

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شیمی معدنی (۱)

رشته صنایع شیمیایی

زمینه صنعت

شاخه آموزش فنی و حرفه‌ای

شماره درس ۲۴۰۷

عابدینی، منصور	۵۴۶
شیمی معدنی (۱) / مؤلفان: منصور عابدینی، بهرام قنبری. - تهران: شرکت چاپ و نشر	ش ۱۱۸ع/
کتاب‌های درسی ایران، ۱۳۹۴.	۱۳۹۴
۸۹ ص. : منصور. - (آموزش فنی و حرفه‌ای؛ شماره درس ۲۴۰۷)	
متون درسی رشته صنایع شیمیایی، زمینه صنعت.	
برنامه‌ریزی و نظارت، بررسی و تصویب محتوا: کمیسیون برنامه‌ریزی و تألیف کتاب‌های درسی	
رشته صنایع شیمیایی دفتر تألیف کتاب‌های درسی فنی و حرفه‌ای و کاردانش وزارت آموزش و پرورش.	
۱. شیمی معدنی. الف. قنبری، بهرام. ب. ایران. وزارت آموزش و پرورش. کمیسیون	
برنامه‌ریزی و تألیف کتاب‌های درسی رشته صنایع شیمیایی. ج. عنوان. د. فروست.	

همکاران محترم و دانش آموزان عزیز :

پیشنهادات و نظرات خود را درباره محتوای این کتاب به نشانی
تهران - صندوق پستی شماره ۴۸۷۴/۱۵ دفتر تألیف کتاب های درسی
فنی و حرفه ای و کاردانش، ارسال فرمایند.

info@tvoccd.sch.ir

پیام نگار (ایمیل)

www.tvoccd.sch.ir

وب گاه (وب سایت)

این کتاب در سال تحصیلی ۸۹ - ۸۸ بر اساس نظرات و پیشنهادات هنر آموزان سراسر کشور پس
از تأیید در کمیسیون تخصصی رشته صنایع شیمیایی بازنگری و اصلاح شده است.

وزارت آموزش و پرورش

سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی

برنامه ریزی محتوا و نظارت بر تألیف : دفتر تألیف کتاب های درسی فنی و حرفه ای و کاردانش

نام کتاب : شیمی معدنی (۱) - ۴/۴۹۰

مؤلفان : منصور عابدینی، بهرام قنبری

اعضای کمیسیون تخصصی : طیبه کنشلو، محمدرضا ارشدی، مرضیه گرد، اعظم صفاری و

ساسان صدراپی نوری

آماده سازی و نظارت بر چاپ و توزیع : اداره کل نظارت بر نشر و توزیع مواد آموزشی

تهران : خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شماره ۴ آموزش و پرورش (شهید موسوی)

تلفن : ۸۸۸۳۱۱۶۱ - ۹، دورنگار : ۹۲۶۶ - ۸۸۳۰، کدپستی : ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹،

وب سایت : www.chap.sch.ir

صفحه آرا : صغری عابدی

طراح جلد : مجید قنبری

ناشر : شرکت چاپ و نشر کتاب های درسی ایران : تهران - کیلومتر ۱۷ جاده مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروپخش)

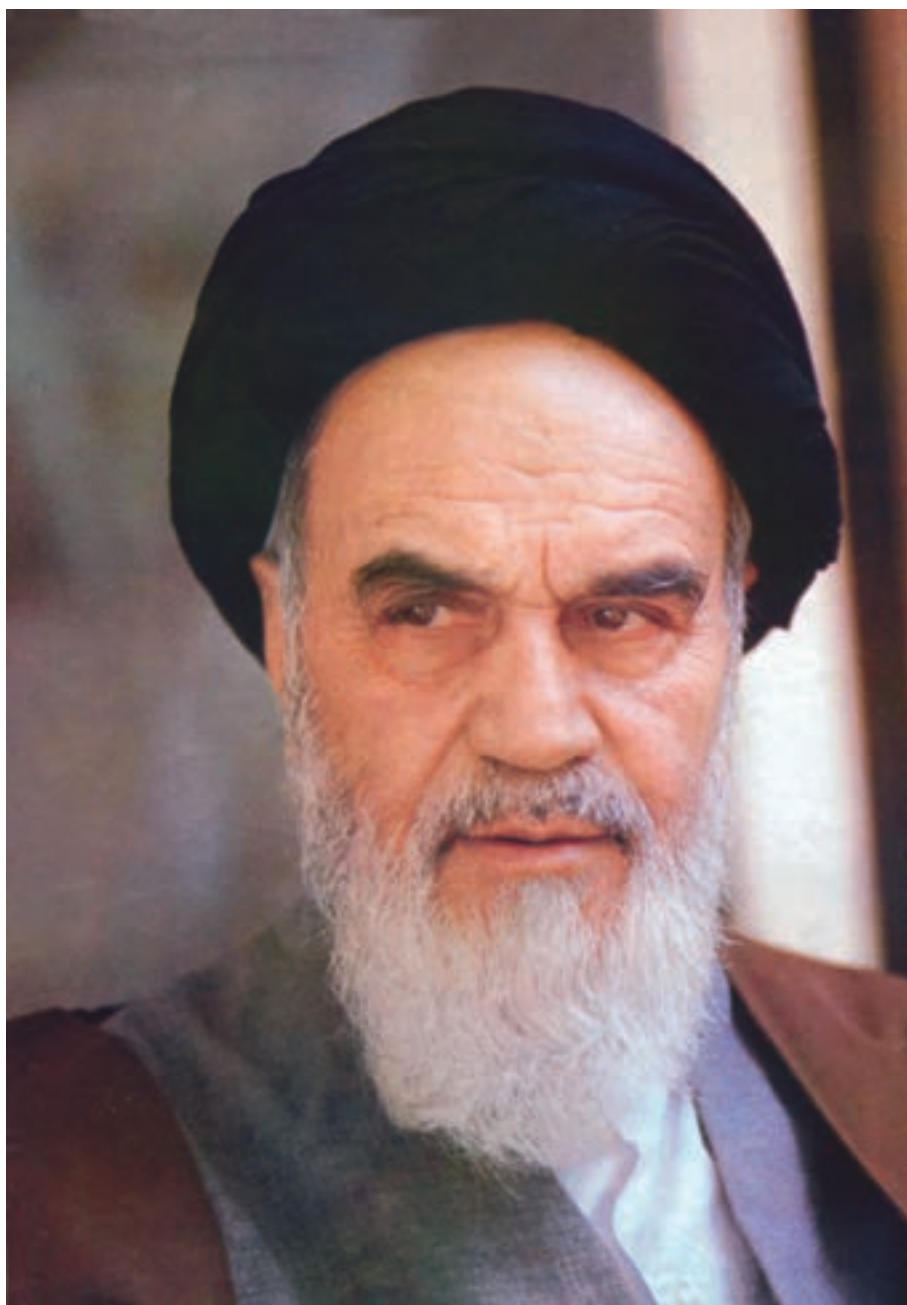
تلفن : ۴۴۹۸۵۱۶۱ - ۵، دورنگار : ۴۴۹۸۵۱۶۰، صندوق پستی : ۱۳۹ - ۳۷۵۱۵

چاپخانه : شرکت چاپ و نشر کتاب های درسی ایران «سهامی خاص»

سال انتشار و نوبت چاپ : چاپ چهاردهم ۱۳۹۴

حق چاپ محفوظ است.

شابک ۸-۹۵۵-۰۵-۹۶۴ ISBN 964-05-0955-8



شما عزیزان کوشش کنید که از این وابستگی بیرون آید و احتیاجات کشور خودتان را برآورده سازید، از نیروی انسانی ایمانی خودتان غافل نباشید و از اتکای به اجانب بپرهیزید.

امام خمینی «قدس سرّه الشریف»

فهرست مطالب

۱	مقدمه
۲	فصل اول : شیمی معدنی و نیازهای بشر
۳	۱-۱ شیمی معدنی و ترکیبات آن
۴	۱-۱-۱ اثرات شیمی معدنی در زندگی روزمره و محیط زیست
۵	۱-۱-۲ شیمی زیست معدنی
۶	۲-۱ عنصر هیدروژن - کاربردها و روش های تهیه صنعتی
۷	۱-۲-۱ روش های تهیه صنعتی هیدروژن
۹	۲-۲-۱ خواص شیمیایی هیدروژن
۹	۱-۳ آب
۱۰	۱-۳-۱ ترکیب شیمیایی آب
۱۱	۲-۳-۱ خالص سازی آب با روش تقطیر
۱۲	۳-۳-۱ زدودن ناخالصی های یونی از آب
۱۳	۴-۳-۱ خواص فیزیکی آب
۱۴	۵-۳-۱ فرآیند انحلال نمک ها در آب
۱۴	۴-۱ رنگدانه های معدنی
۱۵	۱-۴-۱ کاربرد رنگدانه ها
۱۵	۲-۴-۱ ترکیب شیمیایی رنگدانه ها
۱۶	۵-۱ شیمی ترکیبات شیشه
۱۸	۱-۵-۱ نقش شیمیایی اصلاحگرهای قلیایی بر فرآیند ذوب سیلیس
۱۹	۶-۱ شیمی ترکیبات سرامیک
۱۹	۷-۱ سیمان
۲۱	تمرین

۲۴	فصل دوم : جدول تناوبی عنصرها
۲۴	۱-۲ گروه IA، فلزهای قلیایی
۲۸	۲-۲ گروه VIIA، هالوژن ها
۲۹	۱-۲-۲ هالیدهای هیدروژن
۳۰	۲-۲-۲ هالوژن اکسواسیدها
۳۲	تمرین
۳۳	فصل سوم : فلزات
۳۴	پیش گفتار
۳۶	۱-۳ ساختار فلزات
۴۳	۲-۳ جلای فلزی
۴۴	۳-۳ قابلیت چکش خواری و مفتول شدن
۴۴	۴-۳ هدایت گرمایی
۴۵	۵-۳ آلیاژها
۴۶	۶-۳ خواص شیمیایی برخی از فلزات
۴۶	۱-۶-۳ آهن
۴۸	۲-۶-۳ کروم
۴۹	۳-۶-۳ نیکل
۴۹	۴-۶-۳ مس
۵۱	۵-۶-۳ آلومینیم
۵۲	۶-۶-۳ روی
۵۳	۷-۳ چند آزمایش کیفی برای شناسایی فلزات
۵۵	تمرین
۵۶	فصل چهارم : نافلزات و نیم رساناها
۵۸	۱-۴ نافلزات عمده صنعتی - سیلیسیم و ژرمانیم
۵۸	۱-۱-۴ روش های تهیه سیلیسیم مصرفی در صنایع متالورژی
۵۹	۲-۱-۴ فروسیلیسیم
۵۹	۲-۴ نیم رساناها
۵۹	۱-۲-۴ ساختار بلوری نیم رساناها
۶۰	۲-۲-۴ دوپینگ
۶۰	۳-۲-۴ اتصال p-n
۶۱	۳-۴ نافلزات عمده صنعتی - نیتروژن و فسفر
۶۲	۱-۳-۴ کودهای شیمیایی

۶۳	۲-۳-۴ منابع تأمین کننده مواد اولیه ی کودهای شیمیایی
۶۳	۳-۳-۴ کارایی کودهای شیمیایی
۶۴	۴-۳-۴ روش ساخت کودهای شیمیایی
۶۴	۵-۳-۴ ساخت کودهای شیمیایی فسفردار
۶۵	۶-۳-۴ ساخت کودهای نیتروژن دار
۶۷	۷-۳-۴ ساخت کودهای پتاسیم دار
۶۸	۸-۳-۴ کودهای شیمیایی و مسایل زیست محیطی
۶۸	۴-۴ نافلزات عمده صنعتی - فلوئور
۶۹	۱-۴-۴ منابع معدنی فلوئوردار
۶۹	۲-۴-۴ آلومینیم فلوئورید و فلوئور و آلومینات ها
۷۰	۵-۴ نافلزات عمده صنعتی - اکسیژن و گوگرد
۷۲	۱-۵-۴ گوگرد و فرآیند تهیه سولفوریک اسید
۷۴	تمرین

فصل پنجم : شیمی سبز در صنایع شیمیایی معدنی

۷۵	۱-۵ معرفی اصول شیمی سبز
۷۶	۲-۵ سولفوریک اسید و ملاحظات زیست محیطی
۷۷	۱-۲-۵ کاربردهای سولفوریک اسید
۷۷	۲-۲-۵ بازیابی سولفوریک اسید
۷۸	۳-۲-۵ روش های بازیابی سولفوریک اسید
۸۰	۳-۵ شیمی سبز و صنعت آمونیاک سازی
۸۲	۱-۳-۵ پیش بینی های طولانی مدت برای تولید آمونیاک
۸۳	۲-۳-۵ تولید محصولات شیمیایی که انرژی زیادی برای تولید آنها نیاز است
۸۳	۴-۵ ضرورت اجتناب استفاده از روش های پرمصرف انرژی
۸۴	۵-۵ فرصت هایی برای بهبود وضعیت
	۶-۵ اولین مثال تاریخی از مشکلات ایجاد شده به وسیله دورریزهای صنایع شیمیایی و
۸۴	چگونگی رفع آن
۸۷	تمرین

فهرست منابع

مقدمه

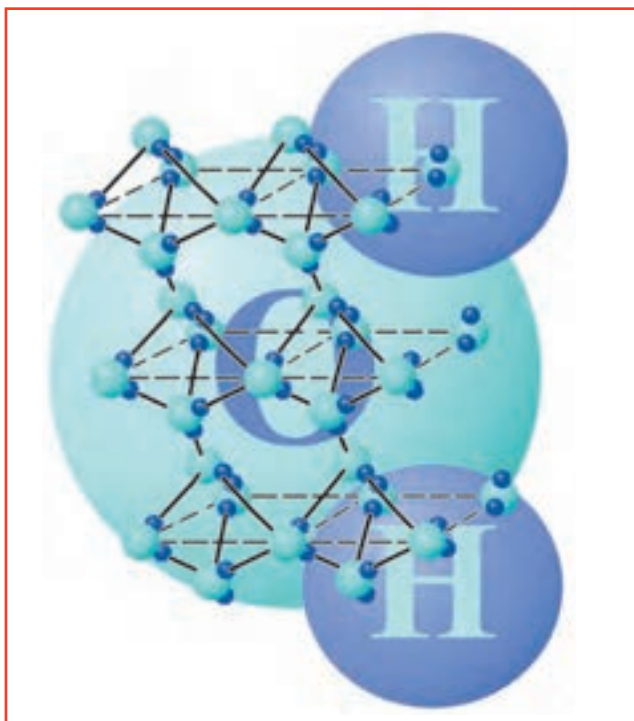
با گذشت زمان، تعداد مفاهیم بنیادی در علم شیمی به‌طور پیوسته در حال افزایش است و به ناچار در شرایط حاضر برای هیچ فرد علاقه‌مندی به‌خاطر سپردن این حجم از اطلاعات امکان ندارد. ولی خوشبختانه امروزه با گسترش فناوری‌های اطلاع‌رسانی ضرورتی ندارد تا همه‌ی این مطالب را در ذهن خود داشته باشیم زیرا دسترسی به اطلاعات گوناگون به سرعت امکان‌پذیر است. آنچه هم‌اکنون در امر آموزش اهمیت دارد آن است که نخست هنرجو اصول زیربنایی یک علم را فراگیرد تا با پرداختن به مثال‌هایی از کاربردهای علوم و فنون گوناگون در زندگی روزمره، انگیزه‌های اولیه برای جلب توجه او به فراگیری علوم فراهم شود. به این ترتیب هدف اصلی در آموزش نوین یعنی «آموزش زگهواره تا گور» نیز تحقق می‌یابد که در دنیای امروز به‌خصوص در کشور اسلامی ما از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

کتاب حاضر با توجه به این رویکردها و در چارچوب برنامه‌ی پیشنهادی آموزش فنی و حرفه‌ای تدوین شده است. در این کتاب سعی شده است تا با پرداختن به برخی از صنایع شیمیایی و بیان مثال‌های عملی از خواص، کاربردها و روش‌های تهیه‌ی برخی از ترکیبات معدنی یک نگرش کاربردی در هنرجویان رشته‌ی صنایع شیمیایی ایجاد شود. در واقع هنرآموزان محترم باید توجه داشته باشند که این کتاب وسیله‌ای برای آشنایی هنرجو با صنایع شیمیایی است و این وسیله هنگامی نقش خود را به‌طور کامل ایفاء می‌کند که هنرجو تا حد امکان مطالب مورد نظر را در مجتمع‌های صنایع شیمیایی موجود در منطقه‌ی زندگی خود فرا گیرد.

