

$\frac{P}{\rho} = \frac{v^2}{2} \quad SI = Pa = \frac{N}{m^2}$
 $1.0 Pa = 1 atm = 760 mmHg = 760 torr$

$\left(\frac{v}{T}\right)_P = \text{const}$

$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}$

$\frac{PV}{T} = \text{const} = nR$

گازها

$1 mol = \frac{M_{air}}{M_{mol}} = \frac{29 \times 10^{-3} kg}{29 \times 10^{-3} kg/mol} = 1 mol$

$R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$

گاز، مجموعه‌ای از مولکول‌های بسیار دور از یکدیگرند که در حرکت سریع هستند. دو یا چند نوع گاز را با هر نسبتی می‌توان آمیخت و مخلوطی یکنواخت به دست آورده؛ در مورد مایعات، نمی‌توان چنین تمیمی را مطرح ساخت. چون فاصله بین مولکول‌های یک گاز، نسبتاً زیاد است، قرار گرفتن مولکول‌های یک گاز در بین مولکول‌های گاز دیگر، امری آسان و بیهی به نظر می‌رسد. این الگوی مولکولی را برای تبیین سهولت تراکم‌پذیری گازها نیز می‌توان به کار برد. عمل تراکم، نزدیک شدن مولکول‌های گاز به یکدیگر است.

گازها در هر طرفی که وارد شوند، آن را پر می‌کنند. گاز معطری که در اتاقی رها شود، به زودی در تمام قسمت‌های آن اتاق قابل تشخیص است. پخش شدن گازها، با توجه به حرکت سریع و دائمی آنها، قابل توضیح است. علاوه بر این مولکول‌های گاز ضمن حرکت نامنظم خود به دیواره ظرف برخورد می‌کنند و این برخوردهای بی‌شمار بیانگر این واقعیت تجربی‌اند که گازها بر دیواره ظرف خود فشار وارد می‌کنند.

۱-۱۰ فشار

فشار به صورت نیرو بر واحد سطح تعریف می‌شود. فشار یک گاز برابر با نیرویی است که گاز بر واحد سطح دیواره خود وارد می‌کند:

$\text{فشار} = \frac{\text{نیرو}}{\text{واحد سطح}}$

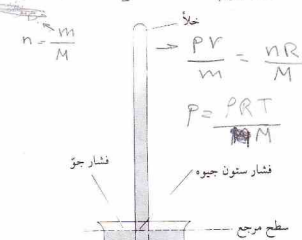
واحد SI برای فشار، پاسکال (به صورت Pa خلاصه می‌شود) است که به عنوان فشار یک نیوتون ($1N = 1 kg \cdot m/s^2$) بر متر مربع تعریف می‌شود:

$1 Pa = \frac{1 N}{1 m^2} = \frac{1 kg \cdot m/s^2}{1 m^2} = 1 kg/m \cdot s^2$

ولی، شیمی‌دانان معمولاً فشار گاز را در ارتباط با فشار جو اندازه‌گیری می‌کنند. برای اندازه‌گیری فشار جو از یک هواسنج^۱ استفاده می‌شود. این دستگاه در سدهٔ هفدهم میلادی توسط اوانجلیستا توریکلی^۲ شاگرد گالیله^۳ اختراع شد. برای ساختن این دستگاه، لوله‌ای به طول تقریبی ۸۵۰ mm که یک سر آن بسته است با جیوه پر می‌شود و به طور واژگون بر روی یک ظرف جیوه قرار می‌گیرد (شکل ۱-۱۰). جیوه در لوله پایین می‌آید ولی کاملاً از آن خارج نمی‌شود. فشار جو بر سطح جیوه داخل بشقاب، ستون جیوه و در داخل لوله نگه می‌دارد.

$P \propto \left(\frac{1}{V}\right)_{T, n} \quad \text{یعنی } (P \cdot V)_T = \text{const}$

$R = 198 \frac{cal}{mol \cdot ^\circ K}$



شکل ۱-۱۰ هواسنج

فضای بالای جیوه داخل لوله، تقریباً خلأ کامل است. چون در دمای اتاق، جیوه چندان فرار نیست، فقط مقدار ناچیزی از بخار جیوه این فضا را اشغال کرده است. به این ترتیب، عملاً فشاری بر روی سطح جیوه داخل ستون وارد نمی‌شود. فشار داخل لوله در سطح مربع در شکل ۱-۱۰ نتیجهٔ وزن ستون جیوه است. این فشار، برابر با فشار جو بیرون لوله در سطح مربع است.

ارتفاع جیوه درون لوله، بیانگر فشار جو است. افزایش فشار جو باعث بالا رفتن جیوه درون لوله می‌شود. توجه کنید که فشار برابر با نیرو بر واحد سطح است. سطح مقطع لوله، خواه بزرگ و خواه کوچک باشد، یک فشار جو معین، جیوه درون لوله را در یک ارتفاع نگه می‌دارد. فشار جو از روزی تا روز دیگر و از محلی تا محلی دیگر تغییر می‌کند. میانگین فشار در کنار دریا و در $0^\circ C$ ، ارتفاع جیوه را به ۷۶۰ mm می‌رساند؛ این مقدار را ۱ جو (به صورت atm خلاصه می‌شود) نامند. اما، تعریف جو استاندارد، بر حسب پاسکال بیان می‌شود:

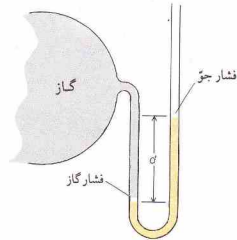
$1 atm = 101,325 Pa = 101.325 kPa$

فشار هم‌ارز با ارتفاع ۱ mm جیوه را ۱ تور (torr) از نام توریکلی گرفته شده؛ نامند؛ به این ترتیب،

1. Barometer
2. Evangelista Torricelli
3. Galileo

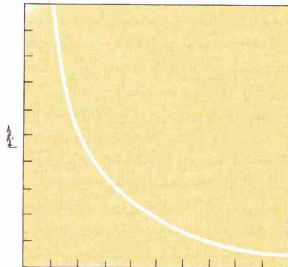


رابرت بویل، ۱۶۲۷ تا ۱۶۹۱



فشار گاز = d تفاوت ارتفاع دو سطح جیوه
شکل ۱۰ - ۲ یک دستگاه فشارسنج

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$



فشار

شکل ۱۰ - ۳ منحنی فشار - حجم برای یک گاز ایده‌آل (قانون بویل)

مقدار این ثابت به اندازه نمونه و دما بستگی دارد. داده‌های فشار - حجم برای یک گاز ایده‌آل (بخش ۱۰ - ۵ را ببینید) در شکل ۱۰ - ۳ ترسیم شده است.

حجم یک گاز، معمولاً برحسب لیتر اندازه‌گیری می‌شود. لیتر به صورت یک دسی‌مترمکعب ($1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$) تعریف می‌شود. چون یک لیتر برابر با ۱۰۰۰ mL است، ۱ mL نیز برابر با 1 cm^3 می‌باشد.

مثال ۱۰ - ۱

نمونه‌ای از یک گاز در فشار ۰.۷۵ atm، حجم ۳۶۰ mL را اشغال کرده است. اگر در دمای ثابت، فشار به ۱.۰۰ atm برسد، حجم گاز چقدر است؟

حل

ابتدا، داده‌های مسئله را خلاصه می‌کنیم:

$$\text{شرایط آغازین: } V_1 = 360 \text{ mL}$$

$$P_1 = 0.750 \text{ atm}$$

$$\text{شرایط پایانی: } V_2 = ? \text{ mL}$$

$$P_2 = 1.000 \text{ atm}$$

کمیت بین‌المللی اوزان و اندازه‌ها توصیه می‌کنند که از تور استفاده نشود. رابطه اخیر را برای تبدیل مقادیر تور به جو می‌توان به کار برد.

فشارسنج، دستگاهی است که برای اندازه‌گیری فشار یک گاز به کار می‌رود و براساس هواسنج ساخته شده است. فشارسنج نشان داده شده در شکل ۱۰ - ۲ شامل یک لوله U شکل حاوی جیوه است. یکی از بازوهای لوله U باز است؛ در این بازو، فشار جو بر جیوه وارد می‌شود. بازوی دیگر به گونه‌ای به یک طرف گاز وصل شده است که فشار گاز را به جیوه منتقل کند.

اگر فشار گاز برابر با فشار جو باشد، سطح جیوه در هر دو بازوی لوله U یکسان خواهد ماند. در آزمایش شکل ۱۰ - ۲ فشار گاز بیشتر از فشار جو است. تفاوت ارتفاع بین دو سطح جیوه (بر حسب mm جیوه) را باید به فشار هواسنج (بر حسب mm جیوه) اضافه کنیم تا فشار گاز (بر حسب mm جیوه یا تور) به دست آید. اگر فشار گاز کمتر از فشار جو بود، سطح جیوه در بازوی سمت چپ فشارسنج شکل ۱۰ - ۲ بالاتر از سطح جیوه در بازوی سمت راست قرار می‌گرفت، و تفاوت ارتفاع را باید از فشار جو کم کرد.

۱۰ - ۲ قانون بویل

رابطه بین فشار و حجم یک گاز در ۱۶۶۲ میلادی توسط رابرت بویل^۲ اندازه‌گیری شد. بویل متوجه شد که افزایش فشار وارد شده بر یک گاز با کاهش حجم آن گاز متناسب است. اگر فشار دو برابر شود، حجم به نصف کاهش می‌یابد. اگر فشار سه برابر شود، حجم به یک سوم مقدار اولیه‌اش می‌رسد. قانون بویل می‌گوید که در دمای ثابت، حجم گاز با فشار رابطه معکوس دارد:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

با استفاده از ثابت k می‌توان تناسب را به تساوی تبدیل کرد:

$$V = \frac{k}{P} \quad \text{یا} \quad PV = k \quad (10-1)$$

قرار می‌دهیم:

$$? \text{ atm} = 5.00 \text{ atm} \left(\frac{75.0 \text{ L}}{30.0 \text{ L}} \right) = 12.5 \text{ atm}$$

روشن دیگری برای حل کردن این مسئله وجود دارد که در آن از معادله ۱۰ - ۲ استفاده می‌شود. به این ترتیب، معادله را برای فشار پایانی حل می‌کنیم:

$$P_f = P_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = 5.00 \text{ atm} \left(\frac{75.0 \text{ L}}{30.0 \text{ L}} \right) = 12.5 \text{ atm}$$

۱۰ - ۳ قانون شارل

رابطه بین حجم و دمای یک گاز در ۱۷۸۷ توسط ژاک شارل^۱ مطالعه شد و نتایج او به طور قابل ملاحظه‌ای توسط شاگردش ژوزف گیلوساک^۲ (۱۸۰۲) گسترش یافت.

اگر در فشار ثابت به گازی گرماده شود، منبسط خواهد شد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که اگر در فشار ثابت، دمای یک گاز یک درجهٔ سلسیوس بالا رود، حجم آن گاز به اندازهٔ $1/273$ حجم آن در 0°C افزایش خواهد یافت. نمونه‌ای از یک گاز که در 0°C به حجم 273 mL دارد به ازای افزایش هر درجهٔ سلسیوس، حجم آن به اندازهٔ $1/273$ از 273 mL یا 1 mL منبسط خواهد شد. در 1°C ، حجم نمونه برابر با 274 mL خواهد بود. در 10°C ، افزایش حجم به 10 mL و حجم به 283 mL خواهد رسید. در دمای 273°C ، حجم گاز دو برابر خواهد شد و به 546 mL خواهد رسید. این داده‌ها در جدول ۱۰ - ۱ آمده است.

گرچه افزایش حجم در اثر افزایش دما به صورت منظمی مشاهده می‌شود، اما حجم با دمای سلسیوس رابطه مستقیم ندارد. برای مثال، افزایش دما از 1°C تا 10°C باعث ده برابر شدن حجم نمی‌شود بلکه فقط آن را از 274 mL به 283 mL می‌رساند. یک مقیاس مطلق دما که دما را بر حسب کلونین اندازه‌گیری کند، به صورتی تعریف می‌شود که حجم با دمای کلونین رابطه مستقیم داشته باشد.

دمای کلونین (با T نمایش داده می‌شود) را با افزودن 273 به دمای سلسیوس (با نماد t) می‌توان به دست آورد.

$$T = t + 273$$

توجه کنید که دمای مطلق بر حسب کلونین (با نماد K) داده شده‌اند، نه بر حسب درجهٔ کلونین، و نشانهٔ درجه نیز بر روی K قرار داده نشده است. دمای مطلق در ستون آخر جدول ۱۰ - ۱ آمده است.

رابطه مستقیم بین دمای مطلق و حجم را به آسانی می‌توان از داده‌های جدول ۱۰ - ۱ به دست آورد، زیرا حجم گاز چنان انتخاب شده که پیمانگی این رابطه باشد. برای مثال، با دو برابر کردن دمای مطلق (که 273 K به 546 K ، 273 mL به 546 mL)، حجم دو برابر می‌شود (273 mL به 546 mL).

حجم پایانی گاز را با تصحیح حجم آغازین در اثر تغییر فشار می‌توان به دست آورد. واحد حجم به دست آمده با واحد کمیت داده شده یکسان است:

$$? \text{ mL} = (360 \text{ mL})$$

ضرب تصحیح با ضرایب تبدیل یکسان نیستند. ضرب تصحیح، هیچگاه برابر ۱ نیست. ضرایب تصحیح فشار را می‌توان از داده‌های مسئله به دست آورد:

$$(1.000 \text{ atm} / 0.750 \text{ atm}) \quad (0.750 \text{ atm} / 1.000 \text{ atm})$$

راستی، کدام ضرب را باید به کار ببریم؟

چون فشار از 0.750 atm به 1.000 atm افزایش یافته است، حجم باید کم شود. ضرب تصحیح باید کوچک‌تر از ۱ باشد. در نتیجه،

$$? \text{ mL} = 360. \text{ mL} \left(\frac{0.750 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}} \right) = 270. \text{ mL}$$

این مسئله را با استفاده از معادلهٔ ۱۰ - ۱ نیز می‌توان حل کرد. برای نمونه معنی از گاز در دمای ثابت، حاصل ضرب PV ثابت می‌ماند. در نتیجه،

$$P_f V_f = P_i V_i \quad (2-10)$$

که در آن، زیر نوشت‌های f و i ، به ترتیب، به حالت‌های پایانی و آغازین اشاره دارند. اگر معادله را برای حجم پایانی حل کنیم، خواهیم داشت:

$$V_f = V_i \left(\frac{P_i}{P_f} \right) = 360. \text{ mL} \left(\frac{0.750 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}} \right) = 270. \text{ mL}$$

مثال ۱۰ - ۲

در دمای 0°C و فشار 0.750 atm ، نمونه‌ای از یک گاز 75.0 L را اشغال می‌کند. این گاز در دمای 0°C تا 30°C متراکم می‌شود. فشار پایانی گاز را به دست آورید.

حل

$$\text{شرایط آغازین: } V_i = 75.0 \text{ L} \quad P_i = 0.750 \text{ atm} \quad t = 0^\circ \text{C}$$

$$\text{شرایط پایانی: } V_f = 30.0 \text{ L} \quad P_f = ? \text{ atm} \quad t = 0^\circ \text{C}$$

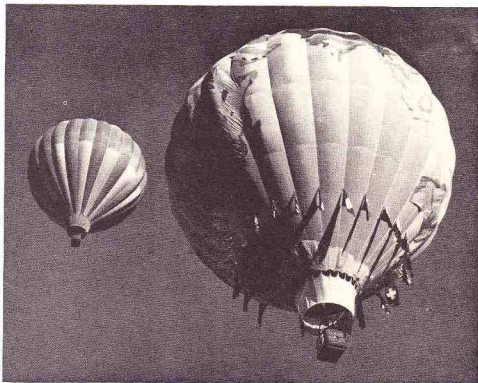
فشار آغازین باید به نسبت تغییر حجم تصحیح شود. دما ثابت است، در نتیجه، تصحیح دما لازم نیست.

$$? \text{ atm} = (5.00 \text{ atm})$$

حجم و فشار با یکدیگر رابطه معکوس دارند. چون حجم کاهش یافته است، فشار باید بالا رفته باشد. ضرب تصحیح حجم، بزرگ‌تر از ۱ خواهد بود. در نتیجه، حجم بزرگ‌تر را در صورت کسر ضرب تصحیح

جدول ۱۰ - ۱ تغییر حجم نمونه‌ای از یک گاز در اثر دما

دما		حجم
(K)	(°C)	(mL)
۲۷۳	۰	۲۷۳
۲۷۴	۱	۲۷۴
۲۸۳	۱۰	۲۸۳
۵۲۶	۲۷۳	۵۲۶



گاز در اثر گرما منبسط می‌شود. مسابقهٔ بالن‌های پرشده از هوای گرم

پیش از رسیدن به صفر مطلق به صورت جامد در می‌آیند. هیچ جسمی در نزدیکی صفر مطلق به صورت گاز نیست. خط راست دما - حجم را می‌توان تا صفر مطلق امتداد داد.

دمای مربوط به حجم صفر، برابر با 273.15°C است. درجه کلونین نیز همان اندازه درجه سلسیوس را دارد فقط نقطهٔ صفر در مقیاس کلونین به 273.15°C برده شده است. تبدیل دقیق دمای سلسیوس به دمای کلونین را با افزودن 273.15 به دمای سلسیوس می‌توان انجام داد:

$$T = t + 273.15 \quad (4-10)$$

برای اغلب مسائل، این رقم را می‌توان بدون وارد کردن خطای قابل توجه، به صورت 273 گرد کرد.

مثال ۱۰ - ۳

حجم نمونه‌ای از یک گاز در دمای 45°C برابر 79.5 mL است. در صورتی که فشار ثابت بماند، حجم گاز در 0°C به دست آوری.

حل

ابتدا داده‌های مسئله را خلاصه می‌کنیم. دمای سلسیوس (t) به دمای مطلق (T) تبدیل می‌شود: $T = t + 273$

$$\begin{array}{lll} V_1 = 79.5\text{ mL} & t_1 = 45^{\circ}\text{C} & T_1 = 318\text{ K} \\ V_2 = ?\text{ mL} & t_2 = 0^{\circ}\text{C} & T_2 = 273\text{ K} \end{array}$$

1. William Thomson, Lord Kelvin

حجم تمام گازها، در فشار ثابت، با دمای مطلق رابطهٔ مستقیم دارد. این تعمیم، به قانون شارل مشهور است؟

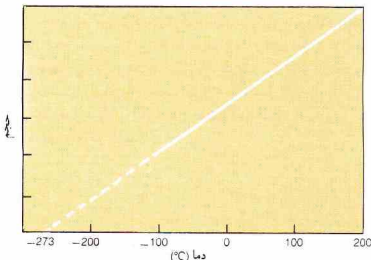
$$V \propto T \quad (3-10)$$

$$V = k'T$$

مقدار عددی ثابت تناسب، یعنی k' ، به فشار و اندازهٔ نمونهٔ گازستگی دارد. مقیاس دمای مطلق، ابتدا توسط ویلیام تامسون، لرد کلونین^۱، در ۱۸۴۸ پیشنهاد شد و دو برابر کردن آن به افتخار او، کلونین نامیده شد. هر مقیاس اندازه‌گیری مطلق باید بر اساس نقطهٔ صفری باشد که نشانهٔ فقدان کامل خاصیت مورد اندازه‌گیری است. در این گونه مقیاس‌ها، مقادیر منفی غیرممکن است. طول بر حسب سانتی‌متر، یک اندازه‌گیری مطلق است، زیرا 5 cm بیانگر فقدان کامل طول است. می‌توان گفت 10 cm دو برابر 5 cm است، زیرا این اندازه‌گیری‌ها مطلق‌اند.

دمای سلسیوس، مقیاس مطلق نیست. نقطه صفر، 0°C ، دمای انجماد آب است، نه پایین‌ترین دمای ممکن. دماهای سلسیوس منفی نیز امکان‌پذیر هستند، و دو برابر کردن دمای یک گاز، منجر به دو برابر شدن حجم آن نمی‌شود. از سوی دیگر، مقیاس کلونین، مطلق است: صفر کلونین پایین‌ترین دمای ممکن است، و دمای کلونین منفی مانند طول منفی یا حجم منفی، غیرممکن می‌باشد. دو برابر کردن دمای کلونین نمونه‌ای از یک گاز، حجم آن را دو برابر خواهد کرد.

اگر حجم نمونه‌ای از یک گاز را بر حسب دما رسم کنیم، خط مستقیمی به دست خواهد آمد (شکل ۱۰ - ۴ را ببینید). چون حجم با دمای مطلق تناسب مستقیم دارد، حجم گاز در صفر مطلق، به طور نظری باید صفر باشد. گازها در اثر سرد کردن ابتدا مایع می‌شوند و سپس



شکل ۱۰-۴ منحنی دما - حجم برای یک گاز ایده‌آل (قانون شارل)

حل

$$\text{شرایط آغازین: } V_i = 10.0 \text{ L} \quad P_i = 2.00 \text{ atm} \quad T_i = 273 \text{ K}$$

$$\text{شرایط پایانی: } V_f = 10.0 \text{ L} \quad P_f = 2.50 \text{ atm} \quad T_f = ? \text{ K}$$

به علت ثابت بودن حجم، نیازی به تصحیح آن نیست. در مسائل مربوط به گازها باید تمام دماها بر حسب کلوین باشند. در نتیجه،

$$? \text{ K} = (273 \text{ K})$$

تغییر فشار، رابطه مستقیم با دما دارد. برای افزایش فشار، باید دما افزایش یابد. ضریب بزرگتر از ۱ باید به کار گرفته شود:

$$? \text{ K} = K \left(\frac{2.50 \text{ atm}}{2.00 \text{ atm}} \right) = 341 \text{ K}$$

پاسخ مسئله را می‌توان به درجهٔ سلسیوس تبدیل کرد:

$$t = T - 273 \\ = 341 \text{ K} - 273 \text{ K} = 68^\circ \text{C}$$

این مسئله را با استفاده از معادله ۱۰-۶ نیز می‌توان حل کرد. چون

$$P/T = k^0 \quad P_i/T_i = k^0 \quad P_f/T_f = k^0 \quad \text{در نتیجه،}$$

$$\frac{P_f}{T_f} = \frac{P_i}{T_i} \quad (10-11)$$

با حل کردن معادله ۱۰-۶، داریم:

$$T_f = T_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right) = 273 \text{ K} \left(\frac{2.50 \text{ atm}}{2.00 \text{ atm}} \right) = 341 \text{ K}$$

۱۰-۵ قانون گاز ایده‌آل

در دما و فشار ثابت، حجم یک گاز با تعداد مول‌های آن نسبت مستقیم



ویلیام نامسون، ارد کلوین (۱۸۲۴ تا ۱۹۰۷)

بنابراین،

$$? \text{ mL} = (79.5 \text{ mL})$$

چون دما از ۳۱۸ K به ۲۷۳ K کاهش پیدا کرده است، حجم باید کاهش یابد. ضریب تصحیح دارای مقادیر کمتر از ۱ به کار گرفته می‌شود:

$$? \text{ mL} = 79.5 \text{ mL} \left(\frac{273 \text{ K}}{318 \text{ K}} \right) = 68.2 \text{ mL}$$

این مسئله را با استفاده از معادله ۱۰-۳ نیز می‌توان حل کرد. چون

$$V/T = k^1 \quad V_i/T_i = k^1 \quad V_f/T_f = k^1 \quad \text{در نتیجه،}$$

$$\frac{V_f}{T_f} = \frac{V_i}{T_i} \quad (10-10)$$

اگر معادله را برای حجم پایانی حل کنیم، خواهیم داشت:

$$V_f = V_i \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = 79.5 \text{ mL} \left(\frac{273 \text{ K}}{318 \text{ K}} \right) = 68.2 \text{ mL}$$

۱۰-۴ قانون آمونتون

فشار گاز محبوس در یک ظرف، با افزایش دما، افزایش می‌یابد. رابطهٔ ریاضی بین فشار و دما به رابطهٔ بین حجم و دما شباهت دارد. فشار یک گاز، در حجم ثابت، با دمای مطلق نسبت مستقیم دارد:

$$P \propto T \\ P = k^0 T \quad (10-10)$$

در این مورد، مقدار k^0 به مقدار گاز و حجم آن بستگی دارد.

این تعمیم به قانون آمونتون مشهور است. در سال ۱۷۰۳ میلادی، گیوم آمونتون^۱ یک دماسنج هوایی بر این اصل که فشار یک گاز، مقیاسی برای دمای آن گاز است، ساخت.

مثال ۱۰-۴

ظرفی به ر^{۱۰} لیتری در فشار ۲۰۰ atm و دمای ۰°C با یک گاز پر شده است. در چه دمایی فشار داخل ظرف به ۲۵۰ atm خواهد رسید؟

جو، و دما بر حسب کلوین بیان شود. مقادیر R با سایر واحدها، در جدول ۱۰-۲ نشان داده شده است.

تعداد مولهای یک گاز در نمونه، یعنی n ، برابر با جرم نمونه، g ، تقسیم بر وزن مولکولی گاز، M ، است:

$$n = \frac{g}{M}$$

با قراردادن (g/M) در معادله $PV = nRT$ داریم:

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT \quad (10-10)$$

با استفاده از این فرم معادله حالت، مسائل زیادی را می توان حل کرد.

مثال ۱۰-۵

حجم نمونه‌ای از یک گاز در 35°C و 1.15 atm ، 462 mL است. حجم نمونه را در STP حساب کنید.

حل

$$\begin{array}{lll} V_i = 462\text{ mL} & T_i = 308\text{ K} & P_i = 1.15\text{ atm} \\ V_f = ?\text{ mL} & T_f = 273\text{ K} & P_f = 1.00\text{ atm} \end{array}$$

روش ضریب تصحیح را می توان برای حل این مسئله به کار برد:

$$? \text{ mL} = (462 \text{ mL}) (\text{تصحیح فشار}) (\text{تصحیح دما})$$

هر یک از این تصحیح‌ها را جداگانه در نظر می‌گیریم. ابتدا، کاهش دما از 308 K به 273 K ، منجر به کاهش حجم یا ضریب $(273\text{ K}/308\text{ K})$ می‌شود. ثانیاً کاهش فشار از 1.15 atm به 1.00 atm ، باعث افزایش حجم یا ضریب $(1.15\text{ atm}/1.00\text{ atm})$ می‌شود، زیرا فشار و حجم رابطه معکوس دارند:

$$? \text{ mL} = 462 \text{ mL} \left(\frac{273 \text{ K}}{308 \text{ K}}\right) \left(\frac{1.15 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}}\right) = 471 \text{ mL}$$

این مسئله را از معادله $PV = nRT$ ، در نتیجه $PV/T = nR$ نیز می‌توان حل کرد. چون برای یک نمونه معین، n مقدار ثابتی است، و R نیز ثابت می‌باشد،

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \quad (10-11)$$

اگر معادله ۱۰-۱۱ را برای V_f حل کنیم، داریم:

$$V_f = V_i \left(\frac{P_i}{P_f}\right) \left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 462 \text{ mL} \left(\frac{1.15 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}}\right) \left(\frac{273 \text{ K}}{308 \text{ K}}\right) = 471 \text{ mL}$$

مثال ۱۰-۶

در چه فشاری، حجم 0.250 mol $\text{N}_2(\text{g})$ در دمای 100°C ، به 1.00 L خواهد رسید؟

دارد. حجم یک مول از گاز (یک گرم وزن مولکولی)، نصف حجم اشغال شده، به وسیله 2 مول از گاز در همان دما و فشار است. علاوه بر این، حجم یک مول از یک گاز معین با حجم یک مول از هر گاز دیگری یکسان است در صورتی که حجم آنها را در دما و فشار ثابتی اندازه‌گیری می‌کنیم (اصل آووگادرو، در بخش ۱۰-۸ آمده است). اگر n برابر با تعداد مول‌های گاز باشد،

$$V \propto n$$

یا

$$V = k'n \quad (A-10)$$

مقدار عددی ثابت تناسب، k' ، و دما و فشار گاز بستگی دارد. از تلفیق این رابطه با قوانین شارل و بویل، می‌توان معادله‌ای کلی به دست آورد که بیانگر رابطه بین حجم، دما، فشار، و تعداد مول‌ها باشد. حجم با فشار رابطه معکوس و با دمای مطلق و تعداد مول‌ها رابطه مستقیم دارد:

$$V \propto \frac{1}{P} \quad V \propto T \quad V \propto n$$

بنابراین،

$$V \propto \left(\frac{1}{P}\right)(T)(n)$$

با استفاده از یک ثابت، می‌توان تناسب را به تساوی تبدیل کرد. در این مورد، عدد ثابت را R یا مشخص می‌کنیم:

$$V = R \left(\frac{1}{P}\right)(T)(n)$$

با تغییر آرایش معادله بالا می‌توان به معادله $(9-10)$ رسید:

$$PV = nRT \quad (9-10)$$

در دما و فشار متعارفی، اغلب گازها از این معادله پیروی می‌کنند. اما، در شرایط حدّ (دمای پایین و فشار بالا، بخش ۱۰-۱۳) انحراف مشاهده خواهد شد. یک گاز فرضی که در تمام شرایط از معادله $9-10$ پیروی کند، گاز ایده‌آل نامیده می‌شود. در نتیجه، معادله $9-10$ را معادله حالت برای یک گاز ایده‌آل نیز می‌نامند.

بر حسب قرارداد، دما و فشار استاندارد (STP) به صورت 0°C (که 273.15 K است) و فشار 1 atm تعریف می‌شود. حجم 1 mol از یک گاز ایده‌آل در STP به اندازه‌گیری‌های تجربی به دست آمده، برابر 22.4136 L است. این داده‌ها را می‌توان برای محاسبه ثابت گاز ایده‌آل، یعنی R ، به کار برد. حل معادله حالت برای R ، می‌دهد:

$$R = \frac{PV}{nT}$$

با قرار دادن داده‌ها برای حجم مولی STP یک گاز ایده‌آل، داریم:

$$R = \frac{(1\text{ atm})(22.4136\text{ L})}{(1\text{ mol})(273.15\text{ K})} = 0.082056\text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

هنگام استفاده از این مقدار R ، حجم باید بر حسب لیتر، فشار بر حسب

$$(2.00 \text{ atm})V = \left(\frac{10.0 \text{ g}}{44.0 \text{ g/mol}} \right) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})] (300. \text{ K})$$

$$V = 2.80 \text{ L}$$

مثال ۱۰-۹

چگالی $\text{NH}_3(\text{g})$ در 100°C و 1.05 atm را چقدر است؟

حل

آرایش معادله $10 - 10$ را تغییر می‌دهیم:

$$PV = \left(\frac{g}{M} \right) RT \quad (10 - 10)$$

تا چگالی، یعنی g/V به دست آید:

$$(12 - 10)$$

وزن مولکولی NH_3 برابر 17.0 g/mol است، در نتیجه:

$$\frac{g}{V} = \frac{(1.15 \text{ atm})(17.0 \text{ g/mol})}{[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](373 \text{ K})}$$

$$= 0.638 \text{ g/L}$$

مثال ۱۰-۱۰

(الف) گاز سیکلو پروپان به عنوان یک هوش بس (داروی بی‌هوشی) عمومی به کار می‌رود. چگالی این گاز در 50°C و 9.48 atm برابر 5.0 g/L است. وزن مولکولی سیکلو پروپان را به دست آورید. (ب) فرمول تجربی سیکلو پروپان، CH_2 است، فرمول مولکولی آن را به دست آورید.

حل

(الف) چگالی گاز 5.0 g/L است، یعنی 5.0 g گاز در شرایط داده شده، 1.0 L را اشغال می‌کند:

$$PV = \left(\frac{g}{M} \right) RT \quad (10 - 10)$$

$$(0.948 \text{ atm})(1.00 \text{ L}) = \left(\frac{1.50 \text{ g}}{M} \right) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})] (323 \text{ K})$$

$$M = 42.0 \text{ g/mol}$$

(ب) وزن فرمولی فرمول تجربی، CH_2 ، برابر 14 است. اگر وزن مولکولی را بر این وزن فرمولی تقسیم کنیم، خواهیم داشت $3 = (42.0/14.0)$. به این ترتیب، تعداد اتم‌های سیکلو پروپان سه برابر فرمول تجربی آن است. فرمول مولکولی سیکلو پروپان، C_3H_6 است.

جدول ۱۰-۲ مقادیر ثابت گاز ایده‌آل، R ، با واحدهای مختلف

واحد	R
L · atm/(K·mol)	8.2056×10^{-2}
L · Pa/(K·mol)	8.31447×10^3
$\text{g} \cdot \text{m}^3/(\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol})$	8.31447×10^3
J/(K·mol)	8.31447
$\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/(\text{K} \cdot \text{mol})$	8.31447
$\text{kg} \cdot \text{m}^3/(\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol})$	8.31447

حل

$$P = ? \text{ atm} \quad V = 10.0 \text{ L} \quad n = 0.250 \text{ mol} \quad T = 373 \text{ K}$$

مسائلی که شرایط یکدست داشته باشند به آسانی با قرار دادن مقادیر در معادله حالت، حل می‌شوند:

$$PV = nRT \quad (9 - 10)$$

$$P(10.0 \text{ L}) = (0.250 \text{ mol})[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](373 \text{ K})$$

$$P = 0.766 \text{ atm}$$

مثال ۱۰-۱۰

تعداد مول‌های CO موجود در نمونه‌ای از $\text{CO}(\text{g})$ به حجم 0.50 L و 50°C در 5.0 atm فشار و 1.50 atm جمع آوری شده است، را به دست آورید.

حل

واحدهای مربوط به مقادیری که در فرمول $PV = nRT$ قرار داده می‌شوند، باید با واحد R سازگار باشند. در نتیجه، حجم را بر حسب لیتر و دما را بر حسب کلوین بیان می‌کنیم:

$$PV = nRT \quad (9 - 10)$$

$$(1.50 \text{ atm})(0.500 \text{ L}) = n[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](323 \text{ K})$$

$$n = 0.0283 \text{ mol}$$

مثال ۱۰-۸

حجم 0.50 L گاز CO_2 در 27°C و 2.0 atm را به دست آورید.

حل

با قرار دادن (g/M) به جای n در معادله حالت، می‌توان مسئله را در یک مرحله حل کرد. وزن مولکولی CO_2 برابر 44.0 g/mol است:

$$(10 - 10)$$

$$PV = \left(\frac{g}{M} \right) RT$$

روش حل کردن مسائلی که شامل تغییر حالات یک گاز معین هستند

۱- داده‌های مسئله را به طور خلاصه بنویسید. شرایط آغازین (T_1, P_1, V_1) و شرایط پایانی (T_2, P_2, V_2) را مشخص کنید.

۲- ارقام مربوط به دما را از درجه سلسیوس (t) به کلونین (T) تبدیل کنید. $T = t + 273.15$. برای حل اغلب مسائل، 273 قابل قبول است.

۵- واحد صورت و مخرج کسر، به علت یکسان بودن، حذف خواهند شد. پاسخ مسئله دارای همان واحد مربوط به مقدار تصحیح شده است.

۶- دما باید بر حسب کلونین بیان شود. معادل دما بر حسب درجه سلسیوس را در پایان محاسبات می‌توان به دست آورد: $t = T - 273.15$

الف- روش ضرب تبدیل

۳- حل مسئله شامل پیدا کردن مقدار نهایی (پایانی) یکی از سه متغیر (T, P, V) با تصحیح مقدار آغازین آن متغیر است. مقدار آغازین را در ضرباب تصحیح ضرب کنید تا تغییر مربوط به دو متغیر دیگر نیز تصحیح شود.

۴- هر یک از ضرایب تصحیح را به صورت جداگانه به کار ببرید. ضرب تصحیح، ضرایب حاصل از تقسیم مقادیر آغازین و پایانی یکی از متغیرهاست (P, V ، یا T)، یکی از این مقادیر در صورت ضرب و دیگری در مخرج قرار داده می‌شود. به این ترتیب، دو کسر به دست خواهد آمد که یکی بزرگ‌تر از ۱ و دیگری کوچک‌تر از ۱ است. باید ببینید آیا تغییر موردنظر موجب افزایش مقدار تصحیح شده خواهد شد یا سبب کاهش آن. بر این اساس، کسر مناسب برای تصحیح را انتخاب کنید.

ب- روش فرمولی

۳- از معادله $PV = nRT$ ، $PV = nRT$ ، $PVT = nR$ می‌سیم. برای نمونه معینی از یک گاز، n نیز مانند R ثابت است. در نتیجه،

$$P_1 V_1 / T_1 = nR \text{ و } P_2 V_2 / T_2 = nR$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

مقادیر مربوط به مراحل ۱ و ۲ را در این فرمول قرار می‌دهیم و کمیت مجهول را محاسبه می‌کنیم.

