرگ‌تر از ثابت پلانک،  $h$ ، تقسیم بر  $4\pi$  است:

$$\Delta x \Delta m v \geq \frac{h}{4\pi} \quad (۱۳-۶)$$

عدم قطعیت در اندازه‌گیری برای اشیایی به کوچکی الکترون، اهمیت بسیار دارد، اما برای اشیایی با اندازه معمولی اثری ندارد.

### مثال ۶-۵

عدم قطعیت در سرعت (الف) یک توپ بیس‌بال (جرم،  $146 \text{ kg}$ ) و (ب) یک الکترون (جرم،  $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ) را حساب کنید، در صورتی که موقعیت هر شیء با دقت  $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}$  (یا  $1.0 \text{ nm}$ )، که حدود ۱۰٪ شعاع یک اتم معمولی است) تعیین شده باشد.

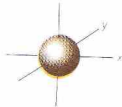


اروین شرودینگر، ۱۸۸۷ تا ۱۹۶۱

1. Uncertainty principle
2. Werner Heisenberg
3. Erwin Schrödinger

اصل عدم قطعیت کوانتومی:  $\Delta x \Delta m v \geq \frac{h}{4\pi}$

انرژی آتوم هیدروژن که الکترون دارد به سه قسمت تقسیم می‌شود



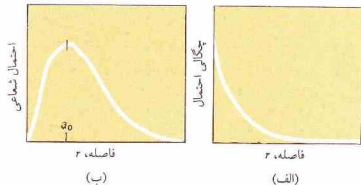
$$E_0 = h\nu_0$$



شکل ۶-۱۱ نمایش سطح مرزی یک الکترون در حالت  $n = 1$  در اتم هیدروژن. (حجم کره شامل ۹۰٪ چگالی الکترونی است. هسته در مبدأ مختصات قرار دارد).

مبنای نظریه بوهر برای شعاع پوسته  $n = 1$  برابر است. در نظریه بوهر،  $a_0$  فاصله‌ای است که در آن الکترون را بیشتر می‌توان یافت. چون در اصل الکترون را در هر فاصله‌ای از هسته می‌توان پیدا کرد، نمی‌توان شکلی رسم کرد تا ناحیه‌ای را که احتمال پیدا شدن الکترون در آن  $100\%$  باشد، مشخص کند. اما سطحی می‌توان رسم کرد که نقطه‌های دارای احتمال یکسان برای یافتن الکترون (مثلاً، با احتمال ۹۰٪) را به یکدیگر متصل کند. این نمودار که نمایش سطح مرزی نام دارد برای الکترون در حالت  $n = 1$  اتم هیدروژن، در شکل ۶-۱۱ نشان داده شده است.

شکل ۶-۹ سطح مقطع ابر بارمربوط به یک الکترون در حالت  $n = 1$  اتم هیدروژن



شکل ۶-۱۰ منحنی‌های احتمال برای یک الکترون در حالت  $n = 1$  در اتم هیدروژن.

(الف) احتمال یافتن الکترون در واحد حجم برحسب فاصله از هسته.  
(ب) احتمال یافتن الکترون در یک فاصله معین برحسب فاصله از هسته.

### ۶-۵ اعداد کوانتومی

در مکانیک موجی (یا مکانیک کوانتومی) توزیع الکترون در اتمی که دارای چند الکترون باشد، به صورت لایه‌هایی تقسیم شده است. این لایه‌ها نیز شامل یک یا دو لایه فرعی‌اند و هر لایه فرعی شامل یک یا چند اوربیتال است که به وسیله الکترون‌ها اشغال شده است. هر یک از الکترون‌های یک اتم با مجموعه‌ای از چهار عدد کوانتومی مشخص می‌شود که به صورت تقریبی بیانگر لایه، لایه فرعی، اوربیتال و اسپین الکترون هستند.

عدد کوانتومی اصلی،  $n$ ، تقریباً به  $n$  بیان شده توسط بوهر مربوط است. این عدد مشخص کننده لایه یا تراز است که الکترون به آن تعلق دارد. این لایه‌ها ناحیه‌هایی هستند که در آنها احتمال یافتن الکترون زیاد است. مقدار  $n$  یک عدد صحیح مثبت است:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

هر چه مقدار  $n$  بزرگ‌تر باشد لایه از هسته دورتر است و انرژی الکترون در آن لایه بالاتر است.

هر لایه، شامل یک یا چند لایه فرعی یا تراز فرعی است. شمار لایه‌های فرعی در یک لایه اصلی برابر با مقدار  $n$  است. در لایه  $n = 1$ ، فقط یک لایه فرعی هست، در لایه  $n = 2$ ، دو لایه فرعی، در لایه  $n = 3$ ، سه لایه فرعی و همین‌طور. هر لایه فرعی با یک عدد کوانتومی فرعی  $l$ ، مشخص می‌شود. مقادیر  $l$  برای لایه‌های فرعی با مقدار  $n$  لایه اصلی تعیین می‌شود. برای هر یک از عبارت‌ها، یک مقدار برای  $l$

بعضی نواحی بیشتر است. احتمال پیدا کردن الکترون در یک ناحیه معین با چگالی ابر بار در آن نقطه متناسب است. در نقطه‌ای که ابر الکترونی چگالت بیشتر باشد، احتمال بیشتر است. در این نظریه برای توصیف مسیر الکترون کوششی نمی‌شود؛ فقط به پیش‌بینی مکان احتمالی الکترون می‌پردازد.

برای الکترونی که در حالت  $n = 1$  اتم هیدروژن، چگالی ابر الکترونی در نزدیکی هسته بیشتر است زیرا با افزایش فاصله از هسته، چگالی کمتر می‌شود (شکل ۶-۹). منحنی‌های شکل ۶-۱۰ اطلاعات بیشتری درباره این توزیع احتمال به دست می‌دهند. در منحنی (الف)  $\psi^2$  برحسب فاصله از هسته رسم شده است. احتمال پیدا کردن الکترون در یک حجم کوچک در نزدیکی هسته بسیار زیاد است و با افزایش فاصله از هسته، به سوی صفر میل می‌کند.

منحنی (ب)، منحنی توزیع شعاعی است. احتمال کل برای یافتن الکترون در یک فاصله معین از هسته برحسب فاصله رسم شده است. پوسته‌های کروی بسیار نازک را در نظر بگیرید که به صورت متحدالمركز در اطراف هسته قرار دارند. احتمال پیدا کردن الکترون در هر پوسته چقدر است؟ احتمال یافتن الکترون در یک حجم کوچک در نزدیکی هسته، بیشتر است. اما حجم پوسته نزدیک به هسته، کمتر از پوسته‌های بیرونی‌تر است. احتمال توزیع شعاعی هر دو عامل را به حساب می‌آورد.

این منحنی در فاصله  $a_0$  یک ماکزیمم نشان می‌دهد. احتمال کلی برای پیدا کردن الکترون در تمام نقطه‌های با فاصله  $2a_0$  از هسته بزرگ‌تر در  $a_0 = 1$  به بیشترین مقدار می‌رسد. این مقدار با حجم به دست آمده بر

وجود دارد:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) \quad (15-6)$$

اگر  $n = 1$  باشد، تنها مقدار  $l$  صفر است و فقط یک لایه فرعی داریم. برای  $n = 2$ ، دو لایه فرعی، به ترتیب، با  $l$  صفر و ۱ وجود دارند. برای  $n = 3$ ، سه لایه فرعی با مقادیر  $l$  برابر با ۰، ۱، ۲ وجود دارند. برای نمایش لایه‌های فرعی از نمادهای دیگری نیز استفاده می‌شود. برای هر یک از مقادیر  $l$  از یک حرف استفاده می‌شود:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

$$\text{نشانه} = s, p, d, f, g, h \dots$$

چهار نشانه نخست، حروف اول صفت‌های sharp (تیز)، principal (اصلی)، diffuse (پراکنده) و fundamental (بنیادی) هستند که قبلاً برای مشخص کردن خط‌های طیفی به‌کار می‌رفتند. برای مقادیر  $l$  بزرگ‌تر از ۳، این حروف به‌ترتیب الفبایی ادامه می‌یابند.  $g, h, i$  و غیره. با ترکیب عددکوانتومی اصلی با یکی از این حروف راه‌ساده‌ای برای مشخص کردن لایه‌های فرعی پیدا می‌شود. لایه فرعی  $n = 2$  و  $l = 0$  را لایه فرعی  $2s$ ، و لایه فرعی  $n = 2$  و  $l = 1$  را لایه فرعی  $2p$  می‌نامند. جدول ۱-۶ شامل چکیده‌ای از نماد لایه‌های فرعی چهار لایه اول است. انرژی الکترونی‌های هر لایه با افزایش مقدار  $l$  افزایش می‌یابد. برای مثال انرژی الکترونی‌های لایه  $n = 3$  به ترتیب  $3d > 3p > 3s$  افزایش می‌یابد.

هر لایه فرعی شامل یک یا چند اوربیتال است. تعداد اوربیتال‌ها در یک لایه فرعی از معادله زیر به‌دست می‌آید.

$$2l + 1 = \text{تعداد اوربیتال‌ها} \quad (16-6)$$

برای مثال در هر لایه فرعی  $l = 0$ ،  $1 + 1 = 2(0) + 1$  اوربیتال وجود خواهد داشت. در هر لایه فرعی  $l = 1$  تعداد  $1 + 1 = 2(1) + 1$  اوربیتال و در هر لایه فرعی  $l = 2$  تعداد  $1 + 1 = 2(2) + 1$  اوربیتال خواهند بود. به‌این‌دیگر،

جدول ۱-۶ نشانه لایه‌های فرعی

نشانه لایه فرعی	$l$	$n$
۱s	۰	۱
۲s	۰	۲
۲p	۱	۲
۳s	۰	۳
۳p	۱	۳
۳d	۲	۳
۴s	۰	۴
۴p	۱	۴
۴d	۲	۴
۴f	۳	۴

جدول ۶-۲ اوربیتال‌های چهار لایه اول

نشانه تعداد اوربیتال‌ها لایه فرعی در لایه فرعی	اوربیتال $m_l$	لایه فرعی $l$	لایه فرعی $n$
۱s	۰	۰	۱
۲s	۰	۰	۲
۲p	-۱، ۰، +۱	۱	۲
۳s	۰	۰	۳
۳p	-۱، ۰، +۱	۱	۳
۳d	-۲، -۱، ۰، +۱، +۲	۲	۳
۴s	۰	۰	۴
۴p	-۱، ۰، +۱	۱	۴
۴d	-۲، -۱، ۰، +۱، +۲	۲	۴
۴f	-۳، -۲، -۱، ۰، +۱، +۲، +۳	۳	۴

$$s, p, d, f, g \dots \text{ نشانه}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$\text{تعداد اوربیتال‌ها} = 1, 3, 5, 7, 9 \dots$$

چون لایه فرعی  $s$  شامل یک اوربیتال است لایه فرعی  $p$  شامل سه اوربیتال و لایه فرعی  $d$  شامل پنج اوربیتال است، و الی آخر.

