

## انواع پیوندهای شیمیایی:

**1- پیوند یونی:** از انتقال الکترون از یک نوع اتم به نوع دیگر تشکیل می شود، اتم مربوط با از دست دادن الکترون به یون مثبت و با گرفتن الکترون به یون منفی تبدیل می شود. جاذبه الکترواستاتیکی بین یونها برقرار است.

**2- در پیوند کووالانسی** الکترونها منتقل نمی شوند بلکه به اشتراک گذاشته می شوند، مولکول از اتمهایی تشکیل شده که با یکدیگر پیوند کووالانسی دارند.

**3- پیوند فلزی** در فلزات و آلیاژها وجود دارد. اتمهای فلز در یک ساختار سه بعدی قرار دارند الکترونها لایه بیرونی آزادانه در حال حرکت هستند.

## پیوند کووالانسی

در حالتی که دو اتم متصل شده یکسان باشند، امکان انتقال الکترون از یک اتم به اتم دیگر وجود ندارد. در این حالت دو اتم یک یا چند الکترون را بین خود به اشتراک می گذارند و به آرایش گاز نجیب می رسند. الکترونهاي مشترک برای هر دو اتم در نظر گرفته می شوند. تشکیل پیوند کووالانسی به روش لوئیس یا الکترون نقطه‌ای در زیر نمایش داده شده است.



## الکترون‌گاتیوی

میزان تمایل یک اتم برای جذب الکترون در یک مولکول را، الکترون‌گاتیوی آن اتم می‌گوئیم.

در یک گروه از بالا به پائین با افزایش شعاع اتم الکترون‌گاتیوی کاهش می‌یابد. در یک دوره از چپ به راست با کاهش شعاع اتم لکترون‌گاتیوی افزایش می‌یابد. پس الکترون‌گاتیوترین عناصر در سمت راست و بالای جدول قرار می‌گیرند.

Increasing electronegativity

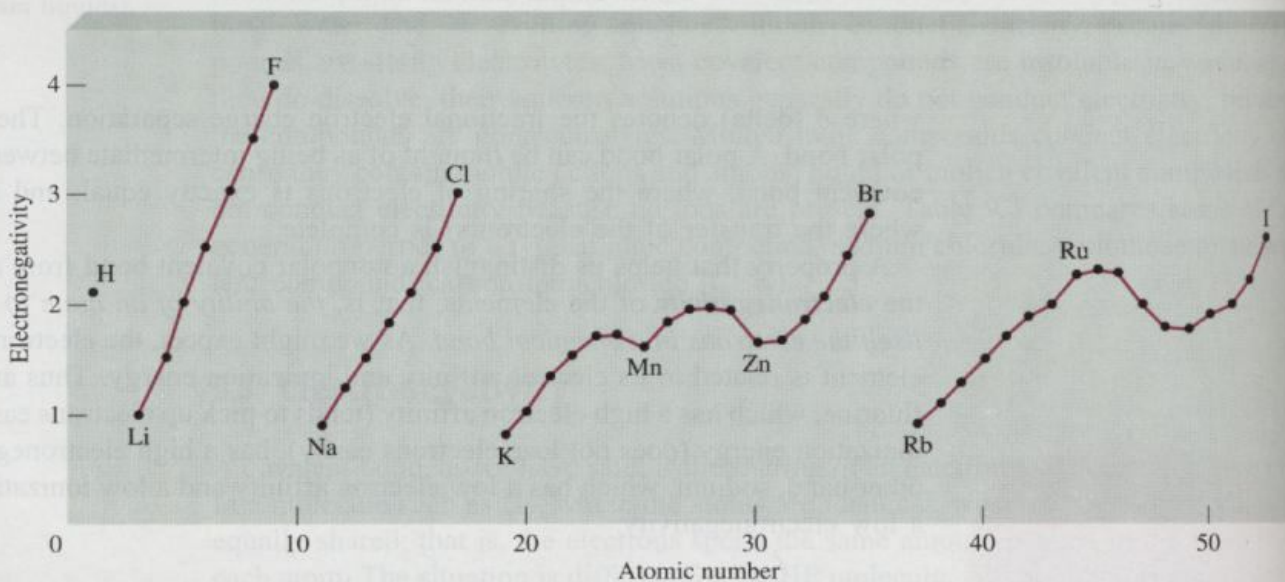
1A										8A											
H																	B	C	N	O	F
2.1																	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Li	Be															Al	Si	P	S	Cl	
1.0	1.5															1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Ga	Ge	As	Se	Br					
0.9	1.2											1.6	1.8	2.0	2.4	2.8					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I					
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At					
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2					
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg										
0.7	0.9	1.0-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9										
Fr	Ra																				
0.7	0.9																				

الکترونگاتیوی در یک گروه

از بالا به پایین کم و در یک

دوره از چپ به راست

افزایش می یابد.



تفاوت الکترونگاتیوی عناصر میزان کوالانسی بودن پیوند بین آنها را به دست می دهد.

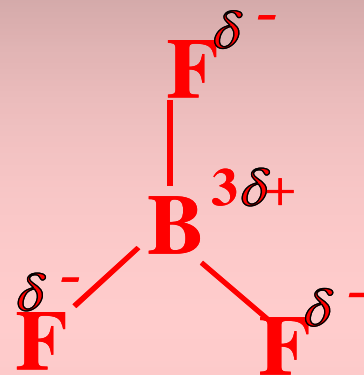
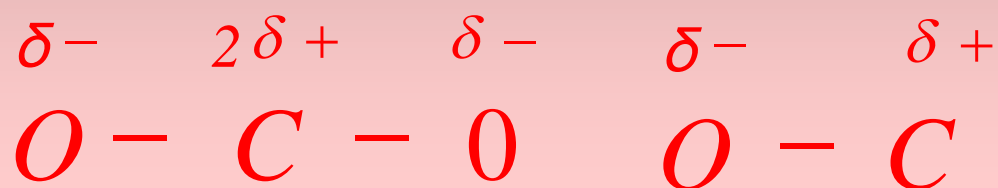
در یک مولکول اتم با الکترونگاتیویته بالا جزئی بار منفی ( $\delta^-$ ) و اتم با الکترونگاتیویته پایین جزئی بار مثبت ( $\delta^+$ ) می گیرد.

هرچه تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم بیشتر باشد پیوند بین آن دو اتم قطبی تر خواهد بود.

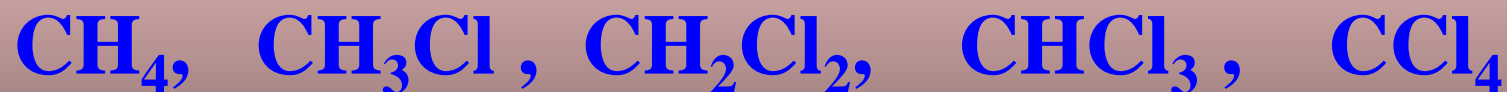
اگر تفاوت الکترونگاتیوی صفر یا بسیار کوچک باشد پیوند غیرقطبی است (مثلاً در پیوند بین C و S).

اگر تفاوت الکترونگاتیوی  $1/7$  به بالا باشد ترکیب یونی است. مثل **MgO**

تمام هالیدهای هیدروژن بدلیل اختلاف الکترونگاتیوی موجود بین هالوژن و هیدروژن قطبی می باشند.

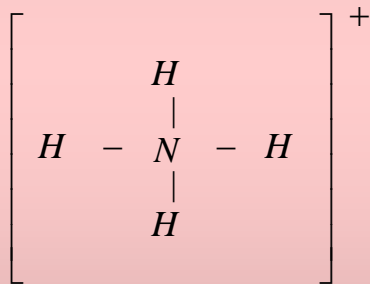


مسأله: کدام یک از ترکیبات زیر دارای ممان دو قطبی می باشند؟ چرا؟



## بار قراردادی

در برخی از پیوندهای کووالانسی هر دو الکترون به اشتراک گذاشته شده به یکی از اتم ها تعلق دارند در ترکیب  $\text{NH}_4^+$  زوج الکترون ناپیوندی اتم نیتروژن برای تشکیل پیوند کووالانسی جدید بکار رفته است.



$$\text{بار قراردادی N در } \text{NH}_4^+ = \text{ظرفیت اتم N} - \frac{\text{تعداد الکترون پیوندی اطراف N}}{2} - \text{تعداد الکترون ناپیوندی اطراف N}$$

$$\text{بار قراردادی N در } \text{NH}_4^+ = 5 - \frac{8}{2} - 0 = 1$$

$$\text{تعداد الکترون ناپیوندی اطراف} - \frac{\text{تعداد الکترون پیوندی اطراف}}{2} - \text{ظرفیت اتم} = \text{بار قراردادی}$$

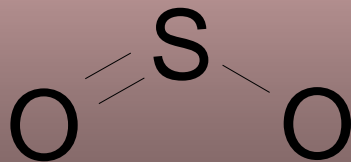
- در یک مولکول مجموع بارهای قراردادی صفر است. بار قراردادی یک یون برابر با بار آن یون است.

- علامت بار قراردادی اتم هایی که در یک ساختار به یکدیگر متصل شده اند، نباید یکسان باشد.

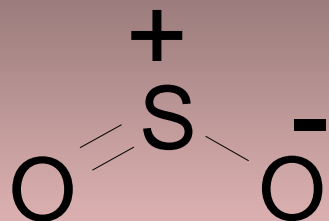


مثال: ساختار لوئیس و بار قراردادی کلیه اتمها را در مولکول  $\text{SO}_2$  مشخص نمایید.

این مولکول دارای 18 الکترون ظرفیت و دارای ساختار زاویه‌دار می باشد. این 18 الکترون باید به گونه‌ای بین اتمها توزیع گردد که همه به آرایش هشتائی برسند پس باید یکی از پیوندهای موجود بین **O** و **S** دوگانه باشد یعنی به صورت زیر:



بار قراردادی اتمهای اکسیژن و گوگرد را محاسبه کرده و روی این اتمها قرار می دهیم



این ساختار دارای دو اشکال می باشد:

الف) طول یکی از پیوندها از دیگری کوتاهتر می باشد در حالی که در

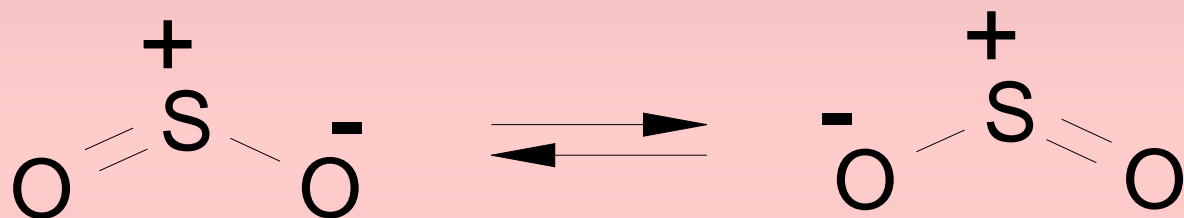
ساختار واقعی طول هر دو پیوند یکسان می باشد.

ب) در این شکل یکی از اتمهای اکسیژن منفی و دیگری بدون بار است

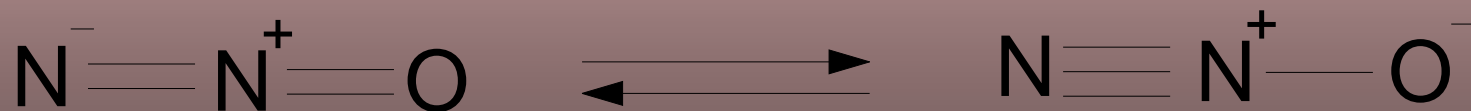
در حالی که در ساختار واقعی هر دو اتم به یک نسبت دارای بار منفی

می باشند.

برای رفع مشکل برای نمایش مولکول  $\text{SO}_2$  باید ترکیبی از دو یا چند ساختار بکار ببریم که به آنها شکل‌های رزونانسی می‌گوئیم و مولکول  $\text{SO}_2$  هیبریدی رزونانسی از این ساختارها می‌باشد.



مثال دیگر مولکول دی نیتروژن اکسید  $\text{N}_2\text{O}$  می‌باشد که دارای شکل‌های رزونانسی زیر است.



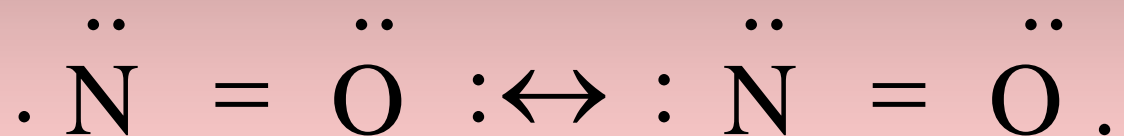
## شکل هندسی مولکول، اوربیتال مولکولی

قاعده هشتائی در مورد عناصر دوره دوم جدول تناوبی صدق می کند و برای این عناصر تعداد پیوندهای کووالانسی برابر است با تعداد اوربیتالهای نیمه پر آن عنصر.