هدف کلی

آشنایی با برخی از ترکیب‌های شیمیایی مهم و کاربرد آنها

شیمی معدنی و نیازهای بشر



ساختار مولکول‌های آب در یخ

- هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فراگیر باید بتواند:
- ۱- نقش شیمی معدنی را در زندگی توضیح دهد.
 - ۲- ترکیبات معدنی را از سایر ترکیبات تشخیص دهد.
 - ۳- عنصر هیدروژن را به‌عنوان سرگروه جدول تناوبی شرح دهد.
 - ۴- روش‌های تهیه صنعتی هیدروژن را بیان کند.
 - ۵- نقش آب را به‌عنوان مهم‌ترین ترکیب معدنی در طبیعت توضیح دهد.
 - ۶- نقش زئولیت‌ها را در خالص‌سازی آب شرح دهد.
 - ۷- ترکیب شیمیایی و کاربرد رنگدانه‌ها را شرح دهد.
 - ۸- شیمی ترکیبات شیشه، سرامیک و سیمان را توضیح دهد.

امروزه شیمی معدنی نقش مهمی در زندگی بشر دارد به طوری که دستاوردهای آن را به وفور هم در مصنوعات بشر هم در تفسیر یافته‌های علمی مربوط به پدیده‌های طبیعی می‌توان مشاهده کرد. برای درک فرآیندهای شیمیایی در مقیاس صنعتی در بسیاری از موارد استفاده از اطلاعات این شاخه از علم سودمند خواهد بود. به عنوان نمونه، برای فراگیری علم ساخت موادی مانند نیم‌رساناها، سرامیک‌ها، کاتالیزورها و بسیاری دیگر از مواد صنعتی دانستن این علم ضروری است. از سوی دیگر در شکل‌های مختلف حیات در طبیعت نیز نقش این شاخه از علم شیمی کاملاً مشهود است. به طوری که فرآیندهای حیاتی چون فتوسنتز، رفتارهای آنزیمی، اعمال دم و بازدم گازهای تنفسی در بسیاری از موجودات زنده و همچنین برخی دیگر از مشاهدات ما در طبیعت به وسیله‌ی این علم تفسیر می‌شوند.

۱-۱ شیمی معدنی و ترکیبات آن

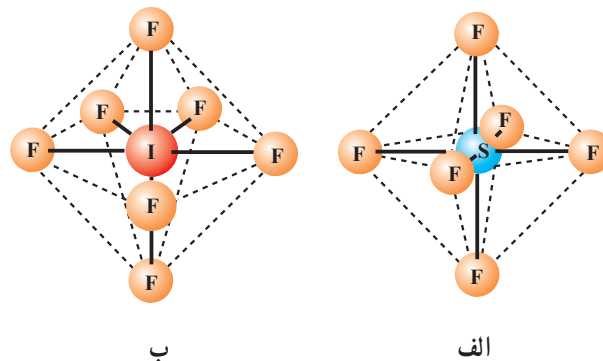
شیمی معدنی تمام عناصر موجود در جهان را شامل می‌شود. در نتیجه این علم از مرزهای شیمی آلی که به خصوصیات و ارتباط عناصری همچون کربن، نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و هالوژن‌ها می‌پردازد، شروع می‌شود و تا مرزهای شیمی فیزیک که علم مربوط به مطالعه‌ی خصوصیات فیزیکی و رفتار کمی ماده است ادامه می‌یابد. شیمی معدنی نه تنها با موادی که جزو محدوده شیمی آلی است سروکار دارد بلکه موادی چون گازهای تک‌اتمی، جامدات یونی، مواد حساس به هوا و رطوبت و حلال‌های قطبی و ناقطبی را نیز دربر می‌گیرد.

به طور خلاصه، می‌توان گفت که گستره مواد و ترکیباتی که شیمی معدنی بر آن نظارت دارد به مراتب وسیع‌تر از مواد آلی است. اختلاف دیگر شیمی آلی و شیمی معدنی آن است که اتم کربن، سازنده اسکلت مواد آلی، اصولاً به بیش از چهار اتم دیگر متصل نمی‌شود (مثلاً در مولکول CH_4)، در حالی که، اکثر عناصر سازنده ترکیبات معدنی با بیش از این تعداد اتم پیوند می‌دهند (مثلاً SF_6 یا IF_7) (شکل ۱-۱).

از سویی دیگر، اعداد اکسایش مربوط به عناصر سازنده‌ی ترکیبات معدنی از گستره‌ی وسیع‌تری برخوردار است برای درک تنوع ترکیبات معدنی تصویر سلول واحد برخی از این ترکیبات در شکل

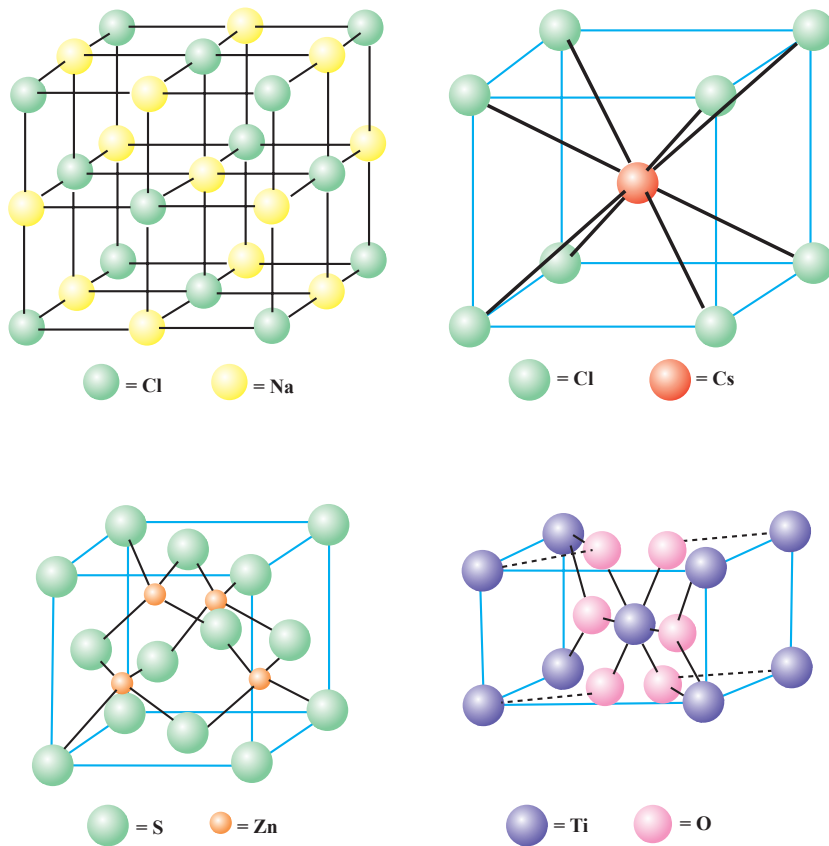


نمایی از یک کاتالیزگر صنعتی از جنس پلاتین - رودیم



شکل ۱-۱ تصویر مولکول: الف - SF_6 ب - IF_7

۱-۲ داده شده است. از این نظر، شیمی دان معدنی همواره با مسئله‌ی تعیین ساختار و بررسی خواص شیمیایی و واکنش‌پذیری بسیاری از مواد مواجه است و به همین علت او باید با روش‌های متعدد سنتز، نگهداری و شناسایی ترکیبات معدنی آشنا باشد.



شکل ۱-۲ تصویر سلول واحد برخی از ترکیبات معدنی

از سوی دیگر، شیمی دان معدنی برای اثبات وجود ترکیباتی که سنتز می‌کند و نیز برای مطالعه در رفتار مواد معدنی نیازمند اطلاع از موضوعاتی در شاخه‌ی شیمی فیزیک مانند ترمودینامیک ساختار الکترونی اتم‌ها، فرضیه‌های پیوند در مولکول‌ها و سینتیک شیمیایی است. در هر حال نباید از نظر دور داشت که شیمی معدنی همانند شاخه‌ی شیمی آلی و زیست‌شیمی^۱ اساساً بر مبنای تجربی متکی است. هدف نهایی از فعالیت‌های تجربی در این شاخه از علم، شناسایی محصول یا محصولات یک واکنش، تعیین ساختار، خصوصیات ترمودینامیکی طبیعی و اندازه‌گیری سرعت واکنش‌ها است.

۱-۱-۱ اثرات شیمی معدنی در زندگی روزمره و محیط زیست

به‌طور کلی، دانستن موقعیت شیمی معدنی در صنایع شیمیایی به شناخت جایگاه این شاخه از

شیمی کمک می‌کند. به‌عنوان مثال، از میان ده ماده‌ی شیمیایی مهم در صنایع شیمیایی، هشت مورد آن را مواد معدنی تشکیل می‌دهند و هر روز نیز بر حجم و تعداد مواد معدنی مورد مصرف بشر افزوده می‌شود.

تأثیر مواد شیمیایی معدنی در مسایل زیست محیطی نیز بسیار عمیق است. در این ارتباط نقش گسترده‌ی یون‌های فلزی در گیاهان و حیوانات که در شاخه‌ی شیمی زیست معدنی^۱ مورد بحث و مطالعه قرار می‌گیرد، یک بخش بسیار مهم و در حال گسترش شیمی معدنی و زیست شیمی است. به دلیل پایداری مواد معدنی در طبیعت، اثرات مخرب زیست محیطی این مواد و تداخل آن در چرخه‌های حیاتی بسیار جدی است. امروزه بشر با پیشرفت صنایع، بیش از گذشته در جستجوی کشف و ابداع فن‌آوری‌های جدید برای جلوگیری از تخریب زیست محیطی مواد معدنی است.

۱-۱-۲ شیمی زیست معدنی

علم زیست شیمی فقط یک زمینه‌ی مرتبط با شیمی آلی نیست. این نکته شایان ذکر است که افزون بر عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن، نه عنصر دیگر شامل سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، گوگرد، فسفر، کلر، سیلیسیم و آهن در مقادیر نسبتاً زیاد و عناصر دیگر چون وانادیم، کروم، منگنز، کبالت، نیکل، مس، روی، مولیبدن، تنگستن، سلنیم، فلور و ید به میزان کم در زنجیره‌ی حیات نقش دارند. در حال حاضر، با پیشرفت فنون اندازه‌گیری به تدریج عناصر دیگری که مقادیر بسیار کم دارند شناسایی و به این مجموعه افزوده خواهد شد. یادآور می‌شود که چهار عنصر کروم، نیکل، تنگستن و سلنیم تنها طی چند سال گذشته به این مجموعه اضافه شده‌اند.

عناصر فلزی وظایف متعددی در زیست شیمی برعهده دارند که برخی از آن‌ها عبارتند از:

۱- نقش تنظیم‌کنندگی یون‌های سدیم و پتاسیم و منیزیم و کلسیم در بدن برخی از موجودات زنده: در واقع انتقال کاتیون‌ها، در دو سوی غشاهای سلولی و یا لایه‌های دیگر بدن موجودات زنده، علایم اولیه را جهت شروع و یا اتمام فرآیندهای سوخت و ساز صادر می‌کند.

۲- نقش ساختاری کلسیم در رشد استخوان‌ها و دندان‌ها و تأثیر این کاتیون در حفظ ساختار فضایی پروتئین‌ها: وجود فسفات‌های کلسیم در بافت‌های بدن سبب استحکام آن‌ها می‌شود. از سوی دیگر ماهیت پیکربندی بسیاری از پروتئین‌ها به علت وجود یون‌های فلزی است و در واقع این کاتیون‌ها هستند که شکل فضایی خاصی را به این پروتئین‌ها می‌دهند تا نقش اصلی خود را به انجام رسانند. دو کاتیون کلسیم و روی در این قبیل موارد نقش مهمی را برعهده دارند.

۳- نقش آنزیم‌ها: مولکول‌های بزرگی هستند که به‌طور گسترده در فعالیت‌های حیاتی موجودات زنده شرکت دارند. در ساختار این مولکول‌ها اتم‌های فلزی نیز شرکت دارند. مهم‌ترین مثال از این قبیل مولکول‌ها ویتامین B_{۱۲} است که در آن یک کاتیون کبالت با اعداد اکسایش مثبت و متفاوت (در حالت عادی +۳) و وظیفه‌ی اصلی مولکول را در فرآیندهای حیاتی انجام می‌دهد.

۴- تمام جانداران هوازی در بدن خود به مولکول‌های حامل اکسیژن احتیاج دارند که اکسیژن موجود در هوا را از محل جذب آن، به بافت‌های زنده منتقل کنند. این اکسیژن صرف انجام فرآیندهای اکسایش درون سلولی و تولید انرژی می‌شود. به‌طور کلی، سه نوع مولکول حامل اکسیژن در طبیعت

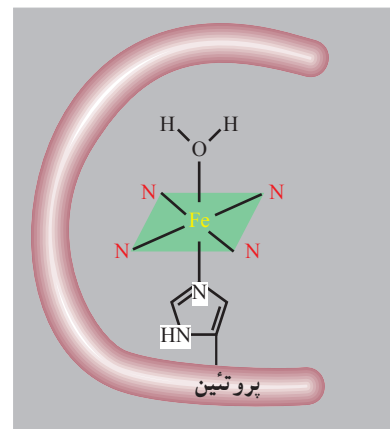
وجود دارد که در تمامی آن‌ها مراکز فلزی مولکول نقش اصلی انتقال اکسیژن را برعهده دارند، این سه نوع عبارتند از:

الف) مولکول‌های «میوگلوبین» و «هموگلوبین»^۱ که با داشتن کاتیون آهن (II) در مرکز خود عمل جابه‌جایی اکسیژن در بافت‌های زنده را انجام می‌دهد.

ب) مولکول هم‌اریترین^۲ که کاتیون آهن دارد و نقش انتقال مولکول اکسیژن را در بافت‌های بی‌مهرگان دریایی^۳ برعهده دارد.

ج) مولکول «هموسیانین»^۴ که دارای کاتیون مس بوده و در بدن بندپایان^۵ و نرم‌تنان^۶ یافت می‌شود.

تمرین: تحقیق کنید آیا فرآیند انتقال اکسیژن توسط گلبول‌های قرمز خون یک فرآیند همراه با انتقال الکترون است؟ آیا تفاوت رنگ خون سرخرگی و سیاهرگی می‌تواند دلیلی بر این پیشنهاد باشد؟



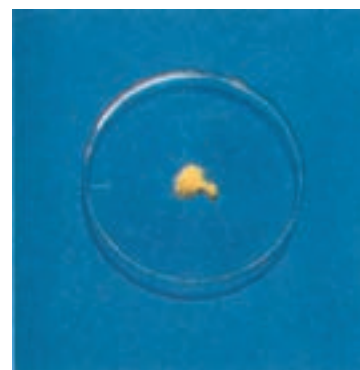
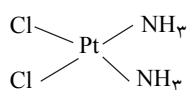
موقعیت کاتیون آهن در مولکول هموگلوبین

مطالعه‌ی آزاد

ترکیبات معدنی در خدمت پزشکی

علم زیست شیمی با پدیده‌های پزشکی نیز ارتباط نزدیکی دارد. یک مثال جالب داستان کشف مواد ضدسرطان است. دو دانشمند با نام‌های روزنبرگ^۷ و ون کمپ^۸ در یک آزمایش الکتروشیمیایی، یک باکتری معروف^۹ را در محلولی حاوی آمونیم کلرید وارد کردند و به‌وسیله‌ی دو الکتروود پلاتینی جریان الکتریکی را از این محلول عبور دادند. آن‌ها متوجه شدند که با این کار تکثیر باکتری‌ها متوقف ولی رشد آنها ادامه می‌یابد. پس از مطالعات قابل توجهی که صورت گرفت مشخص شد که کمپلکس^{۱۰} زیر که در اثر انحلال الکترودهای پلاتین در محلول آمونیم کلرید تشکیل می‌شود عامل اصلی جلوگیری از تکثیر سلول‌هاست.

از این ترکیب که به سیس پلاتین^{۱۱} مشهور است می‌توان با مکانیسم مشابهی در جلوگیری از تکثیر سلول‌های سرطانی استفاده کرد. در واقع ترکیبات مشابه دیگر از پلاتین نیز دارای خاصیت ضد سرطانی^{۱۲} هستند.



کمپلکس سیس پلاتین

۱-۲ عنصر هیدروژن – کاربردها و روش‌های تهیه‌ی صنعتی

هیدروژن فراوان‌ترین عنصر جهان است که در ترکیبات شیمیایی تشکیل دهنده‌ی پوسته‌ی

- | | | |
|---------------------------|---------------|-------------------------|
| ۱- Hemoglobin & Myoglobin | ۲- Hemerythin | ۳- Marine invertebrates |
| ۴- Hemocyanin | ۵- Arthropods | ۶- Molluses |
| ۷- Rosenberg | ۸- Van Camp | ۹- Escherichia coli |

۱۰- کمپلکس‌ها یا ترکیبات کوئوردینانسی از واکنش یک یون فلزی با یک یون نافلزی یا لیگاند تشکیل می‌شوند. لیگاندها مولکول‌هایی با بار منفی یا بدون بار و یا حتی با بار مثبت هستند. مهم‌ترین یون‌های فلزی برای تشکیل کمپلکس‌ها کاتیون‌های آهن، کبالت، نیکل، مس، پلاتین و برخی کاتیون‌های دیگر هستند.