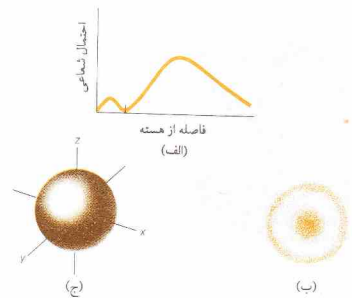
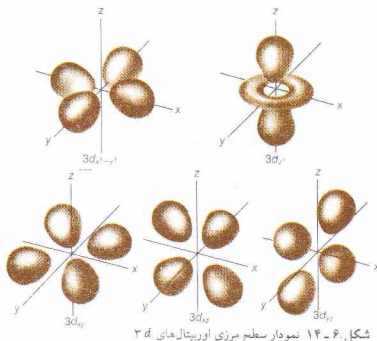
هر یک از اوربیتال‌های یک لایه فرعی، با عددکوانتومی مغناطیسی اوربیتال،  $m_l$  مشخص می‌شود. برای هر یک از لایه‌های فرعی، مقادیر  $m_l$  را با عبارات سری زیر می‌توان به‌دست آورد:

$$m_l = +l, (l-1), \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$$

در نتیجه، برای  $l = 0$ ، تنها مقدار مجاز  $m_l$  صفر است (یک اوربیتال  $s$ ). برای  $l = 1$ ،  $m_l$  می‌تواند  $+1$ ،  $0$ ، و  $-1$  باشد (سه اوربیتال  $p$ ). برای  $l = 2$ ،  $m_l$  می‌تواند  $+2$ ،  $+1$ ،  $0$ ،  $-1$ ، و  $-2$  باشد (پنج اوربیتال  $d$ ). توجه داشته باشید که مقادیر  $m_l$  از  $l$  به‌دست می‌آیند و مقادیر  $l$  نیز از  $n$ . به این ترتیب، هر یک از اوربیتال‌های یک اتم با مجموعه‌ای از مقادیر  $l$ ،  $m_l$  مشخص می‌شود. اوربیتالی که با اعداد کوانتومی  $l = 1$ ،  $m_l = 0$  توصیف شود، اوربیتالی در لایه فرعی  $p$  از لایه دوم، یعنی  $2p$  است. اعداد کوانتومی اوربیتال‌های چهار لایه اول در جدول ۲-۶ آمده است.

در بخش ۶-۴ ابر الکترونی اوربیتال  $s$  را مورد بحث قرار دادیم (شکل‌های ۶-۶، ۶-۹، ۶-۱۰، ۶-۱۱ را ببینید). هر یک از بخش‌های سه‌گانه، شکل ۱۲-۶ نمایشگر ابر الکترونی اوربیتال  $2s$  است. شکل ۱۲-۶ (الف)، منحنی احتمال شعاعی اوربیتال  $2s$  است. این منحنی نشان‌دهنده دو ناحیه است که در آنها احتمال پیدا کردن الکترون بالاست: یکی در نزدیکی هسته و دیگری در فاصله دورتر. به این ترتیب در ابر





داشت. اوربیتال‌های  $p$  انرژی یکسان دارند. در غیاب میدان مغناطیسی هیچ فرقی بین الکترون‌های موجود در اوربیتال‌های  $p$  مختلف وجود ندارد، اما در صورتی که مطالعات طیفی در یک میدان مغناطیسی انجام شود، برخی از خطوط طیف به چندین خط شکافته می‌شوند. این اثر که به اثر زیمنان<sup>۱</sup> مشهور است، با حذف میدان مغناطیسی از میان می‌رود. مقدار  $m_l$  یک اوربیتال به جهت‌گیری آن اوربیتال با جهت ثابت میدان مغناطیسی بستگی دارد.

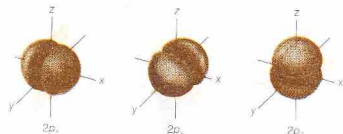
نمودار سطح مرزی پنج اوربیتال  $3d$  در شکل ۶-۱۴ نمایش داده شده است. شکل اوربیتال  $3d_{z^2}$  با سایر اوربیتال‌ها تفاوت دارد، اما تمام آنها از نظر انرژی یکسانند. سه عدد کوانتومی اول (یعنی  $l, m, m_l$ )، از حلاً معادله موجی شرودینگر به دست می‌آیند. عدد کوانتومی چهارم، یعنی عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین،  $m_s$  برای توصیف کامل یک الکترون لازم است. یک الکترون مانند سایر ذرات باردار چرخشده در حول یک محور دارای خواص مغناطیسی است. یک بار چرخنده، میدان مغناطیسی ایجاد خواهد کرد و الکترون نیز دارای یک میدان مغناطیسی است که می‌توان آنرا برهمتابی یک اسپین ظاهری توصیف کرد. عدد کوانتومی مغناطیسی اسپینی یک الکترون می‌تواند یکی از دو مقدار زیر را دارا باشد:

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ یا } -\frac{1}{2}$$

دو الکترون با مقادیر متفاوت  $m_s$  (یکی  $+\frac{1}{2}$  و دیگری  $-\frac{1}{2}$ )، دارای اسپین‌های مخالف‌اند. گشتاور مغناطیسی اسپین این دو الکترون، یکدیگر را حذف می‌کنند. هر اوربیتال با دو الکترون دارای اسپین‌های مخالف پر می‌شود.

آوتو اشتراک<sup>۲</sup> و والتز گرواخ<sup>۳</sup> در ۱۹۲۱ میلادی، وجود اسپین الکترون

شکل ۶-۱۲ نمودارهای اوربیتال ۲s. (الف) توزیع احتمال شعاعی، (ب) سطح مقطع ابر الکترونی، (ج) نمودار سطح مرزی اوربیتال‌های ۲p



الکترونی اوربیتال ۲s دو ناحیه<sup>۴</sup> مشخص با چگالی الکترونی بالا وجود دارد. این نواحی در شکل ۶-۱۲ (ب) نیز که نمایشگر سطح مقطع چگالی الکترونی اوربیتال است، آشکاراند. اما، نمودار سطح مرزی اوربیتال ۲s، به همان صورت اوربیتال ۱s است، مگر از نظر اندازه. شکل ۶-۱۲ (ج) را با شکل ۶-۱۱ مقایسه کنید. تمام اوربیتال‌های  $s$  کروی هستند.

نمودارهای سطح مرزی برای سه اوربیتال  $2p$  در شکل ۶-۱۳ نشان داده شده است. در این نمودارها هسته در مرکز مختصات قرار دارد. چگالی الکترونی اوربیتال  $2p$  کروی نیست. بلکه هر اوربیتال  $2p$  شامل دو بخش موسوم به لُب است که در دو طرف صفحه‌ای که از هسته می‌گذرد قرار دارند. شکل هر سه اوربیتال یکسان است. اما، از نظر جهت‌گیری لُب‌ها تفاوت دارند. چون لُب‌ها را می‌توان در جهت محور  $x, y, z$ ، یا  $z$  قرار داد، نمادهای  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  به آنها داده شده است. میدان مغناطیسی، اثری بر انرژی الکترون<sup>۵</sup> ندارد، زیرا اوربیتال ۱s کروی است. صرف‌نظر از اینکه یک کره را چگونه می‌چرخانیم، نسبت به یک چارچوب مرجع ثابت یکسان خواهد ماند. یک اوربیتال کروی (یک اوربیتال  $s$ ) نیز در یک میدان مغناطیسی در برابر خطوط نیرو فقط یک سیما خواهد داشت.

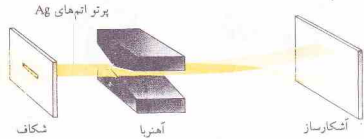
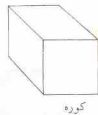
اوربیتال‌های  $p$  کروی نیستند. هر لایه<sup>۶</sup> فرعی  $p$  شامل سه اوربیتال است که از لحاظ جهت‌گیری با یکدیگر تفاوت دارند. هر اوربیتال  $p$  سیمای متفاوتی در برابر خطوط نیروی میدان مغناطیسی خواهد

1. Zeeman effect  
3. Wather Gerlach

2. Otto Stern



ولفگانگ پاولی، ۱۹۰۰ تا ۱۹۵۸



شکل ۶-۱۵ آزمایش اشترون - گولاخ

۳-  $m_l$  بیانگر جهت‌گیری اوربیتال است.  
۴-  $m_s$  به اسپین الکترون اشاره دارد.

### اصل طرد پاولی

**اصل طرد ولفگانگ پاولی**<sup>۱</sup> می‌گوید مجموعه چهار عدد کوانتومی برای دو الکترون در یک اتم نمی‌تواند یکسان باشد. حتی در صورتی که دو الکترون دارای مقادیر یکسان برای  $m$ ،  $l$ ، و  $m$  باشند، از لحاظ مقادیر  $m_s$  تفاوت خواهند داشت. این وضعیت بیانگر مزوج بودن دو الکترون در یک اوربیتال است. مثلاً الکترون جفت شده در اوربیتال  $1s$  دارای مجموعه کوانتومی  $(n, l, m, m_s)$  برابر با  $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$  و  $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$  هستند. بنابراین براساس اصل طرد یک اوربیتال نمی‌تواند بیش از دو الکترون داشته باشد.