۴- در صورتی که دما خواسته شده باشد، باید بر حسب کلونین به دست آید. مقدار هموار کلونین بر حسب درجه سلسیوس در پایان کار محاسبه خواهد شد:

$$t = T - 273.15$$

۱۰-۶ نظریه جنبشی گازها

نظریه جنبشی گازها، الگویی برای تبیین نظم و ترتیب مشاهده شده در رفتار تمام گازها به دست می‌دهد. در ۱۷۳۸ میلادی، دانیل برنولی^۱ قانون بویل را با این فرض که فشار گاز نتیجه برخورد مولکول‌های گاز با دیواره ظرف است، تبیین کرد. توضیح برنولی، اولین و ساده‌ترین تفسیر جنبه‌های کلیدی نظریه جنبشی است. این نظریه به واسطه سده نوزدهم توسط اسپیریاز دانلدمندهان، به ویژه کروئینگ^۲، کلازیوس^۳، ماکسول^۴ و بولتزمن^۵ مورد توجه قرار گرفت و گسترش داده شد.

نظریه جنبشی گازها، شامل پذیره‌های^۶ زیر است:

۱- گازها از مولکول‌هایی که در فضا کاملاً از همدیگر جدا هستند، تشکیل یافته‌اند. حجم واقعی هر یک از مولکول‌ها در مقایسه با حجم کل گاز، ناچیز است. واژه مولکول در اینجا برای مشخص کردن کوچک‌ترین ذره هر گاز به کار می‌رود؛ برخی از گازها (مثلاً گازهای نجیب) شامل اتم‌های ترکیب نشده‌اند.

۲- مولکول‌های گاز در حرکت مستقیم‌الخط، سریع، و مداوم هستند؛ با یکدیگر و با دیواره ظرف برخورد می‌کنند. گرچه در این برخوردها ممکن است انرژی از یک مولکول به مولکول دیگر منتقل شود، ولی انرژی جنبشی (انرژی حرکت) از میان نمی‌رود.

۳- انرژی جنبشی میانگین مولکول‌های یک گاز به دما بستگی دارد؛ یا افزایش دما، زیاد می‌شود. در یک دمای معین، مولکول‌های تمام گازها دارای انرژی جنبشی میانگین یکسان هستند.

۴- نیروی جاذبه بین مولکول‌های گاز، ناچیز و قابل چشم‌پوشی است.

قوانین گازها را براساس نظریه جنبشی می‌توان تبیین کرد. قانون بویل را در نظر بگیرید. براساس نظریه جنبشی، فشار گاز ناشی از برخوردهای مولکولی با دیواره ظرف است. اگر تعداد مولکول‌ها در واحد حجم (غلظت مولکولی) افزایش یابد، فشار نیز به علت افزایش تعداد برخوردها، واحدزمان، بالا خواهد رفت. کاهش حجم یک گاز باعث تجمع مولکول‌ها در فضای کوچک‌تری خواهد شد؛ غلظت مولکولی افزایش خواهد یافت و فشار نیز متناسب با آن، بالا خواهد رفت.

قانون شارل و قانون آموئوتون، خواص گازها را به تغییرات دما مربوط می‌سازد. انرژی جنبشی میانگین مولکول‌های یک گاز با دمای مطلق متناسب است. در صفر مطلق، انرژی جنبشی مولکول‌ها، به طور نظری، صفر است؛ مولکول‌ها بی‌حرکت‌اند. چون حجم مولکول‌های یک گاز ایده‌آل قابل صرف‌نظر کردن است، حجم یک گاز ایده‌آل در دمای مطلق نیز، به طور نظری، صفر است.

افزایش دما، حرکت سریع مولکول‌ها را سبب می‌شود. برخورد مولکول‌های گاز با دیواره ظرف، شدیدتر و بیشتر می‌شود. در نتیجه، فشار به شیوه‌ای که قانون آموئوتون پیش‌بینی می‌کند، بالا می‌رود.

1. Daniel Bernoulli

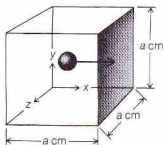
2. Krönig

3. Clausius

4. Maxwell

5. Boltzmann

6. Postulates



شکل ۱۰ - ۵ - دست آوردن قانون گاز ایده آل

در این عبارت، u میانگین مجذور تمام سرعت‌های مولکولی است. فشار، عبارت است از نیرو بر سطح. مساحت دیوارهٔ سایه‌دار برابر با $a^2 \text{ cm}^2$ است. بنابراین فشار وارد شده بر دیواره موردنظر برابر است با:

$$\text{فشار} = \frac{\text{نیرو}}{\text{مساحت}} = \frac{Nmu^2}{3a^2} = P$$

چون حجم مکعب برابر است با $V = a^3$ و $a^2 = \frac{3V}{a}$ ، و:

$$PV = \frac{1}{3} Nmu^2 \quad \text{یا} \quad P = \frac{Nmu^2}{3V} \quad (10-13)$$

معادله را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$PV = \left(\frac{2}{3}N\right)\left(\frac{1}{2}mu^2\right) \quad (10-14)$$

انرژی جنبشی هر جسم برابر با نصف حاصل ضرب جرم آن در مجذور تندی حرکت آن است. در نتیجه، میانگین انرژی جنبشی مولکولی برابر است با:

$$KE = \frac{1}{2}mu^2 \quad (10-15)$$

با قرار دادن معادلهٔ ۱۰-۱۵ در معادلهٔ ۱۰-۱۴:

$$PV = \frac{2}{3}N(KE) \quad (10-16)$$

میانگین انرژی جنبشی مولکولی، KE ، با دمای مطلق، T ، نسبت مستقیم دارد و $KE \propto T$. عدد مولکول‌ها نیز با عدد مول‌ها، n ، نسبت مستقیم دارد، در نتیجه $n \propto N$ ، و داریم:

$$N(KE) \propto nT$$

قرار دادن این عبارت در معادلهٔ ۱۰-۱۶، متضمن وارد کردن یک ثابت است، زیرا این عبارت بیانگر تناسب است، نه تساوی. ثابت لازم را می‌توان با $\frac{2}{3}R$ (که آن هم ثابت است)، جمع کرد. ثابت حاصل برابر است با ثابت گازها، یعنی R ، در نتیجه،

$$PV = nRT \quad (10-9)$$

فشار گازی که گرما به آن داده می‌شود، در صورتی ثابت می‌ماند که حجم آن افزایش یابد. افزایش حجم، سبب کاهش تعداد برخوردهای مولکول‌ها با دیواره طرف در واحد زمان می‌شود و به این ترتیب فشار را ثابت نگه می‌دارد. به این ترتیب، کاهش تعداد برخوردها با افزایش شدت برخوردها جبران می‌شود. قانون شارل بیانگر این وضعیت است.

۱۰-۷ - به دست آوردن قانون گاز ایده آل از نظریه جنبشی

معادلهٔ حالت برای یک گاز ایده آل را به صورت زیر می‌توان به دست آورد. نمونه‌ای از یک گاز شامل N مولکول، هر یک با جرم m در نظر بگیرد. اگر این نمونه در مکعبی با پال $a \text{ cm}$ قرار گیرد، حجم گاز برابر خواهد شد با:

$$V = a^3 \text{ cm}^3$$

گرچه مولکول‌ها در تمام جهت‌های ممکن حرکت می‌کنند، می‌توان با این فرض که یک سوم مولکول‌ها ($1/3N$) در جهت محور x ، یک سوم در جهت محور y ، و یک سوم در جهت محور z حرکت می‌کنند، مسئله را ساده کرد. سرعت یک مولکول را می‌توان به مؤلفه‌های x ، y ، و z تقسیم کرد. برای تعداد زیادی از مولکول‌ها، میانگین این مؤلفه‌ها برابر است. بنابراین، نتیجه با حرکت یک سوم مولکول‌ها در یکی از جهت‌های x ، y و z هم‌ارز است.

فشار گاز بر هر یک از دیواره‌ها، ناشی از برخورد مولکول‌ها بر آن دیواره است. نیروی هر برخورد را می‌توان از تغییر اندازهٔ حرکت در واحد زمان محاسبه کرد. دیواره سایه خورده را در شکل ۱۰-۵ در نظر بگیرد و فقط مولکول‌های در حال حرکت در جهت محور x را به حساب آورید. مولکولی که در این جهت حرکت می‌کند در هر $2 \times a \text{ cm}$ مسافت خود به این دیواره برخورد می‌کند، زیرا پس از هر برخورد با این دیواره باید به طرف دیوارهٔ مقابل برود (فاصله‌ای به اندازهٔ $a \text{ cm}$) و بعد از برخورد با این دیواره، باز گردد (فاصله‌ای برابر با $a \text{ cm}$). اگر سرعت مولکول برابر با $u \text{ cm/s}$ باشد، در یک ثانیه فاصله $u \text{ cm}$ طی کرده و $u/2a$ دفعه با دیوارهٔ مورد نظر برخورد خواهد کرد.

اندازهٔ حرکت، حاصل ضرب جرم در سرعت است. اندازهٔ حرکت مولکول پیش از هر برخورد mu پس از برخورد، $-mu$ (علامت به علت تغییر جهت، تغییر کرده است - سرعت، هم تندی و هم جهت دارد). بنابراین، تغییر اندازهٔ حرکت در هر برخورد برابر با $2mu$ خواهد بود. یک مولکول در هر ثانیه $u/2a$ برخورد انجام خواهد داد، و تغییر اندازهٔ حرکت آن در هر برخورد $2mu$ است. به این ترتیب، تغییر کل اندازهٔ حرکت هر مولکول در هر ثانیه برابر است با،

$$\left(\frac{u}{2a}\right)2mu = \frac{mu^2}{a}$$

تغییر کل اندازهٔ حرکت (نیروی) برای تمام مولکول‌هایی که در یک ثانیه با این دیواره برخورد می‌کنند، عبارت است از:

$$\frac{N}{3} \times \frac{mu^2}{a}$$



آمدئو آووگادرو، ۱۷۷۶ تا ۱۸۵۶



ژوزف گیلوساک، ۱۷۷۸ تا ۱۸۵۰

با مقایسه این دو عبارت متوجه می‌شویم که یک «حجم» از هر گاز حاوی تعداد یکسانی مولکول، x است.

مثال ۱۰ - ۱۱

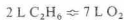
(الف) براساس معادله زیر، برای سوختن کامل 150 L اتان، $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ ، چه حجمی از اکسیژن لازم است، در صورتی که تمام گازها در دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده باشند:



(ب) حجم گاز کربن دی‌اکسید تولید شده، چقدر است؟

حل

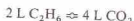
(الف) رابطه بین حجم $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ و حجم $\text{O}_2(\text{g})$ با ضرایب معادله شیمیایی داده شده است.



این رابطه را برای آوردن ضریب تبدیل به کار می‌بریم:

$$? \text{ L O}_2 = 150 \text{ L C}_2\text{H}_6 \left(\frac{7 \text{ L O}_2}{2 \text{ L C}_2\text{H}_6} \right) = 52.5 \text{ L O}_2$$

(ب) در این مورد، رابطه زیر را داریم:



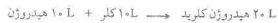
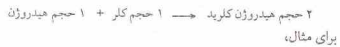
بنابراین،

$$? \text{ L CO}_2 = 150 \text{ L C}_2\text{H}_6 \left(\frac{4 \text{ L CO}_2}{2 \text{ L C}_2\text{H}_6} \right) = 30.0 \text{ L CO}_2$$

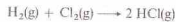
۱۰ - ۸ قانون ترکیب حجمی گیلوساک و اصل آووگادرو

در سال ۱۸۰۸، ژوزف گیلوساک نتایج آزمایش‌های خود دربارهٔ گازهای واکنش‌پذیر را منتشر ساخت. حجم گازهای به کار رفته یا تولید شده در یک واکنش شیمیایی در دما و فشار ثابت را می‌توان به صورت نسبت‌های عددی ساده‌ای بیان کرد. این عبارت به قانون ترکیب حجمی گیلوساک^۱، مشهور است.

یکی از واکنش‌های مورد مطالعهٔ گیلوساک، واکنشی بود که در آن گاز هیدروژن کلید را از گاز هیدروژن و گاز کلر تولید می‌شد. اگر حجم تمام گازها را در دما و فشار یکسان اندازه‌گیری کنیم:



گیلوساک فرمول این اجسام را نمی‌دانست و به همین دلیل، واکنش‌های شیمیایی را ننوشت. اما نسبت حجم گازها برابر است با ضرایب آنها در معادله شیمیایی:



این قانون فقط در مورد گازها صادق است. حجم جامدات و مایعات را نمی‌توان به این صورت بررسی کرد.

تبیین قانون ترکیب حجمی گیلوساک، در ۱۸۱۱ توسط آمدئو

آووگادرو^۲ پیشنهاد شد. اصل آووگادرو می‌گوید: تعداد مول‌های

موجود در حجم معینی از تمام گازها در دما و فشار یکسان، برابر است.

داده‌های گیلوساک نشان می‌داد که حجم‌های مساوی از $\text{H}_2(\text{g})$ و

$\text{Cl}_2(\text{g})$ واکنش می‌دهند. به علت مساوی بودن تعداد مولکول‌های H_2 و

Cl_2 شرکت‌کننده در واکنش، در حجم معینی از هر گاز باید تعداد

مولکول‌ها برابر باشند. براساس قانون گیلوساک، حجم $\text{HCl}(\text{g})$ تولید

شده، دو برابر حجم $\text{H}_2(\text{g})$ مصرف‌شده است. معادلهٔ واکنش نیز نشان

می‌دهد که عدده مولکول‌های HCl تولید شده، دو برابر عدده مولکول‌های

H_2 مصرف‌شده است. نتیجه می‌گیریم که عدده مولکول‌های HCl در یک

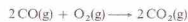
«حجم» برابر با عدده مولکول‌های H_2 «حجم» است. همین مقایسه را بین

مولکول‌های HCl و Cl_2 می‌توان انجام داد.

حجم کل گازهای واکنش‌پذیر لازم نیست که با حجم گازهای تولید

شده برابر باشد. این واقعیت تجربی، به وسیلهٔ یکی دیگر از مثال‌های با

گیلوساک نمایش داده شده است:

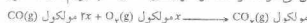


نسبت حجمی این واکنش برابر است با:



تعداد نسبی مولکول‌های درگیر در این واکنش با معادله شیمیایی

مشخص می‌شود. اگر عدده مولکول‌های CO را $2x$ بگیریم، در آن صورت:



1. Gay - Lussac's law of combining volumes
2. Amedeo Avogadro

۱۰-۹ استوکیومتری و حجم گازها

مسائل استوکیومتری را می‌توان بر مبنای حجم گازهای درگیر در یک واکنش شیمیایی حل کرد. قانون ترکیب حجمی گیلوساک برای حل مسائل مربوط به حجم دو گاز (بخش ۱۰ - ۸ را ببینید) به کار برده شد. برخی از مسائل، به رابطه بین حجم یک گاز و جرم جسم دیگر مربوط می‌شوند، نمونه‌هایی از این مسائل در زیر آمده است. سوئخ برای حل آنها، مانند همیشه، مول است.

مثال ۱۰-۱۴

یک نمونه ۰.۰۴۰ گرمی سدیم آزید، $\text{NaN}_3(s)$ ، در اثر گرما تجزیه می‌شود:



حجم $\text{N}_2(g)$ حاصل در دمای 25°C و فشار 0.98 atm را حساب کنید.

حل

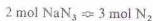
عدد مول‌های NaN_3 را در نمونه پیدا می‌کنیم. چون

$$1 \text{ mol NaN}_3 = 65.0 \text{ g NaN}_3$$

$$? \text{ mol NaN}_3 = 0.400 \text{ g NaN}_3 \left(\frac{1 \text{ mol NaN}_3}{65.0 \text{ g NaN}_3} \right)$$

$$= 0.00615 \text{ mol NaN}_3$$

از معادله شیمیایی بالا، می‌توان نتیجه گرفت



بنابراین،

$$? \text{ mol N}_2 = 0.00615 \text{ mol NaN}_3 \left(\frac{3 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NaN}_3} \right)$$

$$= 0.00923 \text{ mol N}_2$$

حجم $\text{N}_2(g)$ را از معادله حالت به دست می‌آوریم:

$$PV = nRT$$

$$(0.980 \text{ atm}) V = (0.00923 \text{ mol}) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})] (298 \text{ K})$$

$$V = 0.230 \text{ L}$$

مثال ۱۰-۱۵

چند لیتر $\text{CO}(g)$ در STP ، برای کاهش 0.010 kg از $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ لازم است؟ واکنش شیمیایی به قرار زیر است:



حل

ابتدا عدد مول‌های Fe_2O_3 را در $0.010 \text{ kg} \times 10^3 \text{ g/kg}$ از Fe_2O_3 پیدا می‌کنیم. چون:

براساس اصل آووگادرو، حجم‌های معینی از دو گاز، در دما و فشار یکسان، حاوی تعداد یکسان مولکول می‌باشند. به عبارت دیگر، تعداد مساوی از مولکول‌های دو گاز در شرایط یکسان دما و فشار، حجم‌های برابر خواهند داشت. یک مول از هر ماده شامل 6.022×10^{23} مولکول (عدد آووگادرو) است. بنابراین، یک مول از هر گاز باید حجمی برابر با یک مول از گاز دیگر را در دما و فشار یکسان اشغال کند. این حجم در STP ، به حجم مولی گاز در STP مشهور است و برابر با 22.414 L می‌باشد. در نتیجه، وزن مولکولی یک گاز، برابر با جرم برحسب گرم، 22.4 از آن گاز در STP است. برای اغلب گازها، انحراف از این حالت ایده‌آل، کمتر از 1% است.

حجم مولی STP یک گاز را می‌توان برای حل برخی از مسائل به کار برد. اما، تمام این محاسبات را با استفاده از معادله حالت، $PV = nRT$ ، نیز می‌توان انجام داد.

مثال ۱۰-۱۲

چگالی گاز فلوئور، $F_2(g)$ ، در STP چقدر است؟

حل

وزن مولکولی F_2 برابر با 38.0 g/mol است:

$$1 \text{ mol F}_2 = 38.0 \text{ g F}_2$$

در STP ، حجم یک مول از هر گاز، 22.4 است:

$$1 \text{ mol F}_2 = 22.4 \text{ L F}_2$$

بنابراین،

$$? \text{ g F}_2 = 1 \text{ L F}_2 \left(\frac{1 \text{ mol F}_2}{22.4 \text{ L F}_2} \right) \left(\frac{38.0 \text{ g F}_2}{1 \text{ mol F}_2} \right) = 1.70 \text{ g F}_2$$

چگالی F_2 برابر با 1.70 g/L است.

مثال ۱۰-۱۳

وزن مولکولی یا چگالی g/L در 1.34 در STP چقدر است؟

حل

$$? \text{ g} = 1 \text{ mol} \left(\frac{22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1.34 \text{ g}}{1 \text{ L}} \right) = 30.0 \text{ g}$$

وزن مولکولی این گاز 30.0 g/mol است.

محاسبات مبتنی بر معادله‌های شیمیایی و شامل حجم گازها

نوع مسائلی که با آنها رویه رو می‌شویم به قرار زیر است:

- حجم گاز A داده شده و حجم گاز B خواسته شده است.
- الف - حجم هر دو گاز در شرایط یکسان دما و فشار اندازه‌گیری شده است. از قانون ترکیب حجمی گیلوساک استفاده کنید (مثال ۱۰ - ۱۱ را ببینید).
- ب - حجم هر دو گاز در شرایط متفاوتی اندازه‌گیری شده است. با استفاده از قانون ترکیب حجمی گیلوساک، حجم گاز به دست آمده برای گاز A را با چنان تصحیح کنید که با شرایط پایانی داده شده در مسئله سازگار شود.
- ۲ - جرم جسم A داده شده و حجم گاز B خواسته شده است. الف - عده مول‌های A را پیدا کنید. ب - این تعداد از مول‌های A را برای پیدا کردن عده مول‌های B به کار ببرید. رابطه مولی A و B در معادله شیمیایی آورده شده است.

- ج - حجم گاز B را با قراردادن ارقام در $PV = nRT$ به دست آورید؛ n برابر با عده مول‌های پیدا شده در مرحله (ب)؛ P و T شرایط اندازه‌گیری حجم B هستند (مثال‌های ۱۰ - ۱۴ و ۱۰ - ۱۵ را ببینید).
 - ۳ - حجم گاز A داده شده و جرم جسم B خواسته شده است. الف - عده مول‌های گاز A را از معادله $PV = nRT$ به دست آورید. ب - عده مول‌های A را برای پیدا کردن تعداد مول‌های B به کار ببرید. رابطه مولی A و B در معادله شیمیایی داده شده است.
 - ج - جرم B را از عده مول‌های B (به دست آمده در مرحله ب) پیدا کنید. یک مول از B، برابر با وزن مولکولی B بر حسب گرم است. (مثال ۱۰ - ۱۶ را ببینید).
- حل مسائل نوع ۲ و ۳ را در صورت اندازه‌گیری حجم گازها در STP، می‌توان ساده‌تر کرد. حجم ۱ mol از هر گاز در STP برابر ۲۲٫۴ L است. این رابطه را می‌توان در مراحل ۲ (ج) و ۳ (الف) به جای $PV = nRT$ به کار گرفت (مثال‌های ۱۰ - ۱۵ و ۱۰ - ۱۶ را ببینید).

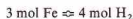
حل

ابتدا، عده مول‌های H_2 را به دست می‌آوریم. در STP

$$1 \text{ mol } H_2 = 22.4 \text{ L } H_2$$

$$? \text{ mol } H_2 = 100. \text{ L } H_2 \left(\frac{1 \text{ mol } H_2}{22.4 \text{ L } H_2} \right) = 4.46 \text{ mol } H_2$$

(مرحله آخر را با استفاده از رابطه $PV = nRT$ نیز می‌توان حل کرد.) از معادله واکنش داریم:



پیدا می‌کنیم،

$$? \text{ mol Fe} = 4.46 \text{ mol } H_2 \left(\frac{3 \text{ mol Fe}}{4 \text{ mol } H_2} \right) = 3.35 \text{ mol Fe}$$

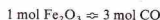
وزن اتمی Fe برابر ۵۵٫۸ است؛ در نتیجه،

$$? \text{ g Fe} = 3.35 \text{ mol Fe} \left(\frac{55.8 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} \right) = 187 \text{ g Fe}$$

$$1 \text{ mol Fe}_2O_3 = 159.6 \text{ g Fe}_2O_3$$

$$? \text{ mol Fe}_2O_3 = 1.00 \times 10^3 \text{ g Fe}_2O_3 \left(\frac{1 \text{ mol Fe}_2O_3}{159.6 \text{ g Fe}_2O_3} \right) = 6.27 \text{ mol Fe}_2O_3$$

از معادله واکنش داریم:



در نتیجه،

$$? \text{ mol CO} = 6.27 \text{ mol Fe}_2O_3 \left(\frac{3 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol Fe}_2O_3} \right) = 18.8 \text{ mol CO}$$

در STP،

$$1 \text{ mol CO} = 22.4 \text{ L CO}$$

بنابراین،

$$? \text{ L CO} = 18.8 \text{ mol CO} \left(\frac{22.4 \text{ L CO}}{1 \text{ mol CO}} \right) = 421 \text{ L CO}$$

مرحله آخر را می‌توان با استفاده از معادله حالت نیز حل کرد:

$$PV = nRT$$

$$(1 \text{ atm}) V = (18.8 \text{ mol}) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mole})] (273 \text{ K})$$

$$V = 421 \text{ L}$$

مثال ۱۰ - ۱۶

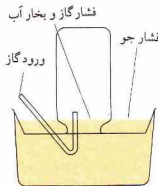
اغلب، رفتار مخلوطی از گازها که با هم ترکیب نمی‌شوند، مورد توجه است. فشار جزئی هر یک از اجزای چنین مخلوط گازی، برابر فشاری است که آن جزء از گاز وارد می‌کند. قانون فشارهای جزئی دالتون (۱۸۰۱) می‌گوید که فشار کل مخلوطی از گازها که با یکدیگر ترکیب نمی‌شوند، برابر با مجموع فشارهای جزئی تمام گازهای موجود است. اگر فشار کل برابر با P باشد، فشارهای جزئی عبارتند از: p_A, p_B, p_C, \dots

$$P_{\text{total}} = p_A + p_B + p_C + \dots \quad (10-17)$$



جدول ۱۰-۳ فشار بخار آب

فشار			فشار		
(atm)	(torr)	دما	(atm)	(torr)	دما
۰	۴٫۶	۰٫۶۰	۰	۴٫۶	۰
۱	۴٫۹	۰٫۶۵	۱	۵٫۳	۲
۲	۵٫۳	۰٫۷۰	۲	۵٫۷	۳
۳	۵٫۷	۰٫۷۵	۳	۶٫۱	۴
۴	۶٫۱	۰٫۸۰	۴	۶٫۵	۵
۵	۶٫۵	۰٫۸۶	۵	۷٫۰	۶
۶	۷٫۰	۰٫۹۲	۶	۷٫۵	۷
۷	۷٫۵	۰٫۹۹	۷	۸٫۰	۸
۸	۸٫۰	۱٫۰۶	۸	۸٫۶	۹
۹	۸٫۶	۱٫۱۳	۹	۹٫۲	۱۰
۱۰	۹٫۲	۱٫۲۱	۱۰	۹٫۸	۱۱
۱۱	۹٫۸	۱٫۳۰	۱۱	۱۰٫۵	۱۲
۱۲	۱۰٫۵	۱٫۳۸	۱۲	۱۱٫۲	۱۳
۱۳	۱۱٫۲	۱٫۴۸	۱۳	۱۲٫۰	۱۴
۱۴	۱۲٫۰	۱٫۵۸	۱۴	۱۲٫۸	۱۵
۱۵	۱۲٫۸	۱٫۶۸	۱۵	۱۳٫۶	۱۶
۱۶	۱۳٫۶	۱٫۷۹	۱۶	۱۴٫۵	۱۷
۱۷	۱۴٫۵	۱٫۹۱	۱۷	۱۵٫۵	۱۸
۱۸	۱۵٫۵	۲٫۰۴	۱۸	۱۶٫۵	۱۹
۱۹	۱۶٫۵	۲٫۱۷	۱۹	۱۷٫۵	۲۰
۲۰	۱۷٫۵	۲٫۳۱	۲۰	۱۸٫۷	۲۱
۲۱	۱۸٫۷	۲٫۴۵	۲۱	۱۹٫۸	۲۲
۲۲	۱۹٫۸	۲٫۶۱	۲۲	۲۱٫۱	۲۳
۲۳	۲۱٫۱	۲٫۷۷	۲۳	۲۲٫۴	۲۴
۲۴	۲۲٫۴	۲٫۹۴			



شکل ۱۰-۶ شکل دستگاه جمع‌آوری گاز بر روی آب

فرض کنید ۱ L از گاز A در فشار ۲ atm و ۰٫۲ L از گاز B در فشار ۴ atm در مخلوط شوند. اگر حجم با پانی برابر ۱ L باشد، دما نیز ثابت بماند، فشار مخلوط atm ۶٫۰ خواهد بود.

بر اساس نظریه جنبشی، مولکول‌های گاز A و مولکول‌های گاز B دارای انرژی جنبشی میانگین یکسان هستند، زیرا دمای دو گاز برابر است. علاوه بر این، نظریه جنبشی می‌گوید که بین مولکول‌های گازی که در ترکیب شیمیایی وارد نمی‌شوند، نیروی جاذبه‌ای وجود ندارد. به این ترتیب، بر اثر اختلاط دو یا چند گاز تغییری در انرژی جنبشی میانگین هر یک از گازها ایجاد نمی‌شود و هر گاز فشاری را وارد می‌کند که اگر به تنهایی در آن ظرف بود، وارد می‌کرد.

اگر n_A مول از گاز A و n_B مول از گاز B مخلوط شوند، عده‌کل مول‌های گاز در مخلوط برابر با $(n_A + n_B)$ خواهد بود. نسبت عده‌کل مول‌های A به عده‌کل مول‌های موجود را کسر مولی X_A نامند؛

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{total}} \quad (18-10)$$

بخشی از فشار کل که به گاز A مربوط می‌شود، با کسر مولی A بیان می‌شود. بنابراین فشار جزئی A برابر است با،

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) P_{total} = X_A P_{total} \quad (19-10)$$

فشار جزئی B برابر با کسر مولی B ضرب در فشار کل است:

$$P_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) P_{total} = X_B P_{total} \quad (20-10)$$

توجه داشته باشید که مجموع کسرها مولی برابر ۱ است:

$$X_A + X_B = 1$$

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = 1$$

فرض کنید مخلوطی شامل ۱ mol از A و ۴ mol از B باشد. در نتیجه

عده‌کل مول‌ها برابر با پنج، و کسر مولی A برابر با یک‌پنجم، و کسر مولی B برابر با چهار پنجم خواهد بود. به این ترتیب فشار جزئی A برابر یک پنجم فشار کل، و فشار جزئی B برابر با چهارپنجم فشار کل است.

گاز تولیدشده در یک تجربه آزمایشگاهی، در صورتی که در آب انحلال‌پذیر نباشد، سهل‌تر آن است که روی آب جمع‌آوری شود. در این آزمایش‌ها، گاز به داخل یک بطری پر آب که در ظرف آب وارونه شده، هدایت می‌شود. گاز، جای آب را می‌گیرد و گاز جمع‌آوری شده با بخار آب مخلوط می‌شود. فشار کل مخلوط برابر با مجموع فشار جزئی گاز و فشار جزئی بخار آب است. در شکل ۱۰-۶، فشار کل برابر با فشاری است که هواسنج نشان می‌دهد، زیرا سطح آب در داخل و خارج بطری یکسان است. فشار گاز خشک را با کم کردن فشار بخار آب در دمای آزمایش (جدول ۱۰-۳) از فشاری که هواسنج نشان می‌دهد، می‌توان به دست آورد.

۱۰-۱۱ سرعت‌های مولکولی

در بخش ۱۰-۷، معادله زیر را به دست آوردیم:

$$PV = \frac{1}{3}Nmu^2 \quad (13-10)$$

برای یک مول گاز، تعداد مولکول‌ها، یعنی N ، برابر با عدد آووگادرو است؛ و N ضرب در جرم یک مولکول، یعنی m ، وزن مولکولی، M ، را به دست می‌دهد:

$$PV = \frac{1}{3}Mu^2 \quad (21-10)$$

همچنین برای یک مول، $RT = PV$ ؛ در نتیجه

$$RT = \frac{1}{3}Mu^2 \quad (22-10)$$

با تغییر آرایش معادله و حل کردن برای سرعت مولکولی، داریم:

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (23-10)$$

در این معادله، مانند معادله‌های پیش، سرعت، u ، همان جذر میانگین مجذور سرعت است. جذر میانگین مجذور سرعت^۱ سرعت مولکولی است که دارای میانگین انرژی جنبشی در مجموعه‌ای از مولکول‌ها در دمای مورد نظر باشد. انرژی جنبشی یک مولکول، برابر است با:

$$KE = \frac{1}{2}mu^2$$

که در آن، m جرم مولکول، و u سرعت آن است. انرژی جنبشی میانگین (یا انرژی جنبشی متوسط) مجموعه‌ای از مولکول‌ها را با میانگین‌گیری مقادیر $\frac{1}{2}mu^2$ برای آن مولکول‌ها می‌توان به دست آورد. برای پیدا کردن مقدار u ، با اختیار کردن این انرژی جنبشی میانگین (که برابر با $\frac{1}{2}mu^2$ است)، و حل کردن معادله برای u^2 ، و سپس گرفتن جذر از u^2 ، می‌توان عمل کرد. مقدار u به دست آمده با این روش را جذر میانگین مجذور سرعت نامند، زیرا با گرفتن جذر از یک مقدار u^2 که از متوسط عبارتهای حاوی مربع سرعت‌هاست.

به منظور استفاده از این معادله برای جذر میانگین مجذور سرعت، یعنی معادله ۱۰-۲۳، R باید با واحدهای مناسبی بیان شود (جدول ۱۰-۲ را ببینید) اگر u با یستی بر حسب m/s و M بر حسب g/mol به دست آید، مقدار مناسب R همان $8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ است.

مثال ۱۰-۱۹

جذر میانگین مجذور سرعت یک مولکول H_2 را به سه رقم با معنی، (الف) در 0°C و (ب) در 100°C حساب کنید.

حل

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (\text{الف})$$

1. Root - mean - square speed

مثال ۱۰-۱۷

نمونه‌ای از اکسیژن به حجم 370 mL در دمای 23°C و فشار هواسنج 0.992 atm پرروی آب جمع‌آوری شده است. حجم اشغال‌شده به وسیله این نمونه در حالت خشک و در STP چقدر است؟

حل

فشار بخار آب در دمای 23°C برابر با 0.028 atm است. در نتیجه، فشار آغازین اکسیژن عبارت خواهد بود از:

$$0.992 \text{ atm} - 0.028 \text{ atm} = 0.964 \text{ atm}$$

بنابراین،

$$V_2 = 370 \text{ mL}, \quad p_2 = 0.964 \text{ atm}, \quad T_2 = 296 \text{ K}$$

$$V_1 = ? \text{ mL}, \quad p_1 = 1.000 \text{ atm}, \quad T_1 = 273 \text{ K}$$

$$? \text{ mL} = 370 \text{ mL} \left(\frac{0.964 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}} \right) \left(\frac{273 \text{ K}}{296 \text{ K}} \right) = 329 \text{ mL}$$

مسئله را با استفاده از معادله ۱۰-۱۱ نیز می‌توان حل کرد:

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 370 \text{ mL} \left(\frac{0.964 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}} \right) \left(\frac{273 \text{ K}}{296 \text{ K}} \right) = 329 \text{ mL}$$

مثال ۱۰-۱۸

فشار کل مخلوطی از 4.0 g اکسیژن و 4.0 g هلیوم 0.90 atm است. فشار جزئی اکسیژن را پیدا کنید.

حل

وزن مولکولی O_2 برابر 32.0 است. 4.0 g برابر با 0.125 mol یا 0.125 mol O_2 است. هلیوم گازی تک اتمی است با وزن اتمی 4.0 . در نتیجه 4.0 g یا 1.0 mol هلیوم در مخلوط وجود دارد. بنابراین،

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{He}}$$

$$X_{O_2} = \frac{1.25 \text{ mol}}{(1.25 + 10.0) \text{ mol}} = \frac{1.25 \text{ mol}}{11.2 \text{ mol}} = 0.112$$

فشار جزئی O_2 برابر است با

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_{\text{total}}$$

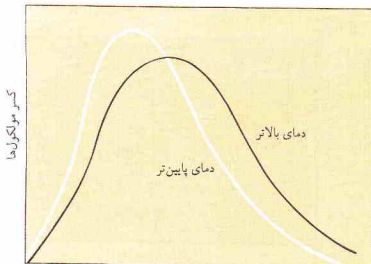
$$= (0.112)(0.900 \text{ atm})$$

$$= 0.101 \text{ atm}$$

فشار جزئی هلیوم نیز برابر است با:

$$P_{He} = P_{\text{total}} - P_{O_2}$$

$$= 0.900 \text{ atm} - 0.101 \text{ atm} = 0.799 \text{ atm}$$



شکل ۱۰-۷ توزیع سرعت‌های مولکولی برای یک مول گاز، $PV = RT$ و N عدد آووگادرو است:

$$KE = \frac{3RT}{2N} \quad (۱۰-۲۴)$$

میانگین انرژی جنبشی مولکولی را با استفاده از این معادله می‌توان به دست آورد. مقدار مناسب R برای این کار، $8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ است.

مثال ۱۰-۲

میانگین انرژی جنبشی یک مولکول H_2 در 0°C را با سه رقم با معنی محاسبه کنید.

$$KE = \frac{3RT}{2N} \quad (۱۰-۲۴)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3[8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}](273 \text{ K})}{2(6.022 \times 10^{23} \text{ مولکول/mol})} \\ &= 5.65 \times 10^{-21} \text{ J/مولکول} \end{aligned}$$

توجه کنید که وزن مولکولی گاز در محاسبات وارد نمی‌شود، و پاسخ مسئله میانگین انرژی جنبشی برای هر مولکول گاز در 0°C است.

در شکل ۱۰-۸ نمونه‌ای از منحنی توزیع انرژی جنبشی مولکولی نشان داده شده است. این گونه منحنی‌های توزیع را برای مایعات و جامدات و همچنین گازها می‌توان رسم کرد.