- | | |
|---------------|----------------|
| ۱۱- Cisplatin | ۱۲- Anticancer |
|---------------|----------------|

زمین نیز پس از دو عنصر اکسیژن و سیلیسیم قرار می‌گیرد. این عنصر در سال ۱۷۶۶ توسط کاوندیش^۱ به عنوان بخشی از ترکیب شیمیایی آب معرفی شد (بخش بعدی همین فصل را ببینید). مولکول هیدروژن بسیار پایدار است و در شرایط عادی میل ترکیبی زیادی ندارد، اما در دماهای زیاد و با کمک کاتالیزگرهای مناسب در واکنش‌های متعددی شرکت می‌کند. هیدروژن تقریباً با تمام عناصر دیگر دارای ترکیبات شیمیایی است که در اغلب موارد از واکنش مستقیم آن با عنصر مورد نظر تشکیل می‌شود. توانایی هیدروژن در تشکیل ترکیبات شیمیایی با عناصر متفاوتی چون فلزات قلیایی، هالوژن‌ها، فلزات واسطه و کربن بر اساس الکترونگاتیوی متوسط اتم هیدروژن توجیه می‌شود. هیدروژن یکی از مهم‌ترین محصولات صنعتی نیز به‌شمار می‌آید. از آن در تولید آمونیاک، اوره، متانول و الکل‌های سنگین‌تر و هیدروکلریک اسید استفاده می‌شود. هیدروژن همچنین عاملی کاهنده در فرآیندهای مختلف گوگردزایی^۲ و هیدروژن‌دار شدن^۳ در صنایع نفت و روغن‌های خوراکی محسوب می‌شود. هیدروژن در آینده نقش مهمی در تأمین انرژی مورد نیاز بشر برعهده خواهد داشت زیرا این عنصر یکی از حاملین پرا انرژی است که می‌تواند توسط یک منبع انرژی تجدیدپذیر مانند خورشید تولید شود. در یک مرحله دیگر هیدروژن تولید شده را می‌توان به صورت سوخت یا یک ماده‌ی شیمیایی در جای دیگر مورد استفاده قرار داد. پس از سوختن هیدروژن، بر خلاف سوخت‌های هیدروکربنی، فقط آب تولید می‌شود که فاقد اثرات آلوده‌کننده زیست محیطی است.

۱-۲-۱ روش‌های تهیه صنعتی هیدروژن

فرآیندهای تهیه هیدروژن در مقیاس صنعتی عبارتند از

(۱) تبدیل با بخار آب^۴

(۲) اکسایش جزئی گاز طبیعی^۵

(۳) گازی شدن زغال‌سنگ^۶

(۴) برقکافت آب

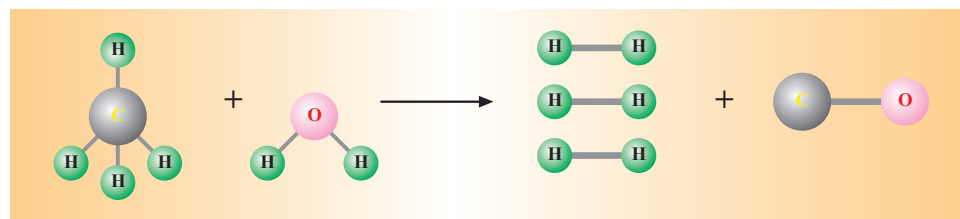
(۵) روش‌های دیگر

باید توجه داشت که این روش‌ها از نظر اقتصادی با هم یکسان نیستند ولی در سطح جهانی

معمولاً روش نخست از گستردگی بیشتری برخوردار است.

الف - تبدیل با بخار آب: در فرآیند تبدیل، بخار آب، هیدروکربن‌های سبک (مانند متان) به

گاز سنتز^۷ (مخلوط CO_2 ، CO ، H_2) تبدیل می‌شوند. این کار با عبور مخلوط این هیدروکربن‌ها و



شکل ۱-۳ تهیه هیدروژن با روش تبدیل با بخار آب

۱- Henry Cavendish

۲- Desulfurization

۳- Hydrogenation

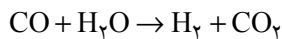
۴- Steam reforming

۵- Partial oxidation

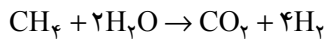
۶- Coal gasification

۷- Synthesis gas

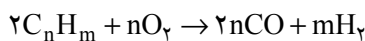
بخار آب از روی بستریک کاتالیزگر با پایه‌ی نیکل و در دمای زیاد و تحت فشار انجام می‌گیرد :
 این شرایط دمایی و فشار ممکن است در فرآیندهای مختلف تغییر کنند. در اثر انجام این واکنش تقریباً ۹۰ درصد از متان اولیه به مخلوط گاز سنتز تبدیل می‌شود. سپس در مرحله‌ی دوم برای تبدیل CO به CO_۲ مخلوط گاز سنتز را در واکنش‌های کاتالیزی دیگری شرکت می‌دهند تا به‌طور کلی واکنش زیر انجام شود :



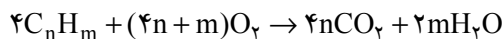
اگر دو واکنش فوق با یکدیگر جمع شوند به واکنش کلی زیر می‌رسیم :



ب – اکسایش جزئی گاز طبیعی: در روش اکسایش جزئی گاز طبیعی (سوختن ناقص)، به‌طور ساده ماده‌ی هیدروکربن با اکسیژن، نخست گرم شده و همراه با بخار آب وارد واکنش‌گاه می‌شوند که در آنجا عمل اکسایش (سوختن) ناقص یا جزئی صورت می‌گیرد. واکنش کلی به‌صورت زیر است :



این واکنش در مراحل مختلفی انجام می‌شود. به‌عنوان مثال در مرحله نخست، هیدروکربن با اکسیژن وارد واکنش گرماده می‌شود.



در مرحله‌ی بعد، بقیه‌ی هیدروکربن‌هایی که در این واکنش شرکت نداشته‌اند در یک واکنش گرماگیر با بخار آب اولیه و آبی که از واکنش قبل تشکیل شده است هیدروژن تولید می‌کنند :



در مرحله نهایی CO تولید شده در حضور بخار آب مجدداً هیدروژن تولید می‌کند.

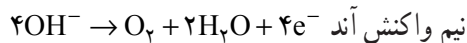
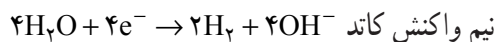
ج – گازی شدن زغال سنگ: یکی دیگر از روش‌های تولید گاز هیدروژن فرآیند گازی شدن زغال سنگ است که اگرچه فناوری آن شناخته شده است ولی کاربرد کمتری دارد زیرا از لحاظ اقتصادی قابل مقایسه با روش تبدیل با بخار آب نمی‌باشد. به هر حال، این روش در مناطقی که منابع نفت و گاز در دسترس نباشد ولی زغال سنگ موجود باشد کارآیی خواهد داشت. فناوری‌های متعددی براساس این روش معرفی شده‌اند ولی به‌طور کلی در مرحله نخست پس از آماده‌سازی زغال سنگ، آن را در حضور بخار آب و اکسیژن در دما و فشار زیاد در یک واکنش تعادلی وارد می‌کنند که در آن CO و H_۲ تولید می‌شود و با تثبیت شرایط واکنش مقدار H_۲ تولید شده را افزایش می‌دهند.

د – برقکافت آب: از جمله روش‌های دیگری که به‌طور محدود برای تولید هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد برقکافت آب است. در مورد برقکافت آب در فصل ۷ کتاب شیمی تجزیه، توضیح کافی ارائه شده است. این روش یکی از روش‌های قدیمی تولید هیدروژن در صنعت به‌شمار می‌رود. اما به‌علت هزینه‌ی زیاد انرژی الکتریکی مورد مصرف در این روش کاربرد آن فقط محدود به مصارف کم می‌شود. در هر حال، هیدروژن تولید شده در این روش بسیار خالص است. روش‌های مختلفی برای برقکافت آب وجود دارد ولی متداول‌ترین روش برقکافت محلول KOH است. در ظرف برقکافت یک کاتد و یک آنود وجود دارند که توسط یک دیافراگم از یکدیگر جدا شده‌اند. نیم



یک مخزن نگهداری هیدروژن

واکنش‌هایی که در اطراف هر یک از این الکترودها انجام می‌شود عبارتند از:



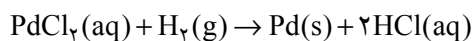
در این روش از KOH برای افزایش قابلیت عبور جریان برق (رسانندگی)^۱ در محلول استفاده می‌شود. نقش دیافراگم نیز در جدا کردن الکترودهای کاتد و آند از یکدیگر و جلوگیری از اختلاط گازهای اکسیژن و هیدروژن است. در صنعت برای برقکافت آب از شدت جریان‌های بسیار زیاد با اختلاف پتانسیل‌های محدود استفاده می‌شود.

همه روش‌های دیگر تولید هیدروژن: در برخی موارد نیز هیدروژن به‌عنوان محصول جانبی در صنایع دیگر تولید می‌شود. کراکینگ^۲، تهیه آمونیاک، تهیه کلر و سود از برقکافت محلول نمک طعام و ... از جمله فرآیندهایی هستند که طی آن هیدروژن به‌دست می‌آید.

۱-۲-۲ خواص شیمیایی هیدروژن

هیدروژن یک گاز بی‌رنگ، بی‌بو و بی‌طعم است که در دمای اتاق تقریباً بی‌اثر است گرچه در تاریکی با گاز فلوئور وارد واکنش می‌شود و به‌راحتی محلول‌های آبی پالادیم (II) کلرید را کاهش می‌دهد:

از این روش می‌توان برای تشخیص سریع مقادیر کم هیدروژن استفاده کرد.



اتم هیدروژن دارای آرایش الکترونی منحصر به فرد^۱ ۱s است در نتیجه می‌تواند با دریافت یک الکترون به یون هیدرید H⁻ تبدیل شود یا با از دست دادن الکترون به صورت پروتون (H⁺) درآید. به این دلیل اتم این عنصر از یک جهت شبیه هالوژن‌ها است که با دریافت الکترون و تشکیل یون هیدرید به آرایش الکترونی گاز نجیب پس از خود می‌رسد و از جهت دیگر، شبیه به فلزات قلیایی است که با از دست دادن الکترون یون یک بار مثبت تشکیل می‌دهد.

هیدروژن با بسیاری از فلزات الکتروپوزیتیو مانند سدیم و کلسیم هیدریدهایی چون NaH و CaH₂ تولید می‌کند. مهم‌ترین ترکیب معدنی هیدروژن آب است که در بخش بعد به آن می‌پردازیم.

۱-۳ آب

آب مهم‌ترین ماده معدنی در طبیعت است که بخش عمده مواد تشکیل‌دهنده بدن موجودات زنده را نیز تشکیل می‌دهد. همچنین آب فراوان‌ترین و در دسترس‌ترین ماده در کره زمین است (شکل ۱-۳) که به دلیل ارتباط تنگاتنگی که با پدیده حیات دارد در طول تاریخ بشر بیشترین حجم مطالعات را نسبت به مواد شیمیایی دیگر به خود اختصاص داده است. آب به‌طور نامنظم و پراکنده و با درجات خلوص مختلف در سطح زمین یافت می‌شود. جدول ۱-۱ توزیع این مایع حیاتی در جهان آمده است (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴ منظره‌ای از کره زمین که تقریباً ۷۵٪ آن با آب پوشیده شده است.

جدول ۱-۱ تخمین ذخیره آب در جهان

محل ذخیره	حجم ذخیره برحسب درصد از کل
آب شور اقیانوس‌ها	۹۷/۳۳
دریاچه‌های آب شور و دریاچه‌های داخل خشکی	۰/۰۰۸
یخ‌های قطبی و یخچال‌های طبیعی	۲/۰۴
آب‌های موجود در خشکی	۰/۶۱
دریاچه‌های آب شیرین	۰/۰۰۹
رطوبت موجود در خاک‌ها	۰/۰۰۵
بخار آب جو	۰/۰۰۱
رودخانه‌ها	۰/۰۰۰۱
	۱۰۰/۰۰
	۱/۳۸۵/۰۰۰

۱-۳-۱ ترکیب شیمیایی آب

در دوران باستان، آب به عنوان یک عنصر شناخته می‌شد تا اینکه هنری کاوندیش^۱ نشان داد که آب از سوختن هیدروژن در هوا تولید می‌شود. لاوازیه^۲ نیز اولین کسی بود که نشان داد آب از دو عنصر هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده است. آب با فرمول شیمیایی H_2O دارای تقریباً ۲ گرم هیدروژن و ۱۶ گرم اکسیژن می‌باشد که این اندازه‌گیری‌ها با دو روش زیر تأیید می‌شود:

(۱) مقدار هیدروژن و اکسیژن آزاد شده در فرآیند برقکافت آب

۱- Henery Cavendish (1781)

۲- Lavoisier

۲) تعیین وزن مولکولی لازم از عناصر هیدروژن و اکسیژن برای تهیهی آب

۱-۳-۲ خالص سازی آب با روش تقطیر^۱

آب در حالت عادی ناخالص و معمولاً حاوی نمک ها و گازهای محلول و برخی ترکیبات آلی است. امروزه فرآیندهای مربوط به خالص سازی یا بازیابی آب از پساب های شهری و صنعتی یکی از زمینه های مهم و سودآور شیمی کاربردی است. انتخاب روش مناسب برای تخلیص آب، به منبع مورد مصرف و حجم مورد نیاز از آب بستگی دارد. (در جدول ۱-۲ استاندارد آب آشامیدنی مربوط به سازمان بهداشت جهانی^۲ آمده است)

جدول ۱-۲^۳ استاندارد آب آشامیدنی مربوط به سازمان بهداشت جهانی

ناخالصی	حداکثر غلظت مطلوب برحسب میلی گرم بر لیتر	حداکثر غلظت مجاز برحسب میلی گرم بر لیتر
مجموع مواد جامد حل شده	۵۰۰	۱۵۰۰
Mg	۳۰	۱۵۰
Ca	۷۵	۲۰۰
کلریدها	۲۰	۶۰
سولفات ها	۲۰۰	۴۰۰

برای استفاده از آب در مقاصد شیمیایی روش تقطیر (شکل ۱-۵) به کار می رود. در صنعت، برای تقطیر آب، نگهداری و انتقال آب مقطر در اغلب موارد از ظروف و لوله های رابط از جنس قلع استفاده می شود و وسایل شیشه ای برای این منظور مناسب نیستند، زیرا به دلیل داشتن مواد قلیایی به آرامی در آب حل و در زمان های طولانی و یا در تماس با مقادیر زیاد آب سبب تولید ناخالصی در آن می شود. از این رو، برای تهیهی آب خالص شیشه ی سیلیس گذاخته^۴ به کار می رود.



شکل ۱-۵ نمایشی از دستگاه تقطیر آزمایشگاهی

۱- Distillation

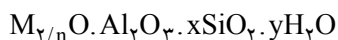
۲- World Health Organization (W.H.O.)

۳- به یاد سپاری این جدول الزامی نیست.

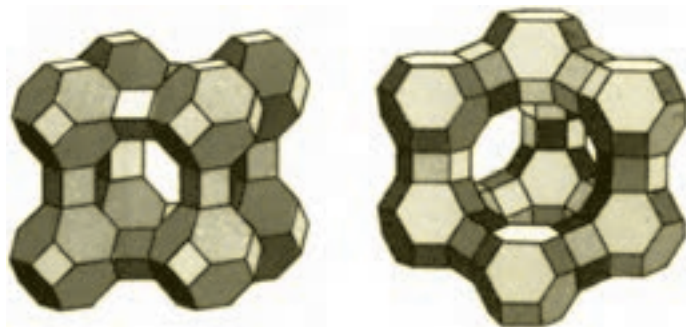
۴- Fused silica glass

۳-۳-۱ زدودن ناخالصی‌های یونی از آب

این نوع ناخالصی‌ها را می‌توان به نحوی مؤثر و ارزان در فرآیندی جالب، توسط مولکول‌های بزرگ (که در ابعاد ذرات قابل مشاهده هستند) انجام داد. برخی از بلورهای مواد معدنی با ساختارهای بسیار پیچیده که به نام زئولیت‌ها شناخته می‌شوند، می‌توانند در فرآیندهای تصفیه‌ی آب به کار روند. شبکه بلوری زئولیت‌ها از گونه‌های چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده‌اند که در نتیجه‌ی قرارگرفتن در کنار یکدیگر، بیش از 15° نوع زئولیت را با نسبت‌های متفاوت سیلیسیم به آلومینیم و با فرمول بسته‌ی زیر تشکیل می‌دهند:

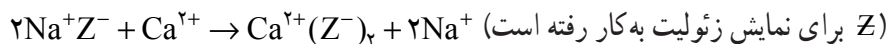


در این فرمول M یک کاتیون از گروه قلیایی یا قلیایی خاکی است که ظرفیت آن n می‌باشد. مهم‌ترین زئولیت‌های صنعتی را با نام زئولیت‌های نوع A ، X و Y می‌شناسیم که نسبت سیلیسیم به آلومینیم در آن‌ها به ترتیب 1 ، $1/5$ و 3 است (شکل ۱-۶).