اعداد کوانتومی اوربیتال‌های چهار لایه اول در جدول ۶-۲ آمده است. مجموعه اعداد کوانتومی الکترون در این اوربیتال‌ها را با مقدار  $m_l$  ( $+\frac{1}{2}$  یا  $-\frac{1}{2}$ ) و مجموعه‌ای از مقادیر  $n, l, m$  که نمایشگر اوربیتال‌اند، می‌توان مشخص کرد.

حداکثر الکترون موجود در یک لایه  $2n^2$  است. هر اوربیتال می‌تواند ۲ الکترون داشته باشد. بنابراین، بیشترین تعداد الکترون در یک لایه، دو برابر تعداد اوربیتال‌های آن لایه است. بیشترین تعداد الکترون در یک لایه فرعی را با ضرب تعداد اوربیتال‌های لایه فرعی در ۲ می‌توان به دست آورد. ظرفیت لایه‌ها و لایه‌های فرعی از  $n=1$  تا  $n=4$  در جدول ۶-۳ آمده است.

### ۶-۳ پرشدن اوربیتال‌ها و قاعده هوند

توجه آرایش الکترون‌ها در یک اتم را پیگیری الکترونی آن اتم گویند. پیگیری الکترونی حالت پایه برای ۱۸ الکترون اول را می‌توان با این فرض به دست آورد که الکترون‌ها به ترتیب افزایش مقدار  $n$  در لایه و به ترتیب افزایش مقدار  $l$  در لایه‌های فرعی قرار می‌گیرند. در صورتی که تمایلی با عدد اتمی بزرگ‌تر از ۱۸، وضعیت اندکی پیچیده‌تر است.

را با آزمایشی نشان دادند (شکل ۶-۱۵ را ببینید). نقره در کوره‌ای تبخیر شد و پرتوی از اتم‌های نقره به وجود آمد. این پرتو با عبور از یک میدان مغناطیسی ناممکن (ناپاکتوخت) به دو قسمت تجزیه شد. اتم‌های نقره شامل ۴۷ الکترون هستند؛ ۲۴ الکترون دارای یک نوع اسپین و ۲۳ الکترون دارای اسپین مخالف‌اند. تعداد ۲۳ زوج الکترون از ۴۶ الکترون تشکیل می‌شود که فاقد اسپین و میدان مغناطیسی هستند. اسپین الکترون جفت نشده (الکترون چهل و هفتم) تعیین‌کننده جهت انحراف مسیر اتم نقره در میدان مغناطیسی است. این انحراف مسیر در اثر برهمکنش بین میدان مغناطیسی مربوط به اسپین الکترون و میدان مغناطیسی بیرونی به وجود می‌آید. در مجموعه‌ای از اتم‌های نقره نیمی دارای الکترون جفت نشده با  $m_l = +\frac{1}{2}$  و نیمی دیگر دارای الکترون جفت‌نشده با  $m_l = -\frac{1}{2}$  هستند. در نتیجه پرتو اتم‌های نقره به دو بخش تجزیه می‌شود.

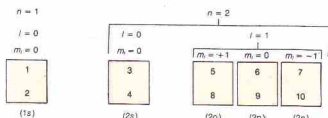
به این ترتیب هر اتم را با چهار عدد کوانتومی می‌توان توصیف کرد.

۱- بیانگر لایه و فاصله نسبی الکترون از هسته است.

۲-  $l$  بیانگر لایه فرعی و شکل اوربیتال الکترون است. در غیاب میدان مغناطیسی، اوربیتال‌های یک لایه فرعی معین از لحاظ انرژی هم‌ارزند.

جدول ۶-۳ حداکثر تعداد الکترون‌ها برای زیر لایه‌های چهار لایه اول

نمایش نامرئی	تعداد اوربیتال‌های لایه فرعی $(2l+1)$	تعداد الکترون‌های لایه فرعی $2(2l+1)$	تعداد الکترون‌های لایه $(2n^2)$
۱s	۱	۲	۲
۲s	۱	۲	۸
۲p	۳	۶	
۳s	۱	۲	۱۸
۳p	۳	۶	
۳d	۵	۱۰	
۴s	۱	۲	۳۲
۴p	۳	۶	
۴d	۵	۱۰	
۴f	۷	۱۴	



شکل ۶-۱۶ ترتیب پرشدن اوربیتال‌های لایه  $n = 1$  و  $n = 2$ .

پیکربندی الکترونی عنصر ششم، یعنی کربن، را می‌توان با در نظر گرفتن یک الکترون اضافی از پیکربندی بور به‌دست آورد. البته پرش‌هایی در مورد جای‌دادن این الکترون ششم کربن مطرح می‌شود. آیا الکترون ششم به اوربیتال  $2p$  که دارای یک الکترون است تعلق دارد، یا به سایر اوربیتال‌ها؟ جهت‌گیری اسپین الکترون ششم چگونه است؟ قاعده حداکثر چندگانگی هوند،<sup>۱</sup> پاسخ این پرسش‌ها را به‌دست می‌دهد. بنابراین قاعده هوند، الکترون‌ها به نحوی بین اوربیتال‌های یک لایه فرعی توزیع می‌شوند که شمار الکترون‌های جفت‌نشده با اسپینی موازی به حداکثر برسد. اصطلاح اسپین موازی یعنی اسپین تمام الکترون‌های جفت‌نشده در یک جهت باشند - تمام مقادیر  $m_l$  این الکترون‌ها دارای علامت یکسان باشند.

بنابراین، در اتم کربن هر یک از الکترون‌های  $2p$  یک اوربیتال جداگانه را اشغال می‌کند، و جهت‌گیری اسپین این دو الکترون یکسان است. در نمودار اوربیتالی کربن در جدول ۶-۴ این دو الکترون جفت‌نشده به خوبی نمایش داده شده‌اند. اما تشخیص آن دو در نمایش الکترونی  $2p^2$  یا  $2s^2 2p^2$  امکان‌پذیر نیست.

توجه کنید که تمام بالا نوشتن‌های نمایش الکترونی، اعداد زوج هستند، چنین وضعیتی ضرورتاً به این معنی نیست که تمام الکترون‌ها در اوربیتال‌ها جفت شده‌اند. معمولاً نمایش الکترونی بیانگر پیکربندی الکترونی لایه‌های فرعی است (نه اوربیتال‌ها). اما، الکترون‌های جفت‌نشده را با استفاده از نشانه‌گذاری دیگری برای اوربیتال‌ها می‌توان مشخص کرد. نمایش کربن به صورت  $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  در می‌آید. البته، اگر به یاد داشته باشیم که سه اوربیتال  $2p$  داریم و بنابراین اصل هوند دو الکترون باید در اوربیتال‌های جداگانه باشند، نیازی به این نشانه‌گذاری نخواهد بود.

قاعده هوند در شکل ۶-۱۶ نمایش داده شده است. هر اوربیتال، با یک مربع نشان داده شده است. ترتیب پرشدن اوربیتال‌ها، با اعداد داخل مربع‌ها مشخص شده است، چون الکترون‌ها دارای بار منفی هستند و یکدیگر را دفع می‌کنند و پیش از آنکه جفت شوند، هر کدام در یک اوربیتال  $2p$  قرار می‌گیرند. پیکربندی الکترونی  $C, B, N, O, F$  و  $Ne$  که در جدول ۶-۴ نشان داده شده بیانگر قاعده هوند است. پنج اوربیتال لایه فرعی  $2d$  و هفت اوربیتال لایه فرعی  $f$  به شیوه یکسانی پر می‌شوند - ابتدا هر الکترون در یک اوربیتال لایه فرعی قرار می‌گیرد و فقط بعد از

(بخش ۶-۷ را ببینید).

در جدول ۶-۴، دو روش برای نمایش پیکربندی الکترونی یک اتم نشان داده شده است. در نمودارهای اوربیتالی هر اوربیتال با یک خط تیره و الکترون‌ها نیز به وسیله پیکان‌هایی با جهت‌گیری بالا،  $\uparrow$  و پایین،  $\downarrow$ ، برای نمایش مخالف بودن جهت اسپین‌ها ( $m_l$ ) می‌تواند  $\frac{1}{2}$  یا  $-\frac{1}{2}$  باشد) مشخص شده‌اند. در نمایش الکترونی، پیکربندی الکترونی یک اتم به شیوه متفاوتی نشان داده شده است. نمادهای  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  و غیره برای نمایش لایه‌های فرعی و بالاتر نوشته برای نشان دادن تعداد الکترون‌ها در هر لایه فرعی به کار رفته است.

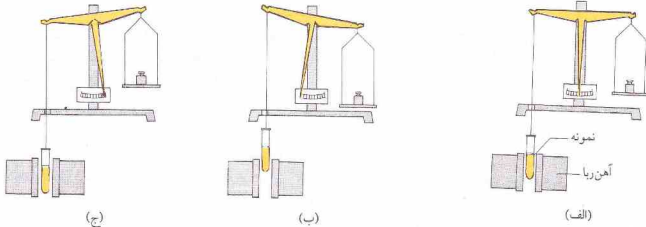
تنها الکترون اتم هیدروژن در اوربیتال  $1s$  قرار دارد ( $n = 1, l = 0, m_l = 0$ ). در نمودار اوربیتالی جدول ۶-۴، برای اوربیتال  $1s$  یک پیکان نشان داده شده است. نمایش الکترونی اتم هیدروژن  $1s^1$  است. اتم هلیم دارای دو الکترون با اسپین‌های مخالف در اوربیتال  $1s$  است و دو پیکان با جهت‌گیری مخالف، برای اوربیتال  $1s$  در نمودار اوربیتالی رسم شده است. نمایش الکترونی اتم هلیم،  $1s^2$  است. توجه کنید که لایه  $n = 1$  اتم هلیم پر شده است.