۱۰-۱۲ قانون نفوذ مولکولی براون

فرض می‌کنیم دو گاز A و B در دو ظرف همانند، جدا از هم در دما و فشار یکسان محبوس شده باشند. براساس نظریه جنبشی گازها، گازهایی که دارای دمای یکسان باشند، انرژی جنبشی میانگین یکسان خواهند داشت. بنابراین انرژی جنبشی میانگین مولکول‌های گاز A

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{3[8.314 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{m}^2/(\text{s}^2\cdot\text{K}\cdot\text{mol})](273 \text{ K})}{2.016 \text{ g/mol}}} \\ &= 1.84 \times 10^3 \text{ m/s} \\ &= \sqrt{\frac{3[8.314 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{m}^2/(\text{s}^2\cdot\text{K}\cdot\text{mol})](373 \text{ K})}{2.016 \text{ g/mol}}} \quad (\text{ب}) \\ &= 2.15 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$

این جذرهای میانگین مجذور سرعت مولکول هیدروژن، بزرگ هستند — $1.84 \times 10^3 \text{ m/s}$ در 0°C و $2.15 \times 10^3 \text{ m/s}$ در 100°C . اما، نفوذ یک گاز در یک گاز دیگر، با این سرعت رخ نمی‌دهد. گرچه یک مولکول با سرعت زیاد حرکت می‌کند، در اثر برخوردهایی که با سایر مولکول‌ها پیدا می‌کند، مسیر آن دائماً تغییر می‌یابد. در فشار ۱ atm و دمای 0°C یک مولکول هیدروژن، به طور متوسط، 1.0×10^9 برخورد در هر ثانیه انجام می‌دهد. فاصله متوسط طی شده در بین دو برخورد، حدود $6.0 \times 10^{-8} \text{ m}$ است؛ این مقدار را پویس آزاد متوسط هیدروژن نامند.

البته، مولکول‌های تمام گازها انرژی جنبشی یکسان ندارند و با سرعت یکسان حرکت نمی‌کنند. چون در این برخوردها، انرژی مبادله می‌شود، سرعت و همچنین، جهت حرکت یک مولکول به طور مستمر تغییر می‌کند. ولی، در هر نمونه‌ای از یک گاز، تعداد بسیار زیادی مولکول هست، در نتیجه سرعت‌های مولکولی به روال مشخصی بین شمار زیادی از مولکول‌ها توزیع شده است.

توزیع سرعت‌های مولکولی یک گاز که به توزیع ماکسول-بولتزمن مشهور است، در دو دسا در شکل ۱۰-۷ نمایش داده شده است. برخی از عده کل مولکول‌ها که سرعت مشخصی دارند بر حسب سرعت مولکولی تریسم مربوط شده است. هر یک از منحنی‌ها دارای بیشینه‌ای است و سرعت مربوط به این بیشینه، محتمل‌ترین سرعت برای آن توزیع می‌باشد. به عبارت دیگر، تعداد بیشتری از مولکول‌ها با این سرعت حرکت می‌کند تا با هر سرعت دیگری. عده نسبتاً کمی از مولکول‌ها دارای سرعت بسیار زیاد یا بسیار کم هستند.

وقتی دمای یک گاز بالا می‌رود، منحنی پهن می‌شود و به سوی سرعت‌های بالاتر میل می‌کند. عده کمتری از مولکول‌ها با سرعت‌های پایین، و عده بیشتری با سرعت‌های بالا حرکت خواهند کرد. افزایش گرما، به طور متوسط، حرکت سریع‌تر مولکول‌ها را باعث می‌شود. سرعت یک مولکول هیدروژن را به خاطر بیابورید که در 0°C برابر $1.84 \times 10^3 \text{ m/s}$ و در 100°C برابر $2.15 \times 10^3 \text{ m/s}$ بود. براساس معادله ۱۰-۱۴:

$$PV = \frac{2}{3}N(KE) \quad (۱۴-۱۰)$$

در نتیجه،

$$KE = \frac{3PV}{2N}$$



تامس گراهام، ۱۸۰۵ تا ۱۸۶۹

منفذ قرار خواهند. کرد؛ این فرایند را نفوذ مولکولی^۱ گویند. سرعت نفوذ مولکولی، r ، سرعت برخورد مولکول‌ها با منفذ برابر است که آن هم متناسب با سرعت مولکولی، u ، می‌باشد. مولکول‌هایی که با سرعت زیاد در حرکت باشند، سریع‌تر از مولکول‌هایی که با سرعت آهسته‌تر حرکت می‌کنند، نفوذ خواهند کرد. بنابراین نسبت u_A/u_B با نسبت سرعت‌های نفوذ مولکولی، r_A/r_B برابر است:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (25-10)$$

این معادله بیانگر قانون نفوذ مولکولی گراهام است که تامس گراهام^۲ آن را در سال‌های ۱۸۲۸ تا ۱۸۳۳ به دست آورد. این رابطه را بر حسب چگالی گازها نیز می‌توان بیان کرد. چون چگالی یک گاز، d ، با وزن مولکولی آن، M ، متناسب است، قانون گراهام را به صورت زیر نیز می‌توان نوشت:

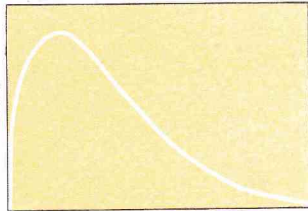
$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} \quad (26-10)$$

جای تعجب نیست از دو مولکول دارای انرژی جنبشی یکسان، آنکه سبک‌تر است سریع‌تر از آنکه سنگین‌تر است حرکت کند (به رابطه معکوس توجه کنید). وزن مولکولی O_2 برابر ۳۲، و وزن مولکولی H_2 ، ۲ است. پس خواهیم داشت،

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}}$$

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

سرعت نفوذ هیدروژن، چهار برابر سرعت نفوذ اکسیژن است. از این اصل برای جداسازی ایزوتوپ‌ها استفاده شده است. اورانیم طبیعی شامل ^{235}U ۰٫۷٪ و ^{238}U ۹۹٫۳٪ است. از این دو ایزوتوپ، فقط ^{235}U می‌تواند دست‌خوش شکاف هسته‌ای شود.



انرژی‌های مولکولی

شکل ۱۰-۸ توزیع انرژی‌های مولکولی

(KE_A) با انرژی جنبشی میانگین مولکول‌های گاز B (KE_B) یکسان خواهد بود:

$$KE_A = KE_B$$

انرژی جنبشی جسمی به جرم m که با سرعت u در حرکت باشد:

$$KE = \frac{1}{2}mu^2$$

بنابراین،

$$KE_A = \frac{1}{2}m_A u_A^2 \quad \text{و} \quad KE_B = \frac{1}{2}m_B u_B^2$$

تمام مولکول‌های گاز A (یا گاز B)، با سرعت یکسان حرکت نخواهند کرد. نماد u_A (و همچنین، u_B) بیانگر سرعت مولکولی با انرژی جنبشی میانگین است. پس خواهیم داشت:

$$KE_A = KE_B$$

$$\frac{1}{2}m_A u_A^2 = \frac{1}{2}m_B u_B^2$$

یا

$$m_A u_A^2 = m_B u_B^2$$

با تغییر آرایش معادله، داریم.

$$\frac{u_A^2}{u_B^2} = \frac{m_B}{m_A}$$

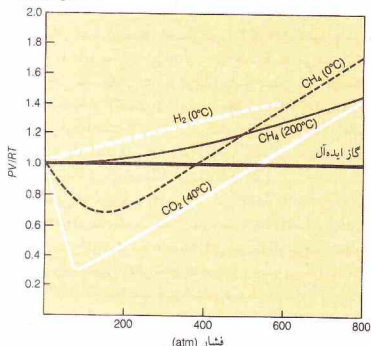
اگر از دو طرف معادله جذر بگیریم، خواهیم داشت،

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

نسبت جرم‌های مولکولی دو گاز، یعنی m_B/m_A ، با نسبت وزن‌های مولکولی آنها، M_B/M_A ، برابر است. در نتیجه،

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

اگر در هر طرف، منفذ بسیار کوچک یکسان ایجاد شود، مولکول‌ها از آن



شکل ۱۰-۹. نمودار PV/RT بر حسب فشار برای برخی از گازها در دماهای مشخص شده

یک گاز ایده‌آل (یک خط مستقیم در $PV/RT = 1$ تفاوت دارند. دو دلیل برای این انحراف می‌توان بیان کرد.

۱- نیروهای جاذبه بین مولکولی. در نظریه جنبشی فرض بر این است که بین مولکول‌های گاز جاذبه‌ای وجود ندارد. این فرض، به دلیل اینکه تمام گازها را می‌توان مایع کرده، نادرست است. در حالت مایع، جاذبه‌های بین مولکولی، مولکول‌ها را در کنار همدیگر نگه می‌دارد. اگر فرض کنیم که P در عبارت PV/RT ، فشار اعمال شده باشد،

انحراف حجم اندازه‌گیری شده (V) از حالت ایده‌آل آشکار خواهد بود. نیروهای جاذبه بین مولکولی، با کشیدن مولکول‌های گاز به سوی یکدیگر، حجم را کاهش می‌دهند. به این ترتیب، به افزایش فشار کمک خواهند کرد. علاوه بر این، هر چه فشار اعمال شده بیشتر باشد، اثر جاذبه بین مولکولی بیشتری وجود خواهد داشت، زیرا مولکول‌های گاز در فشار بالاتر به یکدیگر نزدیک‌ترند. این عامل باعث می‌شود تا مقدار PV/RT کوچک‌تر از ۱ شود.

۲- حجم مولکولی. در نظریه جنبشی، مولکول‌های گاز به صورت نقاطی در فضا فرض می‌شوند که حجم واقعی آنها ناچیز است. در دمای صفر مطلق، دمای که در آن، حرکت مولکولی متوقف می‌شود، حجم یک گاز ایده‌آل با صفر می‌رسد. البته، حجم مولکولی گازهای حقیقی صفر نیست. با افزایش فشار اعمال شده، فضای بین مولکول‌ها کاهش می‌یابد، اما خود مولکول‌ها را نمی‌توان متراکم کرد. نتیجه این می‌شود که حجم اندازه‌گیری شده، بزرگ‌تر از حجم محاسبه شده برای یک گاز ایده‌آل است که در آن از حجم مولکولی صرف‌نظر شده است. در اینجا نیز انحراف در فشارهای بالاتر بیشتر است. در فشارهای بالاتر، مولکول‌ها بیشتر به یکدیگر نزدیک‌ترند و حجم مولکولی کسر بزرگ‌تری

برای ساخت پمپ اتمی، جداسازی ^{235}U از ^{238}U لازم آمد. کار جداسازی ایزوتوپ‌ها، با تبدیل اورانیم طبیعی به اورانیم هگزافلوئورید که در دمای 56°C می‌جوشد، صورت گرفت. اورانیم هگزافلوئورید، در واقع مخلوطی از $^{235}\text{UF}_6$ و $^{238}\text{UF}_6$ است. اگر این مخلوط را به دمای بالاتر از دمای جوش آن برسانیم و در فشار کم از یک مانع پر منفذ (متخلخل) عبور دهیم، $^{235}\text{UF}_6$ با 1.0×10^{-4} بار سریع‌تر از $^{238}\text{UF}_6$ نفوذ می‌کند. در نتیجه، غلظت $^{235}\text{UF}_6$ در گازی که از مانع عبور کرده است، بیشتر خواهد بود. این کار باید هزاران بار تکرار شود تا عمل جداسازی به طور قابل ملاحظه‌ای صورت گیرد.

مثال ۱۰-۲۱

اگر نفوذ گاز X ، 8.7% بار سریع‌تر از N_2 باشد، وزن مولکولی آن را پیدا کنید.

حل

نسبت سرعت نفوذ گاز X به سرعت نفوذ N_2 برابر است با

$$\frac{r_X}{r_{N_2}} = 0.876$$

وزن مولکولی N_2 ، 28.0 است. در نتیجه،

$$\sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_X}} = \frac{r_X}{r_{N_2}}$$

$$\sqrt{\frac{28.0}{M_X}} = 0.876$$

دو طرف معادله را به توان دو می‌رسانیم و برای M_X حل می‌کنیم:

$$\frac{28.0}{M_X} = 0.767$$

$$M_X = \frac{28.0}{0.767} = 36.5$$

۱۰-۱۳ گازهای ایده‌آل

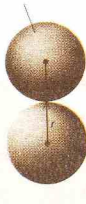
قوانین گازها بیانگر رفتار یک گاز ایده‌آل یا گاز کامل است. یعنی گازی که با نظریه جنبشی تعریف می‌شود. در شرایطی که دما و فشار عادی است، گازهای حقیقی به طور نسبتاً کامل از قوانین گازهای ایده‌آل پیروی می‌کنند. ولی در دماهای پایین و در فشارهای بالا چنین نیست. برای یک گاز ایده‌آل، $PV = nRT$ ، و در نتیجه:

$$\frac{PV}{RT} = n \quad (10-27)$$

اگر یک مول از گاز ایده‌آل را در نظر بگیریم، در آن صورت $n = 1$ ، و $PV/RT = 1$ خواهد بود. در شکل ۱۰-۹، PV/RT (به اصطلاح ضریب تراکم پیوندی) بر حسب فشار، در دمای ثابت، برای تعدادی از گازها رسم شده است. منحنی‌های مربوط به گازهای حقیقی با خط مربوط به

جدول ۱۰ - ثابت‌های وان در والس

مولکول	a (L ² atm/mol ²)	b (L/mol)
H _۲	۰٫۲۴۴	۰٫۰۲۶۶
He	۰٫۰۳۴۱	۰٫۰۲۲۷
N _۲	۱٫۳۹	۰٫۰۳۹۱
O _۲	۱٫۳۶	۰٫۰۳۱۸
Cl _۲	۶٫۴۹	۰٫۰۵۶۲
NH _۳	۴٫۲۱۷	۰٫۰۳۷۱
CO	۱٫۴۹	۰٫۰۳۹۹
CO _۲	۳٫۵۹	۰٫۰۲۲۷

حجم مولکولی $\frac{4}{3}\pi r^3$ حجم مستثنی برای دو مولکول $(\frac{4}{3}\pi R^3)$

شکل ۱۰ - تصحیح وان در والس، b، برای حجم مستثنی

بین هر مولکول با مولکول دیگر است، زیرا نمی‌تواند یا خودش برخورد کند. این ضریب در مورد شمام مولکول‌ها صادق است؛ در نتیجه، در مجموع $(x-1) \cdot \frac{1}{2}x$ برهمکنش ممکن برای کل مجموعه مولکول‌ها وجود دارد. کسر $\frac{1}{2}$ به این دلیل افزوده شده که یک بر همکنش، دو بار به حساب نیاید - هر بار برای یکی از مولکول‌های درگیر در آن. اگر عدد مولکول‌ها بسیار زیاد باشد، $(x-1)$ تقریباً برابر x بوده و ضریب فوق با تقریب خوبی برابر با $\frac{1}{2}x^2$ خواهد شد. به این ترتیب، تعداد برهمکنش‌های بین مولکول‌های گاز متناسب با مجذور غلظت است. ثابت وان در والس a را می‌توان به صورت ثابت تناسب (که $\frac{1}{2}$ نیز جزء آن است) در نظر گرفت و عبارت تصحیح $\frac{an^2}{V^2}$ است.

حاصل ضرب b در n مقداری است که باید از حجم کل گاز کسر شود تا تصحیح مربوط به آن بخش از حجم که به علت حجم ذاتی مولکول‌های گاز، تراکم‌پذیر نیست، به عمل آید. یک مولکول گاز نمی‌تواند در تمام حجم ظرف حرکت کند، زیرا سایر مولکول‌ها نیز در

آن حجم کلی است. این عامل باعث می‌شود تا PV/RT بزرگ‌تر از ۱ شود. این دو عامل به طور همزمان و بر علیه همدیگر کار می‌کنند. اینکه کدام عامل غلبه پیدا می‌کند، به شرایط آزمایش بستگی دارد. در شکل ۱۰ - آن بخش از منحنی که پایین‌تر از $PV/RT = 1$ قرار دارد به شرایطی مربوط است که در آن، اثر نیروهای جاذبه بین مولکولی غالب می‌باشد. برای بخش‌هایی که در بالای این خط قرار دارند، حجم مولکولی به صورت یک عامل عمده در آمده است.

منحنی‌های مربوط به H_۲ (در ۰ °C)، CH_۴ (در ۰ °C) و CO_۲ در (۴۰ °C) را در نظر بگیرید. منحنی مربوط به CO_۲ خیلی بیشتر از منحنی سایر گازها، از خط $PV/RT = 1$ پایین‌تر قرار می‌گیرد. نتیجه می‌گیریم که جاذبه بین مولکول‌های CO_۲ بیشتر از جاذبه بین مولکول‌های سایر گازهاست. در واقع، چون منحنی مربوط به H_۲ کاملاً در بالای این خط قرار می‌گیرد، نیروهای جاذبه بین مولکول‌های H_۲ پایذضعیف باشند و میزان انحراف از حالت ایده‌آل در دمای ۰ °C ناچیز است.

منحنی مربوط به CH_۴ در ۰ °C را با منحنی همان گاز در ۲۰ °C مقایسه کنید. در نتیجه جاذبه بین مولکولی، بخشی از منحنی CH_۴ در ۰ °C پایین‌تر از خط $PV/RT = 1$ قرار دارد. منحنی این گاز در دمای بالاتر، کاملاً در بالای این خط قرار گرفته است. در دماهای بالا، انرژی جنبشی مولکول‌های گاز زیاد است و با چنان سرعتی حرکت می‌کنند که نیروهای جاذبه بین مولکول‌ها اثر ناچیزی خواهد داشت. اما، در دماهای پایین‌تر، مولکول‌ها آهسته‌تر حرکت می‌کنند. نیروهای جاذبه، چنان مولکول‌ها را به سوی یکدیگر می‌کشاند که حجم مشاهده شده کمتر از حجم پیش‌بینی شده به وسیله قانون گازهاست.

به این ترتیب، منحنی‌های شکل ۱۰ - نشان می‌دهند که رفتار گازهای حقیقی در فشار پایین و دمای بالا به رفتار گازهای ایده‌آل نزدیک‌تر است.

یوهانس وان در والس^۱ در ۱۸۷۳ میلادی، برای به حساب آوردن این دو اثر، معادله حالت گاز ایده‌آل را اصلاح کرد. معادله وان در والس چنین است:

$$(P + \frac{n^2a}{V^2})(V - nb) = nRT \quad (2A-10)$$

مقدار عددی ثابت‌های a و b برای هر گاز به طور تجربی تعیین می‌شود. نمونه‌هایی از این مقادیر در جدول ۱۰ - آمده است.

عبارت n^2a/V^2 به فشار اندازه‌گیری شده، یعنی P ، افزوده می‌شود تا نیروهای جاذبه بین مولکولی را تصحیح کند. فشار، نتیجه برخورد مولکول‌های گاز با دیواره ظرف است. اثر برخورد در صورتی بزرگ‌تر خواهد بود که مولکول‌ها در اثر جاذبه سایر مولکول‌ها به عقب‌کشیده نشوند. در نتیجه، فشار اندازه‌گیری شده کمتر از فشار در غیاب این نیروهای جاذبه است. عبارت n^2a/V^2 از P افزوده می‌شود و $(P + n^2a/V^2)$ بیانگر فشار یک گاز ایده‌آل، یعنی گاز فاقد نیروهای مولکولی است.

عبارت (n/V) بیانگر غلظت (mol/L) است. اگر λ مولکول در یک لیتر وجود داشته باشد، در آن صورت $(x-1)$ راه برای برخورد با هر همکنش

1. Johannes van der Waals

جدول ۱۰ - ۵ فشار لازم برای مایع شدن کربن دی‌اکسید. (فشار بخار CO_۲ مایع)

دما (°C)	فشار (atm)
-۵۰	۶٫۷
-۲۰	۱۴٫۱
-۱۰	۲۶٫۱
۱۰	۴۴٫۴
۲۰	۵۶٫۵
۳۰	۷۱٫۲
۳۱	۷۲٫۸

جدول ۱۰ - ۶ داده‌های نقاط بحرانی

گاز	دمای بحرانی (K)	فشار بحرانی (atm)
He	۵٫۲	۲٫۲۴
H _۲	۳۳٫۳	۱۲٫۸
N _۲	۱۲۶٫۱	۳۳٫۵
CO	۱۳۴٫۰	۳۵٫۰
O _۲	۱۵۴٫۲	۴۹٫۷
CH _۴	۱۹۰٫۲	۲۵٫۶
CO _۲	۳۰۴٫۲	۷۲٫۸
NH _۳	۴۰۵٫۶	۱۱۱٫۵
H _۲ O	۶۴۷٫۲	۲۱۷٫۷

مولکولی آن گاز به دست می‌دهد. ماده‌ای که نیروهای جاذبه ضعیف دارد، دمای بحرانی پایین‌تری خواهد داشت؛ بالاتر از این دما، حرکت مولکولی شدیدتر از آن است که اجازه دهد نیروهای نسبتاً ضعیف بتوانند مولکول‌ها را در حالت مایع نگه دارند. مواد آورده شده در جدول ۱۰ - ۶، بر حسب افزایش دمای بحرانی فهرست شده‌اند؛ بزرگی نیروهای جاذبه بین مولکولی (مربوط به a در جدول ۱۰ - ۴) نیز با همین ترتیب افزایش می‌یابد. هلیوم که نیروی جاذبه ضعیفی دارد، فقط در دمای پایین‌تر از ۵٫۲ K می‌تواند به صورت مایع در آید؛ اما آب که دارای نیروهای جاذبه قوی است، می‌تواند تا دمای ۳۷۳٫۲ K با مایع تبدیل شود. از ثابت‌های بحرانی برای ارزیابی ثابت‌های معادله وان در والس استفاده شده است.

داده‌های جدول ۱۰ - ۶ نشان می‌دهد که برای مایع کردن بسیاری از گازها لازم است آنها را تا پایین‌تر از دمای معمولی (حدود ۲۹۲ K) سرد کنیم. در مایع کردن گازها به روش صنعتی از اثر ژول - تامسون^۱ برای سرد کردن آنها استفاده می‌شود. هرگاه گاز متراکم شده‌ای را

همان طرف هستند. حجمی را که مولکول‌ها می‌توانند در آن حرکت کنند می‌توان با کم کردن مقدار موسوم به حجم مستثنی^۱ از حجم کل به دست آورد.

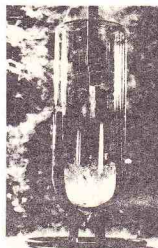
اگر مولکول‌ها به صورت کروی دارای شعاع r باشند، حجمی که برای هر مولکول مستثنی شود فقط حجم خود مولکول، یعنی $\frac{4}{3}\pi r^3$ نیست. زیرا نزدیک‌ترین فاصله بین دو مولکول برابر $2r$ است (شکل ۱۰ - ۱)، حجمی که باید برای دو مولکول کسور شود $\frac{4}{3}\pi (2r)^3$ یا $\frac{32}{3}\pi r^3$ است. در نتیجه، این حجم برای یک مولکول $\frac{4}{3}\pi r^3$ یا چهار برابر حجم مولکولی است. از این رو، برای یک مول از مولکول‌ها، یعنی N مولکول، خواهیم داشت:

$$b = 4N\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \quad (۱۰-۲۹)$$

۱۰ - ۱۴ مایع شدن گازها

مایع شدن یک گاز در شرایطی صورت می‌گیرد که نیروهای جاذبه بین مولکولی بتوانند سبب پیوستن مولکول‌های گاز به یکدیگر شود و آن را به صورت مایع در آورد. اگر فشار بالا باشد، مولکول‌ها به یکدیگر نزدیک و اثر نیروهای جاذبه قابل توجه خواهد بود. نیروهای جاذبه همواره در تعارض با حرکت مولکول‌های گاز است؛ در نتیجه، مایع شدن گاز در دمای پایین که انرژی جنبشی میانگین مولکول‌ها کم است، آسان‌تر صورت می‌گیرد. با پایین‌تر رفتن دما و افزایش فشار، انحراف رفتار گاز از حالت ایده‌آل، بیشتر و بیشتر می‌شود و در نهایت این شرایط، گاز به صورت مایع در می‌آید.

هرچه دمای گاز بالاتر باشد، مایع شدن آن مشکل‌تر و باید فشار زیادتری اعمال شود (جدول ۱۰ - ۵). برای هر گاز، دمایی وجود دارد که بالاتر از آن دما، هرچند هم که فشار را زیاد کنیم، مایع شدن آن گاز غیرممکن است. این دما را دمای بحرانی^۲ گاز موردنظر می‌نامند. فشار بحرانی^۳ کم‌ترین فشار لازم برای مایع کردن یک گاز در دمای بحرانی آن گاز است. ثابت‌های بحرانی برخی گازها در جدول ۱۰ - ۶ آمده است. دمای بحرانی یک گاز نشانه‌ای از قدرت نیروهای جاذبه بین



پدروژن مایع جوشان

1. Excluded volume
2. Critical temperature
3. Critical pressure
4. Joule - Thomson effect

می‌گیرد که نخست هوای سرد متراکم‌شده را منبسط می‌کند تا دمای هوا به سطح پایین‌تری برسد. این هوای سرد شده را برای سرد کردن هوای متراکم‌شده‌ای که وارد می‌شود، مورد استفاده قرار می‌دهند، و انبساط هوای متراکم‌شده، امکان رسیدن به دماهای پایین‌تری را فراهم می‌کند. هوای سرد منبسط شده بار دیگر به اتاقت تراکم باز گردانده می‌شود و سرانجام با سرد کردن و تراکم پی در پی، هوای مایع تولید می‌شود.

چکیده مطالب

برای تعریف حالت یک نمونه گازی، چهار متغیر حجم، فشار، دما و مقدار آن گاز را باید تعریف کرد. حجم (V) معمولاً بر حسب لیتر (L)، فشار (P) برحسب پاسکال (Pa)، واحد SI برای فشار)، بر حسب تور (torr)، برابر با 1 mm (جیوه)، یا جو استاندارد (atm) 101325 Pa ، 760 torr = 1 atm بیان می‌شود. دما باید برحسب کلوین (K) که با افزودن 273.15 به دمای سلسیوس به دست می‌آید بیان شود. مقدار گاز موجود در نمونه نیز بر حسب مول (mol)، واحد SI برای مقدار ماده) بیان می‌شود.

قانون ساده گازها، رابطه بین دو متغیر از چهار متغیر را در مواردی که دو متغیر دیگر ثابت باشند، بیان می‌کند. براساس قانون بویل، P در T و n ثابت، با V رابطه معکوس دارد. قانون شارل می‌گوید، در P و n ثابت، بین T و V رابطه مستقیم برقرار است. قانون آموترن می‌گوید در T و n ثابت، بین P و V رابطه مستقیم برقرار است. معادله حالت یک‌گاز ایده‌آل ($PV = nRT$)، بیانگر رابطه بین این چهار متغیر است. ثابت این معادله، یعنی R ، به‌ثابت‌ت‌گاز ایده‌آل مشهور است. با قراردادن g/M (که در آن g جرم نمونه‌ت گاز و M وزن مولکولی گاز است) به جای n در معادله گاز ایده‌آل، صورت مفیدی از این معادله به دست می‌آید. با استفاده از این معادله می‌تواند به چگالی گازها (g/V) و مسائل مربوط به وزن مولکولی گازها را می‌توان حل کرد.

برای واکنش‌های شیمیایی مربوط به گازها، قانون گاز ایده‌آل را می‌توان برای حل مسائل استوکیومتری که در آن حجم گاز داده شده یا خواسته‌شده باشد به کار برد. قانون ترکیب حجمی گیلوساک بیانگر رابطه بین حجم دو گاز درگیر در واکنش شیمیایی است، و اصل آووگادرو تبیین برای قانون گیلوساک به دست

می‌دهد. قانون فشارهای جزئی دالتون می‌گوید که فشار کل مخلوطی از گازها برابر با مجموع فشارهای جزئی گازهای تشکیل‌دهنده آن مخلوط است. فشار جزئی یک گاز در مخلوط برابر است با فشار اعمال‌شده به وسیله آن گاز در صورتی که به تنهایی و در همان شرایط ظرف را اشغال کرده بود. نظریه جنبشی گازها، رفتار گازها را براساس یک الگو تبیین می‌کند. براساس این نظریه، گازها شامل مولکول‌هایی هستند که با فاصله زیاد از یکدیگر در فضا قرار دارند، حجم آنها در مقایسه با حجم گاز به طور کلی، قابل صرف‌نظر کردن است. نیروهای جاذبه بین آنها قابل چشم‌پوشی است، و در حرکت مداوم هستند. انرژی جنبشی این مولکول‌ها، به دما بستگی دارد.

سرعت و انرژی جنبشی مولکول‌های گاز در گستره قابل ملاحظه‌ای توزیع شده‌است (توزیع ماکسول - بولتزمن). نظریه جنبشی را می‌توان برای معادله‌های مربوط به چتر میانگین مجذور سرعت مولکول‌ها در نمونه گاز و انرژی جنبشی متوسط (میانگین) هر مولکول به کار گرفت. قانون گراهام، سرعت نفوذ مولکولی دو گاز را مقایسه می‌کند.

رفتار یک گاز حقیقی با رفتار توصیف‌شده برای یک گاز ایده‌آل بر سه مبنای قانون گاز ایده‌آل تفاوت دارد. مولکول‌های گاز حقیقی دارای حجم معینی هستند و نیروی جاذبه مشخصی را بر یکدیگر وارد می‌آورند. معادله وان در والس که فرم اصلاح‌شده معادله حالت برای یک گاز ایده‌آل است، این دو منشا انحراف را به حساب می‌آورد. میزان انحراف یک گاز از حالت ایده‌آل، در فشارهای بالا و دمای پایین شدیدتر است. در این شرایط، مولکول‌های گاز به یکدیگر نزدیک‌اند و انرژی جنبشی کمی دارند. درحالت حد این شرایط، گاز به‌صورت مایع در می‌آید.

مفاهیم کلیدی

Amonoton's law قانون آموتون (بخش ۱۰ - ۴). در حجم ثابت، فشار نمونه‌ای از یک گاز با دمای مطلق رابطه مستقیم دارد.

Atmosphere, atm جو، 1 atm (بخش ۱۰ - ۱). واحدی برای فشار که برابر با $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$ ؛ 101325 Pa است.

Avogadro's principle اصل آووگادرو (بخش ۱۰ - ۸). عده مولکول‌ها در حجم‌های مساوی از تمام گازها در دما و فشار یکسان، برابر است.

Barometer هواسنج (بخش ۱۰ - ۱). ابزاری برای اندازه‌گیری فشار اعمال‌شده به وسیله جو بر سطح زمین.

Boyl's law بویل قانون بویل (بخش ۱۰ - ۲). در دمای ثابت، حجم یک گاز با فشار آن رابطه معکوس دارد.

Charles' law قانون شارل (بخش ۱۰ - ۱۳). در فشار ثابت، حجم یک گاز با دمای مطلق رابطه مستقیم دارد.

Compressibility factor ضریب تراکم پذیری (بخش ۱۰ - ۱۳). $PV = RT$ در آن فشار گاز، V حجم گاز، R ثابت گاز ایده‌آل، و T دمای مطلق است. ضریب تراکم‌پذیری یک مول از یک گاز ایده‌آل، همیشه برابر ۱ است.

Critical pressure فشار بحرانی (بخش ۱۰ - ۱۴). فشار لازم برای

مایع‌کردن یک گاز در دمای بحرانی آن.

Critical temperature دمای بحرانی (بخش ۱۰ - ۱۴). دمایی که بالاتر از آن مایع کردن گاز مورد نظر در هر فشاری غیر ممکن است.

Dalton's law of partial pressures قانون فشارهای جزئی دالتون (بخش ۱۰ - ۱۰). فشار کل مخلوطی از گازها که با یکدیگر واکنش شیمیایی نمی‌دهند، برابر است با مجموع فشارهای جزئی تمام گازهای موجود در نمونه.

Gay - Lussac's law of combining volumes قانون ترکیب حجمی گیلوساک (بخش ۱۰ - ۸). در فشار و دمای ثابت، بین حجم گازهای مصرف‌شده یا تولیدشده در یک واکنش شیمیایی، نسبت‌های عددی ساده‌ای برقرار است.

Graham's law of effusion قانون نفوذ مولکولی گراهام (بخش ۱۰ - ۱۲). سرعت نفوذ یک گاز با چتر چگالی آن یا جذر وزن مولکولی آن نسبت معکوس دارد.

Ideal gas constant, R ثابت گاز ایده‌آل (بخش ۱۰ - ۵). ثابت تناسب در معادله حالت یک گاز ایده‌آل؛ $(R/ \text{Kmol}) = 8.3145 \text{ Latm}$. جدول ۱۰ - ۲ را

وسيله جزئی از مخلوط گازها در صورتی که حجم مورد نظر فقط به وسیله آن جزء اشغال شده بود.

Pascal پاسکال (بخش ۱۰ - ۱). واحد SI برای فشار؛ برابر با نیروی یک نیوتون (که برابر با 1 kg.m.s^{-2} است) بر یک مترمربع است.

Pressure فشار (بخش ۱۰ - ۱). نیرو بر واحد سطح. **Root-mean square speed** جذر میانگین مجذور سرعت (بخش ۱۰ - ۱).

جذر میانگین مجذور سرعت‌های مولکولی **Standard temperature and pressure, STP** دما و فشار استاندارد (بخش ۱۰ - ۵). دمای 0°C (273.15 K است) و فشار 1 atm .

STP molar volume حجم مولی STP حجم مولی STP (بخش ۱۰ - ۸). حجم یک مول از یک گاز در دما و فشار استاندارد برابر با 22.414 L است.

toor تور (بخش ۱۰ - ۱). واحد فشار که برابر است با فشاری که ستونی از جیوه به ارتفاع 1 mm را نگه دارد، $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ است.

van der Waals equation معادله وان در والس (بخش ۱۰ - ۱۳). معادله‌ای برای بیان حالت گازها؛ فرم اصلاح شده معادله گاز ایده‌آل که در آن جاذبه‌های بین مولکولی و حجم مولکولی مولکول‌های آن گاز به حساب آمده‌اند.

برای سایر مقادیر R ببینید.

Ideal gas law قانون گاز ایده‌آل (بخش ۱۰ - ۵). حاصل ضرب فشار، P ، و حجم، V ، نمونه‌ای از گاز برابر است با عده مول‌های گاز، یعنی n ، ضرب در ثابت گاز ایده‌آل، R ، ضرب در دمای مطلق، T : $PV = nRT$.

Kelvin temperature دمای کلوین (بخش ۱۰ - ۳). مقیاس دمای مطلق که در آن ارقام درجه سلسیوس با 273.15 جمع می‌شوند.

Kinetic theory of gases نظریه جنبشی گازها (بخش‌های ۱۰ - ۶، و ۱۰ - ۷، و ۱۰ - ۱۱). الگویی در سطح مولکولی که برای تبیین قوانین گازها به کار رود و معادله گاز ایده‌آل را از آن به دست آورد.

Maxwell - Boltzmann distribution توزیع ماکسول - بولتزمان (بخش ۱۰ - ۱۱). شیوه توزیع انرژی جنبشی یا سرعت‌های مولکولی در میان مولکول‌های یک گاز.

Mean free path پوش آزاد متوسط (بخش ۱۰ - ۱۱). فاصله میانگین که یک مولکول در فاصله زمانی بین دو برخورد با سایر مولکول‌ها طی می‌کند.

Mole fraction, X کسر مولی، مولی جزئی (بخش ۱۰ - ۱۰). نسبت عده مول‌های یک جزء در یک مخلوط به عده کل مول‌ها در مخلوط.

Partial pressure فشار جزئی (بخش ۱۰ - ۱۰). فشار اعمال‌شده به

مسائل*

قوانین گازهای ساده

۱۰ - ۱. قوانین زیر را تعریف کنید: (الف) قانون بویل؛ (ب) قانون شارل؛ (ج) قانون آموتون.

۱۰ - ۲. در هر یک از زوج متغیرهای زیر، کدامیک به اندازه‌گیری‌های یک گاز ایده‌آل هم‌راه می‌شود؟ با رسم یک نمودار تقریبی چگونگی تغییر یکی از این مقادیر را با مقدار دیگر نشان دهید: (الف) نسبت P به V ، در دمای ثابت؛ (ب) T نسبت به V در فشار ثابت؛ (ج) T نسبت به P ، در حجم ثابت؛ (د) PV نسبت به V در دمای ثابت.