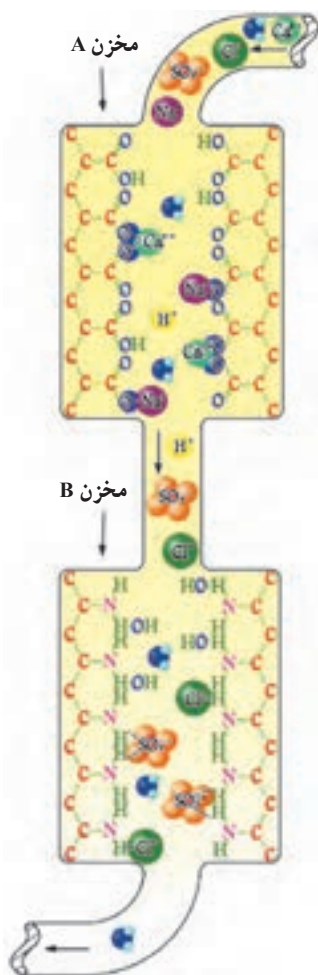
شکل ۱-۶ زئولیت‌های نوع A (سمت چپ) X و Y (سمت راست)

زئولیت‌ها را در صنعت از ترکیب سدیم سیلیکات (مخلوط Na_2O و SiO_2 با نسبت‌های مختلف) و سدیم آلومینات (NaAlO_2) تهیه می‌کنند، سپس مخلوط را پس از مدتی صاف کرده و پس از خشک کردن در دمای 400° درجه‌ی سلسیوس مجدداً فعال می‌کنند. از زئولیت‌ها برای رفع سختی (زدودن کاتیون‌هایی چون کلسیم، منیزیم و آهن) آب‌های سخت استفاده می‌شود. به این ترتیب که در آب سخت مقادیر کمی از کاتیون‌های کلسیم، منیزیم و آهن وجود دارند که به سبب تشکیل نمک‌های نامحلول با صابون‌های معمولی از حل شدن آن‌ها در آب جلوگیری و مانع عمل شستشو با این صابون‌ها می‌شود. اما زئولیت‌ها می‌توانند این یون‌ها را از راه تبادل، حذف و به جای آن‌ها یون‌های سدیم را به داخل آب بفرستند.



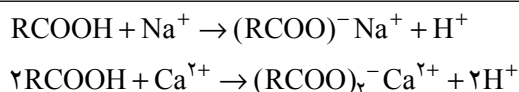
از آنجایی که زئولیت‌ها در آب نامحلول‌اند، پس از مدتی که برای تصفیه مورد استفاده قرار گرفتند، یون‌های سدیم خود را از دست می‌دهند. از این رو، برای تجدید فعالیتشان باید آن‌ها را در محلول سیرشده‌ی نمک طعام قرار داد تا مجدداً یون‌های سدیم جایگزین یون‌های جذب شده‌ی کلسیم، منیزیم و آهن شود. در این صورت واکنش زیر اتفاق می‌افتد.





برای عاری سازی آب از یون‌های مثبت و منفی می‌توان از مولکول‌های بزرگ دیگری نیز استفاده کرد. یک نمونه از این مولکول‌ها در شکل ۱-۷ نشان داده شده است.

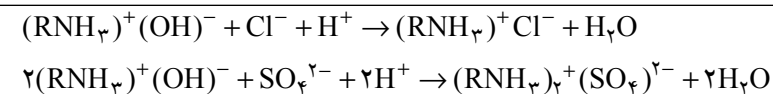
در مخزن A دانه‌هایی حاوی مولکول‌های بزرگ وجود دارند که در فضای خالی بین یکدیگر شبکه‌های متخلخلی را تشکیل می‌دهند. چون در ساختار این مولکول‌ها گروه‌های اسیدی کربوکسیلی وجود دارد، این گروه‌ها می‌توانند در درون خود با یون‌های سدیم^۱ در واکنش‌های جابه‌جایی کاتیونی شرکت کنند.



یعنی یون‌های سدیم و کلسیم به این طریق از محلول‌های آبی جدا می‌شوند و به جای محلول نمکی اولیه‌ی (Na⁺, Cl⁻) یک محلول اسیدی (H⁺, Cl⁻) تولید می‌شود.

در مرحله‌ی دوم، این محلول اسیدی وارد مخزن B می‌شود که دارای دانه‌هایی از جنس مولکول‌های آلی بزرگ با گروه‌های بازی است. این مولکول‌ها به‌طور کلی جزء نمک‌های آمونیوم هیدروکسید استخلاف شده هستند.

گروه‌های R استخلاف‌های بزرگ آلی را تشکیل می‌دهند و از انحلال مولکول حاصل در آب جلوگیری می‌کنند. گروه‌های هیدروکسید این مولکول‌ها با یون H⁺ موجود در محلول (دریافت شده از مخزن A) وارد واکنش شده و مولکول حاصل یون‌های Cl⁻ و SO₄²⁻ را از این محلول جدا کند:

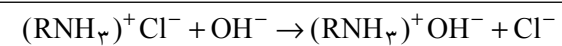


شکل ۱-۷ یون زدایی از آب توسط مولکول‌ها یا گروه‌های اسیدی و بازی

به این طریق محلولی که از مخزن B خارج می‌شود فاقد هرگونه کاتیون و آنیون مزاحم است و می‌توان در آزمایشگاه یا در صنعت از آن به‌عنوان «آب یون زدایی شده»^۲ استفاده کرد. مولکول‌های موجود در مخزن A را می‌توان مجدداً با شستشو به‌وسیله‌ی محلول رقیق سولفوریک اسید به‌شکل اولیه‌ی آن تبدیل کرد.



همچنین مولکول‌های موجود در مخزن B را می‌توان با شستشو با محلول رقیق سدیم هیدروکسید بازیابی کرد:



۱-۳-۴ خواص فیزیکی آب

آب مایعی شفاف و بی‌رنگ است و در صورتی که عمق آن زیاد باشد به رنگ سبز-آبی دیده می‌شود. برخی از ثابت‌های فیزیکی مهم برحسب خواص فیزیکی آب تعریف می‌شوند. از آن جمله، یک گروه آمونیوم هیدروکسید در رزین‌های مبادله‌کننده آنیونی - گروه آلی R=

۱- فرمول‌های نوشته شده در داخل کادرها برای به‌یادسپاری نیستند.

۱۰۰ درجه سلسیوس است. واحد جرم در سیستم متریک^۱ طوری انتخاب شده است تا حجم آب در دمای ۴ درجه سلسیوس که چگالی آب بیشترین مقدار خود را دارد تقریباً معادل یک گرم باشد.

۱-۳-۵ فرآیند انحلال نمک‌ها در آب

نمک‌های یونی به راحتی در آب حل می‌شوند، در حالی که، در حلال‌های آلی مانند بنزن و الکل‌ها نامحلول‌اند. انحلال پذیری در آب به علت ثابت دی‌الکتریک^۲ بزرگ آب است. برای درک مفهوم ثابت دی‌الکتریک فرض کنید در یک نمک جامد کاتیون‌های با بار مثبت q^+ آنیون‌های با بار منفی q^- در فاصله d از یکدیگر قرار دارند. در این صورت، نیروی الکتروستاتیک F حاکم بین دو ذره از فرمول زیر محاسبه می‌شود.

$$F = \frac{q^+q^-}{4 \cdot Ad^2}$$

در این فرمول . عدد ثابت (تقریبی) $3/14$ و A ثابت دی‌الکتریک محیط عادی است که این دو ذره در آن قرار دارد. مقدار A برای خلأ برابر یک است در صورتی که این ثابت برای آب تقریباً $81/7$ برابر خلأ می‌باشد. یعنی نیروی برقرار شده بین دو ذره با بار مخالف در حلال آب تقریباً $1/80$ نیروی آن در خلأ است. به عبارت ساده‌تر یک نمک به این دلیل در آب حل می‌شود که نیروی بین ذره‌های تشکیل دهنده آن کاهش می‌یابد و دو ذره مثبت و منفی می‌توانند به راحتی از یکدیگر جدا شوند.

تمرین: فرآیند انحلال یا تفکیک یون‌های یک نمک در آب را با فرآیند ذوب شدن نمک در دمای زیاد مقایسه کنید.

۱-۴ رنگدانه‌های معدنی

واژه رنگدانه در قرن حاضر در ادبیات شیمی مطرح شده است و براساس استانداردهای پذیرفته شده در مورد موادی به کار می‌رود که از ذرات بسیار ریز رنگی تشکیل شده‌اند که در ترکیب رنگ مورد نظر نامحلول هستند. این ذرات از جنس ترکیبات معدنی مانند اکسیدها، سولفیدها، سیلیکات‌ها و سولفات‌ها یا کربنات‌های فلزات واسطه هستند. موادی مانند کربن سیاه^۳ را نیز می‌توان جزء رنگدانه‌ها محسوب کرد.

رنگدانه‌های طبیعی معدنی از زمان‌های پیش از تاریخ شناخته شده بودند. به طوری که از شصت هزار سال پیش گلِ اخرا نزد انسان به عنوان ماده رنگی محسوب می‌شد. در دیوار غارهایی در جنوب فرانسه، شمال اسپانیا و شمال آفریقا نقاشی‌هایی از انسان‌های نخستین برجای مانده‌اند که نشان می‌دهند که آن‌ها از گل اخرا، زغال، قهوه‌ای منگنز و گل رس برای رسم این نقاشی‌ها استفاده کرده‌اند. همچنین شواهد باستان‌شناسان ثابت می‌کند که در عصر مصریان و بابلیان لعاب‌کاری و نقاشی و شیشه‌گری به پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای رسیده بودند. صنعت ساخت رنگدانه‌ها در قرن

۱- Metric

۲- Dielectric constant

۳- Carbon Black

هجدهم و یا محصولاتى مانند آبی برلین^۱ (سال ۱۷۰۴) آبی کبالت^۲ (سال ۱۷۷۷) سبز شیلی^۳ و زرد کروم^۴ (سال ۱۷۷۸) آغاز شد و روز به روز گسترش یافت. تولید جهانی رنگدانه‌ها در سال ۱۹۹۵ به‌طور تقریبی بالغ بر پنج میلیون تن می‌شود که ۹۷ درصد آن را رنگدانه‌های ساده و مخلوط معدنی تشکیل می‌دهد که به‌ترتیب به ترکیبات زیر مربوط می‌شود:

- (۱) تیتانیم اکسید (TiO₂) ۶۶٪ (۲) اکسیدهای آهن (طبیعی و سنتزی) ۱۴٪
 (۳) رنگدانه‌ی سیاه کربن ۱۰٪ (۴) لیتوپون^۵ (شامل ZnS) ۴٪
 (۵) کرومات‌ها ۳٪

۱-۴-۱ کاربرد رنگدانه‌ها

مهم‌ترین کاربرد رنگدانه‌ها عبارت است از استفاده از آن‌ها در رنگ‌ها، لاک‌ها، پلاستیک‌ها، جوهرهای چاپ بر روی کاغذها و پارچه‌ها، تزئینات چوبی، لاستیک‌سازی، تهیه‌ی مواد آرایشی و لعاب‌کاری، صنایع سرامیک و مصارف ساختمانی مانند تهیه‌ی آجرها و پوشش کف ساختمان. هنگامی که رنگدانه‌ای را برای مصرف خاصی در نظر می‌گیریم باید نکات متعددی را مورد توجه قرار دهیم. نخستین نکته آن است که خواص رنگی آن مانند نوع درخشندگی و قدرت پوشش‌دهندگی رنگدانه نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی و جنبه‌های اقتصادی آن دارد. نکات دیگری که در این ارتباط باید در نظر گرفته شوند عبارتند از:

الف - خواص فیزیکی رنگدانه باید با نوع کاربرد آن متناسب باشد. خواصی مانند ترکیب شیمیایی، میزان رطوبت، اندازه ذرات، چگالی، درجه سختی و میزان مواد محلول رنگدانه در آب و اسید.

ب - خواص مربوط به پایداری رنگدانه با پایداری در مقابل نور، آب و هوا، حرارت، مواد شیمیایی، ویژگی ضد خوردگی نیز باید با کاربرد آن هماهنگی داشته باشد.

ج - رفتار فیزیکی و شیمیایی رنگدانه و رنگپایه^۶ جزء موارد مهم می‌باشند، این‌گونه رفتارها معمولاً مواردی چون برهم کنش این دو، قابلیت پخش رنگپایه، خواص ویژه رنگدانه در رنگپایه و غیره شامل می‌شود.

پرسش: به‌نظر شما اگر بخواهیم داخل یک مخزن نگهداری اسید را رنگ بزنیم، آیا می‌توانیم از رنگ‌هایی استفاده کنیم که حاوی رنگدانه‌های آهن اکسید هستند؟ چرا؟

۱-۴-۲ ترکیب شیمیایی رنگدانه‌ها

تمام رنگدانه‌های معمولی به‌جز چند مورد استثناء جزء اکسیدها، سولفیدها، مخلوط اکسیدها و هیدروکسیدها، سولفات‌ها و یا کربنات‌ها هستند. همچنین ممکن است ذرات رنگدانه‌ها از یک یا چند جزء تشکیل شده باشند. مثلاً اکسید قرمز آهن فقط از یکی از شکل‌های بلوری Fe₂O₃ تشکیل شده‌اند. درحالی که رنگدانه سبز کروم مخلوطی از رنگدانه‌های کروم و آهن است. در جدول ۱-۳ نوعی طبقه‌بندی رنگدانه‌های سفید و سیاه ملاحظه می‌شود.

۱- Berlin Blue
 ۴- Chrome Yellow

۲- Cobalt Blue
 ۵- Lithopone

۳- Scheele's green
 ۶- Binder

جدول ۱-۳ طبقه‌بندی رنگدانه‌های سفید و سیاه

رنگدانه سیاه	رنگدانه سفید	طبقه شیمیایی
سیاه آهن اکسید (Fe_3O_4) سیاه منگنز آهن [$(Fe, Mn)_2O_3$] سیاه اسپینل ^۱ [$Cu(Fe, Cr)_2O_4$]	تیتانیم اکسید (TiO_2) روی اکسید (ZnO) روی سولفید (ZnS) لیتوپون ($ZnS / BaSO_4$)	اکسیدها سولفیدها و سولفات‌ها
سیاه کربن		کربن

۱-۵ شیمی ترکیبات شیشه

امروزه وجود شیشه در محیط اطراف ما چنان عادی است که به ندرت وجود آن را احساس می‌کنیم ولی مصریان قدیم شیشه را جسم با ارزشی تصور می‌کردند و این موضوع را می‌توان از وجود مهره‌های شیشه‌ای که در آرامگاه فرعون کشف شده‌اند دریافت. حتی در دوران‌هایی به مراتب قدیمی‌تر نیز غارنشینان اولیه ابزارهای زندگی خود مانند تبر، کارد، نیزه و بسیاری از ابزارهای دیگر را از قطعات شیشه‌های آتشفشانی می‌ساختند.

اما شیشه چیست؟ باید در پاسخ به این سؤال گفت که شیشه‌هایی که بشر در سراسر تاریخ به کار برده از جنس سیلیس (SiO_2) بوده است اما از آنجایی که می‌توان تعداد نامحدودی از شیشه‌های معدنی را بدون استفاده از سیلیس تهیه کرد پس وجود سیلیس برای ساخت شیشه ضروری نیست. با اینکه شیشه را می‌توان با روش‌های گوناگونی تولید کرد ولی امروزه در اغلب موارد از روش ذوب مواد اولیه در دماهای زیاد استفاده می‌شود. این روش همواره با انتخاب مواد اولیه و محاسبه نسبت مخلوط آن‌ها برای تهیه‌ی مذاب همگن در ظرف واکنش همراه است. صرف نظر از مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه‌ی شیشه این مواد را می‌توان براساس نقش آن‌ها در فرآیند تشکیل شیشه به پنج دسته تقسیم کرد:

- ۱) تشکیل دهنده‌های شیشه^۲
- ۲) مواد گداز آور^۳
- ۳) اصلاح‌گرهای خواص^۴ (شیشه)
- ۴) مواد رنگی^۵
- ۵) عوامل کیفیت ساز^۶ (در خواص شیشه)



روش ساخت یک ظرف شیشه‌ای

۱- Spinel black

۲- Glass Formers

۳- Flux

۴- Property modifier

۵- Colorant

۶- Fining agents

ممکن است در این تقسیم‌بندی یک ماده به خصوص هنگامی که برای مقاصد مختلف به کار می‌رود جزء هر یک از تقسیم‌بندی‌های فوق قرار گیرد. برای نمونه، آلومین در شیشه‌های آلومیناتی^۱ نقش تشکیل‌دهنده‌ی شیشه را برعهده دارد. اما در شیشه‌های سیلیکاتی دارای نقش یک اصلاحگر خواص است. ارسنیک اکسید نیز می‌تواند در شیشه هم تشکیل‌دهنده و هم عامل کیفیت ساز شیشه باشد.