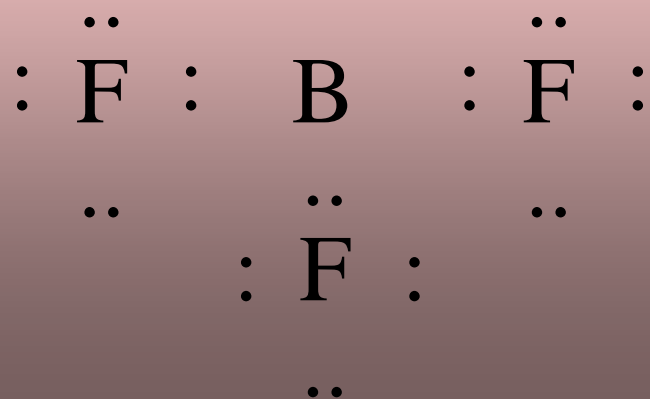
موارد استثناء از قاعده هشتائی

الف) اگر اتم مرکزی از تناوب سوم به بعد باشد؛ می تواند در اطراف اتم مرکزی بیش از هشت الکترون قرار گیرد. مثلاً در اطراف اتم فسفر در  $\text{PCl}_5$ ، ده الکترون قرار دارد یا در اطراف گوگرد در  $\text{SF}_6$  دوازده الکترون قرار دارد زیرا این اتمها می توانند از لایه  $d$  خود نیز در تشکیل پیوند استفاده نمایند.

ب) مولکول‌هایی که مجموع تعداد الکترون‌های ظرفیت آنها فرد است، از قاعده هشتائی پیروی نمی‌کنند مثل مولکول  $\text{NO}$ .



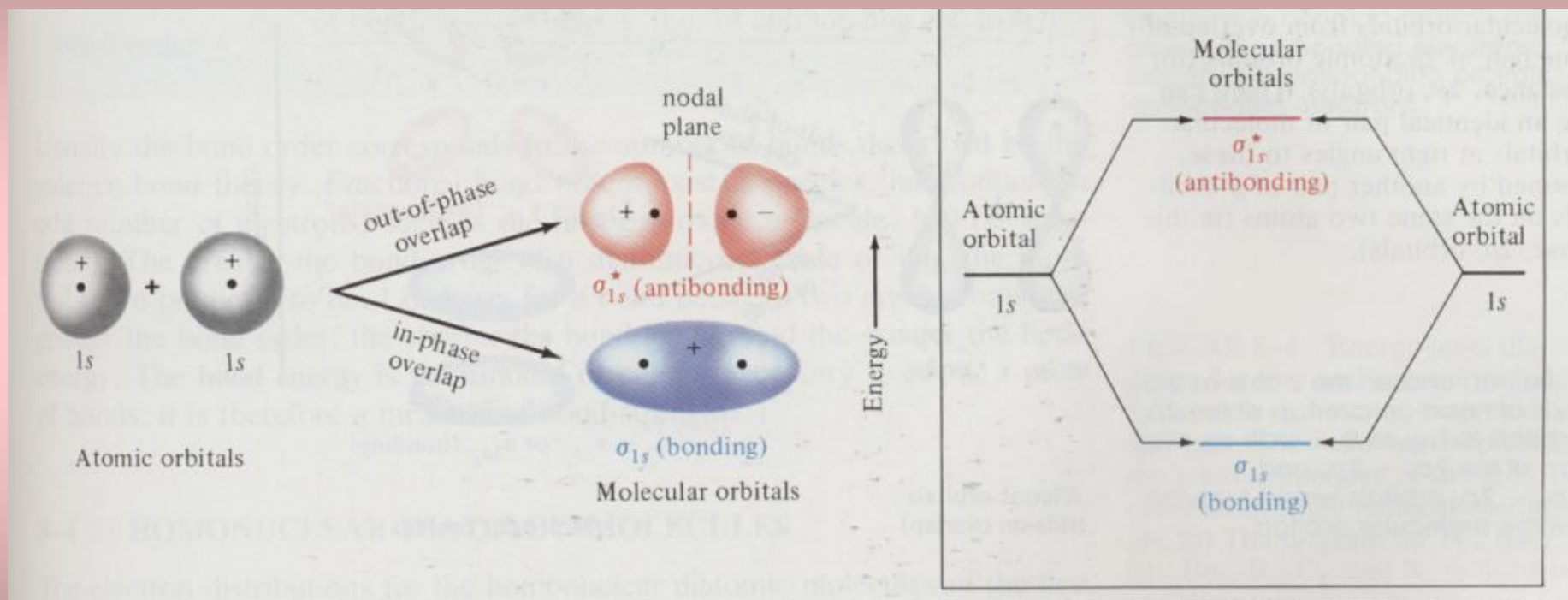
ج) مولکول‌هایی که دارای کمبود الکترون می‌باشند نیز از قاعده هشتائی پیروی نمی‌کنند مثل مولکول  $\text{BF}_3$ .



## تئوری اوربیتال مولکولی

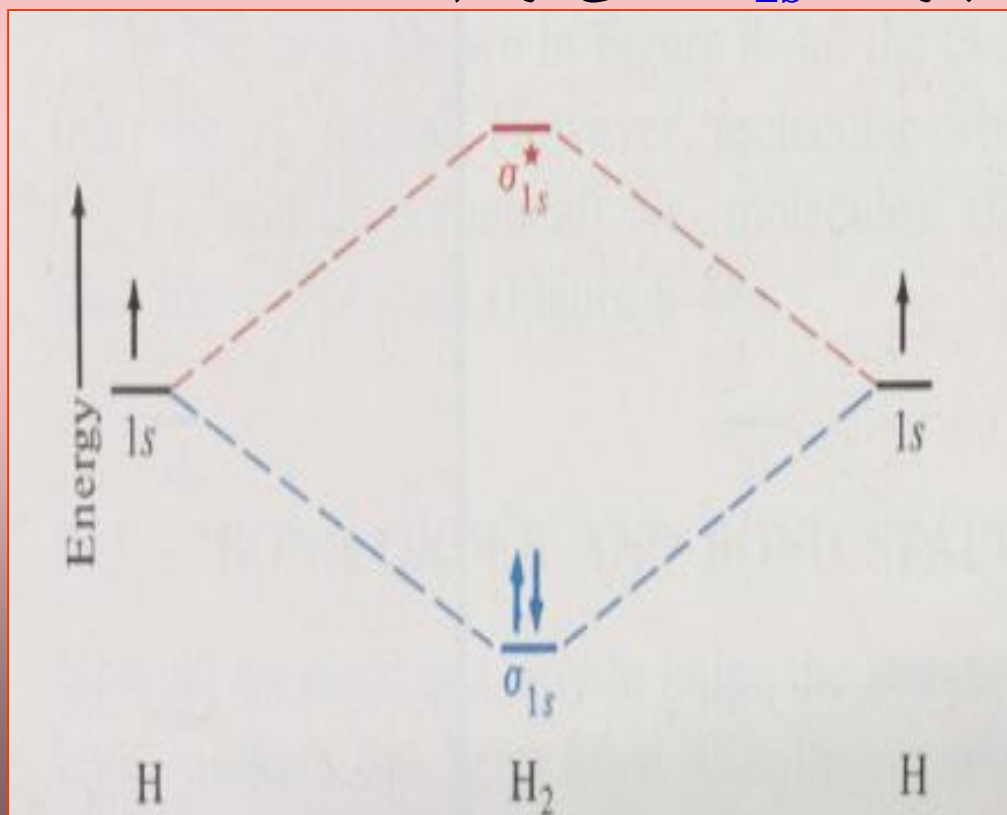
طبق این تئوری، هنگامی که دو اتم برای تشکیل پیوند به یکدیگر نزدیک می‌شوند، توابع موج اوربیتالهای اتمی آنها با یکدیگر ترکیب شده و توابع موجی جدیدی که همان اوربیتالهای مولکولی هستند؛ حاصل می‌گردند پس؛ الکترونهای دو اتم به ترتیب افزایش انرژی در این اوربیتالها قرار می‌گیرند.

تشکیل اربیتالهای مولکولی از ترکیب شدن دو اربیتال  $1s$  در زیر نشان داده شده است.



بعنوان مثال تشکیل پیوند بین دو اتم هیدروژن را به روش اربیتال مولکولی بررسی می نمایم.

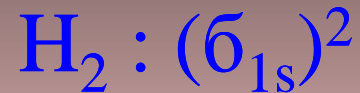
از ترکیب شدن دو اوربیتال  $1s$  با یکدیگر دو اوربیتال مولکولی حاصل می‌گردد. یکی از آنها سطح انرژی پائین‌تری نسبت به اوربیتالهای  $1s$  دارد که به آن اوربیتال مولکولی پیوندی  $\sigma_{1s}$  می‌گوئیم و دیگری سطح انرژی بالاتری نسبت به اوربیتالهای  $1s$  دارد که به آن اوربیتال مولکولی ضد پیوندی  $\sigma_{1s}^*$  می‌گوئیم.



سپس دو الکترون  $H_2$  وارد پایین‌ترین اوربیتال مولکولی می‌شود و پیوند بین دو اتم هیدروژن برقرار می‌گردد. تشکیل پیوند بین دو اتم هیدروژن در شکل روبرو نشان داده شده است.



ساختار الکترونی مولکول  $H_2$  را بصورت زیر نشان می‌دهیم.



برای محاسبه میزان قدرت پیوند بین دو اتم می‌توانیم از مرتبه پیوند استفاده نمائیم. مرتبه پیوند صفر نشان دهنده این است که امکان تشکیل پیوند بین دو اتم وجود ندارد و هر چه مرتبه پیوند عدد بزرگتری باشد نشان دهنده این است که پیوند بین دو اتم قویتر می‌باشد.

$$H_2 \text{ مرتبه پیوند} = \frac{\text{تعداد الکترون پیوندی} - \text{تعداد الکترون ضد پیوندی}}{2}$$

$$H_2 \text{ مرتبه پیوند} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

## آیا امکان تشکیل مولکول $\text{He}_2$ وجود دارد یا خیر؟

هلیوم در لایه ظرفیت خود دو الکترون در اوربیتال  $1s$  دارد و در هنگام تشکیل پیوند بین دو اتم هلیوم از ترکیب شدن دو اوربیتال  $1s$  دو اوربیتال  $\sigma_{1s}$  و  $\sigma_{1s}^*$  تشکیل می گردد. سپس چهار الکترون مولکول فرضی بصورت زیر در این اوربیتالها قرار می گیرند.

$$\text{He}_2 \text{ ساختار الکترونی: } (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$$

$$\text{He}_2 \text{ مرتبه پیوند} = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

چون مرتبه پیوند  $\text{He}_2$  صفر شد پس امکان تشکیل چنین مولکولی وجود ندارد.