۱۰ - ۳. حجم یک نمونه گاز در فشار 1.0 atm برابر 650 mL است. فرض کنید دما ثابت باشد. (الف) حجم این نمونه در فشار 2.0 atm چقدر است؟ (ب) فشار نمونه‌ای با حجم 1000 mL چقدر است؟ (ج) فشار نمونه‌ای با حجم 500 mL چقدر است؟

۱۰ - ۴. حجم یک نمونه گاز در فشار 1.0 atm برابر 1.6 L است. فرض کنید دما ثابت باشد. (الف) حجم این نمونه در فشار 0.5 atm چقدر است؟ (ب) فشار نمونه‌ای با حجم 1.0 L چقدر است؟ (ج) فشار نمونه‌ای با حجم 2.0 L چقدر است؟

۱۰ - ۵. حجم یک نمونه گاز در 0°C برابر 250 mL است. فرض کنید فشار ثابت باشد. (الف) حجم این گاز در 10°C چقدر است؟ (ب) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) حجم این گاز 125 mL خواهد شد؟ (ج) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) حجم آن 2.0 L خواهد شد؟

۱۰ - ۶. حجم نمونه گاز در 0°C 136 mL است. فرض کنید فشار ثابت باشد. (الف) حجم این گاز در 25°C چقدر است؟ (ب) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) حجم این گاز 1.0 L خواهد شد؟ (ج) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) حجم این گاز 250 mL خواهد شد؟

۱۰ - ۷. ظرفی در فشار 1.0 atm در 20°C با یک گاز پر شده است. (الف) در صورتی که این ظرف سرسته را تا دمای 60°C گرم کنیم فشار آن چقدر می‌شود؟ (ب) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) فشار به 1.0 atm می‌رسد؟ (ج) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) فشار 1.0 atm خواهد شد؟

۱۰ - ۸. ظرفی در فشار 1.0 atm در 50°C با یک گاز پر شده است. (الف) در صورتی که این ظرف سر بسته را تا دمای 20°C گرم کنیم فشار آن چقدر

می‌شود؟ (ب) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) فشار به 1.0 atm می‌رسد؟ (ج) در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) فشار 1.0 atm خواهد شد؟

۱۰ - ۹. یک دماسنج گازی حاوی 250 mL گاز در دمای 0°C و فشار 1.0 atm است. در صورتی که فشار در 1.0 atm باقی ثابت بماند، در ازای هر

درجه سلسیوس افزایش دما چند میلی‌لیتر به حجم افزوده خواهد شد؟

۱۰ - ۱۰. فشارسنج مکانیک و سلیله‌ای است که برای اندازه‌گیری فشارهای بی‌نیاهت کم به کار می‌رود. فرض کنید نمونه‌ای با حجم 250 mL از یک گاز از یک سیستم گفشار به داخل فشارسنج مکشود تا حجم 525 mL در متراکم‌شده و فشار نمونه به 355 mm رسیده است. فشار گاز در این سیستم چقدر است؟

قانون گاز ایده‌آل

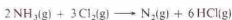
۱۰ - ۱۱. جدول زیر را که به نمونه‌های از یک گاز ایده‌آل مربوط است کامل کنید.

فشار P	حجم V	مول n	دما T
2.0 atm	—	1.5 mol	100°C
0.6 atm	1.0 L	—	100 K
4.0 atm	50 mL	0.5 mol	—
—	1.2 L	2.0 mol	75°C

۱۰ - ۱۲. جدول زیر را که به نمونه‌هایی از یک گاز ایده‌آل مربوط است کامل کنید.

فشار P	حجم V	مول n	دما T
1.0 atm	—	0.6 mol	120°C
1.0 atm	352 mL	—	60°C
—	4 L	3 mol	20°C
263 atm	2.26 L	—	—

* مسائل مشکلی در علائم مشخص شده است. پاسخ مسائل فرد در پوست آخر کتاب آمده است.



در صورتی که حجم تمام گازها در شرایط یکسان دما و فشار اندازه‌گیری شده باشد، حجم تمام مواد موجود در پایان واکنش را بنویسید.

۱۰ - ۳۲ از واکنش $130 \text{ mL NH}_3(\text{g})$ و $200 \text{ mL H}_2\text{O}(\text{g})$ یک مخلوط گازی تهیه شد. اگر این مخلوط گازی با جرقه فروخته شود، واکنش زیر صورت می‌گیرد:



اگر حجم تمام گازها در شرایط دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده باشد، حجم تمام مواد موجود در پایان واکنش را بنویسید.

۱۰ - ۳۳ از واکنش $\text{NH}_3(\text{g})$ و $\text{F}_2(\text{g})$ در مجاورت کاتالیزور $\text{NF}_3(\text{g})$ و $\text{NH}_4\text{F}(\text{s})$ به دست می‌آید. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) برای تهیه 50 mL $\text{NF}_3(\text{g})$ چند میلی‌لیتر $\text{NH}_3(\text{g})$ و $\text{F}_2(\text{g})$ موردنیاز است. در صورتی که راندام واکنش 65% باشد، فرض کنید تمام گازها در شرایط دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده‌اند.

۱۰ - ۳۴ از واکنش $\text{SF}_6(\text{g})$ در $\text{SO}_2(\text{g})$ در 300°C $\text{SO}_2\text{F}_2(\text{g})$ تولید می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) برای تهیه 50 mL $\text{SO}_2\text{F}_2(\text{g})$ چند میلی‌لیتر $\text{SF}_6(\text{g})$ و $\text{SO}_2(\text{g})$ موردنیاز است. در صورتی که راندام واکنش 42% باشد، فرض کنید تمام گازها در شرایط دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده‌اند.

۱۰ - ۳۵ با استفاده از اصل آووگادرو چگالی $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ را در STP تعیین کنید.

۱۰ - ۳۶ با استفاده از اصل آووگادرو چگالی $\text{SF}_6(\text{g})$ را در STP تعیین کنید. $10 - 37$ با استفاده از اصل آووگادرو وزن مولکولی گازی را که چگالی آن در STP 5.17 g/L است، تعیین کنید.

۱۰ - ۳۸ با استفاده از اصل آووگادرو وزن مولکولی گازی را که چگالی آن در STP 9.81 g/L است، تعیین کنید.

۱۰ - ۳۹ براساس استانداردهای بین‌المللی، مقدار مجاز $\text{SO}_2(\text{g})$ در هوا $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ است. یک متر مکعب برابر $10^3 \times 10^3 \text{ L}$ است. (الف) این مقدار $\text{SO}_2(\text{g})$ معادل چند گرم است؟ (ب) چند مول SO_2 است؟ (ج) فشار جزئی SO_2 در STP در هوایی که حاوی $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_2 است، چند درصد شمار کل مولکول‌ها در این نمونه هوا، مولکول‌های SO_2 هستند؟

۱۰ - ۴۰ براساس استانداردهای بین‌المللی، مقدار مجاز $\text{CO}(\text{g})$ در هوا $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ است. یک متر مکعب برابر $10^3 \times 10^3 \text{ L}$ است. (الف) با توجه به این استاندارد ماکزیمم فشار جزئی $\text{CO}(\text{g})$ در هوا در STP چند است؟ (ب) در 10°C این هوا چند مولکول CO وجود خواهد داشت؟ (ج) چند درصد شمار کل مولکول‌های هوا، مولکول‌های CO هستند؟

استوکیومتری و مقادیر حجمی گازها

۱۰ - ۴۱ از واکنش کلسیم هیدرید، $\text{CaH}_2(\text{g})$ با آب، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{g})$ تولید می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید. (ب) برای تهیه 300 mL $\text{H}_2(\text{g})$ در STP چند گرم $\text{CaH}_2(\text{g})$ موردنیاز است؟ $10 - 42$ از واکنش فلز کلسیم، $\text{Ca}(\text{s})$ با آب، $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{g})$ و $\text{H}_2(\text{g})$ تولید می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) برای تهیه 300 mL $\text{H}_2(\text{g})$ در STP چند گرم $\text{Ca}(\text{s})$ موردنیاز است؟ پاسخ خود را با مسئله $10 - 41$ مقایسه کنید.

۱۰ - ۴۳ از واکنش آلومینیم کربنید، $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ با آب، $\text{CH}_4(\text{g})$ و $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{g})$ تولید می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) از واکنش 250 g $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ چه حجم CH_4 (اندازه‌گیری شده در 35°C و 770 atm) به دست خواهد آمد؟ $10 - 44$ از واکنش لانتانیم کربنید، $\text{La}_2\text{C}_3(\text{s})$ با آب، گاز استیلن،

۱۰ - ۱۳ نمونه‌ای از یک گاز حجم 650 mL در STP اشغال می‌کند. این نمونه در 100°C و فشار 50° atm چه حجمی را اشغال می‌کند؟

۱۰ - ۱۴ نمونه‌ای از یک گاز حجم 200 L را در 20°C و فشار 750 atm اشغال می‌کند. این نمونه در STP چه حجمی را اشغال می‌کند؟

۱۰ - ۱۵ حجم نمونه‌ای از یک گاز در 75°C و 750 atm برابر 750 mL است. در چه دمای (بر حسب $^\circ\text{C}$) این نمونه تحت فشار 1000 atm حجم 100 mL را اشغال خواهد کرد؟

۱۰ - ۱۶ 100 mL نمونه‌ای از یک گاز در 25°C و 720 atm جمع‌آوری شده‌است. در صورتی که حجم این گاز 500 mL باشد فشار آن در 200°C چندراست؟

۱۰ - ۱۷ 900 g گاز N_2O در دمای 50°C و فشار 12 atm چه حجمی را اشغال خواهد کرد؟

۱۰ - ۱۸ 16 g O_2 در دمای 10°C و فشار 50° atm چه حجمی را اشغال خواهد کرد؟

۱۰ - ۱۹ 100 mL CO_2 در 25°C و فشار 350° atm چندراست؟ $10 - 20$ جرم 16 g CH_4 در 25°C و فشار 12 atm چندراست؟

۱۰ - ۲۱ چگالی گاز CH_4 در 25°C و 750 atm چندراست؟ $10 - 22$ چگالی گاز SO_2 در 100°C و 50° atm چندراست؟

۱۰ - ۲۳ اگر دما در 10°C ثابت نگه داشته شود، در چه فشاری چگالی گاز آرگن 100 g/L خواهد شد؟

۱۰ - ۲۴ اگر فشار در 50° atm ثابت نگه داشته شود، در چه دمای (بر حسب سلسیوس) چگالی گاز H_2S 50 g/L خواهد شد؟

۱۰ - ۲۵ چگالی گازی در 65°C و 80° atm برابر 9.45 g/L است. وزن مولکولی این گاز چندراست؟

۱۰ - ۲۶ چگالی گازی در 37°C و 135 atm برابر 9.59 g/L است. وزن مولکولی این گاز چندراست؟

قانون ترکیب حجمی گیلوساک و اصل آووگادرو

۱۰ - ۲۷ هیدروژن سیانید، $\text{HCN}(\text{g})$ ترکیبی است بسیار سمی که به‌صورت تجاری از طریق واکنش زیر در دمای بالا و در مجاورت کاتالیزور تهیه می‌شود:



برای تهیه 150 mL $\text{HCN}(\text{g})$ چند لیتر $\text{CH}_4(\text{g})$ ، $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{NH}_3(\text{g})$ موردنیاز است و چند لیتر $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ تولید می‌شود؟ فرض کنید حجم تمام گازها در شرایط یکسان دما و فشار اندازه‌گیری شده است.

۱۰ - ۲۸ روش تهیه $\text{HCN}(\text{g})$ را به صورتی که در مسئله $10 - 27$ آمده است، در نظر بگیرید. اگر 100 g $\text{CH}_4(\text{g})$ وارد واکنش شود، چند لیتر $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{NH}_3(\text{g})$ برای این واکنش لازم است و چند لیتر $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{HCN}(\text{g})$ طی این واکنش تولید می‌شود؟ فرض کنید حجم تمام گازها در شرایط دما و فشار یکسان اندازه‌گیری شده است.

۱۰ - ۲۹ آمونیاک، $\text{NH}_3(\text{g})$ ، در مجاورت کاتالیزور Pt با گاز اسیژن ترکیب شده و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{NO}(\text{g})$ تولید می‌کند. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) از واکنش 100 g $\text{NH}_3(\text{g})$ و 16 g $\text{O}_2(\text{g})$ چه حجم $\text{NO}(\text{g})$ می‌توان به دست آورد؟ حجم تمام گازها در شرایط یکسان اندازه‌گیری شده است.

۱۰ - ۳۰ آمونیاک، $\text{NH}_3(\text{g})$ ، در غیاب کاتالیزور با گاز اسیژن ترکیب شده و گاز نیتروژن و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ تولید می‌کند. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) از واکنش 100 g $\text{NH}_3(\text{g})$ و 90 g $\text{O}_2(\text{g})$ چه حجم $\text{N}_2(\text{g})$ می‌توان به دست آورد؟ حجم تمام گازها در شرایط یکسان اندازه‌گیری شده است. $10 - 31$ از واکنش 100 g $\text{NH}_3(\text{g})$ و 1200 g $\text{Cl}_2(\text{g})$ مخلوطی تهیه شده است. این مواد بر اساس واکنش زیر با هم ترکیب می‌شوند:

گرم از هر یک گازها وجود دارد؟

۱۰ - ۵۴ فشار جزئی $N_2(g)$ و $Ar(g)$ در مخلوطی از این دو گاز به ترتیب، 225 atm و 750 atm است. (الف) کسر مولی هر یک از این گازها در مخلوط چقدر است؟ (ب) اگر این مخلوط در $100^\circ C$ حجم 1.0 L را اشغال کند شمار کل مولهای گاز در این مخلوط چقدر است؟ (ج) در این مخلوط چند گرم از هر یک از گازها وجود دارد؟

۱۰ - ۵۵ 50 mL نمونه‌ای از یک گاز در $30^\circ C$ بر روی آن جمع آوری شده و فشار آن 1.0 atm را است. اگر این گاز در $100^\circ C$ و فشار 1.7 atm خشک شود چه حجمی را اشغال خواهد کرد؟

۱۰ - ۵۶ 65 mL نمونه‌ای از یک گاز در $70^\circ C$ بر روی آن جمع آوری شده و فشار آن 983 atm است. اگر این گاز را خشک کرده و در یک ظرف 750 mL در $27^\circ C$ جای دهیم، فشار آن چقدر خواهد شد؟

۱۰ - ۵۷ نمونه‌ای از یک گاز که در $50^\circ C$ بر روی آب جمع آوری شده حجم 1.0 L را اشغال می‌کند. فشار گاز مربوط 1.0 atm است. هنگامی که این نمونه‌ی گاز در $95^\circ C$ خشک می‌شود حجم 1.0 L را اشغال کرده و فشار آن 1.0 atm است. فشار بخار آب در $50^\circ C$ چقدر است؟

۱۰ - ۵۸ نمونه‌ای از یک گاز که در $75^\circ C$ بر روی آب جمع آوری شده حجم 1.0 L را اشغال می‌کند. فشار گاز مربوط 1.0 atm است. هنگامی که این نمونه‌ی گاز در $21^\circ C$ خشک می‌شود حجم 56 mL را اشغال کرده و فشار آن 1.0 atm است. فشار بخار آب در $75^\circ C$ چقدر است؟

نظریهٔ جنبشی گازها، قانون گراهام

۱۰ - ۵۹ جذری میانگین مجذور سرعت برای مولکول $N_2(g)$ در 100 K و 500 K چقدر است؟

۱۰ - ۶۰ جذری میانگین مجذور سرعت برای مولکول $CO_2(g)$ در 125 K و 650 K چقدر است؟

۱۰ - ۶۱ در چه دمایی جذری میانگین مجذور سرعت مولکول $N_2O(g)$ مساوی جذری میانگین مجذور سرعت مولکول $N_2(g)$ در 300 K است؟

۱۰ - ۶۲ در چه دمایی جذری میانگین مجذور سرعت مولکول $F_2(g)$ مساوی جذری میانگین مجذور سرعت مولکول $Cl_2(g)$ در 400 K است؟

۱۰ - ۶۳ سرعت نفوذ مولکولی $N_2O(g)$ را با $N_2(g)$ در شرایط یکسان مقایسه کنید.

۱۰ - ۶۴ سرعت نفوذ مولکولی $F_2(g)$ را با $Cl_2(g)$ در شرایط یکسان مقایسه کنید.

۱۰ - ۶۵ سرعت نفوذ مولکولی گاز X، در شرایط یکسان، 29 g برابر گاز O₂ است. وزن مولکولی گاز X چقدر است؟

۱۰ - ۶۶ سرعت نفوذ مولکولی گاز Y، در شرایط یکسان، 1.05 g برابر گاز $SO_2(g)$ است. وزن مولکولی گاز Y چقدر است؟

۱۰ - ۶۷ چگالی $N_2(g)$ در $25^\circ C$ و 1.0 atm 1.25 g/L برابر است. سرعت نفوذ مولکولی $N_2(g)$ از یک مانع 0.5 mL/s است. (الف) چگالی نمونه‌ای از یک گاز که سرعت نفوذ مولکولی آن از همان مانع در همان شرایط 1.78 mL/s است چقدر است؟ (ب) وزن مولکولی این گاز چقدر است؟

۱۰ - ۶۸ چگالی X در $25^\circ C$ و 1.0 atm 1.75 g/L برابر است. 1.5 mL از همان مانع در X در 1.0 atm از یک مانع عبور می‌کند. سرعت نفوذ مولکولی گاز Y از همان مانع در همان شرایط 2.7 mL/s است. (الف) چگالی گاز Y در $25^\circ C$ چقدر است؟ (ب) وزن مولکولی گاز Y چقدر است؟

۱۰ - ۶۹ در صورتی که حجم معینی از یک گاز در 5.0 mL دقیقه از یک مانع عبور کند و همان حجم اکسیژن در همان مانع و فشار در 3 min دقیقه از این مانع بگذرد چگالی گاز مورد نظر چقدر است؟

۱۰ - ۷۰ اگر حجم معینی از یک گاز در 5 s از یک مانع عبور کند و همان حجم CH_4 در همان شرایط دما و فشار در 219 s از این مانع بگذرد به استفاده از قانون گراهام وزن مولکولی این گاز را محاسبه کنید.

$C_2H_6(g)$ و $La(OH)_3$ تولید می‌شود. (الف) معادلهٔ شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) از واکنش 5 g $La_2(C_2O_4)_3$ چه حجم C_2H_6 اندازگیری شده در $20^\circ C$ و 1.0 atm به دست خواهد آمد؟

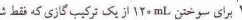
45 mL از واکنش $NH_3(g)$ و $F_2(g)$ در مجاورت کاتالیزور مس، $NF_3(g)$ و $NH_4F(s)$ تولید می‌شود؛ (ب) بازده نظری NF_3 (بر حسب گرم) در واکنشی 1.0 mL $NH_3(g)$ و 1.0 mL $F_2(g)$ به کار می‌رود چقدر است؟ (ج) فرض کنید تمام گازها در STP اندازگیری شده‌اند.

۱۰ - ۴۶ سیانوزن، $C_2N_2(g)$ ، گازی قابل اشتعال و بسیار سمی است. این گاز را می‌توان از واکنش کاتالیز شدهٔ فاز گازی بین $H_2NCO(g)$ تهیه کرد. فرآورده‌های این واکنش $C_2N_2(g)$ ، $NO(g)$ و $H_2O(g)$ هستند. (الف) معادلهٔ شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) بازده نظری C_2N_2 (بر حسب گرم) در واکنشی که 1.0 mL $HCN(g)$ و 1.0 mL $NO(g)$ به کار می‌رود چقدر است؟ فرض کنید تمام گازها در STP اندازگیری شده‌اند.

۱۰ - ۴۷ برای سوختن 12 mL از یک ترکیب گازی که فقط شامل H و O است، 90 mL $O_2(g)$ مورد نیاز است. 600 mL $CO_2(g)$ و 84 g $H_2O(l)$ تولید می‌شود. تمام اندازه‌گیری‌های گاز در STP صورت گرفته است. (الف) شمار مولهای هر یک از مواد درگیر در این واکنش را محاسبه کنید، (ب) با استفاده از پاسخ‌های خود در قسمت (الف) ضرایب عددی معادلهٔ شیمیایی این واکنش را تعیین کنید؛ (ج) فرمول این هیدروکربن را تعیین کرده و معادلهٔ واکنش را بنویسید.

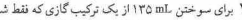
۱۰ - ۴۸ برای سوختن 125 mL از یک ترکیب گازی که فقط شامل H و C است، 475 mL $O_2(g)$ مورد نیاز است. 405 mL $CO_2(g)$ و 234 g $H_2O(l)$ تولید می‌شود. تمام اندازه‌گیری‌های گاز در STP صورت گرفته است. (الف) شمار مولهای هر یک از مواد درگیر در این واکنش را محاسبه کنید، (ب) با استفاده از پاسخ‌های خود در قسمت (الف) ضرایب عددی معادلهٔ شیمیایی این واکنش را تعیین کنید؛ (ج) فرمول این هیدروکربن را تعیین کرده و معادلهٔ واکنش را بنویسید.

۱۰ - ۴۹ منیمیم و آلومینیم با محلول اسیدها ترکیب شده و گاز هیدروژن به دست می‌دهند:



از واکنش 1.250 g نمونه از یک آلایز Mg و Al با یک اسید 14.324 L گاز H_2 (اندازه‌گیری شده در STP) تولید شده است. چند درصد این آلایز Al است؟

۱۰ - ۵۰ روی و آلومینیم با محلول اسیدها ترکیب شده و گاز هیدروژن به دست می‌دهند:



از واکنش 3.00 g نمونه از یک آلایز Zn و Al با یک اسید 33.90 L گاز H_2 (اندازه‌گیری شده در STP) تولید شده است. چند درصد این آلایز Zn است؟

قانون فشار جزئی دالتون

۱۰ - ۵۱ مخلوطی از g $O_2(g)$ و g $N_2(g)$ دارای فشار 1.0 atm است. فشار جزئی هر یک از این گازها چقدر است؟

۱۰ - ۵۲ مخلوطی از g $N_2O(g)$ و g $NO(g)$ دارای فشار 1.32 atm است. فشار جزئی هر یک از این گازها چقدر است؟

۱۰ - ۵۳ فشار جزئی $CH_4(g)$ و $C_2H_6(g)$ در مخلوطی از این دو گاز به ترتیب، 225 atm و 165 atm است. (الف) کسر مولی هر یک از این گازها در مخلوط چقدر است؟ (ب) اگر این مخلوط در $35^\circ C$ حجم 1.77 L را اشغال کند شمار کل مولهای گاز در این مخلوط چقدر است؟ (ج) در این مخلوط چند

گازهای حقیقی

۱- ۷۱ انتظار دارید کدامیک از گازهای فهرست شده در جدول ۱-۴:

(الف) دارای بیشترین دمای بحرانی باشد؟ (ب) بیشتر از قانون گاز ایده‌آل پیروی کند؟ (ج) دارای کمترین دمای بحرانی باشد؟ (د) بیشترین حجم مولکولی را داشته باشد؟ (ه) ضعیف‌ترین نیروهای بین مولکولی را داشته باشد؟

۱- ۷۲ در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بیشتر از قانون گاز ایده‌آل پیروی می‌کند؟ (الف) H_2 (وزن مولکولی ۲) یا HI (وزن مولکولی ۱۲۷) ، (ب) یک گاز در 100°C یا همان گاز در 100 K ؛ (ج) یک گاز در فشار 1 atm یا همان گاز در فشار 1 atm ؛ (د) یک گاز با دمای بحرانی 100 K یا گازی با دمای بحرانی 230 K برای پیش‌بینی‌های خود دلیل بیاورید.

۱- ۷۳ فشار اعمال‌شده به وسیله 1.00 mol $\text{O}_2(\text{g})$ محبوس‌شده در حجم 1.00 L در دمای 0°C را (الف) با قانون گاز ایده‌آل؛ (ب) با معادله واندروالس به دست آورید؛ (ج) نتایج را مقایسه کنید.

۱- ۷۴ فشار اعمال‌شده به وسیله 1.00 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ محبوس‌شده در حجم 1.00 L در دمای 0°C را (الف) با قانون گاز ایده‌آل؛ (ب) با معادله واندروالس به دست آورید؛ (ج) نتایج را مقایسه کنید.

۱- ۷۵ فشار اعمال‌شده به وسیله 1.00 mol $\text{O}_2(\text{g})$ محبوس‌شده در حجم 1.00 L در دمای 100°C را (الف) با قانون گاز ایده‌آل؛ (ب) با معادله واندروالس به دست آورید؛ (ج) نتایج را با یکدیگر و با نتایج مسئله ۱-۷۳ مقایسه کنید.

۱- ۷۶ فشاراعمال شده به وسیله 1.00 mol $\text{O}_2(\text{g})$ محبوس شده در حجم 1.00 L در دمای 127°C را (الف) با قانون گاز ایده‌آل؛ (ب) با معادله واندروالس به دست آورید؛ (ج) نتایج را با یکدیگر و با نتایج مسئله ۱-۷۳ مقایسه کنید.

۱- ۷۷ (الف) بسا استفاده از ثابت واندروالس، b ، برای CO_2 (1.0 mol) در 27°C (بر حسب لیتر) و محاسبه کنید؛ (ب) در STP ، چند درصد حجم کل CO_2 را حجم مولکولی تشکیل می‌دهد؟ 1.0 mol مقدار ثابت واندروالس، b ، برای Kr برابر 3.98 L/mol است. استفاده از این مقدار شعاع اتم کریپتون را محاسبه کنید.

مسائل طبقه‌بندی‌شده

۱- ۷۸ یک مخزن 1.0 لیتری با هلیوم پر شده و فشار آن به 150 atm رسیده است. با هلیوم موجود در این مخزن چند بالن استیون-بازی 1.50 لیتری را در فشار 1 atm می‌توان پر کرد. فرض کنید دما تغییر نکند. توجه داشته باشید که فشار مخزن از نمی‌توان پایین‌تر از 1.00 atm آورد.

۱- ۸۰ در دمای بالاتر از 50°C نیتروژن اکسید، $\text{NO}(\text{g})$ ، تجزیه شده

نیتروژن اکسید $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ و نیتروژن دی اکسید، $\text{NO}_2(\text{g})$ تولید می‌کند. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) در مجموع چه حجم گاز از تجزیه 25.0 mL $\text{NO}(\text{g})$ در 200°C و 786 atm به دست می‌آید؟ فرض کنید که تمام گازها در شرایط یکسان اندازه‌گیری شده‌اند؛ (ج) فشار جزئی $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ در این مخلوط گازی چقدر است؟

۱- ۸۱ از سوختن کامل اکتان، کربن دی‌اکسید و آب به دست می‌آید:



از سوختن کامل 1.00 g $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$ در دمای 25°C و فشار 1 atm چه حجم گاز به دست می‌آید؟

۱- ۸۲ از سوختن کامل 1.00 g C_2H_6 در دمای 25°C و فشار 1 atm چه است 672 mL گاز CO_2 (اندازه‌گیری شده در STP) و 2.0 g H_2O به دست می‌آید. این مقدار گاز در 50°C و 1.0 atm حجم 156 mL را اشغال می‌کند. فرمول مولکولی این ترکیب چیست؟

۱- ۸۳ یک مول $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ در یک ظرف فرازگرفته و تفکیک‌شده‌است:



مخلوط حاصل از این تفکیک N_2O_4 و NO_2 در فشار کل 1.00 atm و 65°C حجم 4517 L را اشغال می‌کند. (الف) با استفاده از معادله حالت شمار کل مول‌های گازی موجود را پیدا کنید؛ (ب) شمار مول‌های N_2O_4 تفکیک شده را برابر x قرار دهید. در اثر این تفکیک چند مول $\text{NO}_2(\text{g})$ برحسب x تولید شده است؟ با استفاده از مقدار به دست آمده در قسمت (الف) شمار مول‌های $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ به دست آورید؛ (ج) کسر مولی $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ این مخلوط چقدر است؟ (د) فشار جزئی $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ چقدر است؟

۱- ۸۴ نمودارهای تقریبی زیر را برای مجموعه‌ای از مولکول‌ها رسم کنید: (الف) توزیع سرعت مولکولی در دو دمای متفاوت؛ (ب) توزیع انرژی‌های مولکولی.

۱- ۸۵ (الف) فرض‌های مربوط به نظریه جنبشی گازها را بنویسید. (ب) علت انحراف رفتار گازهای حقیقی نسبت به گازهای ایده‌آل چیست؟

۱- ۸۶ 1.00 mol $\text{CO}(\text{g})$ در دمای 25°C در نظر بگیرید. در فشار 1.00 atm حجم این نمونه 24.4 L است. در 1.00 atm آن 23.3 L است. (الف) حجم این گاز براساس قانون گازهای ایده‌آل باید چقدر باشد؟ (ب) علت این تفاوت در حجم را توضیح دهید؛ (ج) مقدار PV/RT در این دو فشار چقدر است؟

مایعات و جامدات

انرژی جنبشی مولکول‌های گاز با پایین آمدن دما کاهش می‌یابد. در نتیجه، اگر گاز به قدر کافی سرد شود، نیروهای جاذبه بین مولکولی سبب می‌شود که مولکول‌ها متراکم شده و به مایع تبدیل شوند. در مایع، مولکول‌ها به همدیگر نزدیک‌ترند و نیروی جاذبه بین آنها بیشتر از حالت گاز است. به این ترتیب حرکت مولکولی در حالت مایع محدودتر از حالت گازی است.

سرگردن بیشتر، کاهش بیشتر انرژی جنبشی مولکول‌ها را در پی دارد و سرانجام منجمد می‌شود. در یک جامد بلوری، مولکول‌ها در مکان‌هایی از یک شبکه بلور قرار می‌گیرند و حرکات آنها به نوسان در پیرامون این نقطه‌های ثابت محدود می‌شود.

انرژی جنبشی مولکول‌های یک گاز به اندازه‌ای زیاد است که می‌تواند در تکون نظریه قابل قبولی برای گازها، نقش نیروهای جاذبه بین مولکولی را حداقل در نظر گرفت. انرژی جنبشی مولکول‌ها (یا یونها) در بلور، به اندازه‌ای ضعیف است که نیروهای جاذبه به آسانی غالب می‌شوند و ساختارهای بسیار منظم بلوری که با فتون پراش به خوبی شناسایی شده‌اند، به وجود می‌آوردند. دانسته‌های ما از حالت مایع که حدواسط بین گاز و جامد است، به اندازه‌ی دو حالت دیگر کامل نیست.

۱۱-۱ نیروهای جاذبه بین مولکولی

اتم‌ها به وسیله پیوندهای کووالانسی در مولکول‌ها نگهداشته شده‌اند، اما چه نیرویی در حالت‌های جامد و مایع سبب جذب مولکول‌ها به یکدیگر می‌شود؟ چند نوع نیروی جاذبه بین مولکول‌ها را در کنار یکدیگر نگه می‌دارد؟ مجموعه این نیروها را نیروهای جاذبه بین مولکولی نامند. در این بخش به دو نوع از این نیروها می‌پردازیم، و در بخش بعدی با سومین نوع آشنا می‌شویم.

نیروهای دوقطبی - دوقطبی در بین مولکول‌های قطبی وجود دارند. این نوع مولکول‌ها دارای دوقطب هستند و در یک میدان الکتریکی



شکل ۱۱-۱ جهت‌گیری مولکول‌های قطبی در یک بلور

جهت‌گیری می‌کنند (بخش ۸-۲ را ببینید). نیروهای دوقطبی - دوقطبی، در اثر جاذبه بین قطب‌های مثبت و منفی مولکول‌ها به وجود می‌آیند. شیوه استقرار مولکول‌ها در بلور حاصل از مولکول‌های قطبی یک ماده، بازنتاب نیروهای دوقطبی - دوقطبی است (شکل ۱۱-۱).

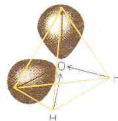
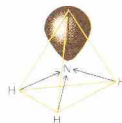
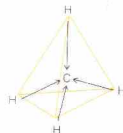
با استفاده از تفاوت الکترونگاتیوی بین اتم‌ها می‌توان درجه قطبیت یک مولکول دو اتمی و همچنین موقعیت قطب‌های مثبت و منفی را پیش‌بینی کرد. پیش‌بینی قطبیت مولکولی که بیش از دو اتم دارد، باید مبتنی بر اطلاعات ساختاری آن مولکول، قطبیت پیوندها، و آرایش زوج الکترون‌های ناپیوندی باشد.

سه مولکول (CH_4 ، NH_3 ، و H_2O) نمایش داده شده در شکل ۱۱-۲ را در نظر بگیرید. گشتاور دوقطبی یک مولکول نتیجه دوقطبی‌های پیوندی جداگانه و زوج الکترون‌های ناپیوندی مولکول است. در هر یک از مولکول‌های مورد بحث، اتم مرکزی الکترونگاتیوتر از اتم‌های H متصل به آن است. در نتیجه سر منفی دو قطبی هر پیوند به سوی اتم مرکزی قرار دارد. در CH_4 ، آرایش چهار وجهی پیوند قطبی C-H، مولکولی غیرقطبی پدید آورده‌است، CH_3 گشتاور دوقطبی ندارد. مرکز بار مثبت مولکول (با توجه به هر چهار پیوند، در مرکز اتم C قرار دارد و بر مرکز بار منفی مولکول منطبق است.

از سوی دیگر، مولکول هرمی مثلث‌القاعده NH_3 قطبی است (گشتاور دوقطبی آن 1.91 D است). سه پیوند قطبی و زوج الکترون ناپیوندی چنان آرایش پیدا کرده‌اند که مولکول دارای گشتاوری دوقطبی است که سر منفی آن به سوی رأس هرم مثلث‌القاعده و سر مثبت آن به سوی قاعده هرم باشد. همین‌طور مولکول زاویه‌دار H_2O نیز قطبی است (گشتاور دوقطبی 1.85 D). پیوندهای قطبی و زوج الکترون‌های ناپیوندی، گشتاوری به وجود آورده‌اند که سر منفی آن به سوی اتم اکسیژن و سر مثبت آن بر روی محور نیمساز دو اتم هیدروژن قرار دارد. اثر زوج الکترون ناپیوندی بر گشتاور دوقطبی یک مولکول را در NF_3 می‌توان دید. ساختار مولکول NF_3 به ساختار آمونیاک (شکل ۱۱-۳) شباهت دارد، اما جهت قطبیت پیوندها عکس جهت قطبیت پیوندها در NH_3 است، زیرا F الکترونگاتیوتر از N می‌باشد. گشتاور دوقطبی نیتروژن تری فلورورید، 0.24 D است که با توجه به قطبیت بالای پیوندهای N-F، کوچک به‌نظر می‌رسد. نتیجه گشتاور پیوندهای N-F، گشتاوری به مولکول می‌بخشد که سر منفی آن در جهت قاعده هرم قرار دارد، اما گشتاور مربوط به الکترون‌های ناپیوندی



شکل ۱۱ - ۴ دوقطبی‌های لحظه‌ای



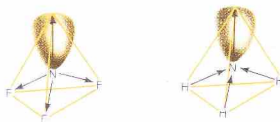
نیروها، از حرکت الکترون‌ها سرچشمه می‌گیرند. در یک لحظه، ابر الکترونی مولکول ممکن است چنان واپس‌جیده شود که دو قطبی به‌وجود آید، یعنی بخشی از مولکول اندکی منفی‌تر از بقیه مولکول شود. در لحظه بعد موقعیت قطب‌های منفی و مثبت دو قطبی، به علت حرکت الکترون‌ها، متفاوت خواهد بود. در یک فاصله زمانی (فاصله زمانی بسیار کوتاه، زیرا الکترون‌ها به تنهایی در حرکت‌اند)، اثر این دوقطبی‌های لحظه‌ای^۳ چنان حذف می‌شود که مولکول غیرقطبی فاقد گشتاور دو قطبی و اتمی می‌گردد.

اما دو قطبی لحظه‌ای و در حال تغییر یک مولکول، دو قطبی‌هایی در مولکول‌های پیرامون به‌وجود می‌آورد (یعنی دو قطبی‌هایی که مانند دو قطبی‌های دائمی جهت‌گیری کرده‌اند). حرکت الکترون‌ها در مولکول‌های همسایه، همزمان شده است (شکل ۱۱ - ۴ را ببینید). نیروی لندن شامل نیروی جاذبه بین این دو قطبی‌های لحظه‌ای است. قوی‌ترین نیروهای لندن در بین مولکول‌های بزرگ و پیچیده‌ای وجود دارد که دارای ابرهای الکترونی بزرگی هستند که به آسانی واپس‌جیده، یا قطبیده می‌شوند.

چون تمام مولکول‌ها الکترون دارند، در بین مولکول‌های قطبی نیز نیروهای لندن وجود دارند. در مورد مولکول‌های مواد غیرقطبی، نیروهای لندن تنها نیروهای بین مولکولی موجود هستند. مقادیری که در جدول ۱۱ - ۱ می‌بینید بیانگر این واقعیت است که نیروهای لندن عمده‌ترین نیروهای بین مولکولی برای اغلب مواد مولکولی‌اند. پیوند هیدروژنی، نوع ویژه‌ای از هم‌کنش دو قطبی - دوقطبی که در بخش بعدی به سراغ آن می‌رویم، سبب بزرگی انرژی دوقطبی - دوقطبی که برای H_2O و NH_3 ، و (تا اندازه‌ای) HCl آورده‌ایم است.

گشتاور دو قطبی مولکول‌هایی که در جدول ۱۱ - ۱ آمده است به ترتیب افزایش پیدا کرده است و انرژی دوقطبی - دوقطبی نیز به همان ترتیب افزایش یافته است. اما انرژی‌های لندن به اندازه‌ی مولکول‌ها

شکل ۱۱ - ۲ تحلیل قطبیت مولکول‌های متان (CH_4)، آمونیاک (NH_3)، و آب (H_2O). (پیکان‌ها به‌سوی سمتی هر یک از دو قطبی‌های پدیدآورنده گشتاور دوقطبی مولکول جهت‌گیری کرده‌اند.)