مواد تشکیل‌دهنده مهم‌ترین بخش شیشه را شامل می‌شوند. در هر شیشه معمولاً یک یا دو جزء این نقش را برعهده دارند. اگر ماده تشکیل‌دهنده شیشه سیلیس باشد آن را «شیشه‌ی سیلیکاتی» می‌نامیم و اگر به این شیشه مقادیر قابل توجهی بوریک اکسید (B_2O_3) اضافه شود شیشه‌ی حاصل از جنس «بوروسیلیکات»^۲ خواهد بود که مصارف گسترده‌ای در ظروف آزمایشگاهی و مدرج دارند. تمرین: تحقیق کنید چرا بر روی ظروف مدرج آزمایشگاهی یک درجه حرارت به‌عنوان دمای کار نوشته می‌شود.

تشکیل‌دهنده‌های اولیه در شیشه‌های اکسیدی عبارتند از سیلیس (SiO_2)، بوریک اکسید (B_2O_3) و فسفریک اکسید (P_2O_5) که به سهولت می‌توانند شیشه‌های ساده را تشکیل دهند. برخی از این ترکیبات که جزء اکسیدهای عنصری هستند عبارتند از Bi_2O_3 , GeO_2 , V_2O_5 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , TeO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_3 تقریباً نامحدود است ولی امروزه بیشتر سیلیس تشکیل‌دهنده اصلی محسوب می‌شود و این جسم می‌تواند به‌تنهایی با تعداد زیادی از اکسیدهای دیگر، شیشه‌های گوناگونی را تشکیل دهد.

گرچه استفاده از سیلیس خالص شیشه مرغوبی را برای مصارف عمومی مانند شیشه پنجره‌ها، بطری‌ها و غیره به‌دست می‌دهد، ولی به‌علت دمای ذوب آن (بیش از $2000^\circ C$ درجه سلسیوس) هزینه تولید این نوع شیشه بسیار گران خواهد بود. به همین دلیل، برای کاهش دمای ذوب آن از مواد گران‌گدازآور استفاده می‌شود تا دمای ذوب شیشه را به کمتر از $1600^\circ C$ درجه سلسیوس کاهش دهد. مهمترین مواد گدازآور دیگری که با این هدف در ساخت شیشه‌های مخصوص به کار می‌رود عبارتند از Na_2O و PbO و اکسیدهای گران‌قیمت دیگری چون Rb_2O ، Cs_2O ، Li_2O .

درحالی که استفاده از مواد گدازآور هزینه‌ی ساخت شیشه را کاهش می‌دهد اما سبب کاهش پایداری آن در برابر حلال‌های شیمیایی نیز می‌شود. به‌طوری که ممکن است نتوان برخی از این شیشه‌ها را به‌عنوان ظروف نگهدارنده مایعات یا شیشه پنجره به کار برد. برای رفع این معایب به مخلوط مواد اولیه شیشه مواد اصلاحگر می‌افزاییم که شامل اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی و فلزات واسطه و مهم‌تر از همه آلومینیم اکسید (آلومین) می‌شود. با اینکه این اکسیدها از اثر مواد قلیایی در کاهش دمای ذوب مخلوط شیشه تا حدودی جلوگیری می‌کنند اما بسیاری از خواص محصول نهایی شیشه را بهبود می‌بخشند. در واقع، همان‌طوری که در ابتدای این مبحث گفته شد، یکی از مراحل اصلی در ساخت شیشه کنترل خواص محصول نهایی آن از طریق نظارت دقیق بر نسبت مواد گوناگون در مذاب است.



لیتارژ یا PbO

۱- Aluminate glass

۲- Borosilicate glass

مواد رنگی برای رنگی شدن محصول نهایی شیشه به کار می‌روند. این مواد بیشتر موارد جزء اکسیدهای فلزات واسطه هستند. تا مدت‌ها قبل، از اورانیم اکسید به‌عنوان ماده‌ی رنگی در شیشه استفاده می‌شد ولی به دلیل اثرات نامطلوب پرتوزایی^۱ مصرف آن به تدریج کاهش یافت. فلزات طلا و نقره نیز با تشکیل کلئید در شیشه به آن رنگ می‌دهند. در هر حال مواد رنگی با نسبت‌هایی به مراتب کمتر از اجزای دیگر شیشه به آن اضافه می‌شوند.

از سوی دیگر، معمولاً مقادیر کمی از اکسیدهای فلزی همراه با سیلیس وارد شیشه‌ی مذاب می‌شوند و در آن رنگ‌های ناخواسته‌ای را ایجاد می‌کنند. در این صورت برای خنثی شدن این رنگ‌های ناخواسته که سبب تیره شدن محصول نهایی شیشه می‌شوند، از مواد «رنگزدا»^۲ استفاده می‌شود. عمل رنگزدایی به دو روش صورت می‌گیرد:

از روش نخست هنگامی استفاده می‌شود که در شیشه مذاب مقادیر کمی ($>1\%$) Fe_2O_3 موجود باشد. در این صورت با یک فرآیند شیمیایی، در دمای زیاد و با استفاده از یک ماده‌ی تولیدکننده اکسیژن مانند KNO_3 ، CeO_2 ، MnO_2 ، آهن (II) موجود در مخلوط را اکسید و رنگ شیشه را از بین می‌برد.

تمرین: معادله‌ی واکنش اکسایش کاتیون آهن را در حضور CeO_2 و MnO_2 بنویسید.
در صورتی که غلظت اکسیدهای آهن زیاد باشد، رنگ زرد مایل به سبز را در شیشه ایجاد می‌کند. برای رفع این رنگ از روش دوم که یک روش فیزیکی است استفاده می‌شود. در این روش با افزودن مواد رنگی چون CoO و Nb_2O_5 رنگ مکمل شیشه‌ی فوق را در مخلوط ایجاد می‌کنند و با این کار از شیشه رنگزدایی می‌شود. اکسیدهای فلزی دیگر مانند اکسیدهای آهن که در شیشه رنگ‌های ناخواسته ایجاد می‌کنند عبارتند از: اکسیدهای نیکل، وانادیم، مس، منگنز و کروم.

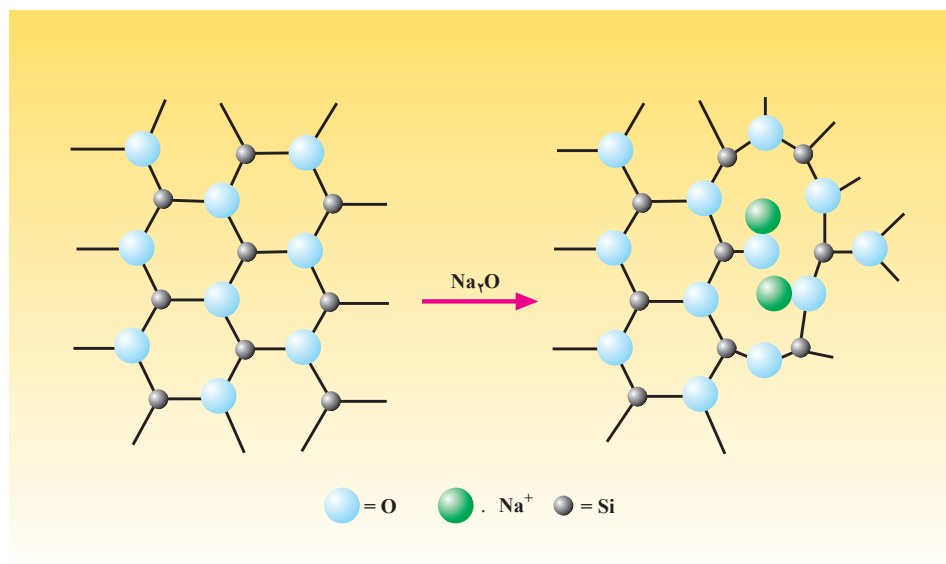
۱-۵-۱ نقش شیمیایی اصلاحگرهای قلیایی بر فرآیند ذوب سیلیس

چنانکه در بخش پیشین گفته شد، سیلیسیم اکسید می‌تواند شیشه‌ی محکمی را تشکیل دهد که در برابر سرما و گرما از مقاومت خوبی برخوردار اما به دلیل دمای ذوب زیاد هزینه ساخت چنین شیشه‌ی زیاد است. از این رو، برای کاهش دمای ذوب شیشه به آن اکسیدهای قلیایی مانند Na_2O یا قلیایی خاکی مانند CaO می‌افزایند. این مواد اصلاحگر سبب انتقال یون‌های O^{2-} به اتم‌های Si^{4+} می‌شوند که با این عمل پیوندهای $Si-O-Si$ تضعیف شده و به پیوندهای یونی $Si-O^-$ تبدیل می‌شوند. سپس به طوری که در شکل ۱-۸ ملاحظه می‌شود، یون‌های Na^+ با این پیوندها تشکیل پیوندهای جدیدی با ماهیت یونی می‌دهند.

با این کار شبکه سیلیس که از پیوندهای فراوان $Si-O-Si$ تشکیل شده است درهم می‌ریزد و به این طریق شیشه سریع‌تر ذوب می‌شود.

۱_ radioactivity

۲_ decolorant



شکل ۱-۸ نحوه فروپاشی شبکه سیلیس توسط Na_2O

۱-۶ شیمی ترکیبات سرامیک

برطبق تعریف، سرامیک‌ها مواد شکل‌پذیری هستند که طی یک فرآیند حرارتی از نافلزات جامد معدنی تشکیل می‌شوند. این مواد در مقایسه با فلزات، پلاستیک‌ها سخت‌تر هستند و مقاومت آن‌ها در برابر اکسایش و آتش به مراتب بیشتر است. به‌طور کلی، آجرها، سفالینه‌ها، چینی‌جات و وسایل سرامیکی جزو سرامیک‌ها محسوب می‌شوند. تمام این مواد از خاک ساخته می‌شوند که یک آلومینیم سیلیکات ناخالص است و یا ممکن است از کائولن^۱ ساخته شده باشد که شکل خالص‌تر خاک است. عبارت مواد شکل‌پذیر^۲ مهمترین مشخصه‌ی تعریف فوق است زیرا بدون ویژگی شکل‌پذیری حتی خاکسترهای آتشفشانی و گدازه‌ها را می‌توان جزو سرامیک‌ها دانست. از سوی دیگر، اگر نتوان یک ماده معدنی را با خواص منحصر به فرد، به شکل مناسبی درآورد، در این صورت در بسیاری موارد ضرورت کاربردی خود را از دست می‌دهد. برخی از مواد فاصله بین مواد شکل‌پذیر و بی‌شکل را پر می‌کنند، مانند شیشه، پورسلین^۳ و سیمان‌ها.

۱-۷ سیمان

سیمان یک ملاط آبی^۴ است که از مواد معدنی و نافلزی تشکیل می‌شود و پس از مخلوط شدن با آب خمیری شده و در اثر آبدار شدن^۵ به تدریج سخت می‌شود مهم‌ترین جزء سیمان‌های سیلیکاتی خاکه جوش^۶ است که از کلسیم و سیلیکات‌های حاوی کلسیم تشکیل می‌شود که $\frac{۲}{۳}$ خاکه جوش را دربر می‌گیرد. اگر تمام سیمان و یا بخش عمده‌ای از آن را خاکه جوش تشکیل دهد به آن سیمان پرتلند^۷ می‌گوییم.

۱- Kaolin
۵- Hydration

۲- Materials
۶- Clinker

۳- Porcelain ۴- Hydraulic binder
۷- Portland Cement

جدول ۱-۴ برخی از سرامیک‌ها و کاربردهای آنها

اطلاعات این جدول برای مطالعه آزاد است و به‌خاطر سپردن آن الزامی نمی‌باشد.

نوع سرامیک	ترکیب شیمیایی	کاربرد (ها)
الف - سرامیک‌های الکتریکی و مغناطیسی برای عایق کاری الکتریکی	Al_2O_3 با خلوص و چگالی زیاد، حرارت دیده و متبلور	مدارهای مجتمع الکتریکی نوارهای ضبط مغناطیسی لامپ تصویر
مغناطیس‌های نرم	گاما - Fe_2O_3 به‌صورت پودری از ذرات سوزنی شکل	تلویزیون‌ها، مغناطیس‌های ابررسانا کامپیوترهای پر سرعت
مغناطیس‌های سخت	$SrO + 6Fe_2O_3$ با چگالی زیاد	
ابررساناها	$Ba_7LaCu_3O_{10-x}$ و حرارت دیده	
ب - سرامیک‌های با درجه سختی زیاد	Si_3N_4 با چگالی زیاد و پره توربین‌ها	
برای مصارف با استحکام مکانیکی زیاد	حرارت دیده	
ج - سرامیک‌های نوری	$Y_2O_3 \cdot Eu$ (پودر)	فیبرهای نوری
فلوئورتاب‌ها	فیبرهای SiO_2 با درجه خلوص زیاد	لامپ‌های فلوئورتاب
مصارف نوری		
د - سرامیک‌های حرارتی عایق کاری حرارتی	فیبرهای $K_2O \cdot nTiO_2$	عایق‌های حرارتی پایدار برای کوره‌های کم مصرف
ه - سرامیک‌های شیمیایی و زیست شیمی	$Al_2O_3 \cdot Ca_5(F, Cl)P_3O_{11}$	دندان‌ها و استخوان‌های مصنوعی
استخوان‌های مصنوعی	متخلخل و حرارت دیده	
فعالیت‌های کاتالیزی	$K_2O \cdot Al_2O_3$ با خلوص زیاد و حرارت دیده	مصارف کاتالیزی در دماهای زیاد

بخش اصلی خاک جوش از تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات، تری کلسیم آلومینات و کلسیم آلومینوفرات ساخته شده است. این مواد در اثر مخلوط شدن کلسیم اکسید، سیلیسیم دی‌اکسید، آلومینیم اکسید و آهن (III) اکسید در مقادیر مشخص تهیه می‌شوند. هنگامی که این مخلوط را در دماهای زیاد حرارت دهیم ترکیبات خاکه جوش تهیه می‌شود، در جدول ۱-۵ مقدار ترکیبات فوق در خاکه جوش مشخص شده است.

جدول ۱-۵ ترکیب خاکه جوش

توجه: به یاد سپردن درصدها الزامی نیست

اجزا	فرمول شیمیایی	درصد وزنی		
		حداقل	متوسط	حداکثر
تری کلسیم سیلیکات	$3CaO \cdot SiO_2$	۴۵	۶۲	۷۵
دی کلسیم سیلیکات	$2CaO \cdot SiO_2$	۵	۱۵	۳۵
کلسیم آلومینوفرات	$2CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$	۴	۸	۱۵
تری کلسیم آلومینات	$3CaO \cdot Al_2O_3$	۴	۱۱	۱۵
کلسیم اکسید	CaO	۰/۱	۱	۴
منیزیم اکسید	MgO	۰/۵	۱/۵	۴/۵

- ۱- در شیمی معدنی با چه موادی سر و کار داریم؟ اختلاف آن با شاخه‌ی شیمی آلی چیست؟
- ۲- چرا نقش فلزات در چرخه‌های حیاتی دیرتر از نقش کربن در این چرخه‌ها مشخص شده است؟
- ۳- چرا فرآیندهای اکسایش و کاهش بیشتر در فلزات (به‌خصوص فلزات واسطه) مشاهده می‌شود؟
- ۴- چند روش صنعتی برای تهیه‌ی هیدروژن معرفی کنید. با مراجعه به فصل هفتم کتاب شیمی تجزیه تحقیق کنید که گاز هیدروژن در کدام فرآیند صنعتی (در این فصل) به عنوان محصول فرعی تهیه می‌شود.
- ۵- آب سخت چیست؟ چگونه می‌توان سختی آب را از بین برد؟
- ۶- چند روش برای رفع آلودگی‌های یونی در آب را شرح دهید.
- ۷- چرا با اینکه در فرآیند ذوب و انحلال نمک‌ها (در آب) از نظر تفکیک یون‌ها مشابه یکدیگرند ولی از نظر انرژی گرمایی مورد نیاز برای انجام این دو فرآیند، فرآیند ذوب به انرژی بیشتری نیاز دارد؟
- ۸- چه نکاتی را باید هنگام مصرف یک رنگدانه در نظر گرفت؟
- ۹- سیلیس در آب نامحلول است ولی در محلول سود حل می‌شود. آیا این موضوع ارتباطی با نقش نمک‌های قلیایی به‌عنوان مواد گدازآور در شیشه‌ی مذاب دارد؟

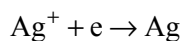
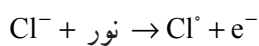


- ۱- چرا هیدروفلوئوریدریک اسید را نمی‌توان در شیشه نگهداری کرد؟ معادله‌ی واکنش را بنویسید.
- ۲- کرومات‌ها یکی از رنگدانه‌های مهم معدنی هستند. مقاله‌ای راجع به خواص شیمیایی و کاربردهای گوناگون این رنگدانه‌ها بنویسید.
- ۳- در مورد وظایف یکی از عناصر فلزی در زیست شیمی اطلاعاتی جمع‌آوری کنید.