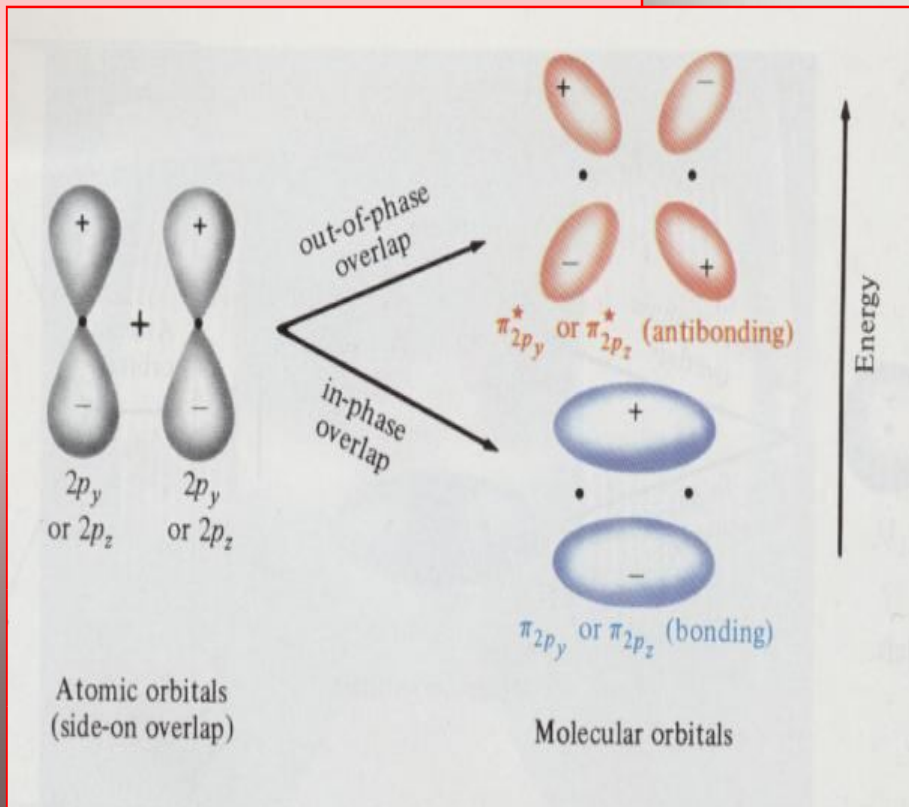
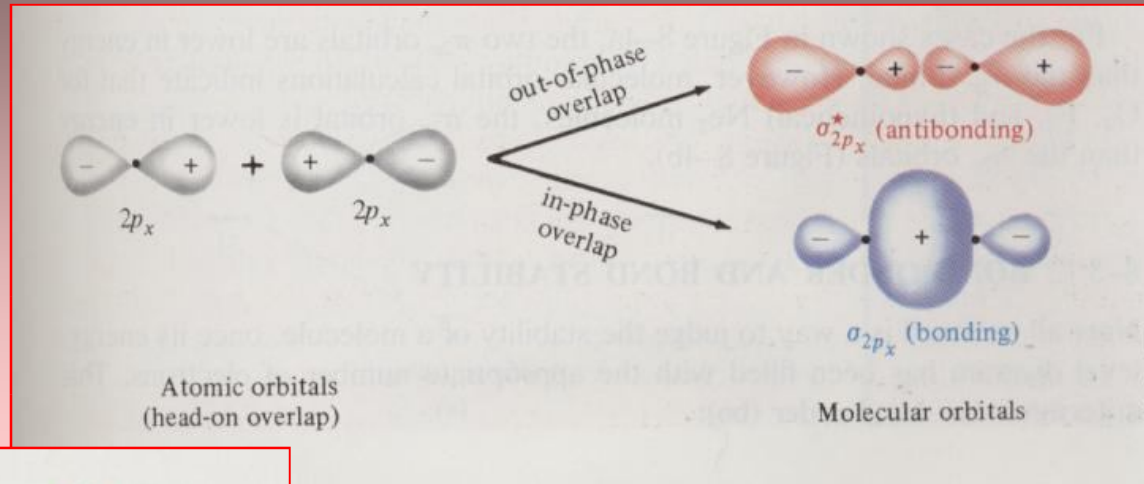
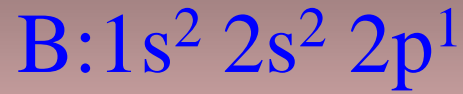
آیا امکان تشکیل مولکول  $\text{Li}_2$  وجود دارد یا خیر؟

$\text{Li}_2$  ساختار الکترونی :  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$

$$\text{Li}_2 \text{ مرتبه پیوند} = \frac{4 - 2}{2} = 1$$

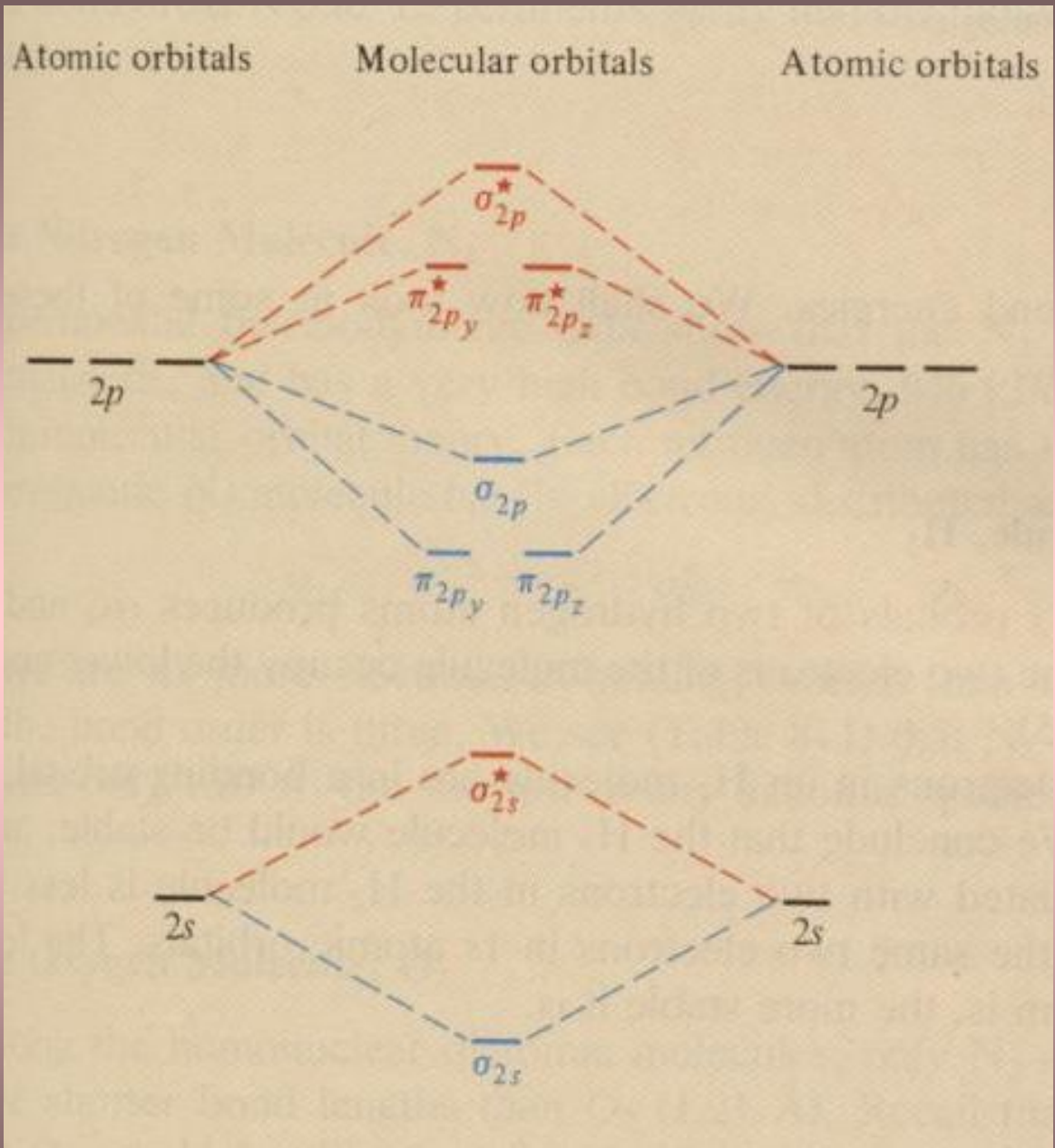
چون مرتبه پیوند یک می باشد، امکان تشکیل این مولکول وجود دارد و یک پیوند بین دو اتم تشکیل می گردد.

مثال: تشکیل پیوند بین دو اتم بور را طبق تئوری اوربیتال مولکولی بررسی نمائید.



نکته:

ولی در مورد مولکول  $B_2$  باید توجه داشته باشیم که اختلاف انرژی اوربیتالهای  $2s$  و  $2p$  در اتم بور زیاد نیست؛ بنابراین اوربیتال  $2s$  یک اتم بور می‌تواند با اوربیتال  $2p$  اتم بور دیگر تداخل کند و بر عکس. در نتیجه بین الکترونهای موجود در اوربیتال  $\sigma_{2s}$  و الکترونهای موجود در  $\sigma_{2p}$  دافعه الکتریکی بوجود می‌آید و باعث می‌شود که انرژی اوربیتال  $\sigma_{2s}$  از انرژی اوربیتالهای  $\pi_{2p}$  بیشتر باشد.



**$N_2$  تا  $B_2$**

با توجه به مطالب فوق ساختار الکترونی مولکول  $B_2$  به صورت زیر است.

$$B_2 \text{ ساختار الکترونی} = k k (\delta_{2s})^2 (\delta_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^1 (\pi_{2p})^1$$

$$B_2 \text{ مرتبه پیوند} = \frac{4-2}{2} = 1$$

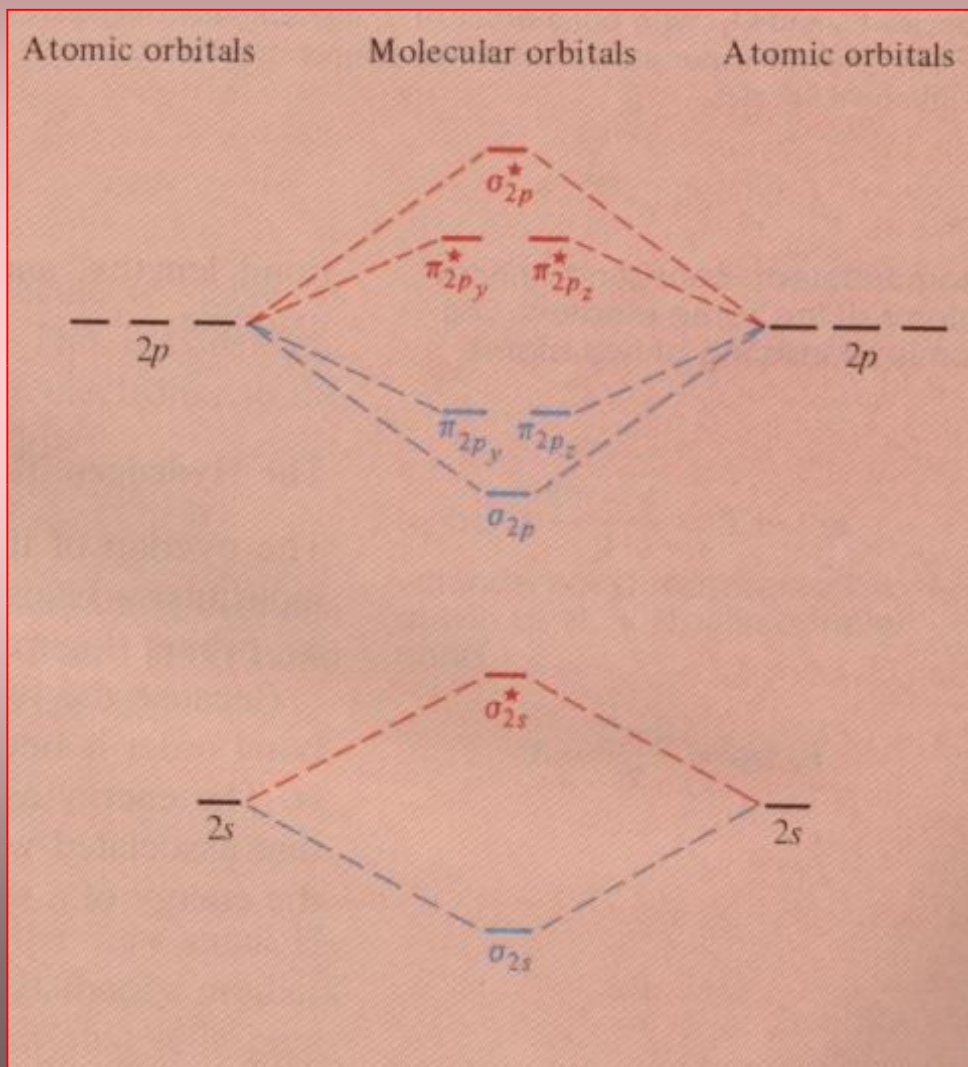
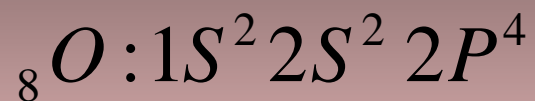
مولکول از نظر مغناطیسی بدلیل داشتن دو الکترون منفرد، پارامغناطیس می باشد.

مثال: مولکول  $C_2$  را از نظر تئوری اوربیتال مولکولی بررسی نمائید.

$$C_2 : k k (\delta_{2s})^2 (\delta_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^2 (\pi_{2p})^2$$

$$C_2 \text{ مرتبه پیوند} = \frac{6-2}{2} = 2$$

مثال: مولکول  $O_2$  را از نظر تئوری اوربیتال مولکولی بررسی نمائید.



ترتیب افزایش انرژی اوربیتالهای  
مولکولی در مولکولهای  $O_2$ ،  
 $F_2$  و  $Ne_2$  مطابق شکل روبرو  
می باشد.