شکل ۱۱ - ۳ مقایسه قطبیت آمونیاک (NH_3) با تری‌نوتری‌فلورید (NF_3). (پیکان‌ها به‌سوی سمتی هر یک از دو قطبی‌های تشکیل دهنده گشتاور دوقطبی مولکول، جهت‌گیری کرده‌اند.)

در جهت عکس عمل می‌کند و قطبیت کل مولکول را کاهش می‌دهد. راستی، کدام نیروهای بین مولکولی سبب جذب مولکول‌های غیرقطبی در حالت مایع یا جامد می‌شوند؟ چنین مولکول‌هایی فاقد دو قطبی‌های دائمی‌اند؛ اما به‌هرحال می‌توان آنها را به صورت مایع در آورد. در نتیجه علاوه بر نیروی دو قطبی - دو قطبی، نوع دیگری از نیروی بین مولکولی باید وجود داشته باشد.

وجود نیروهای لندن (نیروهای پراکنندگی)^۱، پیشنهاد می‌شود. این

1. London forces (dispersion forces)

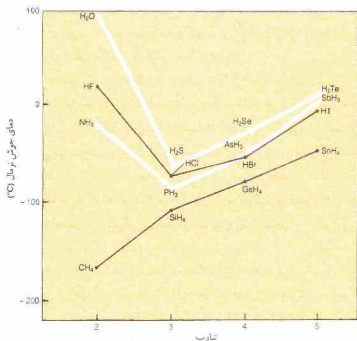
۲. یوهانس وان در والس وجود نیروهای جاذبه بین مولکولی بین مولکول‌های گاز را در ۱۸۷۳ پیشنهاد کرد (بخش ۱۰ - ۱۳). تبیین خاستگاه و نوع نیروهای بین مولکولی مورد بحث ما در ۱۹۳۰ توسط فریتس لندن (Fritz London) انجام شد. گرچه در کارگرد عبارت‌ها، یکنواختی وجود ندارد ولی در روزگار ما این نیروهای مشخص را نیروهای لندن و نیروهای بین مولکولی را به‌طور کلی، نیروهای وان در والس می‌نامند.

3. Instantaneous dipoles

جدول ۱۱ - انرژی جاذبه بین مولکولی در برخی بلورهای مولکولی ساده

مولکول	انرژی جاذبه (kJ/mol)		
	گشادار دوقطبی (D)	لندن	دوقطبی-دوقطبی (K)
CO	۰٫۱۲	۸٫۷۴	۰٫۰۰۰۴
HI	۰٫۳۸	۲۷٫۹	۰٫۰۲۵
HBr	۰٫۷۸	۲۱٫۹	۰٫۰۹
HCl	۱٫۰۳	۱۶٫۸	۰٫۳۱*
NH _۳	۱٫۴۹	۱۴٫۷	۱۳٫۳*
H _۲ O	۱٫۸۴	۹٫۰	۳۶٫۴*

* ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی (بخش ۱۱ - ۲ تا ببینید).



شکل ۱۱ - ۵ دمای جوش نرمال ترکیبات هیدروژن دار عناصر گروه های IV A، VII A، و VI A

پیش‌بینی شده دمای جوش برای ترکیباتی است که نیروهای لندن تنها نیروهای بین مولکولی آنها هستند؛ دمای جوش با افزایش اندازه مولکولی، بالا می‌رود. ترکیبات هیدروژن‌دار عناصر IV A، مولکول‌هایی غیرقطبی‌اند؛ اتم مرکزی این مولکول‌ها فاقد زوج الکترون ناپیوندی است.

اما در ترکیبات متعلق به سایر سری‌های شکل ۱۱ - ۵، نیروهای لندن، همراه با نیروهای دوقطبی - دوقطبی در نگهداری مولکول‌ها در کنار یکدیگر سهیم‌اند. دمای جوش نخستین عضو هر سری (HF، H_۲O، و NH_۳) به صورتی غیرعادی، بالاتر از سایر اعضای همان سری است. در این سه ترکیب، پیوند هیدروژنی سبب دشوارتر شدن جداسازی مولکول‌ها از حالت مایع شده است. در سایر ترکیباتی که دمای جوش آنها در شکل ۱۱ - ۵ ترسیم شده است، پیوند هیدروژنی گسترده‌ای وجود ندارد. ترکیباتی که مولکول‌های آنها به وسیله پیوندهای هیدروژنی تجمع پیدا کرده‌اند، علاوه بر دارا بودن دمای جوش بالا، دارای دمای ذوب، آناتالی تبخیر، آناتالی گداز، و گرانروی (ویسکوزیته) بالا نیز هستند. این خواص را در بخش‌های بعدی همین فصل مطالعه می‌کنیم. پیوند هیدروژن نه فقط بین مولکول‌های یکسان در برخی از ترکیبات خالص رخ می‌دهد، بلکه بین مولکول‌های متفاوت تشکیل دهنده محلول‌های معینی نیز مشاهده می‌شوند. برای تشکیل پیوند هیدروژنی قوی، دو چیز لازم است.

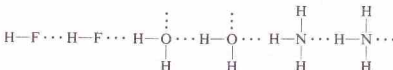
۱ - قطبیت مولکول دهنده پروتون برای تشکیل پیوند هیدروژنی (دهنده پروتون) باید چنان باشد که اتم هیدروژن دارای بار δ⁺ نسبتاً بالایی باشد. افزایش قدرت پیوندهای هیدروژنی N—H ... N کوچک‌تر از O—H ... O کوچک‌تر از F—H ... F به موازات افزایش الکترونگاتیوی اتم متصل به هیدروژن، O < F < N است، بالا بودن بار

بستگی دارند. بزرگ‌ترین مولکول مذکور، HI است، و قوی‌ترین نیروهای لندن را نیز دارد. HCl در مقایسه با HI، قطبی‌تر است؛ الکترونگاتیوی Cl و I، به ترتیب، ۳٫۲ و ۲٫۷ است. انرژی دوقطبی - دوقطبی HCl بیشتر از HI است. ولی انرژی لندن HI، بسیار بزرگ‌تر از انرژی لندن HCl بوده و اثر کلی چنان است که مولکول‌های HI شدیدتر از مولکول‌های HCl همدیگر را جذب کرده‌اند. دمای جوش HI (۲۳۸K) بالاتر از دمای جوش HCl (۱۸۸ K) است.

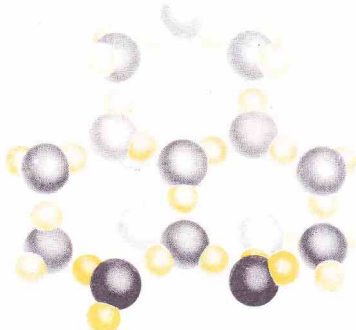
۱۱ - ۲ پیوند هیدروژنی

جاذبه‌های بین مولکولی برخی از ترکیبات هیدروژن‌دار، معمولاً قوی است. این جاذبه‌ها در ترکیباتی رخ می‌دهند که در آنها، هیدروژن به صورت کووالانسی به عنصری الکترونگاتیو تر و با اندازه اتمی کوچک متصل شده باشد. در این ترکیبات، اتم عنصر الکترونگاتیو چنان جاذبه نیرومندی برای الکترون‌های پیوندی دارد که اتم هیدروژن بار δ⁺ قابل‌ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. در واقع اتم هیدروژن به صورت یک پروتون بدون پوشش الکترونی در می‌آید.

اتم هیدروژن یکی از مولکول‌ها و زوج الکترون‌های ناپیوندی اتم الکترونگاتیو مولکول دیگر، متقابلاً همدیگر را جذب می‌کنند و چیزی به نام پیوند هیدروژنی به وجود می‌آورند. هر اتم هیدروژن به علت کوچکی بودن، فقط قادر به تشکیل یک پیوند هیدروژنی است. تجمع مولکول‌های HF، H_۲O، و NH_۳ به وسیله پیوندهای هیدروژنی (با نطفه چنین نمایش داده شده‌اند) را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:



دارا بودن خواص غیرعادی، از ویژگی‌های ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی است. در شکل ۱۱ - ۵ دمای جوش نرمال ترکیبات هیدروژن‌دار عناصر گروه‌های IV A، V A، VI A، و VII A رسم شده است. سری CH_۴، SiH_۴، GeH_۴، و SnH_۴، نمایشگر روند



شکل ۱۱ - ۶ آرایش مولکولهای H_2O در یخ. در ساختار باز توجه کنید که به وسیله پیوندهای هیدروژنی نگهداشته شده است.

(شکل ۲۹ - ۳ فصل ۲۹ را ببینید) و ماریچ مضاعف DNA (شکل ۲۹ - ۶ در فصل ۲۹ را ببینید)، هر دو به وسیله پیوندهای هیدروژنی شکل گرفته‌اند. تشکیل و شکستن پیوندهای هیدروژنی در تقسیم سلولی و در سنتز پروتئین‌ها به وسیله سلول، اهمیت فراوانی دارد (بخش ۲۹ - ۴ را ببینید).

۱۱-۳ حالت مایع

مولکول‌های گازها به سرعت و به صورت کاملاً بی‌نظم در حرکت‌اند. در اغلب جامدات، مولکول‌ها به صورت منظمی که ویژه بلورهایست، آرایش پیدا کرده‌اند. حالت مایع، حد واسط بین حالت گازی و حالت جامد است.

در مایعات مولکول‌ها چنان آهسته حرکت می‌کنند که نیروهای جاذبه بین مولکولی قادر به نگهداشتن مولکول‌ها در یک حجم مشخص است. اما، حرکت مولکولی سریع‌تر از آن است که نیروهای جاذبه بتوانند مولکول‌ها را در مکان‌های مشخص در یک ساختار بلوری به‌طور ثابت نگه‌دارند. به این ترتیب یک مایع می‌تواند حجم خود را حفظ کند ولی نه شکل خود را. مایعات جاری می‌شوند و شکل ظرف را به خود می‌گیرند.

تغییر فشار تقریباً بر حجم یک مایع اثر ندارد، زیرا فضای آزاد ناچیزی بین مولکول‌ها وجود دارد. اما افزایش دما سبب افزایش اندکی در حجم اغلب مایعات و در نتیجه کاهش چگالی آنها می‌شود. وقتی دمای یک مایع افزایش می‌یابد، انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها نیز افزایش می‌یابد و این افزایش حرکت مولکولی بر علیه نیروهای جاذبه عمل خواهد کرد. اما انبساط بسیار کمتر از مقدار مشاهده شده برای گازهاست، زیرا اثر نیروهای جاذبه در آنها قابل ملاحظه نیست.

دو مایع انحلال‌ناپذیر در یکدیگر، پس از مخلوط شدن، در همدیگر نفوذ می‌کنند. اگر مایعی را با دقت تمام بر روی مایع چگال‌تری بریزیم،

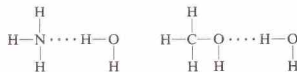
مثبت بر روی اتم هیدروژن، زوج الکترون‌های مولکولی‌های دیگر را با قدرت بیشتری جذب می‌کند، و کوچکی اندازه اتم هیدروژن، به مولکول دیگر امکان نزدیک‌تر شدن را می‌دهد.

۲ - اتمی که زوج الکترون را برای تشکیل پیوند هیدروژنی می‌دهد (پذیرنده پروتون)، باید نسبتاً کوچک باشد. در واقع، پیوندهای هیدروژنی مؤثر فقط به وسیله ترکیبات فلورور، اکسیژن، و نیتروژن تشکیل می‌شوند. ترکیبات کلردار، پیوندهای هیدروژنی ضعیفی تشکیل می‌دهند. این نکته را از جا به جایی ناچیز دمای جوش HCl (شکل ۱۱ - ۵) می‌توان استنباط کرد. الکترونگاتیوی کلر و نیتروژن تقریباً یکسان است. اما، اتم کلر بزرگ‌تر از اتم نیتروژن است و ابر الکترونی اتم کلر پراکنده‌تر از ابر الکترونی اتم نیتروژن می‌باشد.

شکل ۱۱ - ۵ نشان می‌دهد که تشکیل پیوند هیدروژنی اثر بزرگ‌تری بر دمای جوش آب دارد تا بر دمای جوش هیدروژن فلئورید. این اثر، علی‌رغم این واقعیت که قدرت پیوند $H \cdots O = H$ فقط یک سوم قدرت $F \cdots F$ است، مشاهده می‌شود. به‌طور میانگین، عده پیوندهای هیدروژنی به‌ازای هر مولکول H_2O دو برابر تعداد پیوندهای هیدروژنی به‌ازای هر مولکول HF است. اتم اکسیژن هر مولکول آب، دارای دو اتم هیدروژن و دو زوج الکترون ناپیوندی است. اتم فلئور در مولکول هیدروژن فلئورید، دارای سه زوج الکترون آماده برای پیوند با اتم‌های هیدروژن، اما فقط یک اتم هیدروژن برای تشکیل پیوند هیدروژنی آماده است.

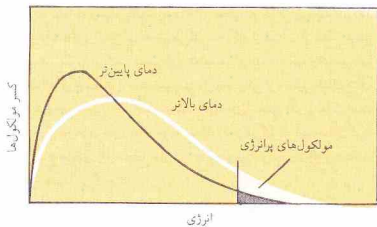
سایر خواص آب نیز تاحدی غیرعادی، تحت تأثیر پیوند هیدروژنی است. آرایش چهار وجهی اتم‌های هیدروژن و زوج الکترون‌های ناپیوندی اکسیژن در آب سبب می‌شوند تا پیوندهای هیدروژنی بلور یخ نیز به همین روال به‌وجود آیند و ساختاری باز به بلورهای یخ ببخشند (شکل ۱۱ - ۶ را ببینید). به این ترتیب یخ چگالی نسبتاً پایینی دارد. در دمای انجماد آب، مولکول‌ها در یکدیگر نزدیک‌ترند، در نتیجه چگالی آن بالاتر از یخ است - چنین وضعیتی، غیرعادی است. باید یادآوری کرد که مولکول‌های H_2O به وسیله پیوندهای هیدروژنی درحالت مایع به یکدیگر متصل شده‌اند، اما نه به میزان، و نه به استحکام پیوندهای هیدروژنی موجود در یخ.

پیوند هیدروژنی، انحلال‌پذیری بالای برخی ترکیبات اکسیژندار، نیتروژندار، و فلئوردار در حلال‌های هیدروژندار معین، مانند آب، را نیز توضیح می‌دهد. آمونیاک (NH_3) و متانول (CH_3OH) با تشکیل پیوندهای هیدروژنی در آب حل می‌شوند:



علاوه بر این، آنتیون‌های اکسیژندار معینی (مثلاً، یون سولفات، SO_4^{2-})، با تشکیل پیوندهای هیدروژنی در آب حل می‌شوند.

پیوند هیدروژنی نقش مهمی در تعیین ساختار و خواص مولکول‌های موجودات زنده ایفا می‌کند. ماریچ آلفای پروتئین‌ها



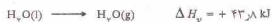
شکل ۱۱-۸ توزیع انرژی جنبشی در میان مولکول‌های یک مایع

پیرامون جذب می‌شود. اما مولکول‌های واقع در سطح یک مایع فقط به‌سوی داخل مایع جذب می‌شوند (شکل ۱۱-۷). در نتیجه مولکول‌های سطحی به‌سوی داخل کشیده می‌شوند و مساحت سطح مایع به حداقل میل می‌کند. این رفتار بیانگر شکل‌گیری قطره‌های مایع است. کشش سطحی معیاری از این نیروی کشش است که از درون بر سطح مایع وارد می‌شود، نیرویی که باید بر آن غلبه شود تا مساحت سطح مایع گسترش یابد. کشش سطحی یک مایع با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند، زیرا افزایش حرکت مولکولی سبب کاهش اثر نیروهای جاذبه بین مولکولی می‌شود.

۱۱-۴ تبخیر

انرژی جنبشی مولکول‌های یک مایع از توزیع ماکسول - بولتزمن پیروی می‌کنند که نظیر توزیع انرژی جنبشی بین مولکول‌های یک‌گاز است (شکل ۱۱-۸). انرژی جنبشی هر یک از مولکول‌های مایع در اثر برخورد مولکول‌ها یا یکدیگر به‌طور مستمر تغییر می‌کند. اما در هر لحظه برخی از مولکول‌ها یا مجموعه مورد نظر دارای انرژی‌های نسبتاً بالا و برخی دارای انرژی‌های نسبتاً پایین هستند. مولکول‌هایی که انرژی جنبشی کافی برای غلبه بر نیروهای جاذبه مولکول‌های پیرامون داشته باشند، در صورتی که نزدیک به سطح بوده و درجهت صحیح حرکت کنند، می‌توانند از فاز مایع گریخته و به فاز بخار وارد شوند. این مولکول‌ها، ضمن فرار، بخشی از انرژی خود را صرف خنثی‌کردن نیروهای جاذبه می‌کنند.

به مرور زمان، فرار عده‌ای از مولکول‌ها بر انرژی از فاز مایع، سبب کاهش انرژی جنبشی متوسط مولکول‌های درحال حرکت در مایع شده، و به همان نسبت دمای آن کاهش می‌یابد. وقتی که مایعات از یک ظرف سرباز تبخیر شوند، گرما از محیط پیرامون به درون مایع منتقل می‌شود تا دمای مایع ثابت بماند و تبخیر ادامه یابد. به این ترتیب ذخیره مولکول‌های پر انرژی تأمین می‌شود و فرایند تا تبخیر تمام مایع ادامه می‌یابد. مقدار کل گرمای لازم برای تبخیر یک مول از مایع در دمای مشخص را آنتالپی تبخیر مولی آن مایع نامند. مثلاً، در 25°C ،



کوه‌خ و در خلیج گلایلیر، آلاسکا. یخ شناور می‌ماند، زیرا سبک‌تر از آب مایع است.

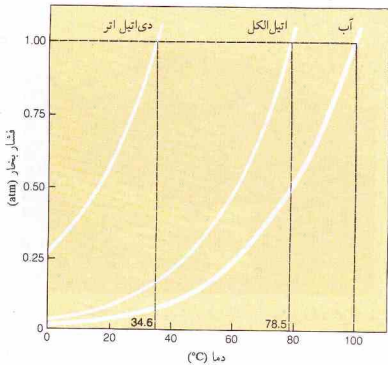
مرز بین دو مایع به خوبی قابل مشاهده است. این مرز به تدریج به‌هم می‌ریزد و پس از مدتی در اثر نفوذ دو مایع در یکدیگر ناپدید می‌شود. نفوذ مایعات فرایند بسیار آهسته‌تری نسبت به نفوذ گازهاست، زیرا مولکول‌های مایع نسبتاً به یکدیگر نزدیک‌ترند، یک مولکول طی مدت کوتاهی دچار برخوردهای بسیار زیادی می‌شود. فاصله متوسط طی شده بین دو برخورد و پویش آزاد متوسط برای مولکول‌های مایع بسیار کوتاه‌تر از مولکول‌های گاز است. در نتیجه گازها بسیار سریع‌تر از مایعات نفوذ می‌کنند.

تمام مایعات در مقابل جاری شدن از خود مقاومت نشان می‌دهند، این خاصیت گرانروی (ویسکوزیته) نام دارد. یکی از راه‌های تعیین گرانروی یک مایع، اندازه‌گیری زمان لازم برای عبور مقدار معینی از مایع از لوله باریکی در فشار مشخص است. مقاومت در مقابل جاری شدن عمدتاً مربوط به جاذبه‌های بین مولکول‌هاست و اندازه‌گیری گرانروی یک مایع، تخمین ساده‌ای از قدرت این جاذبه‌ها را به‌دست می‌دهد. به‌طور کلی با افزایش دمای یک مایع، نیروهای پیوستگی توانایی کم‌تری برای مقابله با حرکت فزاینده مولکولی دارند، و گرانروی کاهش خواهد یافت. از سوی دیگر افزایش فشار معمولاً باعث افزایش گرانروی یک مایع می‌شود.

یکی دیگر از خواص مایعات که از نیروهای جاذبه بین مولکولی سرچشمه می‌گیرد، کشش سطحی است. مولکولی که در مرکز یک مایع قرار دارد، در تمام جهت‌ها و به‌طور یکنواخت به‌وسیله مولکول‌های



شکل ۱۱-۷ نموداری از نمایش نیروهای بین مولکولی نامتعادلی در مولکول‌های سطحی یک مایع در مقایسه با نیروهای بین مولکولی متعادل در مولکول‌های درونی



شکل ۱۱ - ۹. منحنی‌های فشار بخار برای دی اتیل اتر، اتیل الکل و آب

فشار بحرانی برابر است و منحنی‌ها به این نقطه ختم می‌شوند. بالاتر از دمای بحرانی، فقط یک فاز می‌تواند وجود داشته باشد - فازهای گاز و مایع از یکدیگر قابل تشخیص نیستند.

بزرگی فشار بخار یک مایع نشانه قدرت نیروهای جاذبه بین مولکولی آن مایع است. مایعاتی که نیروهای جاذبه قوی داشته باشند، فشار بخارشان پایین خواهد بود. در 25°C ، فشار بخار آب 23atm ، 7°C ، اتیل الکل 58atm ، 4°C ، و دی اتیل اتر 582atm است. نیروهای جاذبه در آب قوی‌ترین و در دی اتیل اتر ضعیف‌ترین هستند. فهرستی از فشار بخار آب در دماهای مختلف در جدول ۳-۱۰ آمده است.

۱۱-۶- دمای جوش

دمایی که در آن فشار بخار یک مایع با فشار جو برابر شده باشد، دمای جوش آن مایع نامیده می‌شود. در این دما بخار تولید شده در داخل مایع سبب تشکیل حباب و غلیان خاص جوشش می‌شود. تشکیل حباب در دمای پایین‌تر از دمای جوش غیرممکن است، زیرا فشار جو بر سطح مایع که بیشتر از فشار دورنی آن است، مانع از تشکیل حباب می‌شود. دمای مایع در حال جوش تا زمانی که تمام مایع بخار نشده، ثابت می‌ماند. در یک ظرف سر باز، فشار بخار بیشینه‌ای که هر مایع می‌تواند داشته باشد، فشار جو است. این فشار بخار در دمای جوش به دست می‌آید. برای ثابت نگهداشتن دمای یک مایع در حال جوش باید به آن گرما داده شود، زیرا در فرایند جوشش مولکول‌های پراترزی مایع از ترک می‌کنند. هرچه سرعت افزایش دما به مایع در حال جوشش بیشتر باشد مایع سریع‌تر می‌جوشد. اما دمای مایع ثابت خواهد ماند.

دمای جوش یک مایع با تغییر فشار جو تغییر می‌کند. برای مثال، آب در فشار 950atm ، 306°C می‌جوشد و در فشار 5atm ، 160°C

جذب گرما به وسیله یک مایع در حال تبخیر، به خوبی توضیح می‌دهد که چرا شناگری که از آب خارج می‌شود، هنگام تبخیر آب از سطح بدنش احساس سرما می‌کند. همین‌طور تنظیم دمای بدن تا حدودی بر اثر تبخیر عرق از سطح پوست صورت می‌گیرد. یکی از وسایل خنک‌کننده که با توجه به این اصل ساخته شده کوزه‌های سفالی بدون لعاب است که در کشورهای خاورمیانه مورد استفاده قرار می‌گیرند. آب، سفال کوزه را اشباع می‌کند و از سطح خارجی آن بخار می‌شود، در نتیجه آب داخل کوزه خنک می‌گردد.

با افزایش دمای مایع سرعت تبخیر افزایش می‌یابد. وقتی که دما افزایش یافت، انرژی جنبشی میانگین مولکول‌ها زیاد می‌شود و عدهٔ مولکول‌هایی که انرژی کافی برای فرار به فاز گازی را دارند، جزء بیشتری از کل مولکول‌ها را تشکیل می‌دهند (شکل ۱۱-۸).

۱۱-۵- فشار بخار

اگر مایع در حال تبخیر در ظرف سر بسته‌ای محبوس باشد، مولکول‌های بخار نمی‌توانند از نزدیکی سطح مایع دور شوند. برخی از مولکول‌های بخار، طی حرکت‌های نامنظم‌شان به فاز مایع باز می‌گردند. این فرایند را برای آب می‌توانیم با پیکان‌های دو تایی نمایش دهیم:



سرعت بازگشت مولکول‌ها از فاز بخار به فاز مایع زیاد نیست، زیرا تعداد مولکول‌ها در فاز بخار کم است. اما تبخیر مداوم سبب افزایش غلظت مولکول‌ها در فاز بخار خواهد شد. به این ترتیب سرعت تراکم نیز افزایش می‌یابد. در نهایت سیستم به وضعیتی می‌رسد که در آن سرعت تراکم و تبخیر برابر می‌شود.

این حالت که در آن سرعت دو تمایل مخالف با هم برابر است، حالت تعادل نام دارد. در حالت تعادل، غلظت مولکول‌ها در حالت بخار ثابت می‌ماند، زیرا دو تغییر مولکول‌ها با همان سرعتی که بخار را ترک کرده و متراکم می‌شوند، از حالت مایع گریخته و به صورت بخار در می‌آیند. همین‌طور مقدار مایع ثابت می‌ماند، زیرا مولکول‌ها با همان سرعتی که از آن می‌گریزند، به آن باز می‌گردند.

یادآوری این نکته ضروری است که حالت تعادل دال بر یک وضعیت ایستا نیست. در هر سیستم عدهٔ مولکول‌های موجود در مایع و در بخار ثابت است، زیرا دو تغییر مخالف با سرعت یکسان در جریانند، نه به این دلیل که تراکم و تبخیر متوقف شده است.

چون تراکم مولکول‌های بخار در حالت تعادل ثابت است، فشار اعمال‌شده به وسیلهٔ بخار نیز ثابت می‌باشد. فشار بخار در حال تعادل با یک مایع در دمای مشخص از فشار بخار تعادلی آن مایع نامند. فشار بخار یک مایع با دما تعیین می‌شود و با افزایش دما افزایش می‌یابد. منحنی‌های فشار بخار برحسب دما برای دی اتیل اتر، اتیل الکل، و

آب در شکل ۱۱-۹ نمایش داده شده است. این منحنی‌ها نشان‌دهندهٔ افزایش فشار بخار در اثر افزایش دما هستند. منحنی هو ماده را می‌توان به دمای بحرانی آن ماده مربوط ساخت. در دمای بحرانی فشار بخار با

و $\Delta H_v = 4,907 \times 10^4 \text{ J/mol}$ است. در نتیجه،

$$(5-11)$$

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

$$\log\left(\frac{1.000 \text{ atm}}{0.695 \text{ atm}}\right) = \left(\frac{4.07 \times 10^4 \text{ J/mol}}{(2.303)[8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}]}\right)\left(\frac{373 \text{ K} - T_2}{(373 \text{ K})T_2}\right)$$

$$0.1580 = 2126\left(\frac{373 \text{ K} - T_2}{(373 \text{ K})T_2}\right)$$

$$1.028T_2 = 373 \text{ K}$$

$$T_2 = 363 \text{ K}$$

دمای جوش آب در فشار 0.695 atm برابر با 90°C است. $363 - 273 = 90$

۱۱-۸ - دمای انجماد

هنگامی که یک مایع سرد می‌شود، حرکت مولکول‌های آن آهسته و آهسته‌تر می‌شود. بالاخره به دمایی می‌رسیم که در آن دما، انرژی جنبشی برخی از مولکول‌ها کمتر از جاذبه بین مولکولی شده و نمی‌تواند مانع از استقرار آن در یک ساختار بلوری گردد. به این ترتیب جسم به تدریج متبلور می‌شود. مولکول‌های کم انرژی به تدریج در الگوی بلوری استقرار می‌یابند. به علت جداشدن مولکول‌های کم انرژی از محلول، دمای مولکول‌های باقیمانده در محلول افزایش می‌یابد. برای ثابت نگه داشتن دما باید مقداری از گرمای محلول گرفته شود.

دمای انجماد نرمال یک مایع، دمایی است که در آن، جامد و مایع در فشار 1 atm در تعادلند. در دمای انجماد دمای سیستم جامد - مایع تا انجماد تمام مایع، ثابت می‌ماند. مقدار گرمایی که برای انجماد یک مول از جسم در دمای انجماد آن باید خارج شود، آنتالپی تبلیور مولی نامیده می‌شود. این کمیت بیانگر تفاوت بین آنتالپی مایع و جامد است.

گاهی مولکول‌های مایع، به هنگام سردشدن حرکت‌های بی‌نظم و خاص حالت مایع را حتی در دماهای پایین‌تر از دمای انجماد از دست نمی‌دهند. چنین مایعاتی را زیر انجماد نامند. در این موارد اگر یک میله همزن را از درون به دیواره ظرف محتوی مایع بکشیم، یا یک دانه کوچک بلور را درون محلول بیندازیم تا تبلور در پیرامون آن صورت گیرد، دمای محلول به دمای انجماد باز می‌گردد و تعادل پایدار مایع - جامد برقرار می‌شود.

فرایند تبلور گرما آزاد می‌کند و دما همواره به دمای انجماد باز گردانده می‌شود تا اینکه تبلور کامل شود.

برخی از مایعات می‌توانند حالت زیر انجماد خود را برای مدت طولانی، یا حتی به‌طور دائم حفظ کنند. هنگام سرد شدن، مولکول‌های این مایعات به جای آنکه شکل منظم هندسی بلوری به‌خود بگیرند، با آرایش نامنظمی که خاص حالت مایع است، منجمد می‌شوند. چنین اجسامی قرم‌های پیچیده مولکولی دارند و به سختی متبلور می‌شوند. این مواد را اغلب جامدات بی‌شکل، مواد شیشه‌مانند یا شیشه‌های نامند.

مثال ۱۱-۱

دمای جوش نرمال کلروفرم، CHCl_3 ، 334 K است. در دمای 328 K ، فشار بخار کلروفرم به 0.824 atm می‌رسد. آنتالپی تبخیر کلروفرم را برای این فاصله دمایی پیدا کنید.

حل

اگر $T_1 = 334 \text{ K}$ ، $p_1 = 1.000 \text{ atm}$ ، $T_2 = 328 \text{ K}$ ، و $p_2 = 0.824 \text{ atm}$ باشد،

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \quad (5-11)$$

$$\log\left(\frac{0.824 \text{ atm}}{1.000 \text{ atm}}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{(2.303)[8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}]}\right)$$

$$\left[\frac{334 \text{ K} - 328 \text{ K}}{(328 \text{ K})(334 \text{ K})}\right]$$

$$\Delta H_v = 29,390 \text{ J/mol}$$

$$= 29.4 \text{ kJ/mol}$$

مثال ۱۱-۲

فشار بخار کربن دی‌سولفید، CS_2 ، در 301 K ، 0.526 atm است. فشار بخار CS_2 در 273 K چقدر است؟ آنتالپی تبخیر CS_2 در این فاصله دمایی برابر با 27.6 kJ/mol است.

حل

اگر $T_1 = 301 \text{ K}$ ، $p_1 = 0.526 \text{ atm}$ ، $T_2 = 273 \text{ K}$ ، $p_2 = 27.6 \times 10^3 \text{ J/mol}$ باشد، داریم:

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \quad (5-11)$$

$$\log\left(\frac{0.526 \text{ atm}}{p_1}\right) = \left(\frac{2.76 \times 10^4 \text{ J/mol}}{(2.303)[8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}]}\right)$$

$$\left(\frac{301 \text{ K} - 273 \text{ K}}{(273 \text{ K})(301 \text{ K})}\right)$$

$$= 0.491$$

$$\left(\frac{0.526 \text{ atm}}{p_1}\right) = 31.0$$

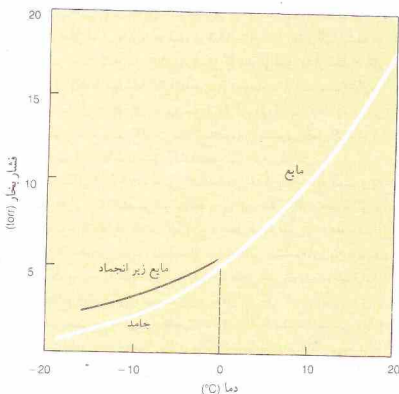
$$p_1 = 0.170 \text{ atm}$$

مثال ۱۱-۳

دمای جوش آب در فشار 0.695 atm چقدر است؟ آنتالپی تبخیر آب را 40.7 kJ/mol می‌گیریم.

حل

در دمای جوش نرمال آب، 373 K ، فشار بخار آب برابر 1.000 atm است. در نتیجه، $T_1 = 373 \text{ K}$ ، $p_1 = 1.000 \text{ atm}$ ، $T_2 = 0.695 \text{ atm}$ ، $p_2 =$



شکل ۱۱ - ۱۰ منحنی‌های فشار بخار آب و یخ در نزدیکی دمای انجماد. (این فشارها، فشار جزئی H₂O در هوا و تحت فشار کل ۱ atm هستند.)

۰°C ۰.۲۵ °C است (بخش ۱۱-۱۰ و شکل ۱۱-۱۱ را ببینید). ولی، در مجاورت هوا و در فشار کل ۱ atm، دمای انجماد آب ۰°C ۰.۰۰۰ °C، یعنی همان مقدار گزارش شده است. تفاوت دمای انجماد، ناشی از فشار هوای حل شده در آب است (بخش ۱۲-۸). نمودار فشار بخار مربوط به شکل ۱۱-۱۰، به فشار جزئی H₂O در هوا و تحت فشار کل ۱ atm اشارت دارد. دمای انجماد را اغلب در مجاورت هوا تعیین می‌کنند. به‌رحال تغییر دمای انجماد یک جسم به علت حضور هوا، معمولاً بسیار کوچک است.

۱۱-۱۰ نمودارهای فاز

نمودار فاز دما - فشار برای آب به خوبی شرایطی را نشان می‌دهد که در آن شرایط آب می‌تواند به‌صورت جامد، مایع، یا بخار وجود داشته باشد و همچنین نشان‌دهنده شرایطی است که موجب تغییر حالت آب می‌شود. شکل ۱۱-۱۱ نمودار طرح‌واره‌ای از سیستم آب را نشان می‌دهد. در این شکل مقیاس‌های واقعی رعایت نشده است و به‌منظور نشان دادن برخی نکته‌های مهم، در نمایش بعضی از ویژگی‌های آن مبالغه شده است. هر ماده‌ای نمودار فاز خاص خود را دارد که از مشاهدات تجربی به‌دست می‌آید.

نمودار شکل ۱۱-۱۱ مربوط به یک سیستم یک جزئی است؛ یعنی رفتار آب خالص را در غیاب هر ماده دیگری نشان می‌دهد. فشار کل سیستمی که با این نمودار نشان داده شده است، فقط مربوط به فشار

جدول ۱۱ - ۳ آنتالپی ذوب جامدات در دمای ذوب آنها

جامد	فرمول	دمای ذوب (°C)	ΔH_f (kJ/mol)
آب	H ₂ O	۰	۶.۰۲
بنزن	C ₆ H ₆	۵.۵	۹.۸۳
اتیل‌الکل	C ₂ H ₅ OH	-۱۱۷.۲	۴.۶۰
کلرین تتراکلرید	CCl ₄	-۲۲.۹	۲.۵۱
گبروفرم	CHCl ₃	-۶۳.۵	۹.۲۰
دی‌اتیل اتر	(C ₂ H ₅) ₂ O	-۱۱۶.۳	۷.۲۶

شیشه، قیر، و برخی پلاستیک‌ها، نمونه‌هایی از این اجسام هستند. مواد جامد بی‌شکل، دمای ذوب یا انجماد معینی ندارند بلکه این تغییر حالت‌ها در گستره‌ای از دما صورت می‌گیرد. این اجسام برخلاف جامدات بلوری که در طول سطوح و تحت زوایای معین می‌شکنند، شکنجگی‌های خمیده‌ای مانند سطوح صدف پیدا می‌کنند. وقتی یک جسم بلوری گرم می‌شود، دمایی که در آن تعادل جامد - مایع در فشار ۱ atm برقرار می‌شود به دمای ذوب مشهور است. دمای ذوب یک ماده درست برابر با دمای انجماد آن است. مقدار گرمایی که باید برای ذوب یک مول از ماده در دمای ذوب اضافه شود، آنتالپی ذوب مولی ΔH_f ، نامیده می‌شود و از نظر عددی برابر آنتالپی تبلیور ولی با علامت مخالف است (جدول ۱۱-۳).

۱۱-۹ فشار بخار یک جامد

مولکول‌های موجود در یک بلور، حول موقعیت خود در ساختار بلور نوسان می‌کنند. توزیع انرژی جنبشی بین این مولکول‌ها مشابه توزیع انرژی جنبشی در مایعات و گازهاست. در داخل بلور انرژی از یک مولکول به مولکول دیگر منتقل می‌شود، بنابراین انرژی هر مولکول ثابت نیست. مولکول‌های پرانرژی موجود در سطح بلور می‌توانند با غلبه بر نیروهای جاذبه بلور، به فاز بخار بگریزند. اگر بلور در ظرف سرریسته‌ای قرار داشته باشد، تعادلی بین جامد و بخار برقرار می‌شود که در آن تعداد مولکول‌هایی که بلور را ترک می‌کنند برابر با تعداد مولکول‌هایی است که به بلور باز می‌گردند. فشار بخار یک ماده جامد در دمای معین، معیاری از عده مولکول‌های بخار درحال تعادل است.