آزمایش کنید

۱- یک بالن مدرج 50° میلی لیتری بردارید و آن را دقیقاً تا خط نشانه از آب پر کنید. سپس بالن را در یک حمام آب گرم تا حدود 50° درجه ی سلسیوس گرم کنید. حجم آب موجود در بالن نسبت به خط نشانه چه تغییری می کند؟ علت آن را توضیح دهید.

۲- در شیشه عینک های فتوکرومیک مقادیر ناچیزی هالیدهای نقره وجود دارد. یکی از این عینک ها را در نورهای با شکست های مختلف نگاه کنید. آیا می توان تغییر در شفافیت شیشه ی این عینک ها را براساس معادلات زیر توضیح داد؟



جدول تناوبی عناصرها

Reihen	Gruppe I. R ¹ O	Gruppe II. R ² O	Gruppe III. R ³ O ²	Gruppe IV. RH ⁴ R ⁴ O ²	Gruppe V. RH ⁵ R ⁵ O ³	Gruppe VI. RH ⁶ R ⁶ O ³	Gruppe VII. RH ⁷ R ⁷ O ⁴	Gruppe VIII. R ⁸ O ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	--=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=58, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	--=68	--=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	--=100	Rn=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Su=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ge=140	--	--	--	--
9	(-)	--	--	--	--	--	--	--
10	--	--	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	--	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=198.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	--	--	--
12	--	--	--	Th=231	--	U=240	--	--

جدول مندلیف

هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فراگیر باید بتواند:

- ۱- خواص گروهی عناصرها، گروه IA (فلزهای قلیایی) را شرح دهد.
- ۲- خواص گروهی عناصرهای گروه VII (هالوژن‌ها) را شرح دهد.

در درس شیمی عمومی به‌طور مختصر با جدول تناوبی عناصرها و گروه‌های اصلی و واسطه آشنا شدید. در این فصل از کتاب برای یادآوری مطالبی از کتاب شیمی عمومی و نیز آمادگی بیشتر برای مطالعه‌ی مطالب فصل‌های دیگر این کتاب، خواص گروهی عناصرهای گروه IA سمت چپ جدول تناوبی عناصرها و همچنین عناصرهای گروه VIIA سمت راست جدول را به‌طور کامل‌تر بررسی می‌کنیم.

۲-۱ گروه IA، فلزهای قلیایی

فلزهای لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم در گروه IA قرار دارند و به‌عنوان فلزهای قلیایی شناخته می‌شوند. فرانسیم عنصری پرتوزا است و به مقدار بسیار کم در طبیعت یافت می‌شود و از این رو به‌طور کامل شناسایی نشده است.

Li					
Na					
K					
Rb					
Cs					
Fr					

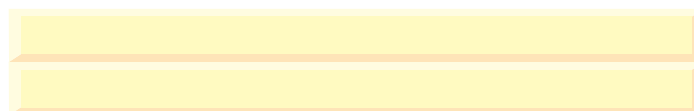


Na



Li

واکنش فلزات قلیایی با آب



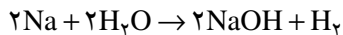
موقعیت عنصرهای گروه قلیایی در جدول تناوبی

رابطه‌ی بین عنصرهای قلیایی در مقایسه با عنصرهای سایر گروه‌ها در جدول تناوبی، از همه نزدیک‌تر است. هر یک از اتم‌های فلزهای قلیایی یک الکترون در بیرونی‌ترین لایه‌ی الکترونی ns دارد. اندازه‌ی اتم‌های این عنصرها از لیتیم به سمت فرانسیم افزایش می‌یابد. اندازه‌ی اتم‌های این عنصرها در هر دوره از دیگر عنصرهای آن دوره بیشتر است و در مقایسه با سایر عنصرها در آن دوره کمترین انرژی یونش را دارند. از این رو، اتم‌های عنصرهای قلیایی تنها الکترون ظرفیت خود را به راحتی از دست می‌دهند و کاتیونی با بار +۱ و آرایش الکترونی یک گاز نجیب به وجود می‌آید. در بین عنصرهای قلیایی اندازه‌ی اتم سزیم از همه بزرگتر و انرژی یونش آن از همه کمتر است. در هر حال، بر اساس روند مشاهده شده در این گروه، شعاع اتم فرانسیم باید از همه بزرگتر و واکنش‌پذیری آن از همه بیشتر باشد. اما، همان‌طور که در بالا اشاره شد، به علت پرتوزا بودن این عنصر اطلاعات زیادی درباره‌ی آن در دست نیست. برخی از ویژگی‌های فلزهای قلیایی در جدول ۱-۲ آمده است.

جدول ۱-۲ برخی از ویژگی‌های فلزهای قلیایی

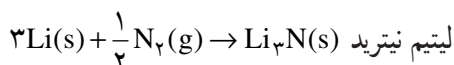
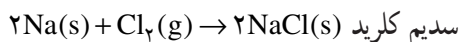
Cs	Rb	K	Na	Li	خواص
۵۵	۳۷	۱۹	۱۱	۳	عدد اتمی
[Xe]۶s ^۱	[Kr]۵s ^۱	[Ar]۴s ^۱	[Ne]۳s ^۱	[He]۲s ^۱	آرایش الکترونی
۲۶۵	۲۴۸	۲۲۷	۱۸۶	۱۵۲	شعاع اتمی (pm)
۳۷۶	۴۰۳	۴۱۹	۴۹۶	۵۲۰	نخستین یونش، IE (kJmol ^{-۱})
۲۸/۵	۳۹	۶۳/۶	۹۸	۱۸۶	دمای ذوب C
۶۹۰	۶۸۸	۷۷۴	۸۸۹	۱۳۲۶	دمای جوش C
-۲/۹۲	-۲/۹۳	-۲/۹۳	-۲/۷۱	-۳/۰۵	پتانسیل الکترودی استاندارد M ^۱ (aq) + e → M(s) (E ولت، گرمای اتمی شدن M(s) → M(g)
۷۹	۸۶	۹۰	۱۰۷	۱۶۱	

تمام فلزهای قلیایی با آب وارد واکنش می‌شوند و نتیجه‌ی آن تشکیل گاز هیدروژن و محلول قلیایی هیدروکسید فلز قلیایی است. مثلاً، واکنش با سدیم به صورت زیر است:

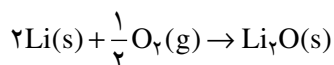


شدت این واکنش با افزایش اندازه‌ی اتم (از بالا به پایین) بیشتر می‌شود. واکنش پتاسیم با آب، با صدای انفجار و اشتعال هیدروژن همراه است؛ رویدیم و سزیم به شدت در آب منفجر می‌شوند.

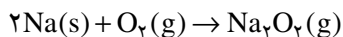
فلزهای قلیایی به طور مستقیم با اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، هیدروژن، فسفر و هالوژن‌ها ترکیب می‌شوند و ترکیب‌های دوتایی یونی به وجود می‌آورند. برخی از این واکنش‌ها به قرار زیر است:



فلز لیتیم در واکنش با اکسیژن، لیتیم اکسید (Li_2O) پدید می‌آورد:



اما با سدیم در شرایط عادی سدیم پروکسید (Na_2O_2) تشکیل می‌دهد:



با توجه به اینکه فلزهای قلیایی در ترکیب‌های خود تنها عدد اکسایش +۱ دارند، در لیتیم اکسید، یون اکسید ۲- است در صورتی که در سدیم پروکسید، یون پروکسید O_2^{2-} وجود دارد. از آنجا که واکنش‌پذیری فلزهای پتاسیم، رویدیم و سزیم بیشتر از سدیم است، آن فلزات در واکنش با اکسیژن سوپروکسید تولید می‌کنند. مثلاً در واکنش پتاسیم با اکسیژن، پتاسیم سوپروکسید (KO_2) تشکیل می‌شود که دارای یون‌های K^+ و O_2^- است.

فلزهای قلیایی سفید نقره‌ای و عموماً نرم‌اند و به راحتی با چاقو بریده می‌شوند (شکل ۱-۱). این فلزات به علت واکنش‌پذیری آن‌ها در برابر اکسیژن هوا و رطوبت، عموماً در نفت یا در ظرف‌های سربسته نگهداری می‌شوند.

برعکس اکسایش فلزهای قلیایی که به راحتی صورت می‌گیرد، آزاد کردن این عنصرها از نمک‌ها دشوار است.

برای این منظور باید از روش برقکافت^۱ استفاده کرد. شکل ۲-۲ یک ظرف برقکافت را برای تهیه‌ی فلز سدیم نشان می‌دهد (سلول داوونز).

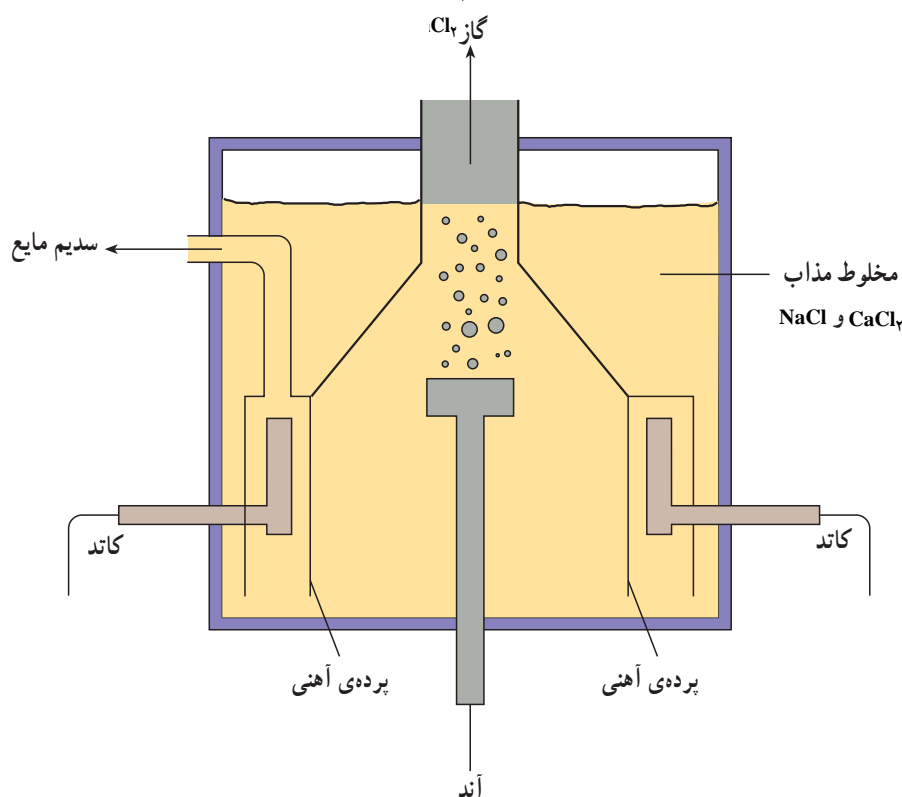
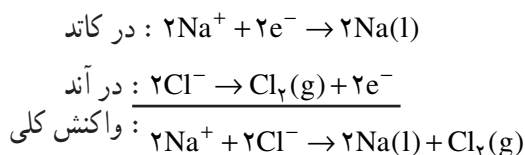
دمای ذوب سدیم کلرید 801°C می‌باشد. در نتیجه برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی الکتریکی، مخلوطی از کلسیم کلرید (۶۰٪) و سدیم کلرید (۴۰٪) که دمای ذوب آن 600°C است به کار می‌برند. با عبور جریان مستقیم از درون ظرف برقکافت در کاتد فلز سدیم و در آند نیز گاز کلر به دست می‌آید:



تغییر رنگ شعله در حضور فلزات قلیایی



شکل ۲-۱ بریدن فلز سدیم با چاقو

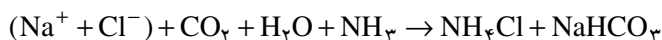


شکل ۲-۲ سلول داونز برای تولید سدیم

بخش کاتد و آنود را با یک توری فلزی از هم جدا می‌کنند تا از مخلوط شدن محصولات آنود و کاتد جلوگیری شود، در غیر این صورت اتحاد مجدد این دو عنصر صورت می‌گیرد. سدیم مذاب از سدیم کلرید مذاب سبک‌تر است و در سطح این مذاب شناور می‌شود که آن را جمع‌آوری می‌کنند. گاز کلر هم، که یک ماده‌ی مهم در صنایع شیمیایی است جمع‌آوری و در کپسول‌های فولادی تحت فشار نگهداری می‌شود. کلسیم آزاد شده و سدیم - با استفاده از تفاوت دمای جوش آن با سدیم - به‌روش تقطیر جدا می‌شوند.

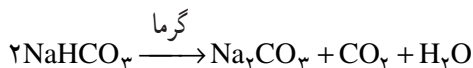
مهم‌ترین کاربرد سدیم به‌عنوان مایع خنک‌کننده در واکنشگاه‌های هسته‌ای است. برخی از واکنشگاه‌های هسته‌ای در دمایی حدود 600 C کار می‌کنند. از این رو، آب که در 100 C می‌جوشد برای خنک‌کردن این واکنشگاه‌ها مناسب نیست اما سدیم که در 889 C می‌جوشد برای این منظور مناسب است. لامپ بخار سدیم که نور زرد رنگی دارد برای چراغ‌های روشنایی در بزرگراه‌ها به‌کار می‌رود.

از ترکیب‌های مهم سدیم می‌توان سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات را نام برد. سدیم هیدروکسید ارزشمندترین باز صنعتی است و از آن در ساخت سلولز استات، کاغذ و صابون استفاده می‌شود. سدیم کربنات در ساخت شیشه، برای از بین بردن سختی آب و در شوینده‌ها به‌کار می‌رود. سدیم کربنات به‌روش سلولی تهیه می‌شود :



سدیم هیدروژن کربنات آمونیوم کلرید آمونیاک کربنیک اسید آب نمک

سدیم هیدروژن کربنات حاصل را برای تولید سدیم کربنات حرارت می دهند :



۲-۲ گروه VIIA ، هالوژن ها

عنصرهای نافلزی فلئور، کلر، برم، ید و استاتین در گروه VIIA قرار دارند و هالوژن (نمک‌زا) نامیده می شوند. استاتین عنصری پرتوزا است، نیم عمر کوتاهی دارد و مقدار آن در طبیعت بسیار کم است و از این رو به طور کامل شناسایی نشده است.

آرایش الکترونی لایه بیرونی اتم هالوژن به صورت $ns^2 np^5$ است و این اتم می تواند با پذیرفتن یک الکترون و تشکیل یون منفی به آرایش الکترونی گاز نجیب پس از خود برسد. از این رو، در مقابل عنصرهای گروه IA (فلزهای قلیایی) که کاهنده ی قوی به شمار می آیند و با از دست دادن تنها الکترون ظرفیت خود یون (+۱) پدید می آورند، عنصرهای گروه VIIA (هالوژن ها) اکسنده ی قوی به شمار می آیند و با پذیرفتن الکترون، یون (-۱) تولید می کنند. هالوژن ها، به استثنای فلئور، در ترکیب های خود حالت های اکسایش +۱، +۳، +۵، +۷ نیز اختیار می کنند.