مولکول  $O_2$  دارای دوازده الکترون ظرفیتی می باشد و ساختار الکترونی آن به صورت

$$\text{زیر می باشد.} \quad \text{مرتبه پیوند } O_2 = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

$$\text{ساختار الکترونی } O_2 = k k (\delta_{2S})^2 (\delta_{2S}^*)^2 (\delta_{2P})^2 (\pi_{2P})^2 (\pi_{2P})^2 (\pi_{2P}^*)^1 (\pi_{2P}^*)^1$$

بین دو اتم اکسیژن یک پیوند دوگانه وجود دارد و مولکول پارامغناطیس می باشد.

**مسأله 1:** مرتبه پیوند در مولکول  $F_2$  چند می باشد؟

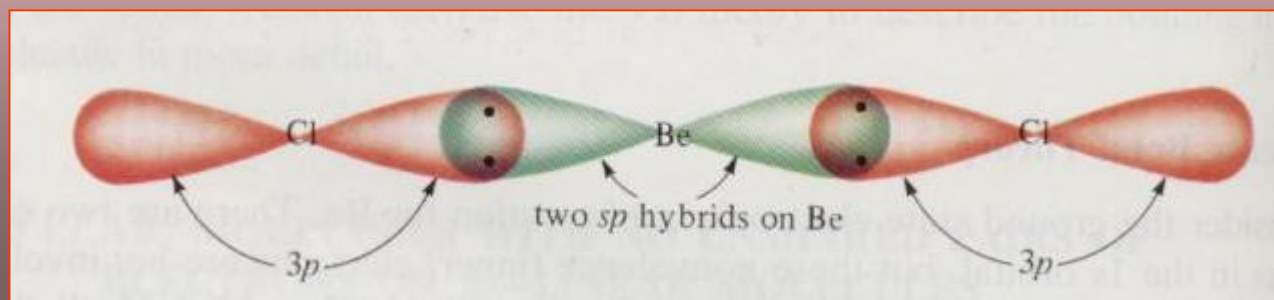
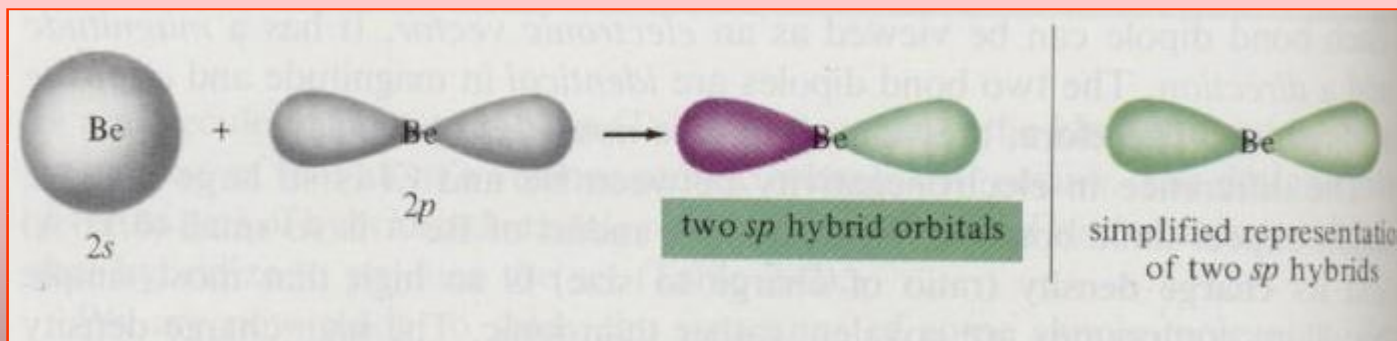
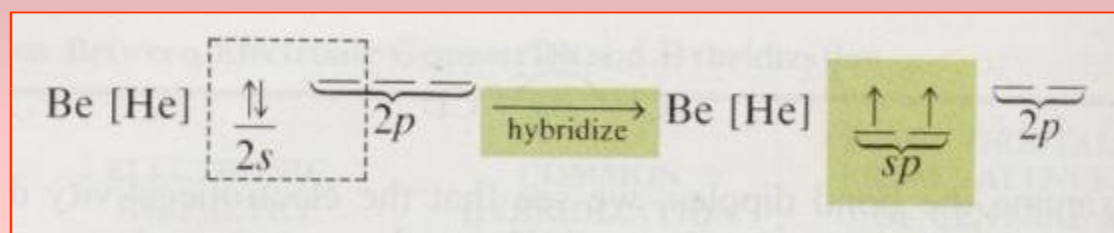
**مسأله 2:** آیا امکان تشکیل مولکول  $Ne_2$  وجود دارد یا خیر؟

# ساختار هندسی مولکولها

این مبحث را با بررسی شکل هندسی کلرید برلیم آغاز می‌کنیم.

در ابتدا اتم برلیم ( $\text{Be: } 1s^2 2s^2$ ) مقدار کمی انرژی می‌گیرد و به حالت برانگیخته ( $\text{Be: } 1s^2 2s^1 2p^1$ ) می‌رود. حال برلیم با توجه به داشتن دو الکترون منفرد می‌تواند با دو اتم کلر واکنش دهد ولی چون در تشکیل این دو پیوند از دو اوربیتال مختلف استفاده شده پس باید دو پیوند در مولکول کلرید برلیم با یکدیگر اختلاف داشته باشند. ولی در مولکول کلرید برلیم هر دو پیوند کاملاً یکسان می‌باشند. یکسان بودن دو پیوند را می‌توانیم به این صورت توجیه نمائیم که توابع موج اوربیتالهای  $2s$  و  $2p$  اتم برلیم با یکدیگر ترکیب شده و در اوربیتال هیبریدی  $sp$  بوجود می‌آورند.

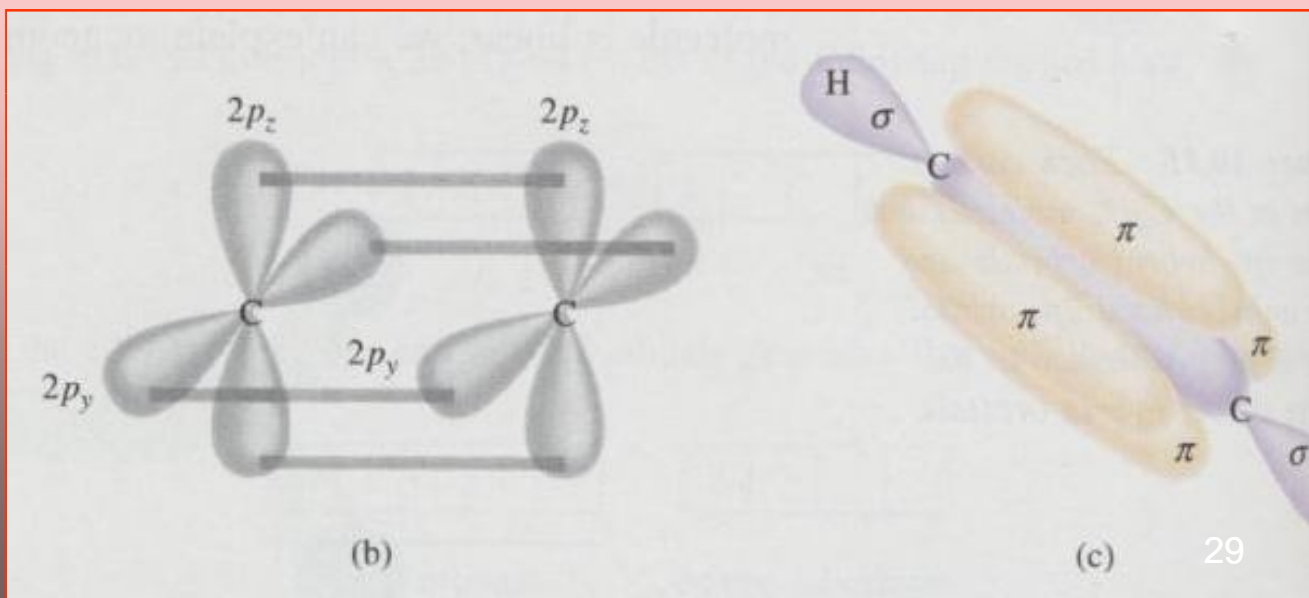
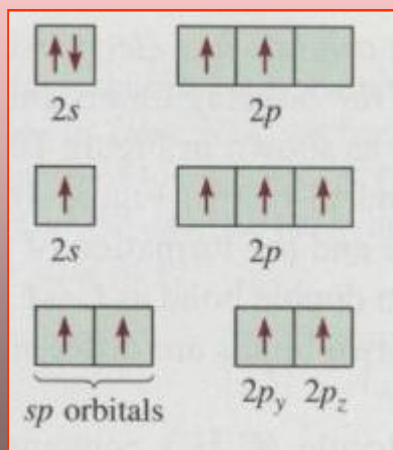
فرآیند هیبرید شدن و شکل اوربیتالهای هیبریدی  $sp$  در شکل زیر نشان داده شده است. دو اوربیتال هیبریدی  $sp$  از هر نظر با هم یکسان می باشند و با یکدیگر زاویه  $180^\circ$  می سازند بنابراین مولکول خطی خواهد شد.



مثال: هیبرید شدن اوربیتالهای اتم کربن را برای تشکیل مولکول استیلن بررسی نمائید.



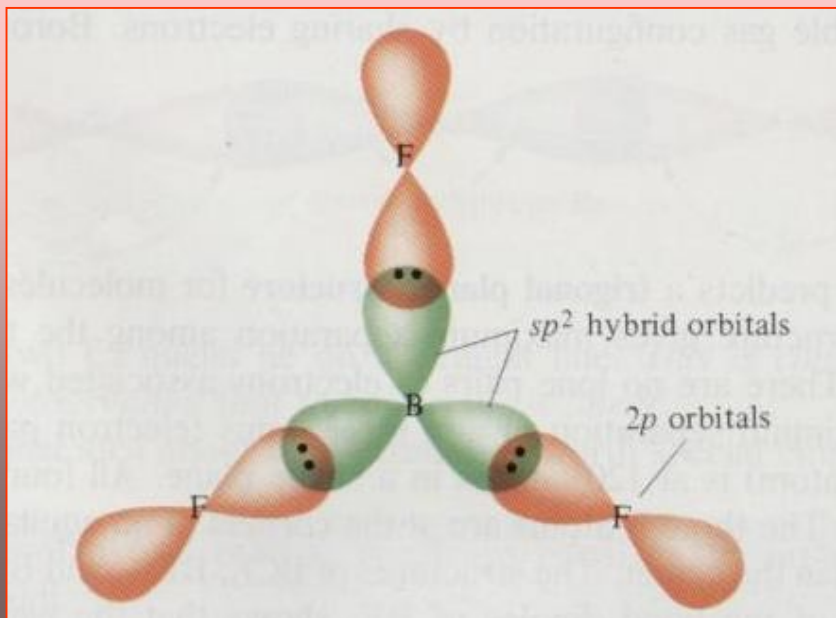
اتم کربن در این ترکیب از هیبرید **SP** استفاده می کند ولی چون دو اوربیتال **P** از هر اتم در هیبریداسیون شرکت نمی کند می توانند از پهلو با یکدیگر همپوشانی کرده و دو پیوند  $\pi$  را ایجاد نمایند. روش هیبرید شدن در استیلن در شکل زیر مشاهده می گردد.



مثال: شکل هندسی و هیبریداسیون مولکول  $\text{BF}_3$  را بررسی نمائید.