هر جامدی دارای فشار بخار است، گرچه فشار بخار برخی جامدات بسیار کم می‌باشد. فشار بخار یا قدرت تبیره‌های جاذبه نسبت معکوس دارد. در نتیجه بلورهای یونی، فشار بخار بسیار پایینی دارند.

چون توانایی مولکول‌ها برای غلبه بر نیروهای جاذبه بین مولکولی به انرژی جنبشی آنها بستگی دارد، فشار بخار یک جامد با افزایش دما بالا می‌رود. منحنی رابطه بین دما و فشار بخار یخ در شکل ۱۱-۱۰ نمایش داده شده است. این منحنی در دمای ذوب آب یا منحنی فشار بخار آب تلاقی پیدا می‌کند. در دمای انجماد، فشار بخار جامد و مایع برابر است. در غیاب هوا، دمای انجماد نرمال آب (فشار ۱ atm) برابر

است، فقط یک فاز وجود دارد. فاز مشخص شده بر روی نمودار،
 ۲ - بر روی هر یک از خطها، دو فاز وجود دارد؛ این فازها در دو طرف خط مشخص شده‌اند.
 ۳ - در نقطه O، سه فاز وجود دارد؛ فقط یک نقطه با این مشخصات بر روی نمودار وجود دارد - نقطه سه گانه.

شیب منحنی دمای ذوب (یا دمای انجماد)، منحنی BO، بیانگر کاهش دمای ذوب در اثر افزایش فشار است. چنین شیبی فقط در مورد عده کمی از اجسام، مانند گالیم، بیسموت، و آب مشاهده شده است. این شیب نشان‌دهنده وضعیت غیرعادی انبساط جسم در اثر انجماد است. در 0°C ، حجم یک مول آب 18.0 cm^3 ، و حجم یک مول یخ 19.63 cm^3 است. در نتیجه در اثر انجماد یک مول آب و تبدیل آن به یخ، سیستم منبسط می‌شود. افزایش فشار با این انبساط و همچنین با فرایند انجماد مقابله خواهد کرد. به این ترتیب دمای انجماد آب در اثر افزایش فشار کم می‌شود. در شکل ۱۱ - ۱۱، شیب خط BO به صورت مبالغه‌آمیزی نمایش داده شده است.

تغییرات فاز ناشی از تغییرات دما در فشار ثابت را می‌توان با تفسیر خط افقی رسم شده در فشار مرجع (مانند خط رسم شده در 1 atm در شکل ۱۱ - ۱۱) توضیح داد. نقطه تلاقی این خط با منحنی BO، بیانگر دمای ذوب نرمال (یا دمای انجماد نرمال) است و نقطه تلاقی خط 1 atm در 0°C منحنی CO نمایش دهنده دمای جوش نرمال می‌باشد. بعد از این نقطه، فقط بخار وجود دارد. تغییرات فاز ناشی از تغییر فشار در دمای ثابت را می‌توان با استفاده از خط عمودی رسم شده در دمای مرجع توضیح داد. مثلاً اگر دمای 25°C در 1 atm ، فشار افزایش یابد (شکل ۱۱ - ۱۱)، نقطه تلاقی خط عمودی با خط AO، فشار مربوط به تغییر بخار به جامد را نشان می‌دهد و نقطه تلاقی خط عمودی با BO نمایشگر فشار مربوط به تغییر جامد به مایع است. بالاتر از این نقطه فقط مایع وجود دارد.

برای موادی که در اثر انجماد منقبض می‌شوند (یعنی فاز جامد چگال‌تر از فاز مایع است)، شیب منحنی دمای انجماد در جهت مخالف خواهد بود، و دمای انجماد با افزایش فشار، بالا خواهد رفت. اغلب اجسام دارای چنین رفتاری هستند. همان‌طور که در نمودار فاز کریبن دی‌اکسید در شکل ۱۱ - ۱۲ مشاهده می‌شود، در اغلب نمودارهای فاز، شیب منحنی دمای انجماد به طرف راست است.

فرایند تبدیل مستقیم جامد به بخار بدون گذشتن از حالت مایع را تصعید نامند؛ این فرایند برگشت ناپذیر است. نمودار فاز کریبن دی‌اکسید، نمونه‌ای از نمودار فاز اجسامی است که در فشار معمولی به جای آنکه ذوب شوند و سپس به جوش آیند، تصعید می‌شوند. نقطه سه گانه سیستم کریبن دی‌اکسید در 56.6°C - در فشار 5.1 atm قرار دارد. کریبن دی‌اکسید مایع، فقط در فشار بالاتر از 5.1 atm وجود دارد. هنگامی که کریبن دی‌اکسید جامد (یخ خشک) در فشار 1 atm گرم شود، در دمای 78.5°C - مستقیماً به بخار تبدیل می‌شود. این رابطه در شکل ۱۱ - ۱۲ نمایش داده شده است. آنتالپی تصعید مولی، گرمای لازم برای تبدیل مستقیم یک مول جامد به گاز است.

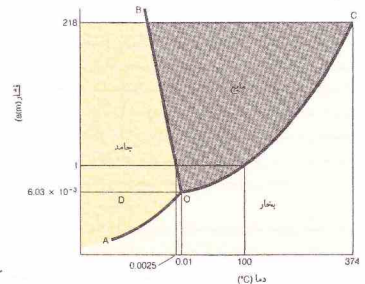
بخار آب است و فشار هیچ گاز دیگری در آن دخالت ندارد. بنابراین منحنی‌های فشار بخار رسم شده در شکل ۱۱ - ۱۰ (انداز گیری شده در هوا، در تحت فشار کل 1 atm)، اندکی با منحنی‌های فشار بخار شکل ۱۱ - ۱۱ (که در آنها فشار کل فقط مربوط به فشار بخار آب است) تفاوت دارند. ساده‌ترین راه برای تقسیم نمودار فاز آب این است که فشار وارده بر سیستم را به صورت مکانیکی، مثلاً به صورت پیستونی تصور کنیم که در یک استوانه بر ماده تشکیل دهنده سیستم وارد می‌شود.

در شکل ۱۱ - ۱۱، منحنی OC، منحنی فشار بخار مایع است و به نقطه بحرانی C، ختم می‌شود. نقاط روی این خط بیانگر مجموعه‌ای از شرایط دما و فشارند که در آنها مایع و بخار می‌توانند در تعادل باشند. خط OD، منحنی مایع زیر انجماد است، یعنی سیستم‌های بین مایع و بخار که به وسیله نقطه‌های این خط مشخص می‌شوند، ناپایدارند. (اصطلاح ناپایدار برای سیستم‌هایی به کار می‌رود که در پایدارترین حالت ممکن در دمای مشخص شده قرار نداشته باشند.) منحنی AO، منحنی فشار بخار جامد است و بیانگر مجموعه‌ای از نقاط می‌باشد که شرایط دما و فشار را برای تعادل جامد - بخار تعریف می‌کنند. خط BO، منحنی دمای ذوب، نمایشگر شرایط تعادل بین جامد و مایع است.

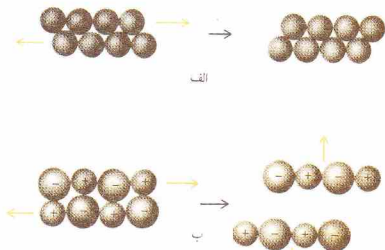
این سه منحنی در نقطه O که به نقطه سه گانه مشهور است، تلاقی می‌یابند. در شرایط مشخص شده به وسیله این نقطه، یعنی 0.01°C در 0.0076 atm (فشار 0.0076 torr)، جامد، مایع، و بخار می‌توانند در حالت تعادل باشند.

فازهایی (جامد، مایع، و بخار) که در تحت مجموعه‌ای از شرایط دما و فشار در تعادل باشند را می‌توان از نمودار فاز به دست آورد. دما و فشار، نقطه‌ای را بر روی نمودار مشخص می‌کنند. فازها را از روی موقعیت این نقطه می‌توان تشخیص داد. محل قرارگرفتن نقطه موردنظر ممکن است در یکی از نواحی زیر باشد:

۱ - در ناحیه‌ای که به صورت جامد، مایع، یا بخار مشخص شده



شکل ۱۱ - ۱۱ نمودار فاز آب (بر مقیاس رسم نشده است.)



شکل ۱۱ - اثر واپسجش بر (الف) بلور فلزی و (ب) بلور یونی

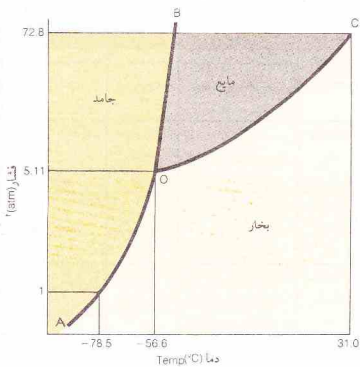
نیروهای الکترواستاتیکی مربوط به بلورهای یونی نیست. در نتیجه بلورهای مولکولی نرم هستند و دمای ذوب پایین (معمولاً، پایین‌تر از 300°C) دارند.

نیروهای لشدن مولکول‌های غیرقطبی را در ساختار بلوری نگره می‌دارند. در بلورهای مولکول‌های قطبی نیروهای دوقطبی - دوقطبی و همچنین نیروهای لندن وجود دارند. در نتیجه دمای ذوب ترکیبات قطبی معمولاً بالاتر از دمای ذوب ترکیبات غیرقطبی، برای مولکول‌های هم شکل و هم‌اندازه است.

به‌طور کلی اجسام مولکولی رسانای جریان الکتریسیته در حالت جامد یا مایع نیستند. برخی از ترکیبات مولکولی، مانند آب، به میزان بسیار ناچیزی تفکیک می‌شوند و غلظت ناچیزی را یون‌های مثبت و منفی به وجود می‌آورند؛ این مایعات، رسانای ضعیفی برای جریان الکتریسیته‌اند.

۳ - **بلورهای شبکه‌ای.** در این بلورها اتم‌ها در موقعیت‌های مشخصی قرار دارند و به وسیله شبکه‌ای از پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل‌اند. تمامی بلور را می‌توان به‌صورت مولکولی عظیم در نظر گرفت. الماس نمونه‌ای از این بلورهاست که در آن اتم‌های کربن به وسیله پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده و ساختاری سه‌بُعدی به‌وجود آورده‌اند (شکل ۱۱ - ۱۴ را ببینید). چنین سواد دیگری و بسیار سخت‌اند زیرا برای شکستن و از بین بردن ساختار بلوری باید تعداد زیادی پیوند کووالانسی گسسته شود. بلورهای شبکه‌ای رسانای الکتریسیته نیستند.

۴ - **بلورهای فلزی.** الکترون‌های بیرونی اتم‌های فلز، به‌علت ضعیف بودن جاذبه هسته، در ساختار بلور فلزی، آزادانه حرکت می‌کنند. بقیه اتم‌های فلز، یعنی یون‌های مثبت، موقعیت‌های ثابتی در بلور دارند. ابر منفی الکترون‌های درحال حرکت که اغلب گاز الکترون یا دریای الکترون نامیده می‌شود، اجزای بلور را به یکدیگر متصل می‌سازد. این نیروی بستگی که به پیوند فلزی مشهور است در بخش ۲۵ - ۱ به تفصیل



شکل ۱۱ - نمودار فاز کریستال دی‌اکسید (بر مقیاس رسم نشده است).

۱۱ - انواع جامدات بلوری

اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها می‌توانند بلور تشکیل دهند. بلورها را برحسب نوع ذرات تشکیل دهنده و نیروهای نگهدارنده آنها به چهار دسته تقسیم می‌کنند:

۱ - **بلورهای یونی.** جاذبه الکترواستاتیکی، عامل نگهدارنده یون‌های مثبت و منفی در ساختار بلوری است. به علت قوی بودن این نیروها، دمای ذوب اجسام یونی بالاست. بلورهای یونی، سخت و شکننده‌اند. شکل ۱۱ - ۱۳ نتیجه تلاش برای واپسجش بلور یونی را نمایش می‌دهد. به علت حرکت یک صفحه از یون‌ها از روی صفحه دیگر، یون‌های دارای بار همنام در کنار یکدیگر قرار خواهند گرفت. نتیجه این کار شکستن بلور است. ترکیبات یونی، به صورت مذاب یا در محلول، رساناهای خوبی برای جریان الکتریسیته‌اند، اما در حالت جامد که یون‌ها آزادی حرکت ندارند، نارسانا هستند.

۲ - **بلورهای مولکولی.** مولکول‌ها، موقعیت‌های مشخصی در بلورهای ترکیبات کووالانسی اشغال می‌کنند. قدرت نیروهای بین مولکولی نگهدارنده این مولکول‌ها در ساختار، سه رده، به اندازه



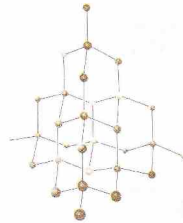
بلور مولکولی، بردانه (H_2O)



بلور یونی، فلز نئوبیت، NiF_2

جدول ۱۱ - ۴ انواع جامدات بلوری

بلور	ذرات	نیروهای جاذبه	خواص	مثال‌ها
یونی	یون‌های مثبت و منفی	چانه‌های الکترواستاتیکی	دمای ذوب بالا، سخت، شکننده در حالت مایع رسانای خوب جریان الکتریسته	NaCl , BaO KNO_3
مولکول‌های قطبی	لندن و دو قطبی - دو قطبی	لندن و دو قطبی	دمای ذوب پایین‌تر رسانا یا رسانای بسیار ضعیف جریان الکتریسته در حالت مایع	H_2O , NH_3 SO_2
مولکول‌های غیر قطبی	لندن	لندن	دمای ذوب بسیار بالا، بسیار سخت	H_2 , Cl_2 , CH_4
شبه‌کری	اتم‌ها	پیوندهای کووالانسی	دمای ذوب بسیار بالا، بسیار سخت	C (الماس) AlN , SiC
فلزی	یون‌های مثبت و الکترون‌های متحرک	پیوندهای فلزی	دمای ذوب نسبتاً بالا، سخت یا نرم، چکش‌خوار، مغنول‌پذیر، رسانای خوب برای جریان الکتریسته	Ag , Cu Na , K Fe



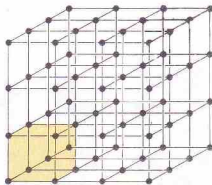
شکل ۱۱ - ۱۴ آرایش اتم‌ها در بلور الماس

۱۱-۱۴ بلورها

ساختار بلوری، آرایه‌ای مستقار از اتم‌ها، یون‌ها، یا مولکول‌های آرایش یافته با الگویی تکراری و سه بُعدی است. تقارن یک بلور را می‌توان بر اساس شبکه بلوری توصیف کرد. شبکه بلوری، آرایش سه بُعدی نقطه‌هایی است که نمایشگر موضع‌های دارای محیط پیرامون یکسان و جهت‌گیری یکسان می‌باشند. اگر از هر نقطه شبکه بلوری شروع کنیم و در جهت مشخصی مسافت معینی را طی کنیم، به نقطه دیگری از آن شبکه می‌رسیم. این نقطه‌ها یکسان هستند و محیط پیرامون آنها یکی است. در شکل ۱۱-۱۵ یک شبکه مکعبی ساده نشان داده شده است.

یک شبکه بلوری را می‌توان با جایگزین کردن مراکز واحد ماده (مثلاً اتم‌ها) با نقطه‌های شبکه به‌دست آورد. ولی توجه داشته باشید که تعریف یک بلور متضمن آن است که نقطه‌های شبکه و محیط پیرامون آنها یکسان باشند. بنابراین شبکه یک بلور یونی را می‌توان با نقطه‌هایی بر روی کاتیون‌ها، یا بر روی آنیون‌ها، یا مکان‌هایی در بین آن دو مشخص کرد.

یک شبکه بلوری را می‌توان به بخش‌های مساوی موسوم به سلول



شکل ۱۱ - ۱۵ شبکه فضایی مکعبی ساده (یک سلول واحد به صورت رنگی نشان داده شده است.)

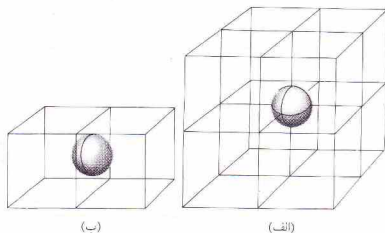
بلور شبکه‌ای، کوارتز (سیلیسیم دی‌اکسید، SiO_2)

بلورهای فلزی، سطح قطعه‌ای روی که نشان‌دهنده ساختار بلوری آن است.

مورد بحث قرار می‌گیرد.

پیوند فلزی قوی است. دمای ذوب و چگالی اغلب فلزات بالاست و یون‌های مثبت تشکیل‌دهنده ساختار آنها در یکدیگر تنگ‌چین شده‌اند (آرایش تنگ‌چین). برخلاف بلورهای یونی موقعیت یون‌های مثبت در بلورهای فلزی را می‌توان بدون از بین بردن بلور تغییر داد، زیرا بار منفی الکترون‌های آزاد به‌طور یکنواختی پراکنده شده است (شکل ۱۱-۱۳ را ببینید). در نتیجه اغلب بلورهای فلزی به آسانی تغییر شکل داده می‌شوند و اغلب فلزات چکش‌خوار (شکل پذیر) و مغنول‌پذیرند (قابل تبدیل به سیم هستند). اغلب فلزات در علت دارا بودن الکترون‌های آزاد، رساناهای خوبی برای جریان الکتریسته هستند.

خواص چهار نوع بلور بیان‌شده در بالا، در جدول ۱۱-۴ آمده است.



شکل ۱۱ - ۱۷ در بلورها، (الف) هر اتم واقع در گوشه در هشت سلول واحد مشترک است، و (ب) هر اتم واقع در مرکز رخ در دو سلول واحد مشترک است.

مثال ۱۱ - ۴

نیکل به صورت بلور مکعبی مراکز وجوه پرتبلور می‌شود. هر ضلع هر سلول واحد 352 pm است. وزن اتمی نیکل 58.7 و چگالی آن 8.94 g/cm^3 می‌باشد. با استفاده از این داده‌ها، عدد آووگادرو را محاسبه کنید.

حل

چون $1 \text{ cm} = 10^{-10} \text{ cm}$ ، $1 \text{ pm} = 10^{-8} \text{ cm}$ ، $352 \text{ pm} = 3.52 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ، حجم یک سلول واحد $(3.52 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$ ، یا $4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ است، زیرا

سلول واحد مراکز وجوه پر، دارای چهار اتم می‌باشد. بنابراین،

$$4 \text{ اتم} \times 4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

از چگالی بلور، داریم،

$$8.94 \text{ g Ni} \text{ در } 1 \text{ cm}^3$$

تعداد اتم‌ها در 8.94 g Ni برابر با عدد آووگادرو است:

$$\text{اتم} = 6.02 \times 10^{23} \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{4 \text{ اتم}}{8.94 \text{ g Ni}} \right) = 58.7 \text{ g Ni} = 1 \text{ اتم} \text{ ؟}$$

مثال ۱۱ - ۵

سدیم در دستگاه مکعبی متبلور می‌شود و هر ضلع سلول واحد 430 pm است. چگالی سدیم 0.963 g/cm^3 ، و وزن اتمی سدیم 23 می‌باشد. تعداد اتم‌های سدیم موجود در یک سلول واحد را به دست آورید. نوع سلول واحد مکعبی سدیم را مشخص کنید.

حل

هر ضلع، سلول واحد $430 \text{ pm} = 4.30 \times 10^{-8} \text{ cm}$ است. بنابراین حجم سلول



مکعب ساده



مکعب مرکز پر



مکعب مراکز وجوه پر



ساختارهای مکعبی



شکل ۱۱ - ۱۶ ساختارهای مکعبی

واحد تقسیم‌کرد (شکل ۱۱ - ۱۵). از لحاظ نظری اگر سلول‌های واحد را در سه بُعد کنار هم بچینیم یک شبکه بلوری تولید می‌شود.

ایده سلول واحد را می‌توان در مورد ساختار بلوری نیز به کار برد. این سلول‌های واحد شامل تمام واحدهای مادی (شامل گاتیون‌ها و آنیون‌های یک بلور یونی) تشکیل‌دهنده بلورند، نه فقط نقطه‌های شبکه. توجه کنید که در سلول واحد یک ساختار بلوری تمام اجزای بلور دارای نسبت‌های درست هستند. تکرار سلول واحد یک ساختار بلوری در سه بُعد، خود ساختار را به وجود خواهد آورد.

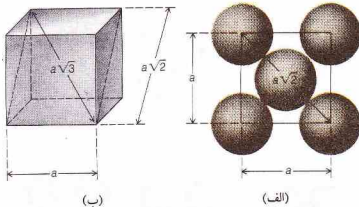
ساده‌ترین نوع سلول واحد، سلول واحد مکعبی (شکل ۱۱ - ۱۶) است. توجه کنید که می‌توان نقطه‌هایی در جاهای دیگری بچیز گوشه‌های سلول واحد نیز داشت. در سلول واحد مکعبی مرکز پر، هر نقطه در مرکز سلول قرار دارد. در یک سلول واحد مکعبی مراکز وجوه پر، هر نقطه در مرکز یکی از رخ‌های سلول قرار دارد.

در بلور فلزات می‌توان فرض کرد که اتم‌ها در موقعیت‌های شبکه قرار گرفته باشند (هرچند که الکترون‌های خارجی اتم‌های فلز، آزادانه در تمام ساختار بلوری در حرکت‌اند). در شمارش تعداد اتم‌های هر سلول واحد باید توجه داشت که اتم‌های مستقر در یک گوشه یا رخ با سلول‌های مجاور مشترک‌اند. اتم‌های واقع در هر گوشه بین هشت سلول واحد مشترک‌اند و دو سلول واحد در یک اتم واقع در مرکز رخ مشترک‌اند (شکل ۱۱ - ۱۷ را ببینید). یک اتم واقع در مرکز ساختار مکعبی فقط به یک سلول واحد تعلق دارد.

۱ - سلول واحد مکعبی ساده حاوی هم‌ارز فقط یک اتم است (هشت گوشه و در هر گوشه یک هشتم اتم).

۲ - سلول واحد مکعبی مرکز پر شامل دو اتم است (هشت گوشه و در هر گوشه یک هشتم اتم و یک اتم اختصاصی سلول در مرکز آن).

۳ - سلول واحد مراکز وجوه پر شامل هم‌ارز چهار اتم است (هشت گوشه و در هر گوشه یک هشتم اتم و شش اتم در مرکز هر رخ یا وجه که نصف هر اتم به سلول مورد نظر می‌رسد).



شکل ۱۱-۱۸ تعیین (الف) قطر یک رخ و (ب) قطر یک مکعب

$$r = a\sqrt{3}$$

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (11-10)$$

مثال ۱۱-۶

سدیم به صورت سلول واحد مکعبی مرکز پر با طول هر یک از اضلاع برابر با 230 pm متبلور می‌شود. شعاع اتمی Na با چه دست آورید؟

حل

قطر مکعب سلول واحد برابر است با،

$$\begin{aligned} a\sqrt{3} &= \text{قطر مکعب} \\ &= (230 \text{ pm})\sqrt{3} \\ &= 398 \text{ pm} \end{aligned}$$

این طول چهار برابر شعاع اتمی است:

$$\begin{aligned} 4r &= 398 \text{ pm} \\ r &= 99.5 \text{ pm} \end{aligned}$$

۱۱-۱۳ تعیین ساختار بلوری با پراش اشعه X

بخش عمده‌ای از شناخت ما درباره ساختار درونی بلورها، از آزمایش‌های پراش اشعه X به دست آمده است. تداخل دو موج همفاز اشعه X که دارای طول موج یکسان باشند، باعث تقویت آنها و تولید موجی قوی‌تر از هر یک از امواج اولیه می‌شوند. دو موج کاملاً ناهمفاز همدیگر را حذف می‌کنند (شکل ۹-۸ را ببینید).

شکل ۱۱-۱۹ نشان دهنده چگونگی تعیین فواصل یک بلور با استفاده از اشعه X تک طول موج، λ ، است این اشعه تحت زاویه θ بر صفحه‌های موازی بلور (که به فاصله d از یکدیگر قرار دارند) می‌تابد. بعضی از پرتوها از سطح بالایی، بعضی از سطح دوم و بعضی دیگر از

واحد $(4.30 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$ یا $(7.95 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)$ می‌باشد. باید تعداد اتم‌های Na را در این حجم به دست آوریم.

ضرایب تبدیل خود را از جگالی سدیم به دست می‌آوریم:

$$0.963 \text{ g Na} \approx 1 \text{ cm}^3$$

با توجه به اینکه در یک مول Na (23.0 g Na)، تعداد اتم‌های Na برابر با عدد آووگادرو است:

$$\text{Na} \text{ اتم } 6.02 \times 10^{23} = 23.0 \text{ g Na}$$

حل مسئله به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} \text{Na} \text{ اتم } &= 7.95 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \left(\frac{0.963 \text{ g Na}}{1 \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ Na}}{23.0 \text{ g Na}} \right) \\ &= 2.00 \text{ اتم Na} \end{aligned}$$

سدیم به صورت سلول مرکز پر متبلور می‌شود، زیرا سلول واحد مکعبی مرکز پر، تنها سلول واحد مکعبی دارای دو اتم است.

داده‌های مربوط به بلور را می‌توان برای محاسبه شعاع اتمی به کاربرد:

۱- در یک سلول واحد مکعبی ساده، شعاع اتمی، r ، برابر با نصف طول هر یک از اضلاع سلول، یعنی a ، است (شکل ۱۱-۱۶ را ببینید):

$$r = a/2 \quad (6-11)$$

۲- در یک سلول واحد مراکز وجوه پر اتم‌های مستقر بر روی هر

ضلع یا یکدیگر تماس ندارند. در این سلول‌ها، باید طول قطر رخ را محاسبه کنیم (شکل ۱۱-۱۸ الف را ببینید). براساس قضیه فیثاغورث در مورد سه گوشه‌های قائم‌الزاویه،

$$\begin{aligned} (\text{ضلع})^2 + (\text{ضلع})^2 &= (\text{قطر})^2 \\ a^2 + a^2 &= (a\sqrt{2})^2 \\ 2a^2 &= 2a^2 \\ \text{قطر رخ} &= a\sqrt{2} \end{aligned} \quad (7-11)$$

این قطر برابر با چهار شعاع است:

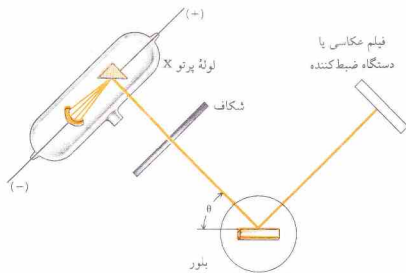
$$\begin{aligned} 4r &= a\sqrt{2} \\ r &= \frac{a\sqrt{2}}{4} \end{aligned} \quad (8-11)$$

۳- برای پیدا کردن شعاع اتمی یک اتم که سلول واحد مکعبی مرکز

پر (شکل ۱۱-۱۸ ب را ببینید) را تشکیل داده است، باید طول قطر مکعب را به دست آوریم. از شکل ۱۱-۱۸ ب می‌توان دید که قطر یک مکعب برابر با قطر مربع حاصل از ضلع مکعب، یعنی a ، و قطر یک رخ نیز برابر $a\sqrt{2}$ است. در نتیجه،

$$\begin{aligned} (\text{قطر مکعب})^2 &= a^2 + (a\sqrt{2})^2 \\ &= 3a^2 \\ \text{قطر مکعب} &= a\sqrt{3} \end{aligned} \quad (9-11)$$

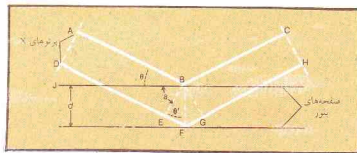
این قطر برابر با چهار شعاع اتمی است:



شکل ۱۱ - ۲۰ طرح دستگاه پراش پرتوهای X به وسیله بلورها

گرفته‌اند، با زاویه‌های مختلف بازتاب می‌یابد. این بازتاب‌ها مربوط به $n = 1, 2, 3, \dots$ هستند و بازتاب‌های مرتبه اول، دوم، سوم، و ... نامیده می‌شوند. طی هر مرتبه متوالی زاویه θ زیاد می‌شود و شدت پرتوهای بازتابیده کاهش می‌یابد.

شکل ۱۱ - ۲۰ طرحی از یک طیف‌سنج پرتو X را نشان می‌دهد. یک پرتو X که به وسیله شکافی محدود شده است به بلور نصب‌شده بر روی صفحه چرخانی تابیده می‌شود. یک آشکارساز (صفحه عکاسی، اتاق یونش، یا شمارنده گایگر^۳) به گونه‌ای که در شکل نشان داده شده است، در محل مناسبی کار گذاشته می‌شود. همچنان که بلور می‌چرخد، هنگام گذشتن از زاویه‌هایی که در معادله براگ صدق می‌کنند، پیم‌های قوی ظاهر می‌شود. هر دسته از سطوح شامل اتم‌ها که منظم باشد، می‌تواند سبب بازتاب شود. این سطوح منحصرراً رخ‌های سلول‌های واحد نیستند. بنابراین مقدار d الزاماً برابر طول ضلع سلول واحد نیست، گرچه بین این دو همواره یک رابطه ریاضی وجود دارد.



شکل ۱۱ - ۱۹ روش به دست آوردن معادله براگ

سطوح پایین‌تر منعکس می‌شوند. یک پرتو منعکس شده قوی تنها هنگامی حاصل می‌شود که تمام پرتوها همفاز باشند.

در شکل ۱۱ - ۱۹ فاصله‌ای که پرتو پائینی طی می‌کند (DFH)، به اندازه $EF + FG$ ، دورتر از فاصله‌ای است که پرتو بالایی می‌پیماید (ABC). پرتو فقط هنگامی در BG همفاز خواهند بود که تفاوت آنها برابر با عدد کل طول موج‌ها باشد:

$$EF + FG = n\lambda$$

که در آن، n عدد صحیح است.

چون زاویه $\angle ABE$ ، یک زاویه قائمه است،

$$\theta + a = 90^\circ$$

زاویه $\angle JBF$ نیز قائمه است، و

$$\theta' + a = 90^\circ$$

در نتیجه زاویه‌های θ' و θ برابرند. سینوس زاویه θ' برابر با EF/BF

(نسبت ضلع مقابل زاویه بر وتر) است. چون خط BF برابر d است،

$$\sin \theta = \frac{EF}{d}$$

یا

$$EF = d \sin \theta$$

عبارت

$$FG = d \sin \theta$$

را نیز می‌توان به همین ترتیب به دست آورد، در نتیجه،

$$EF + FG = 2d \sin \theta$$

چون $EF + FG$ برابر با $n\lambda$ است،

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11 - 11)$$

این معادله که در ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری براگ^۱ و پسرش ویلیام لورنس براگ^۲ به دست آمد، به معادله براگ مشهور است.

وقتی که پرتوهای X با طول موج معینی به بلوری تابیده می‌شود، این پرتوها از یک دسته سطوح معین بلور که به فاصله d از یکدیگر قرار

مثال ۱۱ - ۷

پراش بلوری از باریم با تابش X دارای طول موج 229 pm ، بازتاب مسرتبه اول در $27^\circ 8'$ می‌دهد. فاصله بین صفحه‌های بلور را پیدا کنید.

حل

با قرار دادن اطلاعات داده شده در معادله براگ، داریم

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$1(229 \text{ pm}) = 2d(0.456)$$

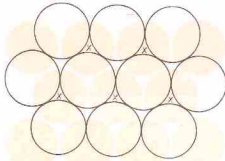
$$d = 251 \text{ pm}$$

1. William Henry Bragg

2. William Lawrence Bragg

3. Geiger Counter

۱۱ - ۱۴ ساختار بلوری فلزات



شکل ۱۱ - ۲۲ طرح دو لایه اول در آرایش فشرده

جدول ۱۱ - ۵ ساختار بلوری فلزات

Li	Be											Al	
Nb	Mg												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au			
												Tl	Pb

Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

شش گوشه‌ای فشرده

مکعبی با مراکز وجوه پر

مکعبی مرکز پر

وجوه پر و مکعبی مرکز پر) تقریباً یکنواخت است. چگالی نسبتاً زیاد اغلب فلزات را می‌توان با توجه به ساختار تنگ‌چین بلورهای فلزی آنها تبیین کرد. ساختار معدودی از فلزات (برای مثال جیوه و منگنز) در هیچیک از این سه نوع ساختار قرار نمی‌گیرند و نماد این فلزات در جدول نیامده است. برخی از فلزها دارای چند شکلی (آلوتروپی) بلوری هستند، یعنی فرم‌های گوناگون بلوری یک فلز در شرایط مختلف پدیدارند. برای مثال کلسیم در شرایط مناسب می‌تواند هر یک از سه ساختار را داشته باشد. ساختار بلوری هر یک از فلزات که در جدول ۱۱ - ۵ به آنها اشاره شده است، پایدارترین ساختار در شرایط عادی است. علاوه بر بسیاری از فلزات، گازهای نجیب نیز در شبکه مکعبی با مراکز وجوه پر متبلور می‌شوند.

۱۱ - ۱۵ بلورهای یونی

ساختار بلورهای یونی پیچیده‌تر از ساختار بلورهای فلزی است. بلورهای یونی باید چنان آرایشی را به خود بگیرند که بتوانند یون‌هایی را که پارهای مخالف و اندازه‌های متفاوتی دارند، با نسبت استوکیومتری مناسب در برگیرند، به نحوی که نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بر نیروهای دافعه الکترواستاتیکی غلبه داشته باشند.

در اغلب موارد بلورهای فلزی به یکی از گروه‌های زیر وابسته‌اند: مکعبی مرکز پر (شکل ۱۱ - ۱۶)، مکعبی مراکز وجوه پر (شکل ۱۱ - ۱۶) و شش گوشه‌ای فشرده (شکل ۱۱ - ۲۱). آرایش اتم‌ها در بلورهای مکعبی مراکز وجوه پر و شش گوشه‌ای فشرده چنان است که هر اتم دارای عدد کوئوردیناسیونی ۱۲ است (هر اتم به وسیله ۱۲ اتم دیگر که با فاصله‌های مساوی از آن قرار گرفته‌اند، احاطه شده است). اگر اتم‌ها را به صورت کره‌هایی در نظر بگیریم، در این دو نوع بلور کمترین مقدار فضای خالی (حدود ۲۶٪) وجود دارد و هر دو شبکه بلوری به ساختارهای تنگ‌چین یا فشرده مشهورند. آرایش مکعبی مرکز پر، اندکی بازنر از دو آرایش فشرده است (حدود ۳۳٪ فضای خالی)؛ هر اتم بلور مکعبی مرکز پر دارای عدد کوئوردیناسیونی ۸ است.

تفاوت بین دو ساختار فشرده را می‌توان با ملاحظه شکل ۱۱ - ۲۲ به دست آورد. دایره‌های ساده‌ر موجود در نمودار نمایشگر اولین لایه از کره‌ها هستند که تا حد ممکن نزدیک به هم قرار گرفته‌اند. دومین لایه کره‌ها (دایره‌های توخالی شکل ۱۱ - ۲۲) در فضاهای خالی بین کره‌های مجاور در لایه اول قرار گرفته‌اند. دو لایه اول (a و b) در هر دو آرایش فشرده (مکعبی مراکز وجوه پر و شش گوشه‌ای فشرده)، یکسان هستند. تفاوت آنها در آرایش لایه سوم و لایه‌های بعدی است.

در آرایش شش گوشه‌ای تنگ‌چین کره‌های لایه سوم چنان قرار گرفته‌اند که مستقیماً بر روی کره‌های لایه اول قرار دارند. ترتیب لایه‌ها را به صورت $ababab...$ می‌توان نمایش داد. ولی در ساختار مراکز وجوه پر، کره‌های لایه سوم (c) بر روی فضاهای خالی (در شکل ۱۱ - ۲۲ با نشانه x مشخص شده‌اند) تشکیل شده به وسیله آرایش لایه‌های اول و دوم قرار گرفته‌اند. کره‌های لایه چهارم در ساختار مکعبی مراکز وجوه پر چنان قرار گرفته‌اند که مستقیماً بر روی کره‌های لایه اول افتاده‌اند، در نتیجه ترتیب لایه‌ها به صورت $abcabc...$ است.