اتم لیتیم یک جفت الکترون در اوربیتال  $1s$  به اضافه یک الکترون در اوربیتال  $2s$  دارد ( $n = 2, l = 0, m_l = 0$ ). نمایش الکترونی اتم  $1s^2 2s^1$  است. اتم بعدی، یعنی بریلیم، دارای زوج الکترون‌هایی در هر دو اوربیتال  $1s$  و  $2s$  است. نمایش الکترونی اتم  $1s^2 2s^2$  است. اتم بور، ۵ الکترون دارد. دو الکترون با اسپین جفت شده، اوربیتال  $1s$  را اشغال کرده‌اند. جفت‌الکترون دیگری در اوربیتال  $2s$  قرار دارند، و الکترون پنجم در اوربیتال  $2p$  جای دارد. لایه فرعی  $2p$  ( $n = 2, l = 1$ ) شامل سه اوربیتال (با مقادیر  $m_l = 1, 0, -1$ ) است. چون سه اوربیتال  $2p$  انرژی یکسان دارند الکترون پنجم بوری می‌تواند در هر یک از آنها قرار گیرد. در نمودار اوربیتالی بوری که در جدول ۶-۴ آمده است، یک پیکان در اوربیتال‌های  $2p$  قرار دارد، اما این اوربیتال‌ها با مقادیر  $m_l$  مشخص نشده‌اند. نمایش الکترونی اتم  $B, 1s^2 2s^2 2p^1$  است.

جدول ۶-۴ پیکربندی الکترونی عنصر جدول اول

نمایش الکترونی	نمودار اوربیتالی		
	$1s$	$2p$	$2s$
$1s^1$	$\uparrow$		
$1s^2$	$\uparrow\downarrow$		
$1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	
$1s^2 2s^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
$1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

1. Hund's rule of maximum multiplicity



شکل ۶-۱۷ تعیین خواص مغناطیسی. (الف) توزین نمونه در غیاب میدان مغناطیسی (میدان مغناطیسی خاموش). (ب) نمونه دیامغناطیس به وسیله میدان مغناطیسی دفع می‌شود. (ج) نمونه پارامغناطیس به درون میدان مغناطیسی کشیده می‌شود.

گروه IA، در اوربیتال  $s$  لایه بیرونی خود، یک الکترون دارند. شباهت پیکربندی الکترونی عناصر یک گروه بیانگر شباهت خواص آنهاست. بیرونی ترین لایه این اتمها را لایه ظرفیتی، و الکترونهای موجود در آن را الکترونهای ظرفیتی گویند. تمام الکترونهای لایه ظرفیتی، صرفاً نظر از لایه فرعی، الکترون ظرفیتی به شمار می‌آیند. برای عناصری که به عناصر نمونه مشهورند (عناصر گروه A در جدول مورد استفاده ما) تعداد الکترونهای ظرفیتی برابر با شماره گروه است. گازهای نجیب (گروه صفر)، هشت الکترون در لایه ظرفیتی خود دارند، بجز هلیوم که دارای دو الکترون است.

### ۶-۷ ساختار الکترونی عناصر

داده‌های موجود در جدول‌های ۶-۴ و ۶-۵ نشان‌دهنده شیوه بدست آوردن پیکربندی الکترونی اتمها هستند. از اتم هیدروژن آغاز می‌کنیم که یک الکترون در اوربیتال  $1s$  دارد. با افزودن یک الکترون به پیکربندی اتم بعدی، یعنی هلیوم می‌رسیم (که  $1s^2$  است). به این ترتیب از عنصری به عنصر دیگر می‌رویم تا به پیکربندی اتم موردنظرمان برسیم. این روش که نخستین بار توسط ولفگانگ پاولی پیشنهاد شد به روش آفبا<sup>۱</sup> مشهور است.

در برخی موارد، پیکربندی الکترونی بدست آمده با روش آفبا، خطاً دارد. اما این خطاها کوچک هستند و اغلب به مکان یک الکترون مربوط می‌شوند. پیکربندی صحیح عناصر در جدول ۶-۶ آمده است.

الکترونی که در روش آفبا از هر عنصری به عنصر بعدی اضافه می‌شود به الکترون متمایزکننده<sup>۲</sup> معروف است. این الکترون پیکربندی یک اتم را از اتم بعدی متمایز می‌کند. در هر مرحله الکترون متمایزکننده

آنکه تمام اوربیتالها به وسیله یک الکترون اشغال شدند، جفت‌شدن الکترونها صورت خواهد گرفت. قاعده هوند با اندازه‌گیری‌های مغناطیسی تأیید شده است.

تعداد الکترونهای جفت‌نشده در یک اتم، یون، یا مولکول را می‌توان با اندازه‌گیری‌های مغناطیسی تعیین کرد. اجسام پارامغناطیس، به داخل میدان مغناطیسی کشیده می‌شوند (شکل ۶-۱۷). اجسام دارای الکترونهای جفت‌نشده، پارامغناطیس‌اند. گشتاور مغناطیسی به تعداد الکترونهای جفت‌نشده بستگی دارد. خصلت پارامغناطیسی یک اتم، به دو اثر بستگی دارد: اسپین الکترونهای جفت‌نشده و حرکت اوربیتال مربوط به آنها. اثر اسپین الکترون بزرگ‌تر از اثر حرکت اوربیتال است و در بسیاری از موارد اثر اخیر ناچیز است.

اجسام دیامغناطیس، به آرامی به وسیله میدان مغناطیسی دفع می‌شوند (شکل ۶-۱۷)، تمام الکترونهای یک جسم دیامغناطیسی جفت‌شده‌اند. خاصیت دیامغناطیسی در تمام مواد وجود دارد اما در صورت وجود الکترونهای جفت‌نشده به وسیله اثر پارامغناطیسی پوشانده می‌شود.<sup>۱</sup>

در جدول ۶-۵ نشان‌دهنده الکترونی لایه‌های فرعی بیرونی اتمهای عناصر سه تناوب اول نمایش داده شده است. در اتمهایی که دارای الکترون در لایه‌های فرعی درونی هستند، این لایه‌ها پر شده‌اند. به شباهت بین پیکربندی عناصر یک گروه توجه کنید. مثلاً تمام عناصر

جدول ۶-۵ پیکربندی الکترونی لایه‌های بیرونی عناصر سه تناوب اول

I A	0						
	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
$1s^1$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$
$2s^1$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$
$3s^1$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$
$4s^1$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$
$5s^1$	$5s^2$	$5s^2$	$5s^2$	$5s^2$	$5s^2$	$5s^2$	$5s^2$
$6s^1$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$

۱. اجسام فرامغناطیس، مانند آهن، به شدت به وسیله میدان مغناطیسی جذب می‌شوند. خاصیت فرامغناطیسی، نوعی خاصیت پارامغناطیسی است که در برخی از مواد جامد وجود دارد.

۲. آفبا (aufbau)، واژه آلمانی به معنی بنا کردن است.

جدول ٦ - ٦ آرایش الکترونی عناصر

عنصر	Z	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
H	1	1						
He	2	2						
Li	3	2	1					
Be	4	2	2					
B	5	2	2 1					
C	6	2	2 2					
N	7	2	2 3					
O	8	2	2 4					
F	9	2	2 5					
Ne	10	2	2 6					
Na	11	2	2 6	1				
Mg	12	2	2 6	2				
Al	13	2	2 6	2 1				
Si	14	2	2 6	2 2				
P	15	2	2 6	2 3				
S	16	2	2 6	2 4				
Cl	17	2	2 6	2 5				
Ar	18	2	2 6	2 6				
K	19	2	2 6	2 6	1			
Ca	20	2	2 6	2 6	2			
Sc	21	2	2 6	2 6	1			
Ti	22	2	2 6	2 6	2			
V	23	2	2 6	2 6	3			
Cr	24	2	2 6	2 6	5	1		
Mn	25	2	2 6	2 6	5	2		
Fe	26	2	2 6	2 6	6	2		
Co	27	2	2 6	2 6	7	2		
Ni	28	2	2 6	2 6	8	2		
Cu	29	2	2 6	2 6	10	1		
Zn	30	2	2 6	2 6	10	2		
Ga	31	2	2 6	2 6	10	2	1	
Ge	32	2	2 6	2 6	10	2	2	
As	33	2	2 6	2 6	10	2	3	
Se	34	2	2 6	2 6	10	2	4	
Br	35	2	2 6	2 6	10	2	5	
Kr	36	2	2 6	2 6	10	2	6	
Rb	37	2	2 6	2 6	10	2	6	1
Sr	38	2	2 6	2 6	10	2	6	2
Y	39	2	2 6	2 6	10	2	6	1
Zr	40	2	2 6	2 6	10	2	6	2
Nb	41	2	2 6	2 6	10	2	6	4
Mo	42	2	2 6	2 6	10	2	6	5
Tc	43	2	2 6	2 6	10	2	6	6
Ru	44	2	2 6	2 6	10	2	6	7
Rh	45	2	2 6	2 6	10	2	6	8
Pd	46	2	2 6	2 6	10	2	6	10
Ag	47	2	2 6	2 6	10	2	6	10
Cd	48	2	2 6	2 6	10	2	6	10
In	49	2	2 6	2 6	10	2	6	10
Sn	50	2	2 6	2 6	10	2	6	10
Sb	51	2	2 6	2 6	10	2	6	10
Te	52	2	2 6	2 6	10	2	6	10
I	53	2	2 6	2 6	10	2	6	10
Xe	54	2	2 6	2 6	10	2	6	10

جدول 6-6 (ادامه)