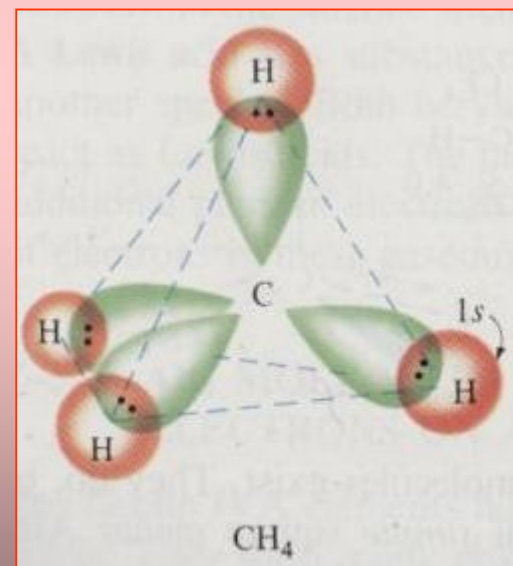
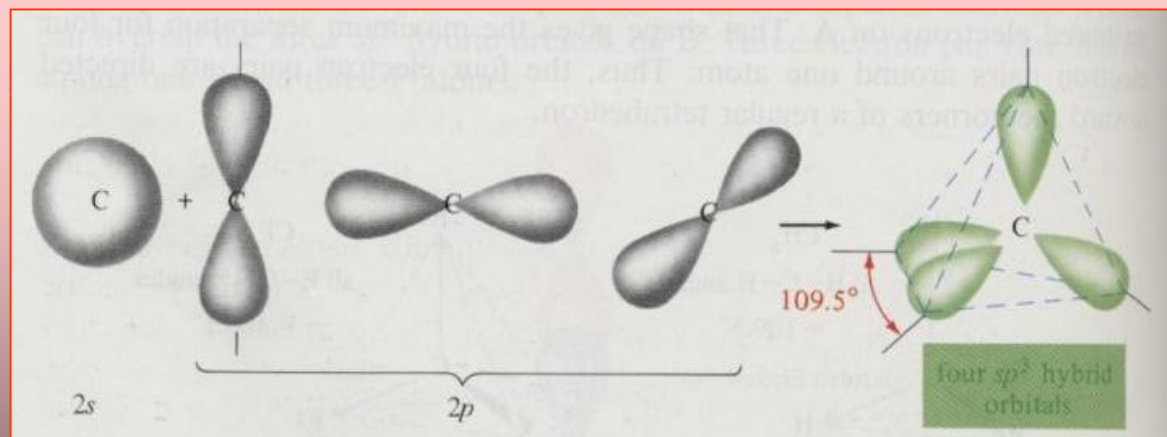
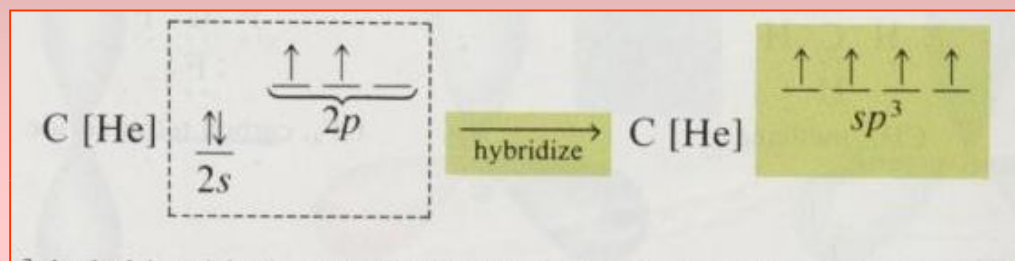
شکل مولکول  $\text{BF}_3$  با هیبرید  $sp^2$  مثلث مسطح می‌باشد و هر سه پیوند کاملاً یکسان بوده و با یکدیگر زاویه  $120^\circ$  می‌سازند.



مثال: هیبرید شدن را در مولکول متان بررسی نمائید.  $C: 1s^2 2s^2 2p^2$

در ابتدا اتم کربن برانگیخته می‌شود ( $2s^1 2p^3$ ) سپس توابع موج اوربیتال  $2s$  و سه اوربیتال  $2p$  با یکدیگر ترکیب شد (مطابق شکل زیر) و چهار اوربیتال هیبریدی  $sp^3$  ایجاد

می‌کنند.



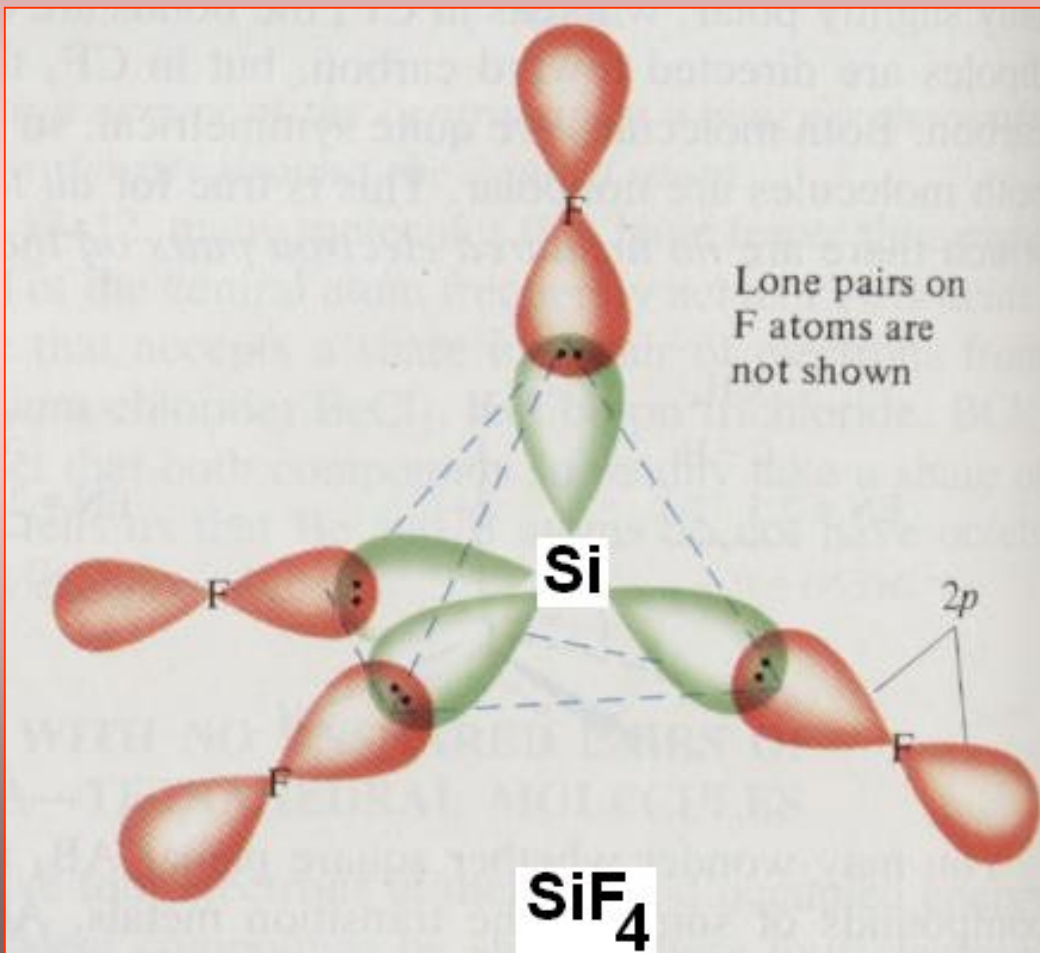
اوربیتالهای  $sp^3$  به طرف رئوس یک چهار وجهی منظم جهت‌گیری کرده زاویه بین آنها  $109.5^\circ$

می‌باشد.

مثال: هیبرید شدن سیلیسیم را در مولکول  $\text{SiF}_4$  بررسی نمائید.



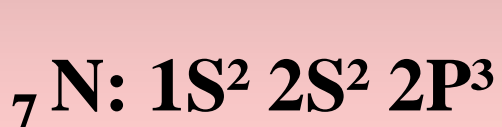
با توجه به آرایش الکترونی  
اتم  $\text{Si}$ ، هیبرید شدن این اتم  
از نوع  $\text{SP}^3$  و شکل  
هندسی آن چهار وجهی  
می باشد.



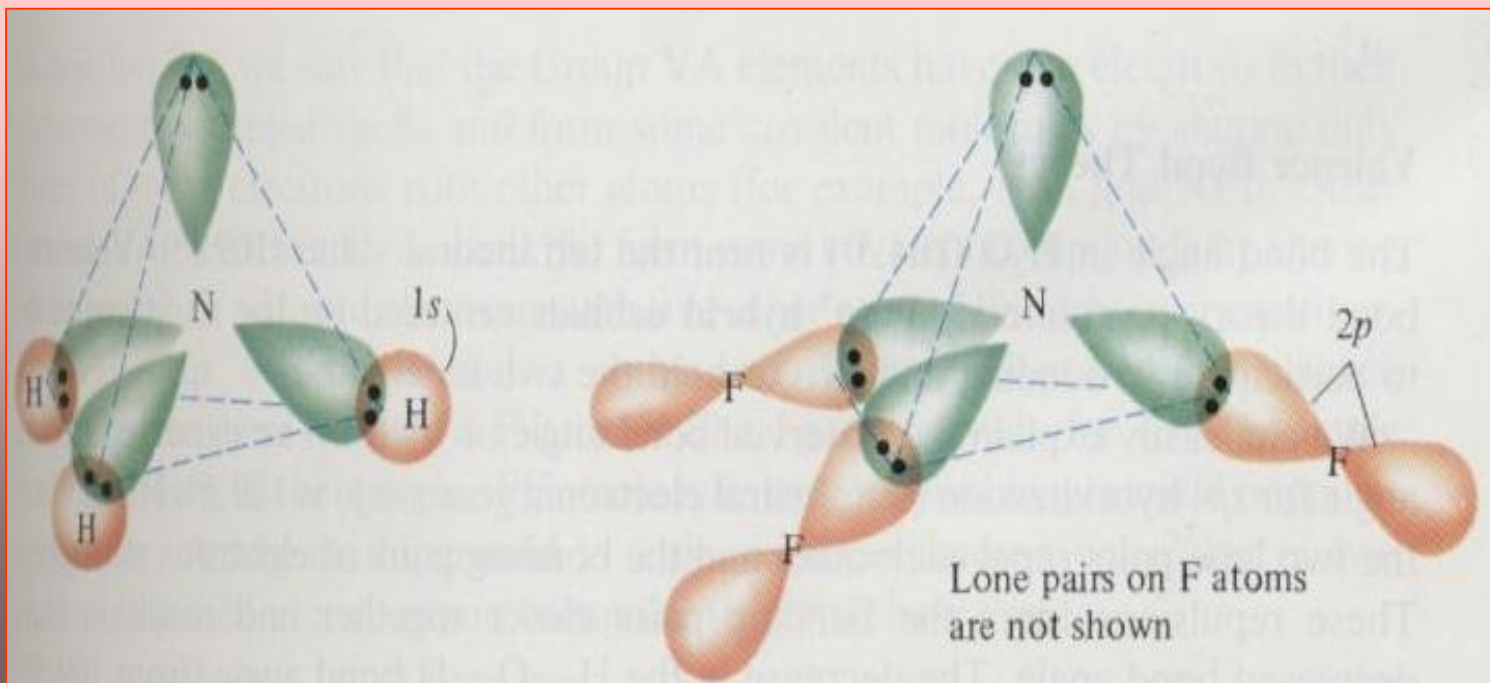


مسأله: شکل هندسی و نوع هیبرید شدن اکسیژن در آب را بررسی نمائید.

مثال: شکل هندسی و هیبرید شدن نیتروژن را در مولکول  $\text{NH}_3$  بررسی نمائید.



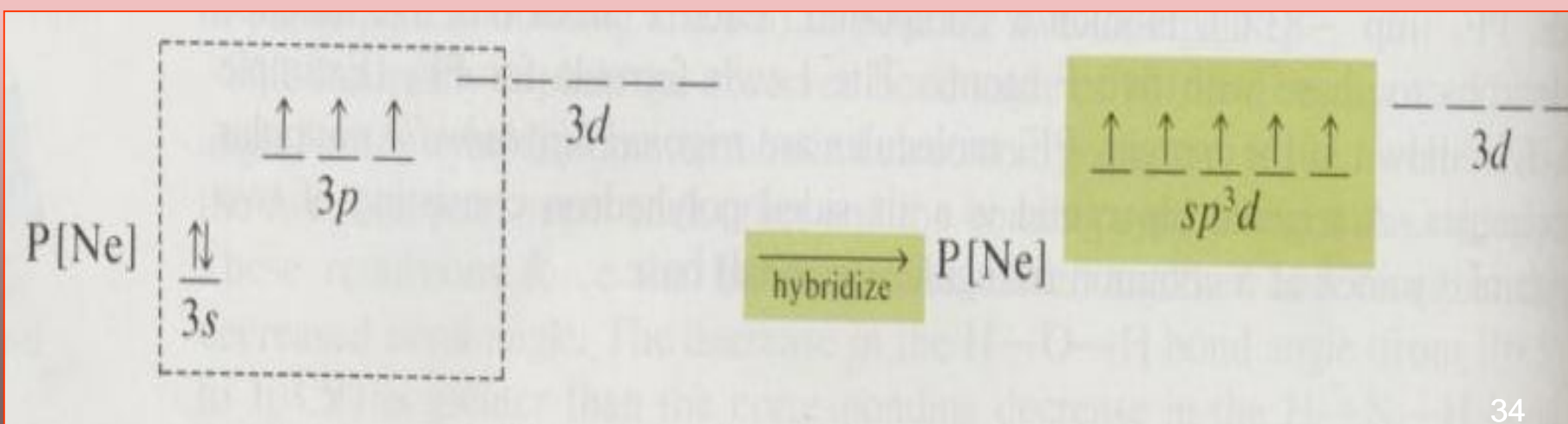
هیبرید نیتروژن  $\text{sp}^3$  زاویه پیوندی 107° شکل هرمی