ساختارهای بلوری فلزات در جدول ۱۱ - ۵ خلاصه شده است. توزیع عناصر بین سه ساختار (شش گوشه‌ای فشرده، مکعبی با مراکز



شکل ۱۱ - ۲۱ ساختار شش گوشه‌ای فشرده

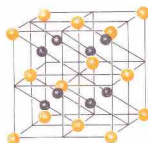


(ب)

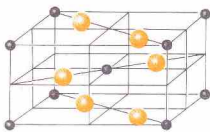


(الف)

شکل ۱۱- ۲۴ ساختار سزیم کلرید (الف) با تماس کاتیون - آنیون و (ب) بدون تماس کاتیون - آنیون (کاتیون‌ها با گروه‌های رنگی نمایش داده شده‌اند).



آکسید فلئوریت Na_2O



روتیل TiO_2

شکل ۱۱- ۲۵ ساختار بلوری ترکیبات یونی از نوع MX_2 (آنیون‌ها با گروه‌های رنگی نمایش داده شده‌اند).

در ساختار CsCl ، یون Cs^+ در مرکز قرار دارد و با هر یک از یون‌های Cl^- موجود در گوشه‌های مکعب در تماس است (شکل ۱۱- ۲۴ الف را ببینید). ترکیبی را در نظر بگیرید که کاتیون آن بسیار کوچک‌تر از آنیون مربوطه باشد. کاتیون کوچک قادر به تماس با آنیون‌های بزرگ پیرامون خود نیست (شکل ۱۱- ۲۴ ب را ببینید). زیرا دافعه الکترواستاتیکی بین آنها مانع از بهم فشردن آنها می‌شود. در نتیجه اندازه جاذبه مثبت - منفی نسبتاً کم می‌شود (d بزرگ‌تر از مقدار لازم است). در چنین موردی ترکیب با عدد کوئوردیناسیونی پایین‌تری برای کاتیون ولی نزدیک به مقدار مجاز برای تماس نزدیک‌تر کاتیون - آنیون، متبلور می‌شود.

دو ساختار MX_2 و M_2X برای ترکیبات یونی در شکل ۱۱- ۲۵ نمایش داده شده‌است. ساختار سوم این ساختار فلئوریت (به‌خاطر کانی فلئوریت، CaF_2 نامگذاری شده‌است)، به ساختار آنتی فلئوریت نشان داده شده در شکل ۱۱- ۲۵ شباهت دارد بجز اینکه جای کاتیون و آنیون عوض شده‌است. نمونه‌هایی که از ترکیبات یونی که با ساختارهای بلوری گفته شده متبلور می‌شوند، در جدول ۱۱- ۶ آمده است.

۱۱-۱۶ ساختارهای ناقص

شمار اندکی از بلورها کامل‌اند؛ بسیاری از آنها نوعی از نقص شبکه‌ای دارند. جابه‌جایی، نوعی از نقص مربوط به نامرتب بودن صفحه اتم‌هاست. برای مثال نوعی از جابه‌جایی در اثر جای‌گرفتن صفحه‌ای اضافی از اتم‌ها (عمود بر یکی از رخ‌های بلور) در بخشی از بلور صورت می‌گیرد. در این صورت آن دسته از اتم‌های بلور که مشتمل بر این صفحه‌اند، فشرده می‌شوند.

انرژی پتانسیل (PE) بر همکنش بین دو یون با حاصل ضرب بارهای بین آنها (q_1 و q_2) نسبت مستقیم دارد و با فاصله بین مراکز دو یون (d)، نسبت معکوس:

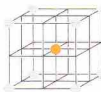
$$PE = \frac{kq_1q_2}{d} \quad (۱۲-۱۱)$$

که در آن، k برابر با $9 \times 10^9 \text{ J.m/C}^2$ است در صورتی که q_1 و q_2 بر حسب کولن (C) و d بر حسب متر باشد. اگر بارها همنام باشند (هر دو مثبت یا هر دو منفی)، همدیگر را دفع می‌کنند و انرژی پتانسیل دارای مقدار مثبت است (برای نزدیک کردن یون‌ها به یکدیگر انرژی لازم است). از سوی دیگر اگر بارها ناهمنام باشند همدیگر را جذب می‌کنند و انرژی پتانسیل منفی خواهد شد (با نزدیک شدن یون‌ها به یکدیگر انرژی آزاد خواهد شد). پتاسیوم، پتاسیوم، پایدارترین ساختار هر ترکیب ساختاری است که دارای بیشترین تعداد ممکن جاذبه کاتیون - آنیون باشد، یعنی ساختاری که یون‌های مثبت و منفی آن کمترین فاصله را با یکدیگر داشته باشند (کوچک‌ترین مقدار d).

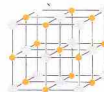
سه نوع از متداول‌ترین انواع بلور برای ترکیبات یونی دارای فرمول MX در شکل ۱۱- ۲۳ نمایش داده شده است. در هر نمودار تعداد کاتیون‌های موجود در سلول واحد برابر تعداد آنیون‌هاست (از هر یون یکی در CsCl ، از هر یون ۴ تا در NaCl و ZnS ، با به حساب آوردن اشتراک بین سلول‌های واحد مجاور). به این ترتیب در هر یون، نسبت استوکیومتری ۱ رعایت شده است.

در ساختار سزیم کلرید (CsCl)، یون Cs^+ (یون مرکزی در ساختار CsCl نشان داده شده در شکل ۱۱- ۲۳) دارای هشت یون Cl^- در نزدیک‌ترین فاصله ممکن است (یون Cs^+ دارای عدد کوئوردیناسیونی ۸ می‌باشد). در بلور سدیم کلرید (NaCl)، هر یون Na^+ دارای شش یون Cl^- در نزدیک‌ترین فاصله است (عدد کوئوردیناسیونی ۶). در ساختار روی سولفید طبیعی (ZnS)، هر یون Zn^{2+} دارای چهار یون S^{2-} در نزدیک‌ترین فاصله است (عدد کوئوردیناسیونی ۴). از لحاظ پایداری حاصل از جاذبه بارهای مثبت - منفی، بلور CsCl که در آن یون Cs^+ دارای عدد کوئوردیناسیونی ۸ می‌باشد، بهتر از بقیه است.

البته عامل دیگری نیز وجود دارد: فاصله بین کاتیون و آنیون، یعنی d ، که معیاری برای مقایسه بین اندازه کاتیون و آنیون به دست می‌دهد.



سزیم کلرید CsCl



سدیم کلرید NaCl



روی سولفید طبیعی ZnS

شکل ۱۱- ۲۳ ساختار بلوری ترکیبات یونی از نوع MX (گروه‌های رنگی نمایش دهنده کاتیون‌ها هستند).

جدول ۱۱ - ۶ ساختار بلوری برخی از ترکیبات یونی

ساختار	مثال
سزیم کلرید	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI, NH ₄ Cl, NH ₄ Br
سدیم کلرید	هالیدهای Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ اکسیدها و سولفیدهای
	AgF ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ ؛ و AgF ⁺
روی سولفید طبیعی	NH ₄ I, AgBr, AgCl سولفیدهای Be ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , CuI, AgI, CuCl, CuBr
فلونوریت	فلونوریدهای Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺
آنتی فلونوریت	اکسیدها و سولفیدهای Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺
روتیل	فلونوریدهای Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺
	اکسیدهای Ti ³⁺ , Mn ²⁺ , Sn ²⁺ , Te ²⁺

نقص نقطه‌ای ناشی از فقدان یا در جای خود قرار نگرفتن یون‌هاست. نوعی از نقص بلور شامل حرکت یک کاتیون از مکان مناسب خود است (که نتیجه آن پیدایش جای خالی در بلور) به جای دیگر است (یک محل درون حفره‌ای). گونه دیگری از نقص نقطه‌ای ناشی از وجود یک جفت جای خالی (یک آنیون و یک کاتیون) است؛ جای این یون‌ها در شبکه بلور، کاملاً خالی است. این نوع نقص نقطه‌ای، تغییراتی در استوکیومتری بلور نمی‌دهد.

نقص بلورهای معینی به علت غیر استوکیومتری بودن ترکیب آنهاست. برای مثال در نمونه‌هایی از آهن (II) اکسید، FeO، تعداد اتم‌های اکسیژن اغلب، بیشتر از تعداد اتم‌های آهن است، حال آنکه در روی اکسید، ZnO، تعداد اتم‌های Zn بیشتر است. این انحراف از

چکیده مطالب

در حالت‌های مترکم (مایع و جامد)، مولکول‌ها به وسیله نیروهای جاذبه بین مولکولی در کنار یکدیگر نگهداشته می‌شوند. سه نوع از این نیروها مورد بحث قرار گرفتند. نیروهای دو قطبی - دو قطبی که بین مولکول‌های دارای دو قطب‌های دائمی رخ می‌دهند، ناشی از جاذبه بین قطب‌های مثبت و منفی مولکول است. نیروهای لندن ناشی از دو قطب‌های لحظه‌ای مربوط به حرکت الکترون‌ها در مولکول‌ها هستند. پیوند هیدروژنی نوعی نیروی بین مولکولی قوی بین یک اتم هیدروژن (دارای بار مثبت) به علت اتصال به یک اتم الکترونگاتیو در مولکول) و یک زوج الکترون مربوط به یک اتم کوچک و الکترونگاتیو در مولکول دیگر (معمولاً O، N، و F) است.

خواص مایعات و جامدات را می‌توان براساس نظریه جنبشی تبیین کرد. مولکول‌های مایع به علت نیروهای جاذبه بین مولکولی، نزدیک‌تر از مولکول‌های گاز هستند. مولکول‌های مایع، در یک حجم محدود شده که در آن فضای بین مولکول‌ها نسبتاً ناچیز است، آزادانه در حرکت‌اند. حجم یک مایع ثابت است، اما شکل آن ثابت نیست. در جامدات بلوری، مولکول‌ها در یک شبکه سه بعدی در موقعیت‌های معین قرار می‌گیرند. حرکت مولکول‌ها، به ارعاش در حول این نقطه‌های ثابت محدود می‌باشد. یک جسم جامد، شکل و حجم خود را حفظ می‌کند.

مقدار انرژی جذب‌شده در اثر تبدیل یک مول از مایع به گاز در دمای معین

استوکیومتری معمولاً بسیار ناچیز، حدود ۰٫۱٪ است.

عوامل متعددی موجب غیر استوکیومتری بودن مواد می‌شوند، ولی در هر حال، بلور از نظر ترکیب خنثی می‌ماند. در بلورهای ZnO، اتم‌های Zn اضافی در مکان‌های درون حفره‌ای بین یون‌های بلور قرار می‌گیرند. در بلورهای FeO، آنیون‌های O²⁻ آرایه کاملی تشکیل می‌دهند که جاهای خالی نیز برای اشغال به وسیله کاتیون‌ها دارد. برخی از یون‌های Fe²⁺ به وسیله یون‌های Fe³⁺ جانشین شده‌اند که در نتیجه آن، خنثی بودن الکتریکی رعایت شده است. فرمول این ماده بلوری Na_{0.9}Fe_{1.1}O₂ است. سومین نوع غیر استوکیومتری در گونه‌ای از بلورهای NaCl مشاهده می‌شود. تشکیل این بلور را به صورت زیر می‌توان مجسم کرد. فرض کنید که عده‌ای از اتم‌های Na جای یون‌های Na⁺ را بگیرند و به تعداد آنها نیز یون Cl⁻ در بلور نباشد. اگر این اتم‌های Na یونیده شوند، تمام مواضع شبکه بلوری به وسیله یون‌های Na⁺ پر خواهد شد. الکترون‌های ظرفیتی مربوط به پوشش اتم‌های Na ممکن است جاهای خالی مربوط به یون‌های Cl⁻ غایب را در شبکه بلوری پر کنند.

اجسام غیر استوکیومتری را اغلب بلور تولید^۱ نیز می‌نامند که به افتخار کلودلویس برتوله^۲ نامگذاری شده‌اند. برتوله بر این باور بود که ترکیب اجزای مواد به‌طور مستمر در یک گستره محدود در تغییر است. ژوزف پروست^۳، با بیان قانون نسبت‌های معین درگیر جدالی هشت ساله از ۱۷۹۹ تا ۱۸۰۷) با برتوله در مورد ترکیب اجزای مواد شد.

وجود ناخالصی‌ها اغلب سبب نقص شبکه بلور می‌شود. مثلاً یک یون Mg²⁺ ممکن است جای یون Na⁺ را در شبکه بلور NaCl بگیرد؛ برای خنثی‌سازی الکتریکی لازم است که موضع دیگری در بلور خالی باشد، زیرا یون Mg²⁺ دو برابر یون Na⁺ است. با افزودن ناخالصی بر برخی از بلورها، موادی به نام نیمه‌رسانا تهیه می‌کنند (بخش ۲۵ - ۲۸ ببینید).

را آنتالپی تبخیر مولی در آن نامند. فشار بخار یک مایع، فشار بخار در حال تعادل با مایع در دمای مشخص است. دمای تعادل در آن، فشار بخار یک مایع برابر با فشار بخار آن می‌شود. دمای جوش آن مایع (اگر فشار بخار ۱ atm باشد، دمای جوش نرمال) نام دارد. معادله کلازیوس - کلابیرون فشار بخار یک مایع در دو دما را با آنتالپی تبخیر آن مایع مربوط می‌سازد.

دمای انجماد نرمال یک مایع، دمای است که در آن، جامد و مایع در تحت فشار کل ۱ atm، در تعادل‌اند. تبدیل یک مول مایع به جامد، آنتالپی تبلیور مولی، آزاد می‌شود. فشار بخار جامدات، بسیار کمتر از فشار بخار مایعات است. نمودار فاز، نمایش طرح گونه تعداد و نوع فازهایی است که یک سیستم شیمیایی در شرایط دما و فشار معین، در آنها می‌تواند وجود داشته باشد. این نمودار همچنین، نشان دهنده شرایط لازم برای انجام تغییر حالت است. جامدات بلوری را می‌توان بر اساس نوع ذرات تشکیل‌دهنده بلور و نیروهایی که آنها را در کنار یکدیگر نگه می‌دارد، طبقه‌بندی کرد. چهار نوع بلور وجود دارد: یونی، مولکولی، شبکه‌ای فلزی.

سلول واحد یک بلور، کوچک‌ترین بخش از یک بلور است که با تکرار آن

1. Bertholides
3. Joseph Proust

2. Claude Louis Berthollet

بلورهای یونی باید یونهای دارای بار مخالف و اندازه‌های متفاوت را با نسبت استوکیومتری مناسب، چنان‌که در خود جای دهند که جاذبه‌های الکترواستاتیکی بر دافعه‌های الکترواستاتیکی غلبه کنند. بسیاری از ترکیبات یونی با فرمول MX با ساختار سدیم کلرید، سزیم کلرید، یا روی سولفید طبیعی متبلور می‌شوند. ترکیبات یونی با فرمول MX با λM ، با ساختار آنتی فلوروتیت، روتیلر یا فلوروتیت متبلور می‌شوند. نوع نقص‌های پدیداشده در شبکه‌های بلوری شامل جابه‌جایی، فقدان یون‌ها، سرچاهی خود نبودن یون‌ها، و جاگیری اتم‌های فلزات یا اتم‌های نافلزات به جای یون‌هاست. (این جاگیری سبب پدیدایش مواد غیراستوکیومتری می‌شود).

در سه بعد، ساختار بلور به وجود آمده است. سلول واحد در دستگاه مکعبی (ساده، مرکز پر، و مراکز وجوه) برای نشان‌دادن شیوه حل کردن مسائل با استفاده از ابعاد این سلول، به کار گرفته شده است. فاصله بین صفحه‌های یک بلور را با استفاده از مطالعات پرتو X و رابطه براگ می‌توان تعیین کرد. بسیاری از فلزات، با آرایش فشرده یا تنگ چین (شش گوشه‌ای فشرده، و مکعبی با مراکز وجوه پر) که در آن فلزات چنان به خوبی چیده شده‌اند که بیشترین عده آنها در یک حجم معین جای گرفته‌اند و هر اتم دارای عدد کوئوردیناسیونی ۱۲ است، متبلور می‌شوند. تعدادی از فلزها با ساختار مکعبی مرکز پر متبلور می‌شوند که اندکی بالاتر آرایش‌های فشرده‌است و در آن عدد کوئوردیناسیونی هر اتم ۸ است.

مفاهیم کلیدی

Amorphous solids جامدات بی‌شکل (بخش ۱۱ - ۸). جامدی که مولکول‌های تشکیل‌دهنده آن به صورتی منظم با الگوی هندسی مشخص و مانند بلورها آرایش نیافته‌اند؛ این جامدات فاقد دمای ذوب یا دمای انجماد مشخص هستند.
Bertholide پرتولید (بخش ۱۱ - ۱۶). یک جسم غیراستوکیومتری را گویند.
Body-centered cubic unit cell سلول واحد مکعبی مرکز پر (بخش ۱۲ - ۱۱). سلول واحد یک بلور که مکعبی است با ذرات یکسان در راس‌ها و در مرکز ساختار.
Boiling point دمای جوش (بخش ۱۱ - ۶). دمایی که در آن فشار بخار یک مایع برابر با فشار بیرونی شود، دمای جوش آن مایع نام دارد. **دمای جوش** نوعال یک مایع، دمایی است که در آن فشار بخار مایع برابر با ۱ atm شود.
Bragg equation معادله براگ (بخش ۱۳ - ۱۳). فاصله بین صفحه‌های بلور را به زاویه پرتاب پرتو X با طول موج معین از آن صفحه‌ها مربوط می‌کند:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

که در آن، n ، مرتبه بازتاب (یک عدد صحیح)، λ طول موج پرتو X به کار رفته، d فاصله بین صفحه‌های بلور، و θ زاویه بازتاب پرتوهای X است.
Clausius - Clapeyron equation معادله کلایز یوس - کلاپیرون (بخش ۱۱ - ۷). معادله‌ای که فشار بخار یک مایع در دو دما را به یکدیگر و به آنتالپی تبخیر مایع مربوط می‌کند:

$$\log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303R} \right) \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

که در آن P فشار بخار در T (بر حسب K)، P_2 فشار بخار در T_2 (بر حسب K)، ΔH_v آنتالپی تبخیر (بر حسب J/mol)، و R ثابت گاز ایده‌آل [۸.۳۱۴۳۱ J/mol.K] است.

Closest - packed crystal بلور تنگ‌چین (فشرده) (بخش‌های ۱۱ - ۱۱ و ۱۱ - ۱۴). ساختاری بلوری که در آن، اتم‌ها چنان به خوبی چیده شده‌اند که بیشترین تعداد از آنها در یک حجم معین جای گرفته‌اند. بلورهای مکعبی با مراکز وجوه پر و بلورهای شش گوشه‌ای فشرده از این گروه‌اند.

Coordination number in a crystal عدد کوئوردیناسیونی در یک بلور (بخش‌های ۱۱ - ۱۴ و ۱۱ - ۱۵). عده نزدیک‌ترین همسایگان یک اتم یا یک یون در یک ساختار بلوری.

Crystal بلور (بخش‌های ۱۱ - ۱۱ و ۱۱ - ۱۲). جامدی متشکل از آرایه متناظر اتم‌ها، یون‌ها، یا مولکول‌ها با الگوی سه بعدی تکرار شده‌اند.

Crystal allotropes آلوتروپ (چندشکلی) های بلوری (بخش ۱۱ - ۱۴). دو یا چند بلور متفاوت از یک جسم که در شرایط مختلف پایدارند.

Crystal defect نقص بلور (بخش ۱۱ - ۱۶). نقص بلوری ناشی از جابه‌جایی، فقدان یون‌ها، سر چاهی خود قرار نگرفتن یون‌ها، یا وجود ناخالصی‌ها.

Crystal lattice شبکه بلوری (بخش ۱۱ - ۱۲). الگوی سه بعدی و متناظری از نقطه‌ها که توصیف‌کننده یک بلور است؛ این نقطه‌ها بیانگر مواضع دارای محیط یکسان و جهت گیری یکسان هستند.

Dipole-dipole force نیروی دو قطبی - دو قطبی (بخش ۱۱ - ۱). نیرویی بین مولکولی که به علت جاذبه متقابل قطب‌های نااهنگ مولکول‌های قطبی همسایه به وجود آید.

Dislocation جابه‌جایی (بخش ۱۱ - ۱۶). نوعی نقص بلوری که در آن صفحات اتم‌ها در یک امتداد نیستند.

Enthalpy of condensation آنتالپی تراکم (بخش ۱۱ - ۷). تغییر آنتالپی مربوط به تراکم مقدار معینی بخار (معمولاً یک مول یا یک گرم) به مایع در دمای مشخص.

Enthalpy of fusion آنتالپی ذوب (بخش ۱۱ - ۸). انرژی لازم برای ذوب مقدار معینی از جامد (معمولاً یک مول یا یک گرم) در دمای مشخص.

Enthalpy of vaporization آنتالپی تبخیر (بخش‌های ۱۱ - ۴ و ۱۱ - ۷). انرژی لازم برای تبخیر مقدار معینی از یک مایع (معمولاً یک مول یا یک گرم) در دمای مشخص.

Equilibrium تعادل (بخش ۱۱ - ۵). شرایطی که در آن سرعت دو فرایند (میل) مخالف برابر باشد.

Evaporation, vaporization تبخیر (بخش ۱۱ - ۴). فرایندی که در آن یک مایع به گاز تبدیل شود.

Face - centered cubic unit cell سلول واحد مکعبی با مراکز وجوه (بخش ۱۱ - ۱۲). سلول واحد یک بلور که شامل مکعبی با ذرات تشکیل‌دهنده یکسان مستقر در هر گوشه و در مرکز هر یک از وجوه.

Freezing point دمای انجماد (بخش ۱۱ - ۸). دمایی که در آن، فازهای جامد و مایع در تعادل باشند. اگر فشار کل ۱ atm باشد، آنرا **دمای انجماد** توأم گویند.

Hydrogen bond پیوند هیدروژنی (بخش ۱۱ - ۲). نوعی جاذبه بین مولکولی که در بین یک اتم هیدروژن مربوط به یک مولکول و یک زوج الکترون متعلق به اتمی در مولکول دیگر رخ می‌دهد. قطبیت مولکولی که اتم هیدروژن را می‌دهد پای چنان باشد که هیدروژن دارای بار δ^+ بالا باشد و زوج الکترون نیز زیاد به وسیله یک اتم الکترونگاتیو و کوچک (مانند O، N، و F) تأمین شود.

Instantaneous dipole لحظه‌ای (بخش ۱۱ - ۱). یک دوقطبی نوسانی و لحظه‌ای که به علت حرکت الکترون‌ها در مولکول به وجود آید؛ عامل نیروهای لندن (پراکندهگی).

Intermolecular forces نیروهای بین مولکولی (بخش ۱۱ - ۱). نیروهای جاذبه بین مولکول‌ها؛ این نیروها، مولکول‌ها را در فازهای متراکم (جامد و مایع) در کنار همدیگر نگه می‌دارد.

Interstitial position موضع درون حفره‌ای (بخش ۱۱ - ۱۶). موضعی

برایسر 510 atm است. آنتالپی تبخیر مولی نیتروبنزن در این محدوده دما چقدر است؟
 ۱۱ - ۲۲ فشار بخار کبرنیک ترا کاربرد در 50°C برابر 417 atm و در 6°C برابر 93 atm است. آنتالپی تبخیر مولی کبرنیک ترا کاربرد در این محدوده دما چقدر است؟
 ۱۱ - ۲۳ فشارخار متیل الکل در 50°C برابر 503 atm است. آنتالپی تبخیر مولی این ترکیب 37.6 kJ/mol است. دمای جوش نرمال متیل الکل چقدر است؟
 ۱۱ - ۲۴ فشار بخار سیکلوهگزان در 25°C برابر 31 atm است. آنتالپی تبخیر مولی این ترکیب 31.8 kJ/mol است. دمای جوش نرمال سیکلوهگزان چقدر است؟

(الف) Si؛ (ب) Ba؛ (ج) F₂؛ (د) BaF₂؛ (ه) BF₃؛ (و) PF₅.
 ۱۱ - ۲۸ برای ذوب بلورهای زیر بر چه نوع نیروهای باید غلبه کرد؟
 (الف) O₂؛ (ب) Cl₂؛ (ج) Cl₄؛ (د) Ca؛ (ه) CaCl₂؛ (و) CaO.
 ۱۱ - ۲۹ در هر یک از زوج‌های زیر انتظار دارید کدام ماده دمای ذوب بالاتری داشته باشد؟ (الف) ClF یا BrCl؛ (ب) BrCl یا CsBr؛ (ج) CsBr یا Cs؛ (د) BrF₃ یا C₂H₆؛ (ه) (الماس) یا Cl₂؛ (و) چرا؟
 ۱۱ - ۴۰ در هر یک از زوج‌های زیر انتظار دارید کدام ماده دمای ذوب بالاتری داشته باشد؟ (الف) Sr؛ (ب) Cl₂؛ (ج) SrCl₂؛ (د) SrCl₂ یا SiCl₄؛ (ه) SiBr₄؛ (و) SiCl₄؛ (ز) SiCl₄ یا SiCl₂؛ (ح) SiC (کربنلندوم) یا SiCl₄؛ (ط) چرا؟

بلورها

۱۱ - ۴۱ گزنون در یک سیستم مکعبی مرکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول یک واحد سلول آن 420 pm است. چگالی گزنون بلوری چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۲ وانادیم در یک سیستم مرکز پرتیلور می‌شود و طول یک واحد سلول آن 350 pm است. چگالی وانادیم چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۳ تفره در یک سیستم مکعبی متبلور می‌شود و طول واحد سلول آن 408 pm است. چگالی تفره 3 g/cm^3 است. در یک واحد سلول چند اتم Ag جای می‌گیرد؟ Ag چه نوع واحد سلولی تشکیل می‌دهد؟
 ۱۱ - ۴۴ تانتالیم در یک سیستم مکعبی متبلور می‌شود و طول واحد سلول آن 330 pm است. چگالی تانتالیم 16.6 g/cm^3 است. در یک واحد سلول چند اتم Ta جای می‌گیرد؟ Ta چه نوع واحد سلولی تشکیل می‌دهد؟
 ۱۱ - ۴۵ عنصری در یک سیستم مکعبی مرکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن 286 pm است. چگالی این عنصر 7.92 g/cm^3 است. وزن اتمی این عنصر چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۶ عنصری در یک سیستم مکعبی مرکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن 292 pm است. چگالی این عنصر 7.05 g/cm^3 است. وزن اتمی این عنصر چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۷ کلسیم در یک سیستم مکعبی مرکز وجوه پرتیلور می‌شود. چگالی کلسیم 1.55 g/cm^3 است. طول واحد آن چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۸ مس در یک شبکه مکعبی مرکز وجوه پرتیلور می‌شود. چگالی مس 8.97 g/cm^3 طول واحد سلول آن چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۹ پالادیم در یک سیستم مکعبی مرکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن 389 pm است. ابعاد مکعبی را که بتوانند یک مول Pd (۱۰۶g) را در خود جای دهد محاسبه کنید.

۱۱ - ۴۵ فشار بخار تولون در 90°C برابر 532 atm است. آنتالپی تبخیر مولی این ترکیب 35.9 kJ/mol است. فشار بخار تولون در 100°C چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۶ فشار بخار سیکلوهگزان در 61°C برابر 257 atm است. آنتالپی تبخیر مولی این ترکیب 31.8 kJ/mol است. فشار بخار سیکلوهگزان در 50°C چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۷ دمای جوش نرمال آب 100°C و آنتالپی مولی تبخیر آن 40.7 kJ/mol است. دمای جوش آب تحت فشار 20 atm در 70°C چقدر است؟
 ۱۱ - ۴۸ دمای جوش نرمال کلروبنزن 122°C و آنتالپی تبخیر مولی آن 36 kJ/mol است. دمای جوش کلرو بنزن تحت فشار 20 atm در 100°C چقدر است؟

۱۱ - ۴۹ با استفاده از داده‌های زیر نمودار تقریبی فاز را برای هیدروژن رسم کنید: دمای ذوب نرمال، 13.8 K ؛ دمای جوش نرمال، 33.3 K ؛ نقطه سه‌گانه، 13.8 K ، 10^{-3} atm ؛ دمای بحرانی، 33.3 K ، 11.2 atm ؛ فشار بخار جامد در 10^{-3} atm ، 10^{-3} K است.
 ۱۱ - ۳۰ با استفاده از داده‌های زیر نمودار تقریبی فاز را برای کریپتون رسم کنید: دمای جوش نرمال، 152°C ؛ دمای ذوب نرمال، 157°C ؛ نقطه سه‌گانه، 169°C ، 1.57 atm ؛ دمای بحرانی، 63°C ، 54.2 atm ؛ فشار بخار جامد در 10^{-3} atm ، 10^{-3} K است.
 ۱۱ - ۳۱ شکل ۱۱-۱۱ نمودار فاز آب را نشان می‌دهد. تغییرات فاز و فشار تقریبی آنها را هنگامی که فشار سیستم H_2O به تدریج، (ج) در دمای ثابت 1°C ؛ (ب) در دمای ثابت 50°C ؛ (ح) در دمای ثابت می‌یابد را توصیف کنید.
 ۱۱ - ۳۲ شکل ۱۱-۱۲ نمودار فاز کربن دی‌اکسید را نشان می‌دهد. تغییرات فاز و فشار تقریبی آنها را هنگامی که فشار سیستم CO_2 به تدریج، (الف) در دمای ثابت 6°C ؛ (ب) در دمای ثابت 55°C ؛ (ج) در دمای ثابت می‌یابد را توصیف کنید.

۱۱ - ۳۳ با توجه به شکل ۱۱-۱۱ تغییرات فاز و دمای تقریبی مربوط به آنها را هنگامی که دمای آب از 3°C به 110°C می‌رسد؛ (الف) در فشار 10^{-3} atm ؛ (ب) در فشار 1 atm ؛ (ج) در فشار 10 atm ؛ (د) توصیف کنید.
 ۱۱ - ۳۴ با توجه به شکل ۱۱-۱۱ تغییرات فاز و دمای تقریبی مربوط به آنها را هنگامی که دمای کربن دی‌اکسید از 80°C به 20°C می‌رسد؛ (الف) در فشار 10 atm ؛ (ب) در فشار 100 atm ؛ (ج) در فشار 70 atm ؛ (د) توصیف کنید.
 ۱۱ - ۳۵ در این روش تصفیه اغلب برای خالص‌سازی جامدات به کار می‌رود. در این روش ماده ناخالص گرم شده و فراورده بلوری خالص بر روی یک سطح سرد متراکم می‌شود. آیا خالص‌سازی پیچ به وسیله تصفیه امکان‌پذیر است؟ شرایط لازم برای انجام این کار چیست؟
 ۱۱ - ۳۶ چگونگی و چرا شیب منحنی دمای ذوب نمودار فاز یک ماده به چگالی نسبی نرم‌های جامد و مایع آن بستگی دارد؟ به اختصار شرح دهید.

۱۱ - ۵۰ سدیم در یک سیستم مکعبی مرکز پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن 430 pm است. ابعاد مکعبی را که بتوانند یک مول سدیم (۲۳g) را در خود جای دهد محاسبه کنید.
 ۱۱ - ۵۱ آلومینم در یک سیستم مکعبی مرکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد سلول آن 405 pm است. شعاع اتمی آن را محاسبه کنید.
 ۱۱ - ۵۲ کروم در یک سیستم مکعبی مرکز وجوه پرتیلور می‌شود و طول واحد آن 287.8 pm است. شعاع اتمی آن را محاسبه کنید.
 ۱۱ - ۵۳ ایندیم در یک سیستم چهار گوشه‌ای مرکز وجوه پرتیلور می‌شود. در این بلور، فاصله واحد سلولی همسایه به طول 250 pm است و ارتفاع واحد سلول 492 pm است. شعاع اتمی آن را محاسبه کنید.
 ۱۱ - ۵۴ مولکول‌های گزنون در فلوئورید، XeF_4 ، در یک سیستم چهار گوشه‌ای مرکز پرتیلور می‌شوند. در این بلور فاصله واحد سلولی همسایه به طول 499 pm است و ارتفاع واحد سلولی 499 pm است. شعاع اتمی آن را محاسبه کنید.
 ۱۱ - ۵۵ در مطالعه پرتو ایکس یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس

تغییرات فاز و فشار تقریبی آنها را هنگامی که فشار سیستم CO_2 به تدریج، (الف) در دمای ثابت 6°C ؛ (ب) در دمای ثابت 55°C ؛ (ج) در دمای ثابت می‌یابد را توصیف کنید.
 ۱۱ - ۳۳ با توجه به شکل ۱۱-۱۱ تغییرات فاز و دمای تقریبی مربوط به آنها را هنگامی که دمای آب از 3°C به 110°C می‌رسد؛ (الف) در فشار 10^{-3} atm ؛ (ب) در فشار 1 atm ؛ (ج) در فشار 10 atm ؛ (د) توصیف کنید.
 ۱۱ - ۳۴ با توجه به شکل ۱۱-۱۱ تغییرات فاز و دمای تقریبی مربوط به آنها را هنگامی که دمای کربن دی‌اکسید از 80°C به 20°C می‌رسد؛ (الف) در فشار 10 atm ؛ (ب) در فشار 100 atm ؛ (ج) در فشار 70 atm ؛ (د) توصیف کنید.
 ۱۱ - ۳۵ در این روش تصفیه اغلب برای خالص‌سازی جامدات به کار می‌رود. در این روش ماده ناخالص گرم شده و فراورده بلوری خالص بر روی یک سطح سرد متراکم می‌شود. آیا خالص‌سازی پیچ به وسیله تصفیه امکان‌پذیر است؟ شرایط لازم برای انجام این کار چیست؟
 ۱۱ - ۳۶ چگونگی و چرا شیب منحنی دمای ذوب نمودار فاز یک ماده به چگالی نسبی نرم‌های جامد و مایع آن بستگی دارد؟ به اختصار شرح دهید.

انواع جامدهای بلوری

۱۱ - ۳۷ برای ذوب بلورهای زیر بر چه نوع نیروهای باید غلبه کرد؟

۱۱ - ۳۷ برای ذوب بلورهای زیر بر چه نوع نیروهای باید غلبه کرد؟

به طول موج pm ۷۱۹، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه °۱۲۰ هستند. فاصله بین صفحات به وجود آورنده این بازتاب چقدر است؟ سینوس °۱۲۰ برابر ۰.۲۰۸ است.

۱۱ - ۵۶. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور طلا با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج pm ۱۵۴، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه °۲۲.۱۷ هستند. فاصله بین صفحات مسئول این بازتاب چقدر است؟ سینوس °۲۲.۱۷ برابر ۰.۳۷۷ است.

۱۱ - ۵۷. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور، دسته‌ای از صفحات بلوری با $d = ۱۸۰$ nm عامل پیدایش یک انعکاس مرتبه یک با زاویه °۲۰ هستند. طول موج پرتو X به کار رفته چقدر است؟ سینوس °۲۰ برابر ۰.۳۴۵ است.

۱۱ - ۵۸. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور، دسته‌ای از صفحات بلوری با $d = ۲۴۴$ pm عامل پیدایش یک انعکاس مرتبه یک با زاویه °۸.۲۱ هستند. طول موج پرتو X به کار رفته چقدر است؟ سینوس °۸.۲۱ برابر ۰.۱۴۲۸ است.

۱۱ - ۵۹. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج pm ۱۵۴، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه °۱۱.۹۰ به دست آمده است. طول موج پرتوهای ایکس که چنین بازتابی را با زاویه °۱۳.۹۶ نشان می‌دهند چقدر است؟ سینوس °۱۱.۹۰ برابر ۰.۲۰۹۱ و سینوس °۱۳.۹۶ برابر ۰.۲۴۱ است.

۱۱ - ۶۰. در مطالعه پرتو ایکس یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج pm ۱۵۴، یک انعکاس مرتبه یک با زاویه °۱۶.۰ به دست آمده است. طول موج پرتوهای ایکس که چنین بازتابی را با زاویه °۲۰.۳۳ نشان می‌دهند چقدر است؟ سینوس °۱۶.۰ برابر ۰.۲۷۶ و سینوس °۲۰.۳۳ برابر ۰.۳۴۷ است.

۱۱ - ۶۱. در مطالعه دسته‌ای از صفحات بلوری $d = ۲۰۴$ pm با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج pm ۱۵۴، در چه زاویه‌ای یک انعکاس مرتبه یک مشاهده می‌شود؟ در چه زاویه‌ای یک انعکاس مرتبه یک مشاهده می‌شود؟

۱۱ - ۶۲. در مطالعه دسته‌ای از صفحات بلوری با $d = ۳۰۳$ pm با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج pm ۷۱۹، در چه زاویه‌ای یک انعکاس مرتبه یک مشاهده می‌شود؟ در چه زاویه‌ای یک انعکاس مرتبه دوم مشاهده می‌شود؟

بلورهای یونی

۱۱ - ۶۳. (الف) در سلول واحد بلور سدیم کلرید که در شکل ۱۱ - ۲۳ نشان داده شده است چند نوع یون از هر نوع وجود دارد؟ (ب) چگالی نقره کلرید که در ساختار بلوری سدیم کلرید متبلور می‌شود برابر ۵.۵7 g/cm^3 است. طول ضلع سلول واحد AgCl مشابه با سلول NaCl (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ج) با استفاده از معادلات داده شده در بخش ۱۱ - ۱۲ کوتاه‌ترین فاصله بین یون Ag^+ و یون Cl^- را تعیین کنید.