در حالی که در گروه فلزهای قلیایی، دمای ذوب و دمای جوش از بالا به پایین کاهش می یابد (جدول ۲-۱)، در گروه هالوژن ها این دو خاصیت فیزیکی از بالا به پایین افزایش نشان می دهند (جدول ۲-۲). علت مشاهده ی این دو روند مخالف، این است که در فلزهای قلیایی اتم ها به وسیله ی پیوند فلزی به یکدیگر متصل اند و قدرت این نوع پیوند با افزایش اندازه ی اتم ها کاهش می یابد. ولی هالوژن ها به صورت مولکول های دواتمی وجود دارند و برهم کنش این مولکول ها از طریق نیروهای وان در والسی است و قدرت این نیروها با افزایش اندازه ی اتم هالوژن افزایش می یابد. زیرا در اتم های بزرگتر تغییر شکل ابرالکترونی آسان تر است و تشکیل دو قطبی های لحظه ای راحت تر صورت می گیرد. به این علت است که F_2 گازی به رنگ زرد پریده، Cl_2 گازی به رنگ زرد مایل به سبز، Br_2 مایعی به رنگ قهوه ای مایل به نارنجی و I_2 جامدی براق به رنگ بنفش مایل به سیاه است. هالوژن ها با بیشتر فلزها از راه پذیرفتن الکترون و تشکیل یون منفی و با بیشتر نافلزها از راه

به اشتراک گذاشتن الکترون وارد واکنش می شوند و به ترتیب ترکیب های یونی و کووالانسی را پدید می آورند. در گروه VIIA با اینکه واکنش پذیری هالوژن ها از F_2 به سمت I_2 کاهش می یابد، ولی رفتار فلئور در مقایسه با سایر هالوژن ها غیر عادی و استثنایی است. یک دلیل آن کوچک بودن اندازه ی اتم فلئور و تمایل شدید آن برای جذب الکترون و دلیل دیگر ضعیف بودن پیوند $F-F$ است، زیرا جفت الکترون های تنها روی اتم های کوچک فلئور یکدیگر را دفع می کنند و سبب تضعیف پیوند می شوند. از این رو فلئور با هر عنصری (به جز Ar, Ne, He) ترکیب می شود و واکنش آن ها اغلب با انفجار همراه است. در جدول ۲-۲ مشاهده می کنید که طول پیوند در مولکول های هالوژن ها از $F-F$ به سمت $I-I$ افزایش می یابد. به این ترتیب انتظار می رود که انرژی پیوند از



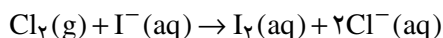
هالوژن ها

جدول ۲-۲ برخی از ویژگی‌های عنصرهای گروه VIIA

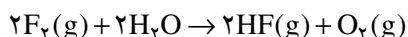
I	Br	Cl	F	خواص
۵۳	۳۵	۱۷	۹	عدد اتمی
جامد	مایع	گاز	گاز	حالت فیزیکی در شرایط عادی
بنفش مایل به سیاه	قهوه‌ای مایل به نارنجی	زرد مایل به سبز	زرد پریده	رنگ
۱۰۰۹	۱۱۴۳	۱۲۵۱	۱۶۸۱	انرژی یونش (kJmol ⁻¹) $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$
-۲۹۵	-۳۲۴	-۳۴۸	-۳۳۳	انرژی الکترونخواهی (kJmol ⁻¹)
۱۱۳	-۷/۳	-۱۰۱	-۲۱۹	دمای ذوب C
۱۸۵/۲	۵۹/۵	-۳۴	-۱۸۸	دمای جوش C
۲۶۶	۲۲۸	۲۰۰	۱۴۳	طول پیوند در مولکول X _۲ (pm)
۱۵۱	۱۹۳	۲۴۳	۱۵۹	انرژی تفکیک پیوند $(kJmol^{-1}) X_2(g) \rightarrow 2X(g)$

I-I به سمت F-F افزایش یابد. ولی فلئوئور به علت کوچک بودن اندازه‌ی اتم‌هایش و دافعه‌ای که بین این اتم‌ها برقرار است، از این روند تبعیت نمی‌کند.

هالوژن‌ها همان‌طور که در بالا اشاره شد از عوامل اکسند به‌شمار می‌آیند ولی قدرت اکسندگی آن‌ها در گروه از بالا به پایین کاهش می‌یابد و هر اتم هالوژن می‌تواند یون هالید پایین‌تر از خود را اکسید کند. مثلاً،



این واکنش با گاز فلئوئور به‌علت برهم کنش فلئوئور با آب، به سادگی واکنش بالا نیست.

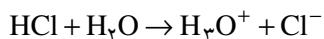


۲-۲-۱ هالیدهای هیدروژن

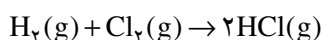
هیدروژن فلئوئورید (HF)، هیدروژن کلرید (HCl)، هیدروژن برمید (HBr) و هیدروژن یدید (HI) در دمای عادی گازی‌اند و بوی نافذ و نامطبوعی دارند. دمای ذوب و دمای جوش هیدروژن هالیدها نشان می‌دهد که رفتار HF در مقایسه با سایر هیدروژن هالیدها غیرعادی است. این رفتار غیرعادی به‌علت کوچک بودن اتم فلئوئور و زیاد بودن الکترونگاتیوی آن است، در نتیجه فلئوئور می‌تواند با تشکیل پیوند هیدروژنی به‌صورت مجتمع (اجتماعی از چند مولکول) درآید، در حالی که سایر هیدروژن هالیدها در حالت‌های جامد، مایع و گازی به‌صورت مولکول‌های کووالانسی مجزا وجود دارند.

HI	HBr	HCl	HF
-۵۰/۷	-۸۶/۹	-۱۱۴/۸	-۸۳/۱(C)
-۳۵/۴	-۶۶/۸	-۸۴/۹	۱۹/۵(C)

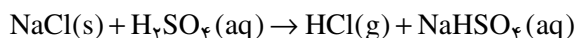
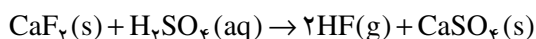
هیدروژن هالیدها بیشتر به صورت محلول‌های آبی مصرف می‌شوند و در این شرایط به ترتیب هیدروفلوئوریک، هیدروکلریک، هیدروبرمیک و هیدرویدیک اسید نامیده می‌شوند. محلول هیدروژن هالیدها، به جز HF، در آب از اسیدهای قوی هستند، مثلاً



ولی هیدروفلوئوریک اسید، یک اسید ضعیف است و دلیل آن هم قوی بودن پیوند H-F (انرژی پیوند ۵۶۹ کیلوژول) است که مانع یونش آن می‌شود. هیدروژن هالیدها از واکنش مستقیم هالوژن با هیدروژن به دست می‌آیند:



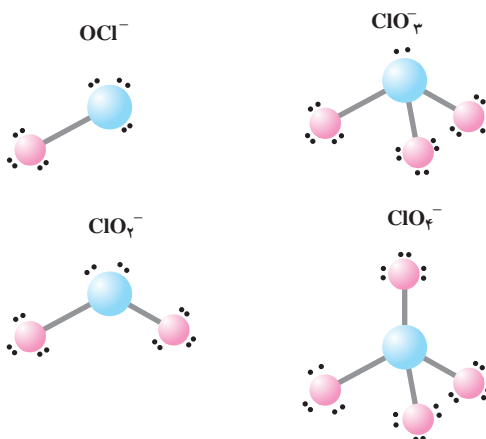
راه مناسب‌تر تهیه‌ی هیدروژن فلئورید و هیدروژن کلرید، اثر سولفوریک اسید غلیظ و گرم بر کلسیم فلئورید و سدیم کلرید است.



برای تهیه‌ی HBr و HI که خاصیت کاهندگی بیشتری دارند نمی‌توان از این واکنش استفاده کرد و باید یک اسید غیراکسنده مانند فسفریک اسید (H_3PO_4) به کار برد. HBr می‌تواند H_2SO_4 غلیظ را تا مرحله‌ی SO_2 کاهش دهد؛ در صورتی که با HI این کاهش تا مرحله‌ی تشکیل H_2S ادامه می‌یابد.

۲-۲-۲ هالوژن اکسواسیدها

از بین اکسواسیدهای هالوژن‌ها تنها کلر اکسواسیدها به طور کامل شناخته شده‌اند. شکل فضایی این اسیدها در شکل ۲-۳ داده شده است.



شکل ۲-۳ شکل فضایی کلر اکسواسیدها

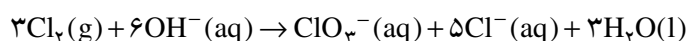


حالت اکسایش کلر در هیپوکلرواسید (HClO)، +۱، در کلرواسید (HClO_۲)، +۳، در کلریک اسید (HClO_۳)، +۵، و در پرکلریک اسید (HClO_۴)، +۷ است. قدرت اسیدی کلراکسی اسیدها با افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن متصل به کلر افزایش می‌یابد و پرکلریک اسید قوی‌ترین این اسیدهاست.

از واکنش گاز کلر با محلول NaOH در دمای معمولی، سدیم هیپوکلریت (NaClO) به دست می‌آید و از محلول آبی ۵/۲۵٪ آن به عنوان مایع سفیدکننده در منازل استفاده می‌شود:

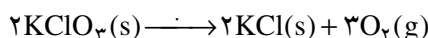


انجام این واکنش در دمای بالاتر به تشکیل یون کلرات منتهی می‌شود:



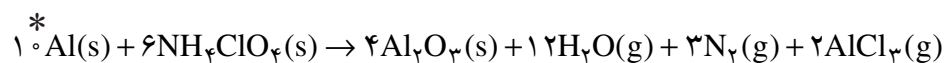
در آزمایشگاه می‌توان با گرم کردن پتاسیم کلرات جامد برای تهیه مقادیر کم اکسیژن استفاده

کرد:



از پتاسیم کلرات در کبریت به عنوان اکسنده استفاده می‌شود.

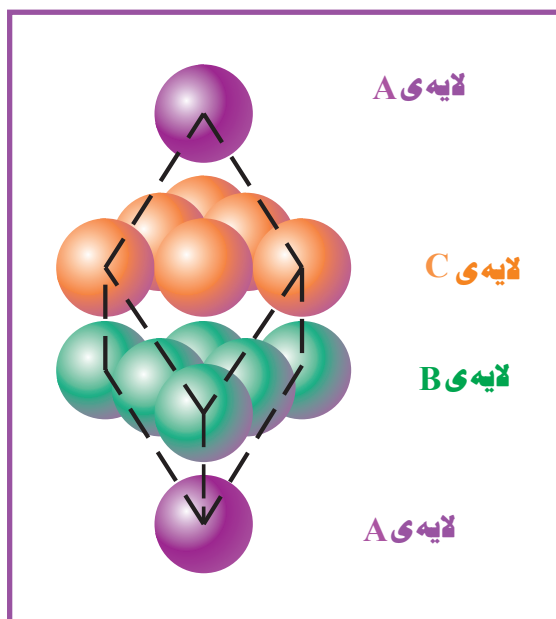
آمونیم پرکلرات یک عامل اکسنده قوی است و به عنوان سوخت موشک برای پرتاب فضایی رفت و برگشت به کار برده می‌شود. برای پرتاب فضاییما بیش از ۷۰۰ تن NH_۴ClO_۴ مصرف می‌شود.



* این معادله شیمیایی برای اطلاع است و به یاد سپردن آن الزامی نیست.

- ۱- خواص زیر را در فلزهای قلیایی توضیح دهید :
- الف) نرمی ب) کاهندگی ج) دمای ذوب کم د) تشکیل یون $+1$
- ۲- آیا می‌توان برای اثبات واکنش پذیری بیشتر فلوئور نسبت به کلر، گاز فلوئور را در محلول آبی سدیم کلرید وارد کرد؟
- ۳- HCl و HBr را در موارد زیر مقایسه کنید :
- الف) قدرت اسیدی محلول آبی آن‌ها
ب) قدرت کاهندگی
- ۴- چرا واکنش پذیرترین عنصر در گروه VIIA در بالای گروه و در گروه IA در پایین گروه قرار دارد؟
- ۵- آیا می‌توانید براساس بیشتر بودن الکترونگاتیوی اکسیژن نسبت به کلر (Cl ، $3, O$ ، $3/5$) توضیح دهید چرا پرکلریک اسید در بین کلر اکسواسیدها از همه قوی‌تر است؟
- ۶- یک اتم هالوژن از چه راه‌هایی می‌تواند به آرایش الکترونی گاز نجیب پس از خود برسد؟
- ۷- چرا قدرت پیوند $F-F$ از روند مشاهده شده برای سایر هالوژن‌ها تبعیت نمی‌کند؟
- ۸- با توجه به اینکه مولکول Cl_2 در محلول قلیا به یون‌های Cl^- و ClO_3^- تبدیل می‌شود، واکنش مشابهی برای Br_2 بنویسید.
- ۹- واکنش‌های زیر را کامل و موازنه کنید :
- الف) $Rb + Br_2 + I^-$ ب) $Br_2 + I^-$ ج) $NaI + H_3PO_4$
- ۱۰- از آنجا که از HF برای حکاکی روی شیشه استفاده می‌شود، واکنش HF را با SiO_2 بنویسید.
- ۱۱- از واکنش $NaCl$ با سولفوریک اسید غلیظ، هیدروژن کلرید و $NaHSO_4$ به دست می‌آید، در حالی که با NaI به جای HI ، H_2S ، I_2 و S_8 به دست می‌آید. دلیل آن را بنویسید.

فلزات



آزمایش تنگچین مکعبی

هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فراگیر باید بتواند:

- ۱- فلزات را به کمک جدول تناوبی تعریف کند.
- ۲- خواص فیزیکی فلزات نظیر جلاپذیری، وزن حجمی، دمای ذوب و ... را با توجه به مدل اتمی آن‌ها توضیح دهد.
- ۳- با استفاده از جدول تناوبی ترتیب افزایش یا کاهش خواص مکانیکی و فیزیکی فلزات را شرح دهد.
- ۴- ساختار فلزات را شرح دهد.
- ۵- خواص آلیاژها را توضیح دهد.
- ۶- خواص شیمیایی برخی فلزات نظیر آهن، کروم، مس، نیکل، روی و آلومینیم را شرح دهد.
- ۷- فلزات را به کمک چند آزمایش کیفی تشخیص دهد.

پیش‌گفتار

فلزات در توسعه تمدن بشر نقش مهمی داشته‌اند و پیدایش عصرهای مس (۵۰۰۰ تا ۳۰۰۰ ق.م.)، برنز (۳۰۰۰ تا ۱۰۰۰ ق.م.) و آهن (از ۱۰۰۰ ق.م.) در طول تاریخ گواه این مطلب است. فلزات به لحاظ خواص فیزیکی و مکانیکی جالبی که دارند کاربردهای گوناگونی در زندگی روزمره‌ی ما پیدا کرده‌اند. اما این نکته شایان ذکر است که اتم‌های فلزات تنها حدود یک‌چهارم اتم‌های پوسته‌ی زمین را تشکیل می‌دهند و فقط واکنش‌ناپذیرترین آن‌ها به حالت آزاد در طبیعت یافت می‌شوند. فلزات در طبیعت همراه با نافلزات به صورت ترکیبات شیمیایی در کانی‌ها وجود دارند و برای بهره‌برداری از آن‌ها باید از کانه‌های مربوط استخراج شوند.

در آغاز توسعه‌ی شیمی طرح کلی طبقه‌بندی عناصر به صورت فلز و نافلز بود. ولی، امروزه با پیشرفت علم شیمی و جمع‌آوری اطلاعات بیشتری از خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر، طبقه‌بندی دیگری براساس رسانایی الکتریکی عناصر در جدول تناوبی به چشم می‌خورد. این طبقه‌بندی کلی به صورت فلز، نافلز و شبه‌فلز (یا عنصر نیم‌رسانا) در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.

فلزات رسانایی الکتریکی خوبی دارند و این رسانایی با افزایش دما به کندی نقصان می‌یابد. نیم‌رساناها رسانایی الکتریکی ضعیفی دارند ولی با افزایش دما مقدار آن زیاد می‌شود و وجود ناخالصی نیز بر این رسانایی اثر می‌گذارد. نافلزات رسانای الکتریسیته نیستند و آن‌ها را عایق می‌نامند. خط پلکانی در شکل ۱-۳ عناصر نیم‌رسانای بور، سیلیسیم، ژرمانیم، آرسنیک، آنتیموان، سلنیم و تلور را از نافلزات و گازهای نجیب که در سمت راست این خط پلکانی قرار گرفته‌اند، جدا می‌کند. فلزهای اصلی و فلزات دسته d و f نیز در سمت چپ قرار گرفته‌اند.