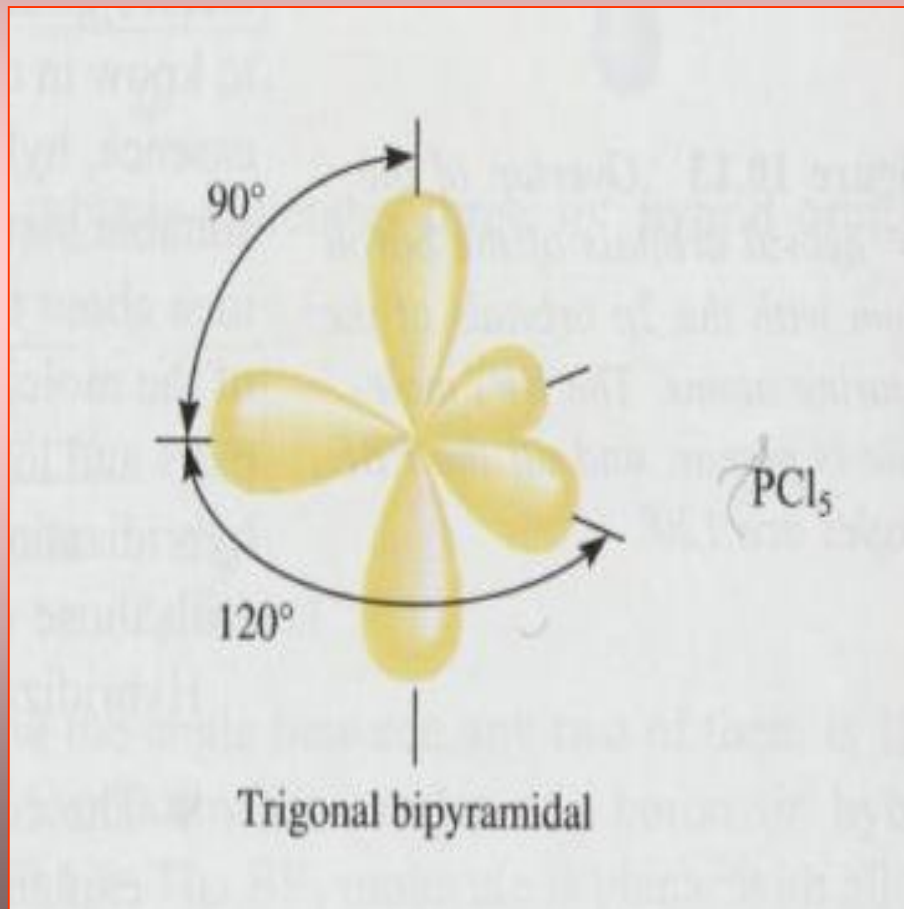
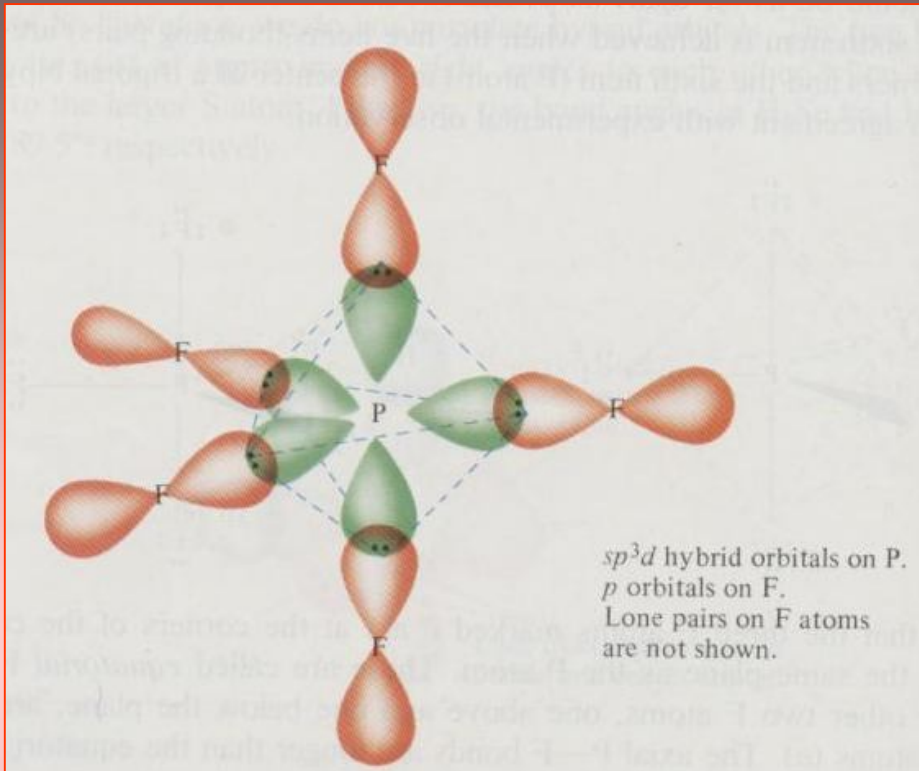


مثال: هیبرید شدن و شکل هندسی مولکول  $\text{PCl}_5$  را بررسی نمائید.



در ابتدا اتم فسفر به حالت برانگیخته ( $3\text{S}^1 3\text{P}^3 3\text{d}^1$ ) در می آید سپس توابع موج یک اوربیتال  $s$ ، سه اوربیتال  $p$  و یک اوربیتال  $d$  با یکدیگر ترکیب شده و پنج اوربیتال هیبریدی  $sp^3d$  را به وجود می آورند. شکل هندسی دو هرمی مثلثی است.

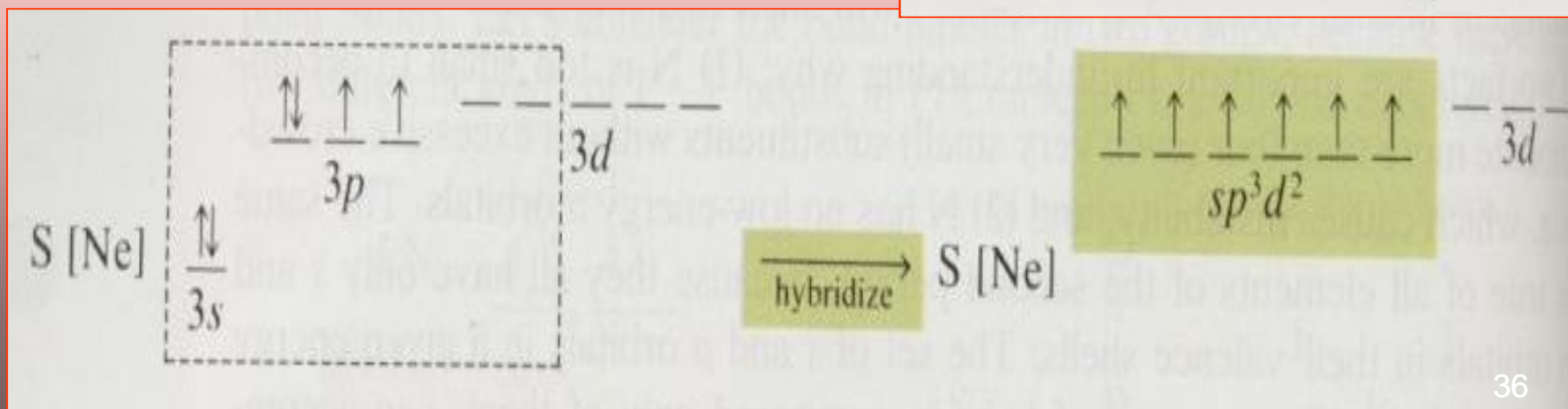
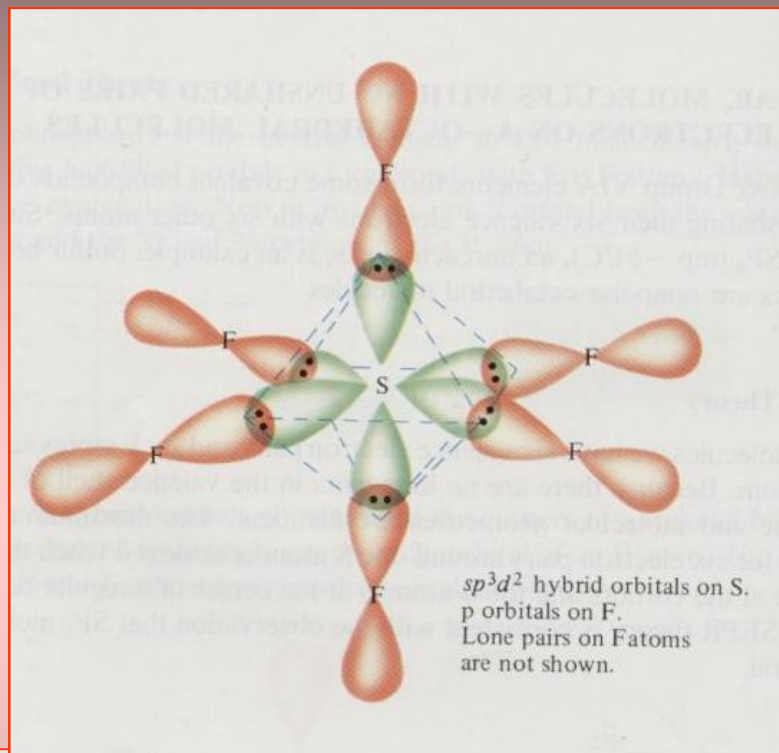




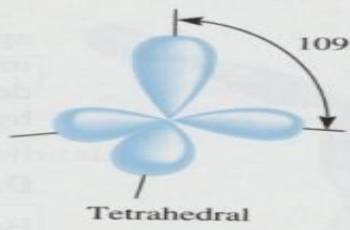
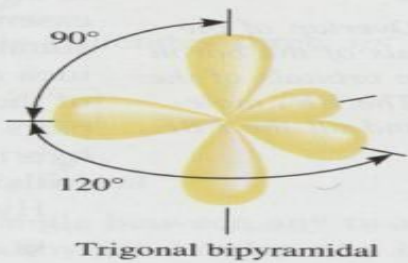
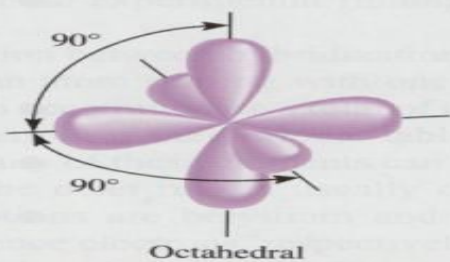


مثال: هیبرید شدن و شکل هندسی مولکول  $\text{SF}_6$  را بررسی نمائید.



هرشش اوربیتال هیبریدی  $sp^3d^2$  با  
همدیگر یکسان می باشد و زاویه بین آنها  
نیز 90 درجه می باشد.



Pure atomic orbitals of the central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals	Examples
$s, p$	$sp$	2	 <p>180° Linear</p>	$\text{BeCl}_2$
$s, p, p$	$sp^2$	3	 <p>120° Planar</p>	$\text{BF}_3$
$s, p, p, p$	$sp^3$	4	 <p>109.5° Tetrahedral</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$
$s, p, p, p, d$	$sp^3d$	5	 <p>90° 120° Trigonal bipyramidal</p>	$\text{PCl}_5$
$s, p, p, p, d, d$	$sp^3d^2$	6	 <p>90° 90° 90° Octahedral</p>	$\text{SF}_6$

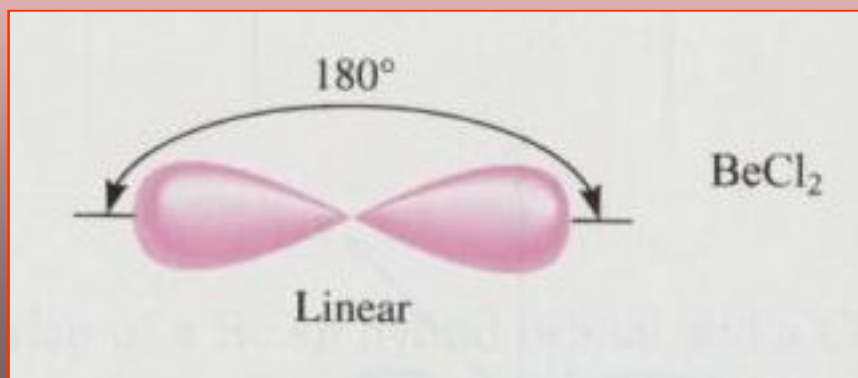
## تئوری دافعه زوج الکترونی و شکل هندسی مولکول (VSEPR)

- طبق این تئوری مناسب ترین ساختار هندسی برای یک مولکول ساختاری است که در آن زوج الکترونها حداکثر فاصله ممکن را از یکدیگر داشته باشند و طرز قرار گرفتن اتمها نسبت به یکدیگر شکل هندسی را مشخص می کند .