عنصر	Z	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
Cs	55	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
Ba	56	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
La	57	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
Ce	58	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6	2	
Pr	59	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2	
Nd	60	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2	
Pm	61	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2	
Sm	62	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2	
Eu	63	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2	
Gd	64	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	
Tb	65	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6	2	
Dy	66	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6	2	
Ho	67	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6	2	
Er	68	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6	2	
Tm	69	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2	
Yb	70	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2	
Lu	71	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
Hf	72	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
Ta	73	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
W	74	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
Re	75	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	
Os	76	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
Ir	77	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2	
Pt	78	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1	
Au	79	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
Hg	80	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
Tl	81	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
Pb	82	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
Bi	83	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
Po	84	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
At	85	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
Rn	86	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
Fr	87	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
Ra	88	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
Ac	89	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2
Th	90	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
Pa	91	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2
U	92	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
Np	93	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2
Pu	94	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2
Am	95	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
Cm	96	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2
Bk	97	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2
Cf	98	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2
Es	99	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2
Fm	100	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2
Md	101	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2
No	102	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2
Lr	103	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2

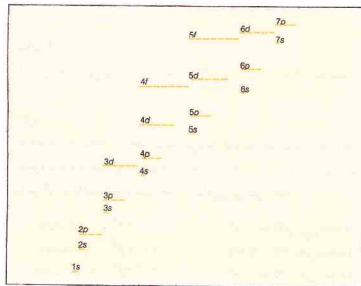
شکل ۶- ۱۸، با پر کردن پی در پی اوربیتال‌ها، از پایین به بالا، می‌توان به دست آورد. توجه داشته باشید که در هر لایه فرعی  $p$ ، سه اوربیتال، در هر لایه فرعی  $d$ ، پنج اوربیتال، و در همه لایه فرعی  $f$ ، هفت اوربیتال وجود دارد. پس از پر شدن هر لایه فرعی الکترون‌ها به لایه فرعی بعدی می‌روند.

برای به دست آوردن پیکربندی‌های الکترونی می‌توان از جدول تناوبی استفاده کرد. در شکل ۶- ۱۹، نوع الکترون متمایزکننده به موقعیت عنصر در جدول تناوبی، رده واصل شده است. توجه کنید که جدول تناوبی را می‌توان به بلوک‌های « $s$ »، « $p$ »، « $d$ »، « $f$ » تقسیم کرد. عدد کوآنومی اصلی الکترون متمایزکننده، برابر با شمارهٔ تناوب عنصر مربوط به «بلوک  $s$ » و «بلوک  $p$ » شماره تناوب منهای ۱ برای عناصر «بلوک  $d$ » و شمارهٔ تناوب منهای ۲ برای عناصر «بلوک  $f$ » است. برای ادامهٔ بحث مربوط به پیکربندی الکترونی عناصر، از یک جدول تناوبی (مانند جدول داخل جلد کتاب) استفاده کنید.

تناوب اول فقط شامل ۲ عنصر هیدروژن و هلیوم است که در هر دو از «بلوک  $s$ » هستند. پیکربندی هیدروژن،  $1s$  و پیکربندی هلیوم  $1s^2$  است. تناوب دوم، با لیتیم ( $1s^2 2s^1$ ) و بریلیم ( $1s^2 2s^2$ ) آغاز می‌شود که در آنها، الکترون در اوربیتال  $2s$  قرار می‌گیرد. برای شش عنصری که این تناوب را کامل می‌کنند، یعنی بور ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ) تا گاز نجیب نئون ( $1s^2 2s^2 2p^6$ )، الکترون‌ها به تدریج در سه اوربیتال  $2p$  قرار می‌گیرند. الگوی تناوب دوم در تناوب سوم تکرار می‌شود. دو عنصر «بلوک  $s$ » عبارتند از: سدیم ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) و منیزیم ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ). شش عنصر «بلوک  $p$ » از آلومینیم ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ) تا گاز نجیب آرگون ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ) ادامه می‌یابد.

در بحث مربوط به پیکربندی بقیه الکترون‌ها، فقط به اوربیتال‌های بیرونی اشاره می‌شود. نخستین همپوشانی انرژی اوربیتال‌ها در پتاسیم ( $Z = 19$ ) مشاهده می‌شود که اولین عنصر تناوب چهارم است. پیکربندی الکترونی پتاسیم، علی‌رغم خالی بودن اوربیتال‌های  $3d$ ، به صورت  $3s^2 3p^6 4s^1$  است. همین‌طور کلسیم ( $Z = 20$ ) دارای پیکربندی  $3s^2 3p^6 4s^2$  است. توجه کنید که پتاسیم و کلسیم، از «بلوک  $s$ » هستند.

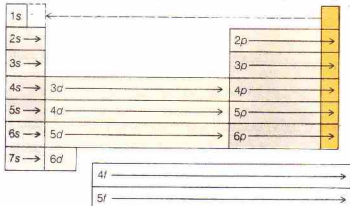
در عنصر بعدی یعنی اسکاندیم ( $Z = 21$ )، لایه فرعی  $3d$  وارد میدان می‌شود ( $3d^1 3s^2 3p^6 4s^1$ ). در عناصر بعد از اسکاندیم تا روی، لایه فرعی  $3d$  به تدریج پر می‌شود. پیکربندی الکترونی روی ( $Z = 29$ ) به صورت  $3s^2 3p^6 3d^10 4s^1$  است. عناصر متعلق به «بلوک  $f$ » و عناصر واسطه نیز می‌نامند. گفته می‌شود که این عناصر «درون‌سازی» از خود نشان می‌دهند، زیرا آخرین الکترون در لایه  $(n = 3)$  قبل از بیرونی‌ترین لایه ( $n = 4$ ) قرار می‌گیرد. عناصر شماره ۲۱ تا ۳۰ که به خانواده‌های B در جدول تناوبی مورد استفادهٔ ما تعلق دارند، اولین دستهٔ عناصر واسطه را تشکیل می‌دهند. پر شدن لایه فرعی، از عنصر ۳۱، یعنی گالیم ( $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ ) شروع می‌شود. تناوب چهارم، به کریپتون ( $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ) ختم می‌شود. تناوب پنجم، از رویبدم ( $4s^2 4p^6 5s^1$ ) و استرانسیم ( $Z = 37$ ) و استرانسیم



شکل ۶- ۱۸ ترتیب پر کردن اوربیتال‌های اتمی به روش آفبا

به کم انرژی‌ترین اوربیتال در دسترس افزوده می‌شود. تمام اوربیتال‌های یک لایه فرعی هم‌انرژی هستند. مثلاً انرژی هریک از اوربیتال‌های  $3p$  با انرژی دو اوربیتال دیگر  $3p$  یکسان است. اوربیتال‌های پنجگانه  $d$  نیز دارای انرژی یکسان هستند. اما اوربیتال‌های متعلق به لایه‌های فرعی متفاوت در یک لایه انرژی متفاوت دارند. برای یک  $n$  مشخص ترتیب افزایش انرژی اوربیتال‌ها به صورت  $d < f < p < s$  است. در لایه  $n$  اوربیتال  $3s$  دارای کم‌ترین انرژی، اوربیتال  $3d$  دارای بیشترین انرژی، و انرژی اوربیتال  $3p$  در بین این دو مقدار قرار دارد. ترتیب استاندارد برای انرژی وجود ندارد که در مورد تمام عناصر صادق باشد. در فرایند فرضی آفبا، با افزودن پروتون و نوترون به هستهٔ اتم و قراردادن الکترون‌های بیشتر در پیرامون آن، خصیلت اتم تغییر می‌کند. خوب‌بختانه ترتیب انرژی اوربیتال‌ها از عنصری به عنصر دیگر، به آهستگی و به طور منظم تغییر می‌کند. در نتیجه ترتیب آفبا نشان داده شده در شکل ۶- ۱۸ را می‌توان به دست آورد.

این ترتیب، فقط به موقعیت اوربیتال‌ها مربوط است که در فرایند آفبا، الکترون متمایزکننده را در خود جای می‌دهد. پیکربندی الکترونی را از



- عناصر واسطه
- عناصر واسطه داخلی
- عناصر نمونه
- گازهای نجیب

شکل ۶- ۱۹ نوع الکترون متمایزکننده در ارتباط با موقعیت عنصر در جدول تناوبی

$(5s^2 4p^6 4d^1 3f^0)$  یا فرارگفتن الکترون در  $Z = 38, \dots, 4s^1$  با فرارگرفتن الکترون در  $5s$ ، علی‌رغم خالی بودن اوربیتال‌های  $4d$  و  $4f$ ، آغاز می‌شود. توجه کنید که این به عنصر دو بلوک  $d$  تعلق دارند. سری واسطه دیگری با اضافه شدن الکترون‌ها به لایه فرعی  $4d$  آغاز می‌شود. ایتزیم  $(5s^2 4d^1 4p^6 4s^2 3p^6 \dots 39 = Z)$  سردسته این عناصر و کادمیم  $(5s^2 4d^1 4p^6 4s^2 3p^6 \dots 48 = Z)$  آخرین عضو آنهاست. تاواب پنجم با سری مشکل از ایندیم تاگزون که در آنها لایه فرعی  $5p$  پر می‌شود، به پایان می‌رسد. گزتون  $(Z = 54)$ ، دارای پیکربندی  $5p^6 5s^2 4p^1 4s^2 \dots$  است. در پایان این تاواب، لایه فرعی  $4f$  هنوز خالی است.

تاواب ششم از نظر ترتیب اوربیتال‌ها، پیچیده‌تر است. دو عنصر اول، یعنی سزیم  $(5p^6 5s^2 5p^1 4d^1 \dots 55 = Z)$  و باریم  $(5p^6 5s^2 5p^1 4d^1 \dots 56 = Z)$ ، لایه فرعی  $6s$  خود را پر می‌کنند. در اینجا با اولین پیچیدگی روش آفیا برخورد می‌کنیم. لایه‌های فرعی  $4f$  و  $5d$  از نظر انرژی چنان به یکدیگر نزدیک‌اند که الکترون بعدی (برای لانانم  $Z = 57$ ) در لایه فرعی  $5d$  قرار می‌گیرد (درنتیجه لانانم یک عنصر واسطه به‌شمار می‌رود)، اما الکترون بعدی (برای سریم،  $Z = 58$ ) در لایه فرعی  $4f$  جای می‌گیرد. و الکترون اضافه شده برای لانانم نیز به لایه فرعی  $4f$  برمی‌گردد. پیکربندی الکترونی  $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 4s^2 3p^6 \dots$  و پسیکربندی  $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 4s^2 3p^6 \dots$  در عناصر  $57$  تا  $58$  است. در عناصر  $58$  تا  $70$  (سریم تا ایتزیم)، الکترون‌ها در لایه فرعی  $4f$  قرار می‌گیرند.