۱۱ - ۶۴. (الف) در سلول واحد بلور سدیم کلرید که در شکل ۱۱ - ۲۳ نشان داده شده است چند نوع یون از هر نوع وجود دارد؟ (ب) چگالی پتاسیم فلوراید که در ساختار بلوری سدیم کلرید متبلور می‌شود برابر ۳.۴۸ g/cm^3 است. طول ضلع سلول واحد KCl مشابه با سلول NaCl (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ج) با استفاده از معادلات داده شده در بخش ۱۱ - ۱۲ کوتاه‌ترین فاصله بین یون K^+ و یون F^- را تعیین کنید.

۱۱ - ۶۵. (الف) در سلول واحد بلور سزیم کلرید که در شکل ۱۱ - ۲۳ نشان داده شده است چند نوع یون از هر نوع وجود دارد؟ (ب) چگالی سزیم کلرید برابر ۳.۹۹ g/cm^3 است. طول ضلع سلول واحد CsCl نشان داده شده در شکل ۱۱ - ۲۳ چقدر است؟ (ج) با استفاده از معادلات داده شده در بخش ۱۱ - ۱۲ کوتاه‌ترین فاصله بین یون Cs^+ و یون Cl^- را تعیین کنید.

۱۱ - ۶۶. (الف) در سلول واحد بلور روی سولفید که در شکل ۱۱ - ۲۳ نشان داده شده است چند نوع یون از هر نوع وجود دارد؟ (ب) چگالی مس (I) کلرید در ساختار بلوری متبلور می‌شود برابر ۴.۱7 g/cm^3 است. طول ضلع سلول واحد CuCl مشابه با ZnS (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ج) با استفاده از معادلات داده شده در بخش ۱۱ - ۱۲ کوتاه‌ترین فاصله بین یون Cu^+ و یون

Cl^- را تعیین کنید. ۱۱ - ۶۷. (الف) سرب (II) سولفید در ساختار سدیم کلرید متبلور می‌شود. کوتاه‌ترین فاصله یون Pb^{2+} و S^{2-} برابر pm ۲۹۷ است. طول ضلع سلول واحد PbS مشابه با سلول NaCl (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ب) چگالی PbS بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱۱ - ۶۸. (الف) پتاسیم کلرید در ساختار سدیم کلرید متبلور می‌شود. کوتاه‌ترین فاصله یون K^+ و Cl^- برابر pm ۳۱۴ است. طول ضلع سلول واحد KCl مشابه با سلول NaCl (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ب) چگالی KCl بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱۱ - ۶۹. (الف) تالم (I) کلرید در ساختار سزیم کلرید متبلور می‌شود. کوتاه‌ترین فاصله یون Tl^+ و Cl^- برابر pm ۳۳۳ است. طول ضلع سلول واحد TlCl مشابه با سلول CsCl (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ب) چگالی TlCl بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱۱ - ۷۰. کادمیوم سولفید در ساختار بلوری روی سولفید متبلور می‌شود. کوتاه‌ترین فاصله یون Cd^{2+} و S^{2-} برابر pm ۲۵۳ است. طول ضلع سلول واحد CdS مشابه با ZnS (شکل ۱۱ - ۲۳) چقدر است؟ (ب) چگالی CdS بر حسب g/cm^3 چقدر است؟

۱۱ - ۷۱. در یک بلور معین، فاصله بین مرکز کاتیونها و آنیون مجاورشان تقریباً برابر با مجموع شعاع یونی آن دو یون است. برخی از شعاع‌های یونی عبارتند از: Na^+ ۹۵ pm، K^+ ۱۳۳ pm، Ca^{2+} ۹۹ pm، Ba^{2+} ۱۳۵ pm، Ni^{2+} ۶۹ pm، Ag^+ ۱۲۶ pm، Cl^- ۱۸۱ pm، Br^- ۱۹۵ pm، O^{2-} ۱۴۰ pm، S^{2-} ۱۸۴ pm. با توجه به معادله ۱۱ - ۱۲ همین فصل بلورهای زیر را (که هر کدام در سیستم سدیم کلرید متبلور می‌شوند) برحسب کاهش انرژی شبکه (ابتدا منفی‌ترین مقدار) مرتب کنید: CaS، BaO، AgCl، KCl، NaBr، و NiS.

۱۱ - ۷۲. در یک بلور معین، فاصله بین مرکز کاتیونها و آنیون مجاورشان تقریباً برابر با مجموع شعاع یونی آن دو یون است. برخی از شعاع‌های یونی عبارتند از: Na^+ ۹۵ pm، K^+ ۱۳۳ pm، Ag^+ ۱۲۶ pm، Mg^{2+} ۶۵ pm، Sr^{2+} ۱۱۳ pm، Mn^{2+} ۸۰ pm، F^- ۱۳۶ pm، I^- ۲۱۶ pm، O^{2-} ۱۴۰ pm، S^{2-} ۱۸۴ pm. با توجه به معادله ۱۱ - ۱۲ که در بخش ۱۱ - ۱۵ آمده است، بلورهای زیر را (که هر کدام در سیستم سدیم کلرید متبلور می‌شوند) برحسب انرژی شبکه (ابتدا منفی‌ترین مقدار) مرتب کنید: MgO، KF، AgF، و MnO.

ساختارهای ناقص

۱۱ - ۷۳. کادمیوم اکسید، CdO در سیستم سدیم کلرید با چهار یون Cd^{2+} و O^{2-} در هر سلول واحد متبلور می‌شود (شکل ۱۱ - ۲۳). تعیین کنید که در هر حال، این ترکیب معمولاً غیر استوکیومتری است و فرمول تقریبی آن $\text{Cd}_{۰.۹۵}\text{O}$ است. علت پدیده‌آمان نقص در این ساختار قرار گرفتن آن‌ها می‌باشد. جای یون‌های Cd^{2+} و O^{2-} در همین تعداد موقعیت‌های آتیونی خالی می‌ماند.

۱۱ - ۷۴. چند درصد مواضع آتیونی خالی است؟ (ب) اگر طول سلول واحد pm ۴۹۹ باشد، چگالی بلور کامل چقدر است؟ (ج) چگالی بلور غیر استوکیومتری چقدر است؟ وزن اتمی Cd را ۱۱۲.۴ و وزن اتمی O را ۱۶ در نظر بگیرید.

۱۱ - ۷۴. (الف) طول ضلع سلول واحد NaCl در شکل ۱۱ - ۲۳ برابر ۵۶۳.۸ pm و چگالی NaCl ۲.۱۶۵ g/cm^3 است. با استفاده از این داده‌ها وزن مولکولی ظاهری NaCl را تا چهار رقم یاعنی محاسبه کنید. (ب) تفاوت بین مقدار محاسبه شده از روی داده‌های بلور و وزن مولکولی واقعی NaCl (۵۸.۴۴) به نقص بلور نسبت داده شده که در آن آن‌ها Na جایگزین یون‌های Na^+ شده و همین تعداد یون‌های Cl^- از مواضع بلور حذف شده است. براساس پاسخ خود در قسمت (الف)، درصد مواضع آتیونی خالی را در بلور محاسبه کنید.

مسائل طبقه بندی نشده

۷۵ - ۱۱ در هر یک از زوج‌های زیر کدام ماده دارای دمای ذوب بالاتری است؟ (الف) Li یا H_2 (ب) LiH یا H_2 (ج) Li یا LiH ؛ (د) H_2 یا Cl_2 ؛ (ه) H_2 یا HCl (و) H_2O یا H_2S ؛ (ز) CH_4 یا SiH_4 ؟ چرا؟

۷۶ - ۱۱ فشار بخار هیتان در 90°C برابر 775 atm و در 6°C برابر 275 atm است. مقدار آنتالپی تبخیر مولی را محاسبه کنید. دمای جوش نورمال هیتان چقدر است؟

۷۷ - ۱۱ لیتیم در سیستم مکعبی مرکز پر متبلور می‌شود و طول ضلع سلول واحد آن 350 pm است. وزن اتمی لیتیم 6.94 و چگالی آن 534 g/cm^3 است. با استفاده از این داده‌ها عدد آووگادرو را محاسبه کنید.

۷۸ - ۱۱ شعاع اتمی مولیبدن برابر 136 pm است و در یک سیستم مکعبی مرکز پر متبلور می‌شود. طول ضلع یک سلول واحد آن چقدر است؟ چگالی Mo چقدر است؟

۷۹ - ۱۱ در مطالعه پرتو ایکس یک بلور با استفاده از پرتوهای ایکس به طول موج 192 pm ، یک انکسار مرتبه یک با زاویه 25.9° به دست می‌آید. فاصله d ، بین صفحات به وجود آورنده این بازتاب چقدر است؟ سینوس 25.9° برابر 0.4368 است.

۸۰ - ۱۱ فرض کنید اتم‌های سُلَب کروی به شعاع r ، یک سلول واحد مکعبی مرکز پر تشکیل دهند. با استفاده از معادلات بخش ۱۱ - ۱۲ مقادیر زیر را

بر حسب r محاسبه کنید: (الف) طول ضلع یک سلول واحد؛ (ب) حجم یک سلول واحد؛ (ج) حجم کل اتم‌هایی که یک سلول واحد را تشکیل می‌دهند؛ (د) درصد حجم یک سلول واحد که فضای خالی است.

* ۱۱ - ۸۱ فرض کنید اتم‌های سُلَب کروی به شعاع r ، یک سلول واحد مکعبی مرکز پر تشکیل دهند. با استفاده از معادلات بخش ۱۱ - ۱۲ مقادیر زیر را بر حسب r محاسبه کنید: (الف) طول ضلع یک سلول واحد؛ (ب) حجم یک سلول واحد؛ (ج) حجم کل اتم‌هایی که یک سلول واحد را تشکیل می‌دهند؛ (د) درصد حجم یک سلول واحد که فضای خالی است. پاسخ خود را با مسئله ۱۱ - ۸۰ مقایسه کنید. کدامیک از این دو سلول واحد، مراکز وجوه پر یا مرکز پر، به صورت متراکم‌تری چیده شده‌اند؟

۸۲ - ۱۱ تقص‌های بلوری که سبب تغییر استوکیومتری بلور و یا عدم تغییر آن می‌شوند را نام ببرید.

* ۱۱ - ۸۳ آهن (II) اکسید در ساختار NaCl یا چهارکاتیون و چهارآنیون در هر سلول واحد، متبلور می‌شود (شکل ۱۱ - ۲۳ را ببینید). ولی این بلورها معمولاً کمبود آهن دارند. برخی از مواضع کاتیونی خالی هستند و برخی به جای یون‌های Fe^{2+} یون‌های Fe^{3+} دارند، اما ترکیب یون‌ها چنان است که ساختار بلوری از نظر الکتریکی خنثی است. فرمول این بلور Fe_xO است. (الف) نسبت یون‌های Fe^{2+} به یون‌های Fe^{3+} در بلور چقدر است؟ (ب) چند درصد از مواضع کاتیونی خالی هستند؟ راهنمای: بلوری شامل 1000 یون O^{2-} را در نظر بگیرید.

محلول‌ها، مخلوط‌های همگن هستند. محلول‌ها را اغلب براساس حالت فیزیکی آنها طبقه‌بندی می‌کنند؛ محلول‌های جامد، گازی، و مایع را می‌توان تهیه کرد. قانون فشارهای جزئی دالتون، رفتار محلول‌های گازی که هوا متداول‌ترین آنهاست را بیان می‌کند. برخی از آلیاژها، محلول‌های جامدند؛ سکه‌های نقره محلول‌هایی از مس حل شده در نقره‌اند، و برنج محلول جامد روی در مس است. البته تمام آلیاژها، محلول جامد نیستند. بعضی از آنها مخلوط‌های ناهمگن هستند، و برخی دیگر ترکیبات بین فلزی به شمار می‌روند. محلول‌های مایع متداول‌ترین محلول‌ها و از دیدگاه شیمی‌دانان، مهم‌ترین آنها هستند.

۱۲-۱ اهمیت محلول‌ها

معمولاً، جزئی از یک محلول را که از لحاظ مقدار بیش از اجزای دیگر است، حلال و سایر اجزاء را حل شده نامند. البته، کاربرد این واژه‌ها اختیاری است و دقت چندانی ندارد. گاهی آسان‌تر است که جزئی از محلول را با آنکه مقدارش کم است، حلال بنامیم. در موارد دیگری، کاربرد واژه‌های حل‌شونده و حلال درمورد اجزای یک محلول اهمیت چندانی ندارد (مثلاً در توصیف محلول‌های گازی).

برخی از مواد به‌ر نسبتی در یکدیگر حل می‌شوند. امثال پدبیری کامل اجزای تمام محلول‌های گازی و برخی از محلول‌های جامد و مایع، از ویژگی‌های مهم آنهاست. ولی درمورد اغلب مواد، حدی برای مقدار ماده حل‌شده در یک حلال وجود دارد. انحلال‌پذیری یک ماده در یک حلال مخصوص و در دمای معین، بیشترین مقدار از آن ماده است که در مقدار معینی از آن حلال حل می‌شود و سیستم پایدارتری به وجود می‌آورد.

برای یک محلول معین، مقدار ماده حل‌شده در مقدار مشخصی از حلال یا حل‌شده در مقدار مشخصی از یک محلول را غلظت ماده حل‌شونده گویند. محلول‌هایی که غلظت ماده حل‌شده در آنها نسبتاً کم باشد، محلول‌های رقیق نامیده می‌شوند. و آنهایی را که غلظت نسبتاً زیادی دارند، محلول‌های غلیظ گویند.

اگر به مقداری از یک حلال مایع، مقدار زیادی ماده حل‌شونده (بیشتر از آنچه که معمولاً حل می‌شود) اضافه کنیم، بین ماده حل‌شده و ماده حل‌شونده باقی‌مانده تعادل برقرار می‌شود:

ماده حل‌شده \rightleftharpoons ماده حل‌شونده باقی‌مانده

ماده حل‌شونده باقی‌مانده ممکن است جامد، مایع، یا گاز باشد. در تعادل چنین سیستمی، سرعت حل شدن ماده حل‌شونده خالص برابر با سرعت خارج شدن ماده حل‌شده از محلول است. در نتیجه، غلظت ماده حل‌شده، درحالت تعادل، ثابت می‌ماند. چنین محلولی را محلول اشباع‌شده یا محلول سیرشده می‌گویند، و غلظت آن برابر با انحلال‌پذیری ماده حل‌شونده موردنظر است.

وجود چنین تعادل‌های پویا (دینامیک) از طریق آزمایش نشان داده شده است. اگر بلورهای ریز یک ماده حل‌شونده جامد به محلول سیرشده‌ای از همان ماده اضافه شود، ملاحظه می‌شود که اندازه و شکل بلورها تغییر می‌کند. در صورتی که طی آزمایش، غلظت محلول سیرشده تغییر نمی‌کند و مقدار اضافی ماده حل‌شونده نیز افزایش یا کاهش نمی‌یابد.

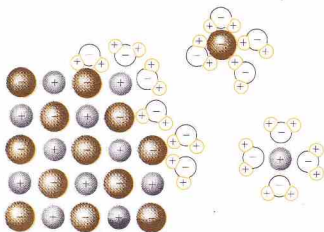
غلظت ماده حل‌شده در یک محلول سیرشده کمتر از غلظت آن در یک محلول سیر شده است. از سوی دیگر می‌توان با استفاده از ماده حل‌شونده جامد، یک محلول فوق‌سیر (یا فوق‌اشباع) تهیه کرد که در آن غلظت ماده حل‌شده بالاتر از غلظت یک محلول سیر شده است. محلول فوق‌سیر، حالتی ناپایدار دارد و اگر مقدار بسیار کمی از ماده حل‌شونده به آن افزوده شود، مقداری از ماده حل‌شده که بیش از مقدار لازم برای اشباع محلول، در آن وجود دارد، رسوب می‌کند.

۱۲-۲ فرایند انحلال

تنها نیروی بین مولکولی، میان مولکول‌های کووالانسی غیرقطبی، نیروهای لندن است. از سوی دیگر، نیروهای جاذبه بین مولکولی میان مولکول‌های کووالانسی قطبی، علاوه بر نیروهای لندن، به نیروهای دوقطبی-دوقطبی نیز بستگی دارد. در موادی که دارای پیوند هیدروژنی هستند، نیروهای بین مولکولی به‌طور غیرعادی قوی است.

مواد غیرقطبی و موادقطبی، معمولاً، در یکدیگر انحلال ناپذیرند. مثلاً کرین تتراکلرید (یک ماده غیرقطبی) در آب (یک ماده قطبی) حل نمی‌شود. جاذبه بین یک مولکول آب با مولکول کرین (که نسبتاً بزرگ‌تر از جاذبه بین مولکول کرین تتراکلرید و یک مولکول آب است، در نتیجه، مولکول‌های کرین تتراکلرید «وانده می‌شوند» و این دو ماده، یک سیستم مایع دو لایه‌ای به‌وجود می‌آورند.

پد، یک ماده غیرقطبی است و در کرین تتراکلرید حل می‌شود. جاذبه بین مولکول‌های I_2 در پد جامد با جاذبه بین مولکول‌های CCl_4

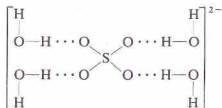


شکل ۱۲- ۱ انحلال یک بلور یونی در آب

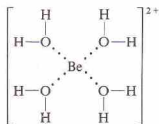
از بلور جدا شوند و در فاز مایع شناور گردند. یون‌های حل شده آب پوشیده‌اند، درحالی‌که با پوششی از مولکول‌های آب محاصره شده‌اند در محلول حرکت می‌کنند. تمام یون‌ها در محلول آبی آب پوشیده‌اند.

۱۲- ۳ یون‌های آب پوشیده

یون‌های منفی در محلول آبی به وسیلهٔ جاذبهٔ بین یون و اتم‌های هیدروژن مولکول آب آب پوشیده شده‌اند. در برخی موارد (مثلاً در مورد یون سولفات)، این جاذبه‌ها ممکن است مربوط به یک یا چند پیوند هیدروژنی باشد:



یون‌های مثبت به وسیله جاذبهٔ بین یون و زوج الکترون‌های ناپیوندی اتم اکسیژن مربوط به مولکول‌های آب آب پوشیده می‌شوند. این جاذبه‌ها قوی هستند، در بسیاری از موارد، هر کاتیون به وسیله تعداد معینی از مولکول‌های H_2O آب پوشیده می‌شود.

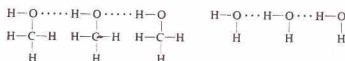


مولکول‌های دیگری از آب با این مولکول‌های پیوسته به کاتیون یا آنیون، پیوند هیدروژنی می‌دهند. ولی این لایه‌های بیرونی مولکول‌های آب، به‌طور ضعیف‌تری به یکدیگر پیوسته‌اند. راستی، چه عواملی سبب تشکیل بر همکنش‌های قوی بین یون و مولکول‌های آب می‌شود؟

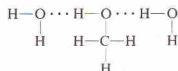
۱- یون‌های دارای بارالکتریکی زیاد، با نیروی بیشتری اتم‌های H یا O مولکول‌های H_2O را جذب می‌کنند.

در کربن تتراکلرید، از لحاظ نوع و مقدار، تقریباً یکسان است. از این رو، به‌وجود آمدن جاذبه‌های قوی بین یُد و کربن تتراکلرید می‌تواند به مولکول‌های ید امکان مزوج شدن با مولکول‌های CCl_4 را بدهد. محلول حاصل یک مخلوط مولکولی بی‌نظم است.

متیل الکل، CH_3OH ، مانند آب، شامل مولکول‌های قطبی است که بسیار به هم پیوسته‌اند. در هر دو مایع (اگر خالص باشند)، مولکول‌ها از طریق پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر جذب می‌شوند:



متیل الکل و آب به‌نسبت باهم امتزاج پذیرند. در محلول متیل الکل در آب، مولکول‌های CH_3OH و H_2O با پیوند هیدروژنی به هم پیوسته‌اند:



متیل الکل در حلال‌های غیرقطبی حل نمی‌شود. بر جاذبهٔ بین مولکولی قوی در متیل الکل خالص نمی‌توان غلبه کرد، مگر آنکه مولکول‌های حلال بتوانند نیروهای جاذبهٔ برابری، یا تقریباً برابری، با نیروهای جاذبهٔ مولکول‌های متیل الکل به‌وجود آورند.

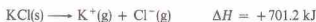
به‌طور کلی مواد قطبی فقط در حلال‌های قطبی و مواد غیرقطبی در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند. نخستین قاعدهٔ انحلال پذیری این است که «نظیر در نظیر حل می‌شود». بلورهای شبکه‌ای (مثلاً الماس)، که در آنها اتم‌های تشکیل دهندهٔ بلور با پیوندهای کووالانسی به یکدیگر پیوسته‌اند، در تمام مایعات انحلال‌ناپذیرند. این ساختار بلوری پایدارتر از آن است که طی فرایند انحلال شکسته شود. هیچ پتانسیل جاذبه‌ای بین حلال - حل شده نمی‌تواند به قدرت پیوند کووالانسی در این نوع بلور برسد.

مایعات قطبی (به‌ویژه آب) می‌توانند حلال بسیاری از ترکیبات یونی باشند. یون‌های مواد حل شده با نیروی الکترواستاتیکی به وسیلهٔ مولکول‌های قطبی حلال جذب می‌شوند، یعنی یون‌های منفی به وسیله قطب‌های مثبت مولکول‌های حلال و یون‌های مثبت به‌وسیلهٔ قطب‌های منفی مولکول‌های حلال کشیده می‌شوند. این جاذبه‌های یون - دو قطبی می‌توانند نسبتاً قوی باشند.

در شکل ۱۲- ۱، حل شدن یک بلور یونی در آب نمایش داده شده است. یون‌های مستقر در مرکز بلور، به وسیله یون‌هایی از بلور که بار مخالف دارند، بطور مساوی در تمام جهات کشیده می‌شوند. ولی جاذبهٔ الکترواستاتیکی بر یون‌های سطح بلور نامتعادل هستند. مولکول‌های آب به سوی این یون‌های سطحی کشیده می‌شوند، یعنی سر مثبت مولکول‌های آب به سوی آنیون‌ها، و سر منفی مولکول‌های آب به سوی کاتیون‌ها جذب می‌شوند. جاذبه‌ای که به این ترتیب بین مولکول‌های دو قطبی و یون‌ها به‌وجود می‌آید موجب می‌شود که یون‌ها

تغییر آنتالپی مربوط به تهیه یک محلول، نتیجه کلی انرژی لازم برای شکستن برخی پیوندها یا جاذبه‌های شیمیایی (ماده حل شونده - ماده حل شونده، و حلال - حلال) و انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندهای جدید (ماده حل شونده - محلول) است. مثلاً آنتالپی انحلال برای تهیه محلولی از KCl در آب را می‌توان مجموع دو تغییر آنتالپی دانست:

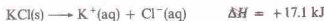
۱ - انرژی لازم برای شکستن ساختار بلوری KCl و تشکیل فرم گازی یونها (انرژی شبکه با تغییر علامت):



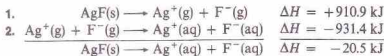
۲ - آنتالپی آب‌پوشی KCl که انرژی آزاد شده در اثر آب‌پوشی یون‌های گازی است:



آنتالپی آب‌پوشی در واقع مجموع دو تغییر آنتالپی است: انرژی لازم برای شکستن پیوندهای هیدروژنی بین برخی از مولکول‌های آب و انرژی آزاد شده در اثر آب‌پوشی یونها به وسیله این مولکول‌ها. در هر حال، مطالعه این دو اثر به‌طور جداگانه دشوار است. در این مثال فرایند کلی گرماگیر است. آنتالپی انحلال مثبت است، زیرا انرژی لازم در مرحله اول بیشتر از انرژی آزاد شده در مرحله دوم می‌باشد:



برخی از آنتالپی‌های انحلال منفی‌اند زیرا انرژی بیشتری در اثر آب‌پوشی یون‌های ماده حل شونده (مرحله ۲) آزاد می‌شود تا انرژی لازم برای شکستن ساختار بلوری (مرحله ۱):



عوامل به وجود آورنده مقداری بزرگ و مثبت برای مرحله اول (بار یونی زیاد و یون‌های کوچک بخش ۱۲ - ۳ را ببینید)، سبب به وجود آمدن مقداری بزرگ و منفی در مرحله دوم نیز می‌شوند. به این ترتیب، قدرمطلق مقادیر به دست آمده در هر دو مرحله به یکدیگر نزدیک‌اند. آنتالپی انحلال بسیار کوچک‌تر از هر یک از آنهاست. خطای نسبتاً کوچکی در اندازه‌گیری انرژی شبکه یا آنتالپی آب‌پوشی می‌تواند منجر به خطای نسبتاً بزرگی در آنتالپی انحلال شود. برای مثال، محاسبه بیش از در نظر بگیرید که در آن، آنتالپی انحلال AgF را به دست آوردیم. خطای ۱۰ kJ در هر یک از مقادیر اولیه (که حدود ۱٪ خطا در هر مورد است) باعث می‌شود که نتیجه نهایی تا ۱۰ kJ خطا داشته باشد که در مورد آنتالپی انحلال، خطایی در حدود ۵۰٪ است!

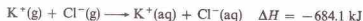
اگر حلال دیگری بجای آب در تهیه محلول به کار گرفته شود، همین تحلیل را می‌توان به کار برد. مقدار مربوط به مرحله دوم را آنتالپی انحلال‌پوشی می‌نامیم.

در مورد انحلال مواد غیر یونی نیز همین ملاحظات را می‌توان به کار

۲ - یون‌های کوچک مؤثرتر از یون‌های بزرگ‌اند، زیرا چگالی بار الکتریکی در یون‌های کوچک‌تر بیشتر است. تعدادی از ترکیبات کروآلانیس فلزات در محلول آبی، یون‌های آب‌پوشیده تولید می‌کنند. همان‌عاملی که نقش اصلی را در به وجود آوردن خصالت کروآلانیس ترکیبات بریلیم دارد (نسبت بالای بار یون به اندازه یون) سبب تشکیل یون‌های آب‌پوشیده بسیار پایدار می‌شود:

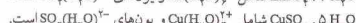
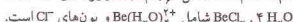
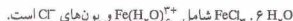


تشکیل یک پیوند همواره با آزاد شدن انرژی همراه است، و شکستن یک پیوند نیز همیشه انرژی می‌خواهد. انرژی آزاد شده طی یک فرایند فرضی که در آن یون‌های آب‌پوشیده از یون‌های گازی به وجود آمده باشند را آنتالپی آب‌پوشی آن یونها نامند. برای مثال،



بزرگی آنتالپی آب‌پوشی به غلظت محلول نهایی بستگی دارد. اگر وضعیت خاصی بیان نشده باشد (مانند مثال قبلی)، فرض می‌شود که تغییر آنتالپی به فرایندی مربوط است که در آن، یونها تا بالاترین حد ممکن آب‌پوشیده شده باشند. میزان بالای آب‌پوشی فقط در صورتی حاصل می‌شود که محلول بسیار رقیق باشد. مقادیر ΔH مربوطه را آنتالپی آب‌پوشی در وقت بی‌نهایت نامند.

مقدار آنتالپی آب‌پوشی، نشانه قدرت جاذبه بین یونها و مولکول‌های آب پوشاننده آنهاست. یک مقدار بزرگ و منفی (که نشان‌دهنده زیادبودن انرژی آزاد شده است) بیانگر آب‌پوشی مؤثر یون‌هاست. اغلب، یون‌های آب‌پوشیده در جامدات بلوری حاصل از تبخیر محلول‌های آبی نکه‌ها، باقی می‌مانند. به این ترتیب،



مولکول‌های آب می‌توانند با گرفتن مواضعی در ساختار بلور، و بدون همراه شدن با یک یون مشخص، در بلورهای آب‌پوشیده (مثلاً $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) قرار گیرند، همچنین، با اشغال حفره‌هایی در ساختار بلور (مثلاً سیلیکات‌های آبدار موسوم به زئولیت‌ها)، با آن همراه شوند.

۱۲ - ۲ آنتالپی انحلال

تغییر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن یک ماده حل شونده در یک حلال حل می‌شود را آنتالپی انحلال نامند. مقدار آنتالپی انحلال (برحسب کیلوژول بر مول ماده حل شونده)، همانند آنتالپی آب‌پوشی به غلظت محلول نهایی بستگی دارد. بجز در مواردی که مشخص شده باشد، آنتالپی انحلال فقط در تهیه محلول‌هایی با رقت بی‌نهایت به کار می‌رود. آنتالپی انحلال برای هر ماده حل شونده و هر حلال، در رقت بی‌نهایت ثابت است.

اغلب مواد حل‌شونده یونی به همین ترتیب رفتار می‌کنند.^۲ قفسهٔ انحلال یک جسم در یک محلول تقریباً سیرشده را در نظر بگیرید که با آزاد شدن گرم همراه است:



براساس پیش‌بینی اصل لوشاتلیه اگر دما افزایش یابد، این سیستم به سمت چپ (جهت جذب گرما) میل کرده و مادهٔ حل‌شده رسوب می‌کند. اگر یک مادهٔ حل‌شونده دست‌خوش فرایند انحلال‌گرم‌آزاد شود، انحلال‌پذیری مادهٔ حل‌شونده، با افزایش دما کاهش می‌یابد. برخی از ترکیبات یونی (مانند Li_2CO_3 و Na_2SO_4) چنین رفتار می‌کنند. علاوه بر این انحلال‌پذیری تمام گازها با افزایش دما کاهش می‌یابند. گرم‌کردن یک نوشابه، سبب خارج‌شدن حباب‌های کربن دی‌اکسید از محلول می‌شود. تغییر انحلال‌پذیری نسبت به تغییر دما بستگی به مقدار آنتالپی انحلال دارد. انحلال‌پذیری موادی که آنتالپی انحلال آنها کم است، با تغییر دما تغییر چندانی نمی‌کنند.

تأثیر تغییر فشار بر انحلال‌پذیری مواد حل‌شوندهٔ جامد و مایع معمولاً کم است. ولی افزایش یا کاهش فشار بر محلول‌هایی که یک گاز در آنها حل شده است، اثر قابل ملاحظه‌ای دارد. ویلیام هنری^۳ در ۱۸۰۳ میلادی کشف کرد که مقدار گازی که در مقدار معینی از یک مایع، در دمای ثابت، حل می‌شود، با فشار جزئی گاز بالای محلول نسبتاً مستقیم دارد. قانون هنری فقط برای محلول‌های رقیق و فشارهای نسبتاً کم معتبر است. گازهایی که انحلال‌پذیری‌شان بسیار زیاد است، اغلب برحلال خود اثر شیمیایی دارند (برای مثال، گاز هیدروژن کلرید وقتی در آب حل می‌شود، بر آب اثر کرده، هیدروکلریک‌اسید تولید می‌کند)، این محلول‌ها از قانون هنری پیروی نمی‌کنند.

خون غواصانی که در اعماق دریا فعالیت می‌کنند در اثر فشار نسبتاً بالای آب، به وسیلهٔ هوا اشباع می‌شود. اگر این فشار، در اثر بازگشت سریع به سطح آب، به سرعت کم شود، هوا از محلول خارج شده و به صورت حباب‌هایی در دستگاه گردش خون به حرکت در می‌آید. این حالت موجب تکان‌های عصبی و همچنین پیدایش اختلال در گردش خون می‌شود و ممکن است مرگ‌آور باشد. راه جلوگیری از این مشکل، استفاده از جؤ مصنوعی هلیوم و اکسیژن به جای هوا (عمدتاً اکسیژن و

برد. انرژی شبکهٔ بلورهای مولکولی به اندازهٔ انرژی شبکهٔ بلورهای یونی نیست، زیرا قدرت نیروهای نگهدارندهٔ بلورهای مولکولی در کنار یکدیگر به قدرت بلورهای یونی نمی‌رسد. البته انرژی حلال‌پوشی نیز برای ترکیبات مولکولی پایین است. برای اجسام مولکولی که بدون یونش و بدون برهمکنش قابل توجه حلال - حل‌شونده در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند، آنتالپی انحلال گرماگیر است و مقدار آن نیز در حدود آنتالپی ذوب مادهٔ حل‌شونده می‌باشد.

گازها به تدریج در مایعات حل می‌شوند و طی این فرایند، گرما آزاد می‌شود. چون برای جداسازی مولکول‌های گاز انرژی لازم نیست، تغییر عمدهٔ آنتالپی در این فرایندهای انحلال فقط شامل حلال‌پوشی مولکول‌های گاز است؛ به این ترتیب، فرایند گرمازا است. البته، موارد استثنا هم وجود دارد، به‌ویژه در صورتی که گاز (حل‌شونده) با مایع (حلال) واکنش بدهد.

۱۲-۵ اثر دما و فشار بر انحلال‌پذیری

اثر تغییر دما بر انحلال‌پذیری یک جسم به جذب گرما یا آزاد شدن گرما ضمن تهیهٔ یک محلول سیرشده، بستگی دارد. فرض کنید که مقدار کوچکی از یک مادهٔ حل‌شونده در یک محلول تقریباً سیرشده، با جذب گرما، حل شود. تعادل بین حل‌شوندهٔ جامد اضافی و حل‌شوندهٔ حل‌شده در محلول سیرشده به صورت زیر است:



اثر تغییر دما بر این سیستم را می‌توان با استفاده از اصل پیشنهاده، هانری لوشاتلیه^۱ در سال ۱۸۸۴ پیش‌بینی کرد. اصل لوشاتلیه می‌گوید که اعمال هر نوع فشار بر یک سیستم درحال تعادل، موجب می‌شود که سیستم به نحوی عمل کند که با این فشار مقابله شود و حالت تعادل جدیدی برقرار گردد.

فرض کنید طرفی حاوی یک محلول سیرشده از نوع محلول‌های سیرشدهٔ قبلی داشته باشیم که با مقداری مادهٔ حل‌شوندهٔ اضافی در تعادل باشد. می‌خواهیم اثر افزایش دما را مطالعه کنیم. براساس اصل لوشاتلیه، سیستم به نحوی عمل خواهد کرد که دما پایین بیاید. این کار را با جابه‌جایی درجهت جذب گرما (در معادله پیش، به سمت راست) انجام می‌دهد. این جابه‌جایی به معنی انحلال مقدار بیشتری از مادهٔ حل‌شونده است. نتیجه می‌گیریم که در این مورد مشخص، افزایش دما سبب افزایش انحلال‌پذیری می‌شود.

اگر دما را کاهش دهیم، چه خواهد شد؟ اصل لوشاتلیه پیش‌بینی می‌کند که سیستم به نحوی عمل خواهد کرد که دما افزایش یابد - به شيوه‌ای که دما آزاد شود. واکنش به سمت چپ متمایل می‌شود؛ یعنی ماده حل‌شده رسوب می‌دهد و از محلول خارج می‌شود. نتیجه می‌گیریم که در مورد این حل‌شوندهٔ مشخص، کاهش دما سبب کاهش انحلال‌پذیری می‌شود. هر دو نتیجه‌گیری ما در واقع، یکسان هستند. اگر یک مادهٔ حل‌شونده دست‌خوش فرایند انحلال‌گرم‌ناگیر شود، انحلال‌پذیری مادهٔ حل‌شونده با افزایش دما افزایش خواهد یافت.

1. Henri Le Chatelier

۲. مقدار گرمای آزاد شده یا جذب شده در اثر انحلال یک مول از مادهٔ حل‌شونده در یک حلال به مقدار حلال بستگی دارد. مقادیر ΔH بحث شده در اینجا به تهیه محلول‌های سیرشده از محلول‌های تقریباً سیرشده اشاره دارند. ولی مقادیر ΔH ثبت شده به‌صورت آنتالپی انحلال، اغلب به تهیهٔ محلول‌های رقیق مربوطاند. برای یک حل‌شوندهٔ مشخص، مقادیر عددی در دو عبارت ΔH متفاوت‌اند. گاهی اوقات، مقدار ΔH برای تهیهٔ یک محلول غلیظ، مقدار مثبت است و مقدار ΔH برای تهیهٔ یک محلول رقیق، مقداری منفی می‌باشد. در یک محلول رقیق، یون‌ها به صورت کامل‌تری آب‌پوشیده می‌شوند تا در یک محلول غلیظ. در نتیجه ضمن تهیهٔ یک محلول رقیق، انرژی بیشتری در اثر آب‌پوشی یون‌ها به‌دست می‌آید تا در تهیهٔ یک محلول غلیظ.

3. William Henry