$1/2$  (تعداد اتمهای متصل به اتم مرکزی + ظرفیت اتم مرکزی) = تعداد زوج الکترون در اطراف اتم مرکزی

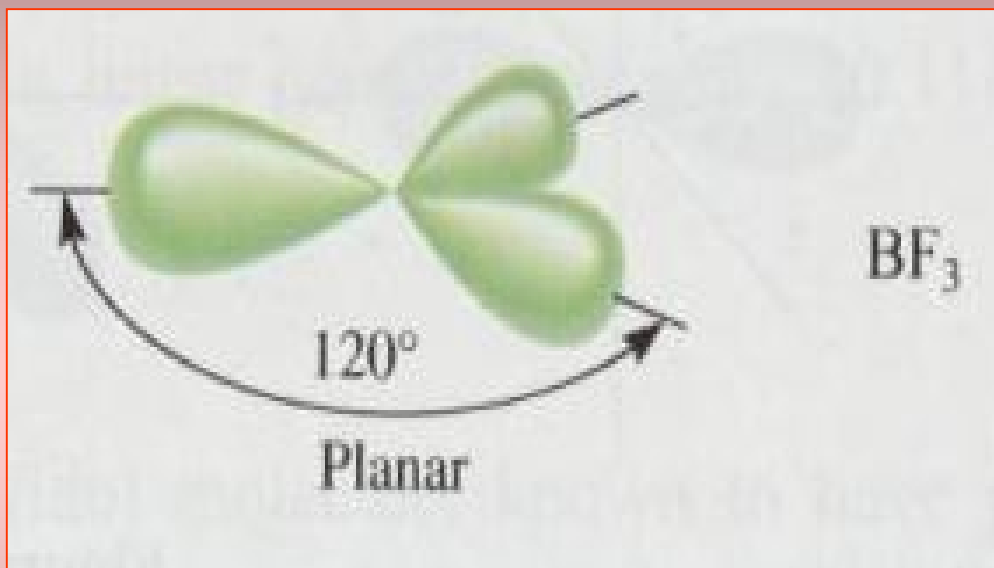
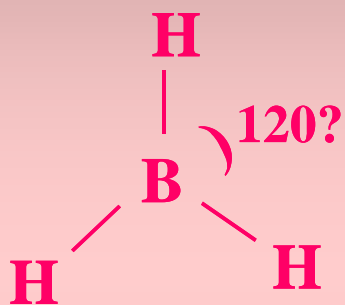
مثال: شکل هندسی  $\text{BeH}_2$  را طبق روش دافعه زوج الکترونی مشخص کنید.

زوج  $2 = (2 + 2)/2 =$  تعداد زوج الکترون اطراف Be



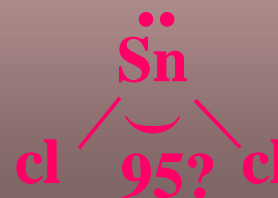
مثال: شکل هندسی  $\text{BH}_3$  را طبق تئوری دافعه زوج الکترونها مشخص نمائید.

زوج  $3 = (3+3) / 2 =$  تعداد زوج الکترون اطراف B



مثال: شکل هندسی  $\text{SnCl}_2$  را طبق تئوری دافعه زوج الکترونی مشخص کنید.

زوج  $3 = (4+2) / 2 =$  تعداد زوج الکترون اطراف Sn



## مسأله:

شکل هندسی  $\text{IF}_5$  ،  $\text{XeF}_2$  ،  $\text{ClF}_3$  ،  $\text{PCl}_5$  ،  $\text{NH}_3$  ،  $\text{CH}_4$  را با استفاده از تئوری دافعه زوج الکترونی مشخص کنید.



گازها

گازها در هر ظرفی که وارد شوند، آن را پر می کند. گازها بر دیواره ظرف خود

فشار وارد می کنند. نیروی جاذبه بین مولکولهای یک گاز ضعیف می باشد

بنابراین گازها حجم و شکل ثابتی ندارند.

به طور کلی حجم مواد مختلف (جامد، مایع و گاز) به دو عامل فشار

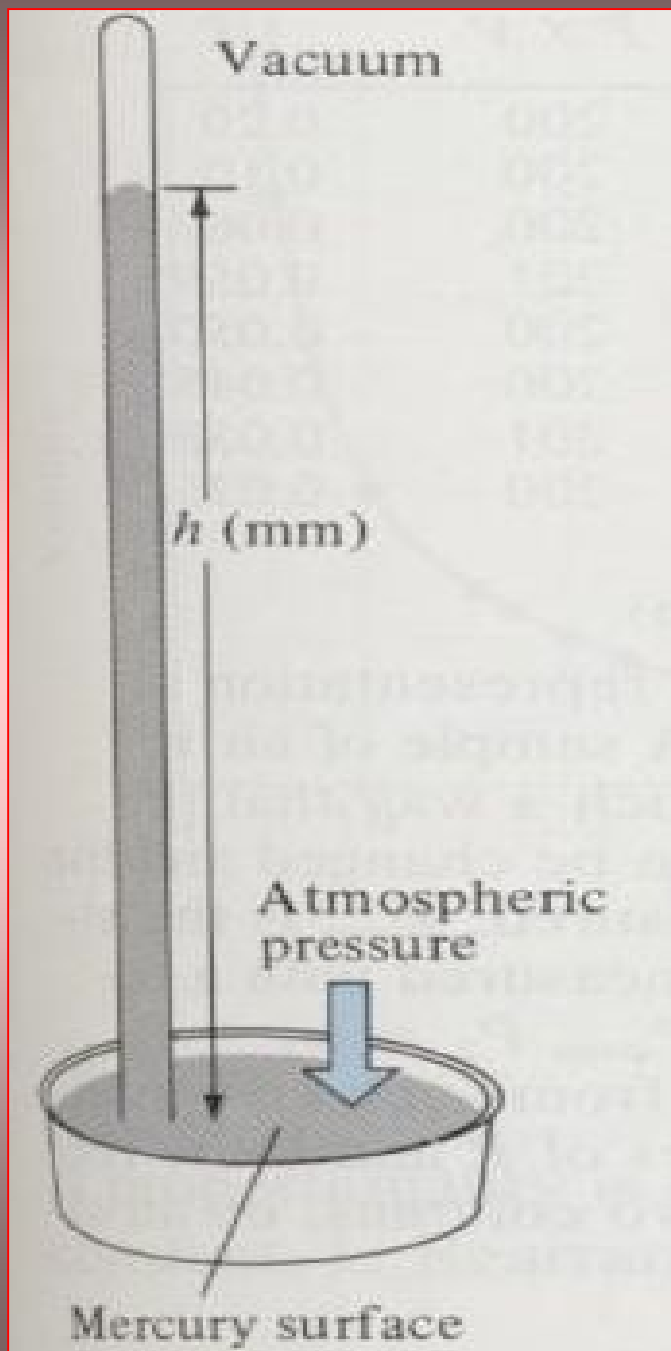
ودما بستگی دارد. این نکته را می توانیم در معادله حالت زیر خلاصه

کنیم .

$$V=V(T, P, n)$$

## فشار

- مولکولهای گاز دائم در حال حرکت می باشند و یا خود و با جداره ظرف برخورد کرده و جداره را به قسمت خارج می رانند یا به عبارت دیگر به جداره ظرف فشار می آورند. فشار عبارت است از نیروی وارد بر سطح و در دستگاه **SI** واحد فشار نیوتن بر متر مربع یا پاسکال می باشد. هوای موجود در اتمسفر نیز به سطح زمین فشار وارد می آورد.



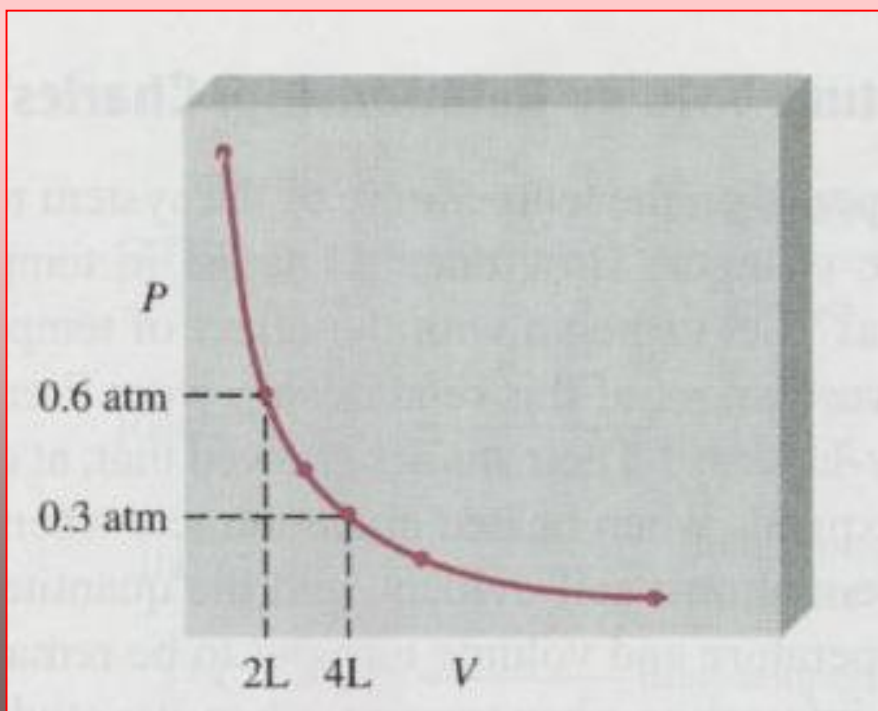
دستگاهی که برای اندازه گیری فشار هوا بکار می رود، هوا سنج نام دارد که در شکل مقابل مشاهده می گردد. برای ساخت این دستگاه کافی است که یک لوله شیشه ای پراز جیوه را بطور معکوس روی یک تشک پر از جیوه قرار دهیم . افزایش فشار جو باعث بالا رفتن جیوه درون لوله می شود. و بسته به فشار هوا، جیوه درون لوله در ارتفاع مشخصی خواهد ایستاد. این ارتفاع در سطح دریاهای آزاد

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm hg} = 101352 \text{ Pa}$$

## قوانین گازها

الف) قانون بویل: دردمای ثابت حجم گاز با فشار گاز نسبت عکس دارد  
پس می توان نوشت :

$$V = K_{m,T} / P \text{ or } PV = K_{m,T} \text{ or } P_1 V_1 = P_2 V_2$$



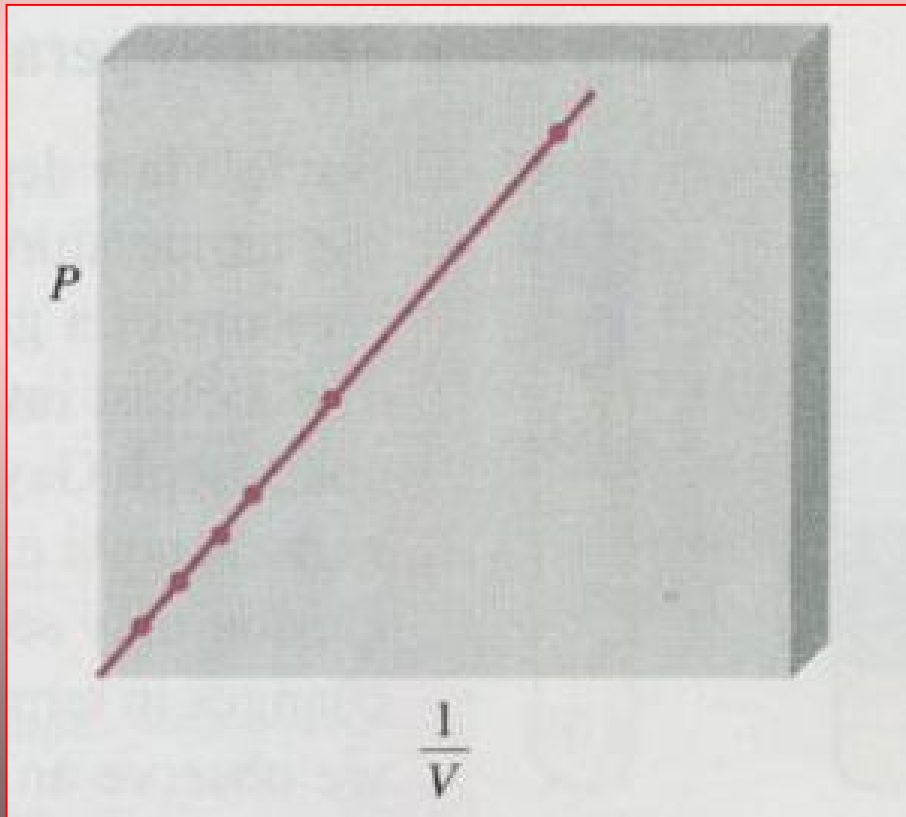
**K** مقدار ثابتی است که به مقدار گاز  
ودمای آن بستگی دارد.