این عناصر، به عناصر واسطه داخلی مشهورند. در این عناصر، الکترون به سومین لایه فرعی ( $4f$ ) نسبت به بیرونی‌ترین لایه ( $6s$ )، افزوده می‌شود. پس از پر شدن لایه فرعی  $4f$ ، الکترون بعدی در لایه فرعی  $5d$  قرار می‌گیرد. درنتیجه، پیکربندی لوتسیم ( $Z = 71$ )،  $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 4s^2 3p^6 \dots$  است. با تکمیل لایه فرعی  $5d$  در عنصر  $80$  یعنی جیوه  $(5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 4s^2 \dots)$ ، سومین سری عناصر واسطه به پایان می‌رسد. تاواب ششم، با پر شدن تراز فرعی  $6p$  در عناصر  $81$  تا  $86$  خاتمه می‌یابد.

تاواب هفتم کامل نیست و بسیاری از عناصر ساخته شده به‌وسیله واکنش‌های هسته‌ای که در طبیعت موجود نیستند، را دربر می‌گیرد. به طور کلی در این تاواب از شیوه تاواب ششم پیروی می‌کنند. در عناصر  $87$  و  $88$ ، الکترون‌ها در لایه فرعی  $7s$  قرار می‌گیرند، و الکترون افزوده شده برای عنصر  $89$  به لایه فرعی  $6d$  می‌رود. عناصر  $90$  تا  $103$  شامل دسته دوم عناصر واسطه داخلی هستند و در آنها تراز فرعی  $5f$  پر می‌شود و بالاخره در عناصر واسطه  $4f$ ،  $5d$ ،  $6p$ ،  $7s$  و  $8s$  الکترون‌ها به لایه فرعی  $6d$  افزوده می‌شوند. پیکربندی الکترونی برخی از اتم‌های تاواب هفتم با پیکربندی پیش‌بینی شده براساس روش آفیا، تفاوت دارد (جدول ۶-۶).

برای تعیین پیکربندی الکترونی هر عنصر، از هیدروژن آغاز می‌کنیم، و براساس جدول تاوابی الکترون‌های اضافه شده را در اوربیتال‌ها قرار می‌دهیم تا به عنصر موردنظر برسیم. این روش با مثال‌های زیر نمایش داده شده است.

### مثال ۶-۶

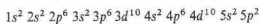
نمایش الکترونی پیکربندی الکترونی قلع ( $Z = 50$ ) را بنویسید.

### حل

راه خود را با استفاده از جدول تاوابی، با افزودن عبارت‌های مربوط به الکترون افزوده شده به هر اتم تا رسیدن به  $Z = 50$  (قلع) ادامه می‌دهیم. روش کار را با استفاده از یک جدول تاوابی بررسی کنید:

تاواب اول:	$1s^2$	(ما را به He می‌رساند)
تاواب دوم:	$2s^2 2p^6$	(ما را به Ne می‌رساند)
تاواب سوم:	$3s^2 3p^6$	(ما را به Ar می‌رساند)
تاواب چهارم:	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	(ما را به Kr می‌رساند)
تاواب پنجم:	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	(ما را به Sn می‌رساند)

با تغییر دادن آرایش عبارت به دست آمده، نمایش الکترونی با ترتیب اصلی به دست می‌آید:



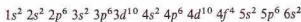
### مثال ۶-۷

نمایش الکترونی پیکربندی الکترونی عنصر نئودیمیم ( $Z = 60$ ) را بنویسید.

### حل

تاواب اول:	$1s^2$
تاواب دوم:	$2s^2 2p^6$
تاواب سوم:	$3s^2 3p^6$
تاواب چهارم:	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
تاواب پنجم:	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
تاواب ششم:	$6s^2 4f^1$

با تغییر آرایش این عبارت‌ها، به نمایش الکترونی عنصر نئودیمیم می‌رسیم:



نمایش الکترونی لانانم ( $Z = 57$ ) و لانانیدها ( $Z = 58$  تا  $71$ )، مشکلی دارد. نمایش  $57$  به  $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 4s^2 \dots$  ختم می‌شود. ممکن است چنین تصور شود که نمایش الکترونی عنصر بعدی، یعنی  $Ce$ ، به  $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 4s^2 \dots$  ختم خواهد شد. اما الکترون متمایزکننده  $d$  اضافه شده به  $5d$ ، به لایه فرعی  $4f$  می‌رود، درنتیجه نمایش الکترونی  $Ce$  به  $5s^2 5p^6 5d^1 4f^2 4s^2 \dots$  خاتمه می‌یابد. نمایش‌های الکترونی بعدی (برای  $Pr$ ،  $4f^3 5s^2 5p^6 6s^2 \dots$ ، برای  $Nd$ ،  $4f^4 5s^2 5p^6 6s^2 \dots$ ) و غیره ختم می‌شوند.



### ۶-۸. پدیده‌های پُر و نیمه پُر

در جدول ۶-۶ پیکربندی الکترونی صحیح عناصر نشان داده شده است. برای بیشتر عناصر آرایش پیش‌بینی شده با روش آنبیا، با بررسی‌های طیفی و مغناطیسی تأیید شده است. اما آرایش الکترونی برخی از عناصر با الگوی استاندارد تفاوت دارد. در موارد معینی می‌توان این تفاوت‌ها را بر مبنای پایداری یک لایه فرعی پر یا نیمه پر تبیین کرد.

آرایش پیش‌بینی شده برای لایه‌های فرعی  $3d$  و  $4s$  در اتم کروم ( $Z = 24$ ) به صورت  $3d^5 4s^1$  است، در حالی که پیکربندی به دست آمده با روش تجربی  $3d^4 4s^2$  می‌باشد. احتمالاً با پایداری حاصل از قرارگرفتن یک الکترون جفت نشده در هر یک از پنج اوربیتال  $3d$  (یک لایه فرعی نیمه پر) دلیلی برای آرایش مشاهده شده  $3d^5 4s^1$  می‌تواند باشد. وجود یک لایه فرعی نیمه پر می‌تواند تبیین‌کننده این واقعیت تجربی باشد که آرایش لایه‌های فرعی  $4d$  و  $5s$  مولیبدن ( $Z = 42$ ) که با کروم در یک گروه قرار دارد، به جای آنکه  $4d^4 5s^2$  (یعنی آرایش پیش‌بینی شده) باشد، به صورت  $4d^5 5s^1$  است.

پایداری یک لایه فرعی نیمه پر  $4f$  در پیکربندی الکترونی گادولیم ( $Z = 64$ ) نیز مشاهده می‌شود. پیکربندی پیش‌بینی شده با روش آنبیا برای عناصر واسطه داخلی به صورت  $4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 \dots$  ختم می‌شود. ولی ساختار پذیرفته شده گادولیم به صورت  $4f^7 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2 \dots$  است که شامل یک لایه فرعی نیمه پر  $4f$  و یک الکترون در  $5d$  است.

آرایش الکترونی پیش‌بینی شده در دو لایه فرعی آخر مس ( $Z = 29$ )،  $3d^9 4s^2$  است، حال آنکه ساختار تجربی  $3d^{10} 4s^1$  می‌باشد. تبیین این تفاوت با توجه به پایداری پیکربندی  $3d^{10} 4s^1$  در اثر پر شدن لایه فرعی  $3d$  امکان پذیر است. نقره ( $Z = 47$ ) و طلا ( $Z = 79$ ) که با مس در یک گروه قرار دارند، به جای آرایش پیش‌بینی شده  $5d^9 6s^2$  ( $n-1$ ) دارای پیکربندی الکترونی با لایه فرعی پر شده  $d$  هستند. در مورد پالادیم ( $Z = 46$ ) دو الکترون در انحراف درگیرند - تنها موردی که در آن بیش از یک الکترون منحرف شده است.

آرایش پیش‌بینی شده برای دو لایه فرعی آخر پالادیم به صورت  $5d^8 4s^2$  است، حال آنکه آرایش مشاهده شده به صورت  $5d^9 4s^1$  می‌باشد. لایه‌های فرعی پر شده و نیمه پر در مواردی که از ترتیب آنبیا نیز پیروی می‌شود، به پایداری اتم‌ها کمک می‌کنند. در بخش‌های ۲-۷ و ۳-۷، مثال‌های بیشتری آمده است. اما، پایداری گازه‌ای نجیب مهم‌ترین مثال است. پایداری این عناصر و پایین بودن فعالیت شیمیایی آنها بزرگترین پایداری فوق‌العاده آرایش الکترونی آنهاست.

انواع دیگر انحراف به ویژه در میان عناصری با عدد اتمی بالا نیز مشاهده شده است. این موارد استثنایی برای هدف‌هایی که ما در این کتاب دنبال می‌کنیم مهم نیستند. به‌طور کلی شیمی عناصری را به آرایش الکترونی پیش‌بینی شده با روش آنبیا به طور رضایت‌بخشی قابل تبیین است.

### ۶-۹. انواع عناصر

عناصر را می‌توان بر پایه آرایش الکترونی آنها طبقه‌بندی کرد:

### مثال ۶-۸

نمایش الکترونی پیکربندی الکترونی تنگستن ( $W, Z = 74$ ) را بنویسید.