منحنی همدمای فشار-حجم

در شکل روبرو مشاهده می

گردد.

منحنی تغییرات فشار گاز ایده آل در مقابل  $1/V$  ، خط مستقیم می باشد (شکل زیر). اگر این منحنی در مورد یک گاز مستقیم نباشد، آن گاز از قانون بویل پیروی نمی کند.



انحراف از قانون بویل از نیروهای بین مولکولی ناشی می گردد. این نوع انحراف بویژه در دماهای پائین و فشارهای زیاد دیده می شود.

**مثال:** درصفر درجه سانتیگراد و فشار 5 اتمسفر ، نمونه ای از یک گاز،

**100** لیتر حجم دارد. اگر این گاز متراکم شده درحجم آن درصفر درجه

به **30** لیتر برسد، فشار نهایی آن چقدر می شود؟

چون دما ثابت است از قانون بویل استفاده می کنیم:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{5 \times 100}{30} = 16.7 \text{ atm}$$

(ب) قانون شارل: اگر در فشار ثابت دمای گاز یک درجه سانتیگراد افزایش یابد، حجم آن به اندازه  $1/273$  حجم آن در صفر درجه سانتیگراد افزایش می یابد.

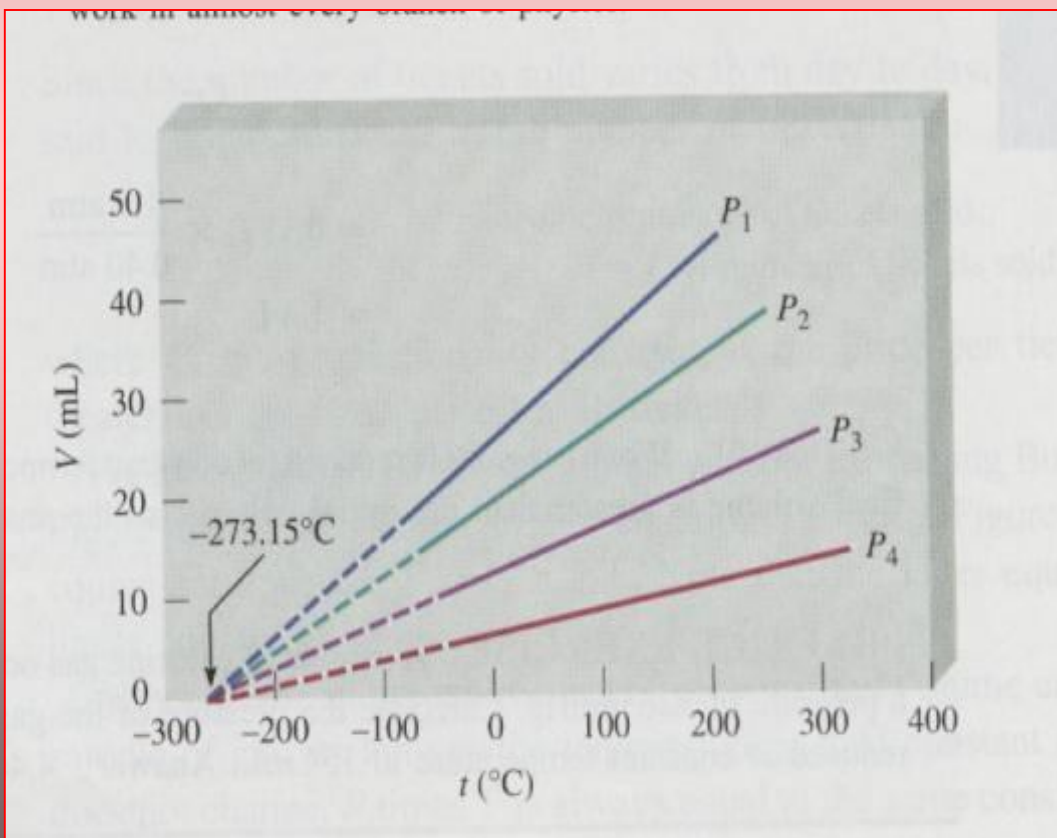
در فشار ثابت بین حجم و دمای مطلق ( T ) رابطه مستقیم وجود خواهد داشت درحالیکه بین حجم و دمای گاز برحسب درجه سانتیگراد ارتباط مستقیم وجود ندارد.

$$V = k_{m,p} T \quad \text{یا} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$K_{m,p}$  ثابتی است که به مقدار و فشار گاز بستگی دارد.



مقیاس کلوین یک مقیاس مطلق می باشد زیرا درجه صفر کلوین پائین ترین دمای ممکن می باشد . اگر در فشار ثابت تغییرات حجم یک نمونه گاز برحسب دما رسم کنیم، خط راستی بدست می آید (شکل زیر) دمائی که در آن دما حجم گاز به صفر می رسد، صفر کلوین ( $-273.15^{\circ}\text{C}$ ) می باشد.



طبق رابطه زیر دما برحسب سانتیگراد ( $t^{\circ}\text{C}$ ) به دمای مطلق ( $T$ ) تبدیل می گردد.

$$T = t + 273$$

ارتباط دما و فشار (قانون آمونتون):

اگر حجم گاز ثابت باشد، تغییرات فشار آن با دمای مطلق نسبت مستقیم

دارد:

$$P = k_{m,v} T \quad \text{یا} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$k_{m,v}$  ثابتی است که به مقدار گاز و حجم آن بستگی دارد

منحنی فشار بر حسب دما شبیه منحنی حجم - دما می باشد.

• مثال: یک ظرف ده لیتری ازگازی با فشار **2 atm** در صفر درجه

سانتیگراد پر شده است. درچه دمائی فشار درون ظرف به **2.5 atm**

می رسد؟

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{2.5 \times 273}{2} = 341K$$

## معادله حالت گازهای کامل یا ایده آل

$$V \propto 1/P$$

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

$$\rightarrow V \propto nT / P$$

چون حجم گاز با دمای مطلق و مقدار گاز نسبت مستقیم و با فشار گاز نسبت عکس

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

دارد پس بنابراین :

برای تبدیل این تناسب به یک تساوی از ثابتی به نام استفاده می کنیم و به معادله

حالت زیر که به معادله حالت گاز کامل مشهور است می رسیم .

$$V = \frac{nRT}{P}$$

یا

$$PV = nRT$$

**R**: ثابت گازها که مقدار آن بستگی به واحدهای فشار و حجم دارد .  
به عنوان مثال اگر فشار برحسب اتمسفر و حجم برحسب لیتر باشد،  
مقدار ثابت گازها  $0.082 \text{ lit.atm/mol k}$  خواهد شد. در زیر **R**  
برحسب واحدهای مختلف ذکر شده است .

$$\mathbf{R = 0.082 \text{ lit.atm/mol.K}}$$

$$\mathbf{R = 1.987 \text{ cal/mol.K}}$$

$$\mathbf{R = 8.314 \text{ j/mol.K}}$$

## شرایط استاندارد یا متعارفی

برای گازها دمای صفر درجه سانتیگراد و فشار یک اتمسفر به عنوان

شرایط متعارفی در نظر گرفته می شود.

یک مول از گاز در شرایط متعارفی حجمی معادل با **22.414** لیتر دارد. به

این حجم، **حجم مولی استاندارد** می گوئیم .

مثال: تعداد مولهای یک گاز ایده آل را که در  $87\text{ }^{\circ}\text{C}$  و فشار  $\text{atm}$   $0.62$  دارای حجم  $0.452\text{ lit}$  می باشد را حساب کنید .

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{0.62 \times 0.452}{0.082 \times 360.15} = 0.0095\text{ mol}$$

باید دقت داشته باشیم که با توجه به واحدهای فشار و حجم از مقدار ثابت گاز مناسب استفاده کنیم.

## قانون نفوذ ملکولی گراهام

اگر گازی را در یک محفظه ای که دارای سوراخ بسیار ریزی است، قرار دهیم مولکولهایی که در مسیر خود به سوراخ برخورد می کنند، از محفظه

خارج می شوند.

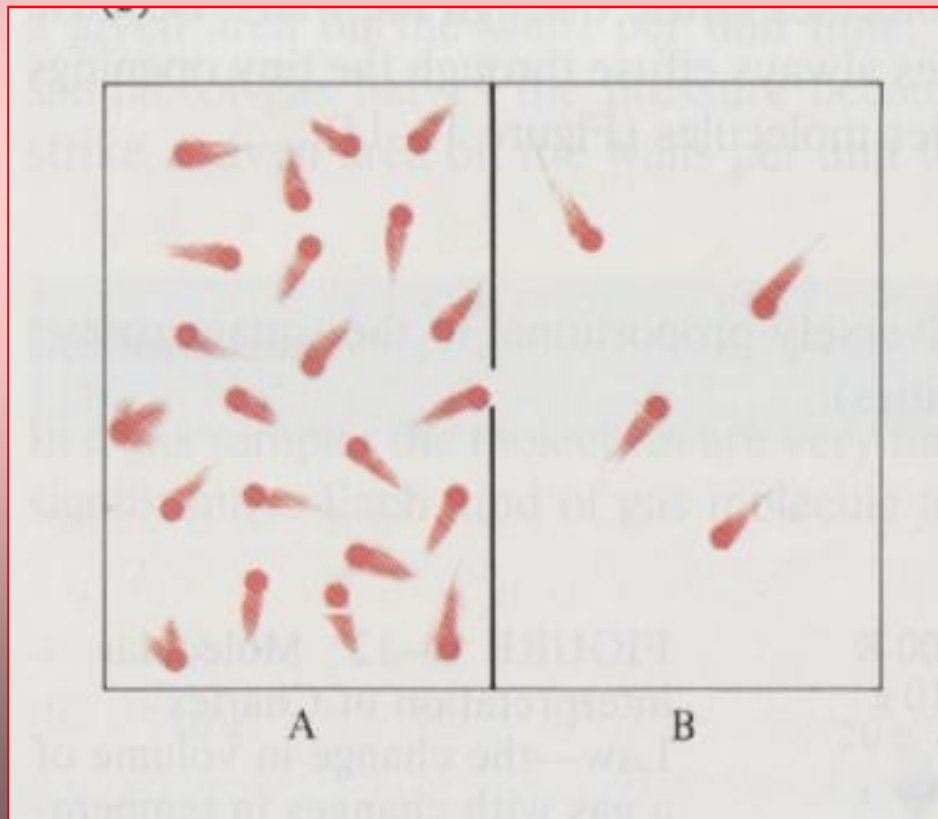
میزان عبور مولکولها از سوراخ

در ثانیه، سرعت عبور مولکولی

( C ) نامیده می شود و با

عکس جذر جرم  $(1 / \sqrt{m})$

متناسب است .





بنابراین برای دو گاز **A** و **B** خواهیم داشت:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

به عنوان مثال در شرایط یکسان مولکولهای هیدروژن چهار بار سریعتر از مولکولهای اکسیژن نفوذ می کنند.

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

از این روش می توانیم برای جداسازی ایزوتوپها استفاده نمائیم.

## گازهای حقیقی و انحراف از قانون گازهای کامل

در شرایط عادی فشار و دما ، گازهای حقیقی رفتار ایده آل دارند ، اما در فشارهای زیاد و دماهای پائین انحراف زیاد است . در نظریه جنبشی گازها فرض می شود که مولکولهای گاز حجمی ندارند و هیچ نیروئی بین مولکولهای گاز وجود ندارد. ولی چون این دو فرض درست نیستند، گازهای حقیقی از رفتار ایده آل انحراف دارند .

نیروی جاذبه بین مولکولهای یک گاز باعث کاهش برخوردهای مولکولهای گاز با جداره ظرف شده و فشار گاز را کاهش می دهد. مقدار فشار کاهش یافته برابر است با  $\frac{an^2}{v^2}$  که باید در معادله حالت گازهای ایده آل ، آن را نیز در نظر بگیریم . بنابراین معادله حالت گازهای حقیقی به صورت زیر در می آید :

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

این معادله به معادله واندروالس نیز مشهور می باشد.

**a** و **b** مقادیر ثابتی هستند که از طریق آزمایش برای هر گاز مشخص می شود .