### حل

تناوب اول:	$1s^2$
تناوب دوم:	$2s^2 2p^6$
تناوب سوم:	$3s^2 3p^6$
تناوب چهارم:	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
تناوب پنجم:	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
تناوب ششم:	$6s^2 4f^{14} 5d^4$

با تغییر آرایش عبارات‌های بالا، به نمایش الکترونی تنگستن می‌رسیم:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$$

ترتیب آنبیا را نمی‌توان برای تغییر فرآیندهایی که متضمن از دست دادن الکترون (یونش) هستند به کار گرفت. پیکربندی اتم آهن، به صورت  $4s^2 3d^6 4p^6 3s^2 2p^6 2s^2 1s^2$  و پیکربندی یون  $Fe^{2+}$  به صورت  $3d^6 4p^6 3s^2 2p^6 2s^2 1s^2$  است. به این ترتیب، گرچه الکترون‌های  $3d$  آخرین الکترون‌های اضافه شده با روش آنبیا هستند، یونش منجر به از دست دادن الکترون‌های  $4s$  می‌شود. اتم آهن دارای ۲۶ پروتون و ۲۶ الکترون است. یون  $Fe^{2+}$  دارای ۲۶ پروتون در هسته و فقط ۲۴ الکترون است. ترتیب انرژی اوربیتال‌ها در اتم و در یون متفاوت است. به‌طور کلی اوربیتال الکترون‌های از دست‌رفته در یونش، الکترون‌های دارای بالاترین مقادیر  $n$  و  $l$  هستند. به این ترتیب نمایش الکترونی را باید بر مبنای افزایش مقدار  $n$  و به ترتیب فرعی پر شدن اوربیتال‌ها نوشت.

گاهی اوقات نمایش الکترونی را به صورت خلاصه شده‌ای می‌نویسند که در آن نماد یک گاز نجیب در داخل کروشه، برای نمایش پیکربندی الکترونی مغزه درونی به کار می‌رود. به این ترتیب برای نمونه، پیکربندی آهن به صورت  $4s^2 5p^6 3d^6 [Kr]$  نمایش داده می‌شود. در اینجا، نماد  $[Kr]$  بیانگر پیکربندی الکترونی  $Kr$  است که  $36$

الکترون را به حساب می‌آورد:

$$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 3d^6 3s^2 2p^6 2s^2 1s^2 \text{ به همین ترتیب:}$$

$1s^2 2s^1$	$He$ نمایش داده‌می شود، نه
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$Ne$ به صورت نمایش داده‌می شود، نه
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	$Ar$ به صورت نمایش داده‌می شود، نه

۱- گازهای نجیب، در جدول تناوبی، گازهای نجیب در پایان هر تناوب در گروه ۰ (صفر) قرار دارند. این عناصر گازهای یک اتمی بی‌رنگی هستند که از لحاظ شیمیایی و مغناطیسی خنثی به شمار می‌روند. به استثنای هلیوم (که آرایش  $1s^2$  دارد)، تمام گازهای نجیب دارای آرایش بسیار پایدار  $ns^2 np^6$  هستند.

۲- عناصر نمونه، این عناصر در خانواده‌های A در جدول تناوبی مورد استفاده قرار دارند و شامل فلزها و نافلزها هستند. خواص فیزیکی و شیمیایی این عناصر بسیار متنوع است، برخی از این عناصر، پارامغناطیس و برخی دیامغناطیس‌اند. ولی ترکیبات حاصل از این عناصر به طور کلی دیامغناطیس و بی‌رنگ هستند. تمام لایه‌های الکترونی آنها، کاملاً با پایدار  $ns^2 np^6$  است به استثنای لایه بیرونی که می‌توان الکترون‌های آن را به عنوان الکترون‌های اضافه‌شده در نظر گرفت. این لایه بیرونی به لایه ظرفیتی مشهور است: الکترون‌های موجود در آن، الکترون‌های ظرفیتی‌اند. تعداد الکترون‌های ظرفیتی هر اتم برابر با شماره گروه آن اتم است. شیمی این عناصر به تعداد الکترون‌های ظرفیتی بستگی دارد.

**چکیده مطالب**

تمام تابش‌های الکترومغناطیسی، دارای ویژگی موجی‌اند که بر مبنای طول موج ( $\lambda$ ) و فرکانس ( $\nu$ ) قابل توصیف‌اند و در فضا با سرعت یکسان (سرعت نور،  $c$ ) سیر می‌کنند. بین این دو کمیت رابطه  $c = \lambda \nu$  برقرار است. تابش الکترومغناطیسی دارای خصیلت دوگانه ذره و موج است. می‌توان جذب و نشر آن را به صورت کوانتوم‌های (موسوم به فوتون) در نظر گرفت که بر حسب انرژی توصیف می‌شوند. انرژی یک کوانتوم،  $E$ ، با فرکانس تابش متناسب است؛  $E = h\nu$ ، که در آن  $h$  ثابت پلانک است.

نور به وسیله گازها یا بخار مواد شیمیایی گرم شده در یک فوس الکترونی منتشر می‌شود. هنگامی که پرتوی از این نور از یک منشور بگذرد یک طیف خطی به وجود می‌آید. چنین طیفی شامل تعداد معدودی خطهای رنگین است که هر کدام به طول متفاوتی از نور مربوط‌اند. هر عنصری دارای خطهای طیفی ویژه خود است.

نظریه بوهر در مورد ساختار الکترونی اتم هیدروژن از مطالعه طیف خطی آن عنصر ریشه گرفت. براساس نظریه بوهر، انرژی الکترون اتم هیدروژن کوانتیده است و الکترون فقط می‌تواند در مدارها (اوربیتال‌ها) یا لایه‌های انرژی معینی در پیرامون هسته قرار گیرد. بازگشت الکترون یک اتم از مدار یا بالاتر به مداری با انرژی پایین‌تر، با تابش انرژی همراه است. انرژی فوتون منتشرشده (که عامل یک خط از طیف خطی است) برابر با تفاوت انرژی بین دو مدار می‌باشد. همان طریقه که نور دارای خصیلت دوگانه ذره و موج است الکترون نیز طبیعت دوگانه‌ای دارد. طول موج  $\lambda$  از رابطه دوپلری به دست می‌آید:  $\lambda = h/mv$ ، که در آن  $h$  ثابت پلانک و  $mv$  اندازه حرکت الکترون (جرم ضرب در سرعت) است.

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ می‌گوید که تعیین همزمان مکان دقیق و اندازه حرکت دقیق جسمی به کوچکی الکترون غیر ممکن است، در پرده این اصل هر کوششی برای گسترش روش بوهر می‌شمر است. به جای آن، مکان شرویدنگر برای توصیف پیکربندی الکترونی بر مبنای اصل خصیلت موجی الکترون به کار می‌رود. این امر پایه ای الگ، الکترون‌ها به صورت امواج سه بعدی توصیف می‌شوند. این امواج به حالت‌های مشخص انرژی (اوربیتال‌ها) (اوربیتال‌ها) مربوطند که نواسی دارای احتمال بالا برای پیدا کردن الکترون‌ها هستند. هر الکترون با چهار عدد

۳- عناصر واسطه، این عناصر در خانواده‌های B جدول تناوبی مشاهده می‌شوند. از ویژگی‌های این عناصر، درون‌سازی آنهاست، یعنی الکترون متمایزکننده بر پایه اصل آفبا، یک الکترون له دولتی است. الکترون‌های موجود در دو لایه بیرونی در واکنش‌های شیمیایی شرکت می‌کنند. تمام این عناصر فلز هستند و اغلب آنها پارامغناطیس‌اند و ترکیبات پارامغناطیس شدیداً رنگین تولید می‌کنند.

۴- عناصر واسطه داخلی، این عناصر در پایین جدول تناوبی قرار دارند، ولی در واقع باید در دنباله گروه IIIB در تناوب‌های ششم و هفتم قرار گیرند. عناصر چهارده گانه یک سری از عناصر تناوب ششم که بعد از لانانم قرار دارند، به سری لانتانیدها مشهورند و نظیر این سری در تناوب هفتم به سری اکتینیدها معروفند. الکترون متمایزکننده (آخرین الکترون اضافه شده به هر یک از این عناصر)، یک الکترون  $f$  است که به لایه‌های افزودنی مشموله سومین لایه از آخر به‌شمار می‌رود. در نتیجه سه لایه آخر این عناصر می‌توانند شرکت‌کنند در واکنش‌های شیمیایی آنها شرکت‌کنند. تمام عناصر واسطه داخلی فلزند. این عناصر به‌طور کلی پارامغناطیس‌اند و ترکیبات آنها نیز پارامغناطیس و به شدت رنگین هستند.

کوانتومی مشخص می‌شود.

۱- عدد کوانتومی اصلی،  $n$ ، لایه یا ترازوی را مشخص می‌کند که احتمال پیداشدن الکترون در آن‌زمین رود. مقدار  $n$  عدد صحیح و مثبت است:  $1, 2, 3, \dots$

۲- عدد کوانتومی فرعی،  $l$ ، مشخص‌کننده لایه‌های فرعی و شکل اوربیتال مربوط به الکترون است، در یک لایه معین ( $n$  که با  $l$  مشخص می‌شود)،  $l$  می‌تواند تمام مقادیر صحیح صفر ( $0$ ) تا  $(n-1)$ ،  $1, 2, 3, \dots$  را دارا باشد. نمادهای  $s, p, d, f, \dots$  برای ترتیب برای نمایش  $0, 1, 2, 3, \dots$  به کار می‌برند.

۳- عدد کوانتومی مغناطیسی اوربیتال،  $m_l$ ، جهت گیری اوربیتال در لایه فرعی را مشخص می‌کند. برای مقدار مشخصی از  $l$ ،  $m_l$  می‌تواند تمام مقادیر صحیح از  $-l$  تا  $+l$  (از جمله صفر) را دارا باشد. تعداد مقادیر  $m_l$  برای هر مقدار  $l$  برابر با تعداد اوربیتال‌های مربوط به آن لایه فرعی است.

۴- عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین،  $m_s$ ، به اسپین نسبی الکترون ( $\frac{1}{2}$ ) یا  $(-\frac{1}{2})$  اشاره دارد. هر اوربیتال با دو الکترون دارای اسپین‌های مخالف (جفت‌شده) پر می‌شود.

اصل پدرباولمی می‌گوید که برای دو الکترون موجود در یک اتم نباید هر چهار عدد کوانتومی یکسان باشند.

آرایش الکترونی یک اتم را می‌توان با روش آفبا به دست آورد که در آن الکترون‌ها بر پایه انرژی آنها اضافه می‌شوند تا آرایش مورد نظر به دست آید. توزیع الکترون‌ها در میان اوربیتال‌های یک لایه فرعی از قاعده بوهر پیروی می‌کند که می‌گوید الکترون‌ها به گونه‌ای توزیع می‌شوند که بیشترین تعداد الکترون‌های جفت‌شده با اسپین‌های موازی به وجود آید. سوازی که دارای الکترون‌های جفت‌شده باشند، پارامغناطیس نامیده می‌شوند (به درون مخالف مغناطیسی کشیده می‌شوند). موادی که تمام الکترون‌های آنها جفت شده باشند دیامغناطیس‌اند (از میدان مغناطیسی دفع می‌شوند).

موزلی، با مطالعه طیفهای اشعه X عناصر توانست اهمیت عدد اتمی را نشان دهد. طبقه‌بندی جدید تناوبی بر پایه کارهای موزلی استوار است. جدول تناوبی را می‌توان برای دست آوردن آرایش الکترونی عناصر به کار گرفت، زیرا آرایش جدول تناوبی بر خواص شیمیایی عناصر استوار است که آن هم به ساختار الکترونی آنها بستگی دارد.

**مفاهیم کلیدی**

**Aufbau method روش آفبا (بخش ۶-۷)**. روشی برای به دست آوردن آرایش الکترونی اتمها که در آن الکترونها به صورت پی در پی اضافه می شوند (بر مبنای انرژی اوربیتال) تا آرایش مورد نظر به دست آید.  
**Diamagnetic substance ماده دیامغناطیس (بخش ۶-۶)**. جسمی که به وسیله میدان مغناطیسی دفع شود. در این اجسام تمام الکترونها جفت شده اند.

**Electromagnetic radiation تابش الکترومغناطیسی (بخش ۶-۱)**. انرژی تابشی که با سرعت مشخصی (سرعت سیر نور،  $c$ ) حرکت می کند و بر پایه موج یا کوانتوم قابل تغییر است.  
**Electronic configuration آرایش الکترونی (بخش ۶-۶)**. نحوه آرایش یافتن الکترونها در یک اتم؛ با نمودار اوربیتالی یا نمایش الکترونی قابل توصیف است. (جدول ۳-۶ را ببینید).  
**Energy level (Energy shell, energy level) لایه انرژی، تراز انرژی (بخش های ۶-۲ و ۶-۵)**. گروهی از اوربیتالهای اتمی که دارای عددکوانتومی اصلی ( $n$ ) یکسان باشند.

**Excited state حالت برانگیخته (بخش ۶-۲)**. حالتی از یک عنصر که در آن پیکربندی الکترونی اتم انرژی بیشتری نسبت به حالت پایه به آن می بخشد.

**Exclusion principle of Pauli اصل طرد پاولی (بخش ۶-۵)**. دو الکترون موجود در یک اتم نمی توانند چهار عدد کوانتومی یکسان داشته باشند.

**Frequency,  $\nu$  فرکانس (بخش ۶-۱)**. تعداد موجهای تابش الکترومغناطیسی که طی یک ثانیه از یک نقطه می گذرد.  
**Ground state حالت پایه (بخش ۶-۲)**. حالت پایین ترین انرژی ممکن برای یک اتم که در آن تمام الکترونها اتم کمترین فاصله ممکن با هسته را دارند.

**Hund's rule قاعده هوند (بخش ۶-۶)**. در حالت پایه یک اتم، الکترونها به گونه ای در میان اوربیتالهای یک لایه فرعی توزیع شده اند که بیشترین تعداد اوربیتالهای جفت نشده با اسپینهای موازی به دست آید.

**Inner-transition element عنصر واسطه داخلی (بخش های ۶-۷ و ۶-۹)**. عناصر لانتانیدی و آکتینیدی موجود در قسمت پایین جدول تناوبی در اتمهای این عناصر الکترون همزمانی میکنند (آخرین الکترون اضافه شده به اتم) بر مبنای روش آفبا یک الکترون  $f$  است که به لایه سوم از آخرین لایه اضافه می شود.

**Magnetic orbital quantum number,  $m_l$  عدد کوانتومی مغناطیسی اوربیتال (بخش ۶-۵)**. یک عدد کوانتومی که بیانگر جهت گیری اوربیتال مربوط به الکترونی است که عدد به آن مربوط می شود. برای مقدار مشخصی از  $m_l$ ، می تواند مقادیر صحیح از  $+l$  تا  $-l$  (از جمله صفر) را دارا باشد. تعداد مقادیر  $m_l$  برای هر مقدار از  $l$  برابر با تعداد اوربیتالهای آن لایه فرعی است.

**Magnetic spin quantum number,  $m_s$  عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین (بخش ۶-۵)**. یک عدد کوانتومی که بیانگر اسپین نسبی مربوط به الکترونی است که عدد به آن مربوط می شود. هر اوربیتال می تواند دو الکترون دارای اسپین مخالف ( $+\frac{1}{2}$  و  $-\frac{1}{2}$ ) در خود جای دهد.

**Orbit مدار (بخش ۶-۲)**. در نظریه بوهر حالت مجاز یک الکترون با مقدار مشخصی به نام  $n$  بیان می شود.  
**Orbital اوربیتال (بخش ۶-۴)**. حالت انرژی یک الکترون که با سه عدد

کوانتومی  $m_l, l, n$  مشخص می شود. یک اوربیتال می تواند دو الکترون با اسپین مخالف در خود جای دهد.

**Paramagnetic substance جسم پارامغناطیس (بخش ۶-۶)**. جسمی که به درون میدان مغناطیسی کشیده شود. چنین اجسامی دارای الکترونهاي جفت نشده هستند.

**Photon فوتون (بخش ۶-۱)**. یک کوانتوم از انرژی تابشی.  
**Principal quantum number ( $n$ ) عدد کوانتومی اصلی ( $n$ ) عدد کوانتومی مشخص کننده لایه انرژی الکترونی که عدد به آن مربوط است. مقادیر  $n$  اعداد صحیح مثبت،  $1, 2, 3, \dots$  هستند.**

**Quantum number آرایش الکترونی (بخش ۶-۱)**. مقدار مشخص و کوچکتری از انرژی تابشی. بر مبنای نظریه پلانک، انرژی تابشی به صورت این ذره های کوانتومی جذب یا نشر می شود. انرژی یک کوانتوم،  $h\nu$ ، با فرکانس تابش،  $\nu$ ، تناسب مستقیم دارد و ثابت تناسب، یعنی  $h$ ، همان ثابت پلانک است ( $6.626 \times 10^{-34}$ ).

**Representative element عنصر نموه (بخش ۶-۹)**. عنصری که به یکی از گروههای  $A$  در جدول تناوبی مورد استفاده ما در این کتاب تعلق داشته باشد. در این عناصر آخرین الکترون اضافه شده به اتم بر اساس روش آفبا یک الکترون  $s$  یا  $p$  است که در پیرامونی ترین لایه قرار می گیرد.  
**Spectra طیف (بخش ۶-۲)** الکترونی از نور که با پراکنده ساختن پروتی از نور به طول موجهای مختلف آن به دست آید. نور سفید به دلیل داشتن تمام طول موجها، یک طیف پیوسته به دست می دهد. اما، نور منتشر شده به وسیله یک جسم که در حالت برانگیخته باشد طیف خطی به دست خواهد داد که فقط شامل طول موجهای معینی است.

**Speed of light,  $c$  سرعت نور (بخش ۶-۱)**. سرعت سیر تمام امواج تابشی الکترومغناطیسی در خلأ،  $2.9979 \times 10^8$  m/s.

**Subshell لایه فرعی (بخش ۶-۵)**. بخشی از یک لایه الکترونی که با مقدار معینی از  $l$  مشخص می شود. یک لایه الکترونی ممکن است دارای یک یا چند لایه فرعی باشد و یک لایه فرعی می تواند یک یا چند اوربیتال داشته باشد. نمادهای  $s, p, d, f, g, \dots$  به ترتیب برای نمایش لایه های فرعی  $s$  برابر با  $0, 1, 2, 3, \dots$  به کار می روند.

**Subsidiary quantum number,  $l$  عدد کوانتومی فرعی (بخش ۶-۵)**. یک عدد کوانتومی که بیانگر نوع لایه های فرعی و شکل اوربیتال مربوط به الکترونی است که عدد به آن تعلق دارد. در یک لایه معین (مشخص شده با  $n$ )،  $l$  می تواند مقادیر صحیحی از سری،  $0, 1, \dots, (n-1)$  را دارا باشد.

**Transition element عنصر واسطه (بخش های ۶-۷ و ۶-۹)**. عنصری که در یکی از گروههای  $B$  جدول تناوبی مورد استفاده ما قرار داشته باشد. در این عناصر الکترون همزمانی میکنند بر اساس اصل آفبا، یک الکترون  $d$  است و به لایه  $n$  قبل آخر اضافه می شود.

**Uncertainty principle اصل عدم قطعیت (بخش ۴-۶)**. تعیین مکان دقیق و اندازه حرکت دقیق (جرم ضرب در سرعت،  $mv$ ) یک الکترون غیرممکن است.

**Valence electrons الکترونهای ظرفیتی (بخش ۶-۶)** الکترونهایی که در لایه خارجی در حالت پایه یک اتم از عناصر نموه قرار دارند.

**Wave function,  $\psi$  تابع موجی (بخش ۶-۴)**. جواب معادله موجی شرودینگر مربع معین "تابع موجی" یعنی  $\psi^2$ ، در هر نقطه متناسب با چگالی بار الکترونی با احتمال پیدا کردن الکترون در آن نقطه است.

**Wavelength,  $\lambda$  طول موج (بخش ۶-۱)**. فاصله بین دو نقطه مشابه بر روی دو موج پی در پی از تابش الکترومغناطیسی.