آن دسته از عناصری که به عنوان فلز طبقه‌بندی شده‌اند تمام یا اکثر خواصی را که در زیر آمده

است دربر دارند:

۱- رسانایی الکتریکی خوبی دارند؛

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra			Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

■ فلزات قلیایی
 ■ گازهای نجیب
 ■ فلزات واسطه
 ■ نیم‌رساناها
■ لانتانیدها و اکتینیدها
 ■ نافلزات
 ■ فلزات قلیایی خاکی

شکل ۱-۳ طبقه‌بندی عناصر به صورت فلز، نافلز و نیم‌رسانا بر اساس رسانایی الکتریکی آن‌ها

۲- گرما را به خوبی هدایت می کنند؛

۳- جلای فلزی دارند؛

۴- چکش خوارند و می توان به آن ها شکل داد؛

۵- قابلیت مفتول شدن دارند و می توان از آن ها سیم تهیه کرد؛

۶- چگالی آن ها زیاد است؛

۷- گستره ی وسیعی از دماهای ذوب و جوش از خود نشان می دهند. البته تمام این خواص در همه ی فلزات مشاهده نمی شود. مثلاً جیوه در دمای اتاق به حالت مایع است یا فلز کروم قابلیت چکش خواری ندارد و شکننده است. برای مقایسه ی فلزات و نافلزات پاره ای از خواص آن ها در جدول ۱-۲ آمده است.

جدول ۱-۳ پاره ای خواص فلزات و نافلزات^۱

عنصر فلز	دمای ذوب C	دمای جوش C	رسانایی الکتریکی (Msm ⁻¹)*	هدایت گرمایی (Js ⁻¹ m ⁻¹ K ⁻¹)**	چگالی (g/cm ³)
Al	۶۶۰	۲۴۵۰	۳۶/۶	۱۹۰	۲/۷
Cu	۱۰۸۳	۲۶۰۰	۵۷/۹	۳۹۰	۸/۹۶
Au	۱۰۶۳	۲۹۷۰	۴۵	۳۱۰	۱۹/۳
Fe	۱۵۴۰	۳۰۰۰	۹/۶	۷۸	۷/۸۶
Hg	-۳۹	۳۵۷	۱	۸/۴	۱۳/۵
Pt	۱۷۷۰	۳۸۲۵	۹/۳	۷۳	۲۱/۴
K	۶۴	۷۶۰	۱۴	۱۰۰	۰/۸۶
W	۳۴۱۰	۵۹۳۰	۱۹	۱۸۰	۱۹/۳
نافلز					
گرافیت	۳۷۳۰	۴۸۳۰	۰/۰۷	۴۵	۲/۲۶
الماس	>۳۵۵۰	تصعید می شود	۱۰ ^{-۱۷}	۲۲۵۶ تا ۹۶***	۳/۵۱
ید	۱۱۴	۱۸۳	۱۰ ^{-۱۳}	۰/۴	۴/۹۴
گوگرد	۱۱۹	۴۴۵	۱۰ ^{-۲۱}	۰/۲۸	۱/۹۶

* Msm⁻¹ . مگا زیمنس بر متر

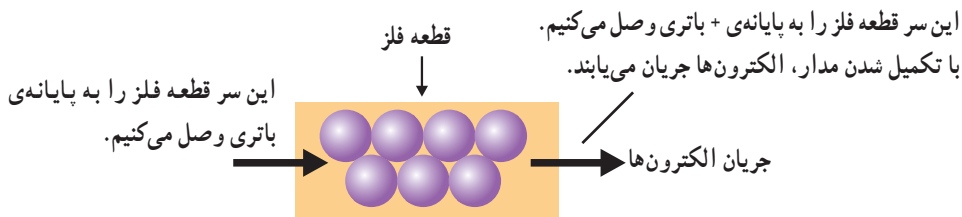
** Js⁻¹m⁻¹K⁻¹ . ژول بر ثانیه . متر درجه

*** این مقدار کاملاً به وجود ناخالصی ها و نقص بلور بستگی دارد.

۱- داده های این جدول برای مقایسه است و به یاد سپردن آن الزامی نیست.

۱-۳ ساختار فلزات

رسانایی الکتریکی فلزات در حالت‌های جامد و مذاب حاکی از این واقعیت است که در فلزات برخی از الکترون‌ها می‌توانند به راحتی جریان یابند.



شکل ۳-۲ نمایش رسانایی الکتریکی در فلزات

بنابراین، ساده‌ترین مدل قابل تصور برای ساختار بلور فلزات این است که الکترون‌های ظرفیت را در آن‌ها به صورت دریایی از ابر الکترونی نامستقر در نظر بگیریم که یون‌های فلز (اتم فلز منهای الکترون‌های ظرفیت) با آرایش سه‌بعدی منظم را دربر می‌گیرند و مانند چسبی این یون‌های فلزی را به یکدیگر متصل نگه می‌دارند. در واقع، این نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین یون‌های فلزی مثبت و الکترون‌های آزاد و متحرک است که نیروی پیوندی فلزی^۱ را به وجود می‌آورد. در فلزات اصلی، الکترون‌های ظرفیت s یا الکترون‌های ظرفیت s و p هستند که دریایی از الکترون‌های آزاد و متحرک را تشکیل می‌دهند و در فلزات واسطه هم تمام یا تعدادی از الکترون‌های d که انرژی آن‌ها به انرژی الکترون‌های s نزدیک باشد می‌توانند در پیوند فلزی شرکت کنند.

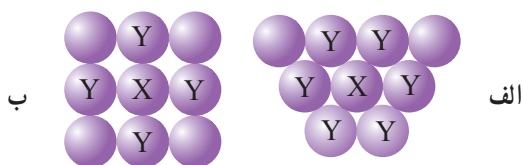
بالا بودن دمای جوش فلزات نشان می‌دهد که رها کردن یون‌های فلزی و الکترون‌های آزاد و متحرکی که آن‌ها را احاطه کرده‌اند به صورت اتم‌های مجزا کار دشواری است. مثلاً، فلز گالیم (Ga) دمای ذوب پایینی دارد (C ۲۹/۸) که نشان می‌دهد در این مورد نیروهای پیوند فلزی حاکم بین اتم‌های فلز در حالت جامد ضعیف است، اما گالیم در C ۲۴۰۳ می‌جوشد و این نشانه‌ی قوی بودن این نیروها در حالت مایع است که تا این دما در برابر رها شدن اتم‌های فلز از فاز مایع به فاز گاز مقاومت می‌کند. به طور کلی، در فلزاتی که الکترون‌های ظرفیت بیشتری می‌توانند در تشکیل پیوند فلزی شرکت داشته باشند. دمای ذوب و جوش بالاتر است. این فلزات همچنین در مقایسه با فلزاتی که تعداد الکترون‌های ظرفیت کمتری دارند، سخت‌ترند و چگالی بیشتری دارند. در جدول ۳-۲ پاره‌ای از خواص فیزیکی پتاسیم، کلسیم، مس و روی داده شده است. پتاسیم و کلسیم به ترتیب یک و دو الکترون ظرفیت s دارند، مس یک فلز واسطه است و تعدادی از الکترون‌های d آن در تشکیل پیوند فلزی شرکت می‌کنند و در فلز روی هم که در انتهای سری واسطه‌ی اول قرار دارد تنها دو الکترون ۴s آن در پیوند فلزی شرکت دارند.

جدول ۲-۳ پاره‌ای از خواص فیزیکی چند عنصر

خاصیت	پتاسیم	کلسیم	مس	روی
ظاهر	نقره‌ای	نقره‌ای	قرمز	سفید متمایل به آبی
دمای ذوب C	۶۴	۸۵۱	۱۰۸۳	۴۱۹/۵
دمای جوش C	۷۶۰	۱۴۸۲	۲۶۰۰	۹۰۷
چگالی g/cm^3	۰/۸۶	۱/۵۴	۸/۹۶	۷/۱۳
رسانایی الکتریکی	بسیار زیاد	بسیار زیاد	بسیار زیاد	بسیار زیاد

برای بررسی ساختار بلور فلزات، اتم‌های فلز را به صورت گوی‌های سختی در نظر می‌گیریم که از انباشته شدن آن‌ها در یک آرایش منظم سه بعدی ساختار بلور فلز نتیجه می‌شود. از آنجا که پیوند فلزی مانند پیوندهای کووالانسی جهت‌دار نیست، در بیشتر فلزات اتم‌ها به گونه‌ای آرایش می‌یابند تا حداکثر انباشتگی حاصل شود. بلورهای فلزات معمولاً به صورت یکی از آرایش‌های مکعبی مرکز پر (bcc)^۱ مثلاً در سدیم، مکعبی تنگچین مراکز وجوه پر (ccp)^۲ در Cu و Au و Al یا شش گوشه‌ای تنگچین (hcp)^۳ در Mg و Zn و Ti است.

کارترین نحوه‌ی آرایش گوی‌های کروی شکل در کنار یکدیگر در یک صفحه به صورت شش گوشه‌ای است. در این نوع آرایش هر گوی با شش گوی دیگر به شکل یک شش ضلعی منظم پیرامون خود در تماس است. از طرف دیگر، چنانچه گوی‌ها را در یک صفحه به صورت ردیف‌های افقی و عمودی در کنار یکدیگر قرار دهیم به طوری که هر گوی با چهار گوی دیگر در تماس باشد انباشتگی کارا نخواهیم داشت. انباشتگی تنگچین و انباشتگی مربعی در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳ انباشتگی گوی‌ها در دو بعد. (الف) انباشتگی تنگچین (برای اتم اختیاری x در این شکل نزدیک‌ترین اتم‌های مجاور با Y نشان داده شده‌اند). (ب) انباشتگی مربعی

با روی هم قرار دادن گوی‌ها، که لایه‌ای با آرایش مربعی تشکیل می‌دهند، ساختار بلوری مکعبی ساده نتیجه می‌شود. این نوع ساختار که در بین فلزات نادر است چگالی کمی دارد و عدد کوئوردیناسیون اتم‌ها پایین است. عدد کوئوردیناسیون در بلور فلزات یا نمک‌ها اصطلاحاً به تعداد اتم‌هایی (از یک نوع یا از نوع دیگر) گفته می‌شود که در اطراف یک اتم معین قرار گرفته‌اند و آرایش

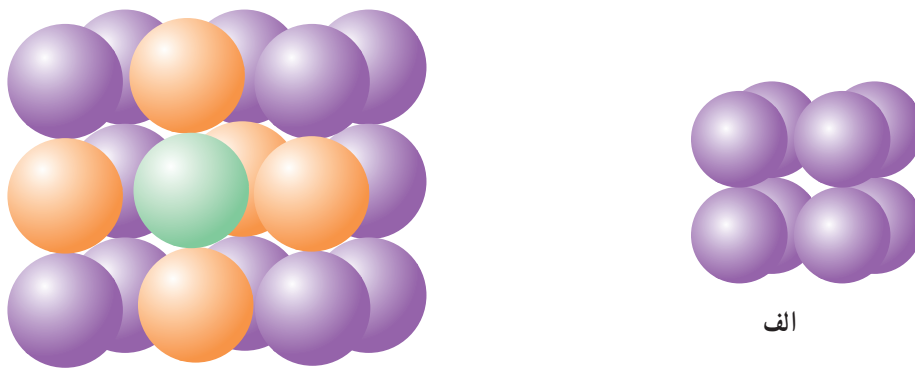
۱- bcc=body-centered cubi ۲- ccp=cubic close-packed ۳- hcp=hexagonal close-packed

هندسی معینی را به وجود می آورند. مثلاً در شکل ۳-۳ ب، اتم X چهار اتم در اطراف خود دارد. چنانچه دو لایه‌ی دیگر در زیر و روی این لایه قرار گیرند در آن صورت اتم X با شش اتم در تماس خواهد بود و عدد شش را عدد کوئوردیناسیون اتم X می نامند. چگالی فلز بازتابی از کارایی (یا ضریب) انباشتگی^۱ در سه بعد است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$\text{ضریب انباشتگی} = \frac{\text{حجم گوی‌ها در سلول‌های واحد}}{\text{حجم سلول واحد}} \cdot 100\%$$

سلول واحد یک واحد تکراری در بلور است که با جابه‌جایی آن در امتداد هریک از لبه‌های سلول واحد به اندازه‌ی طول آن لبه، تمام ساختار بلور به وجود می آید.

ضریب انباشتگی در یک ساختار مکعبی ساده تنها حدود ۵۲٪ است. عدد کوئوردیناسیون که در واقع تعداد نزدیک‌ترین گوی‌های مجاور با هر یک از گوی‌هاست در ساختار مکعبی ساده شش است. این شش گوی، شش گوشه‌ی یک هشت وجهی منتظم را تشکیل می دهند که بخشی از آن در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.

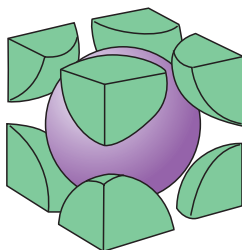


شکل ۳-۴ نمایش انباشتگی گوی‌ها در یک مکعب ساده ب

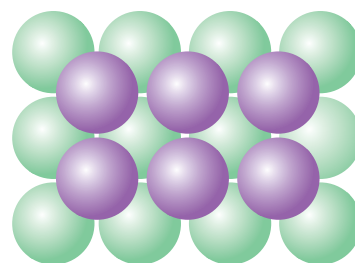
(الف) سلول واحد از متصل شدن مراکز گوی‌هایی که نشان داده شده‌اند نتیجه می‌شود و یک مکعب ساده است. (ب) بخشی از هشت وجهی حاصل از نزدیک‌ترین گوی‌های مجاور (گوی‌های نارنجی) که با یک گوی انتخابی در مرکز هشت وجهی (گوی سبز) در تماس‌اند. برای واضح بودن شکل، گوی ششم که جلوی گوی سبز رنگ قرار می‌گیرد حذف شده است.

آرایش انباشته‌ی متداول تر هنگامی حاصل می‌شود که گوی‌ها در آرایش مربعی به یک اندازه از هم جدا شوند به طوری که با یکدیگر در تماس نباشند و گوی‌ها در لایه‌ی دوم در فضای بین گوی‌های لایه‌ی اول قرار می‌گیرند. به طوری که در شکل ۳-۵ الف نشان داده شده است مراکز گوی‌ها در لایه‌ی سوم و دیگر لایه‌های فرد (پنجم، هفتم، ...) درست بالای مراکز گوی‌ها در لایه‌ی اول قرار می‌گیرند و مراکز گوی‌ها در لایه‌ی چهارم و دیگر لایه‌های زوج (ششم، هشتم، ...) با مراکز گوی‌ها در لایه‌ی دوم منطبق خواهند بود که در این صورت ساختار مکعبی مرکز پر (bcc) به وجود می‌آید. در سلول واحد مکعبی مرکز پرگویی‌ها فقط در امتداد قطر مکعب با یکدیگر در تماس‌اند. ضریب انباشتگی در آرایش bcc در حدود ۶۸٪ است. عدد کوئوردیناسیون در ساختار bcc هشت است و نزدیک‌ترین گوی‌ها در مجاورت یک گوی معین در گوشه‌های یک مکعب قرار می‌گیرند.

^۱ Packing efficiency



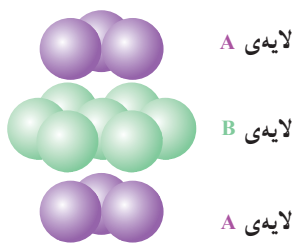
ب



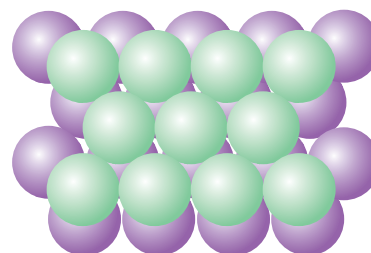
الف

شکل ۳-۵ آرایش انباشته‌ی مکعبی مرکز بر در (الف) گوی‌های در هر لایه با یکدیگر در تماس نیستند و لایه‌ای با انباشتگی مربعی تشکیل می‌دهند، گوی‌های قرمز، لایه‌ی دوم را تشکیل می‌دهند که آرایش آن با آرایش لایه‌ی اول یکسان است اما به گونه‌ای نسبت به لایه‌ی اول جابه‌جا شده است که گوی‌های لایه‌ی دوم در فرورفتگی‌های حاصل از آرایش گوی‌ها در لایه‌ی اول قرار می‌گیرند. (ب) یک سلول واحد که در آن اتم مرکزی و هشت اتم مجاور آن نشان داده شده است. اتم‌های اخیر در گوشه‌های یک مکعب قرار دارند و $\frac{1}{8}$ حجم هر کدام از آن‌ها متعلق به این سلول واحد است.

دو آرایش سه‌بعدی دیگر که فشرده‌ترین (چگال‌ترین) انباشتگی اتم‌ها را برای عناصر فلزی نشان می‌دهند آرایش شش گوشه‌ای تنگچین (hcp) و آرایش مکعبی تنگچین (ccp) است. وقتی لایه‌های تنگچین دو بعدی مانند شکل ۳-۳ را روی هم قرار دهیم می‌توانیم یک لایه را به‌عنوان لایه‌ی A انتخاب کنیم. لایه‌ی تنگچین بعدی که آن را لایه‌ی B می‌نامیم به گونه‌ای روی لایه‌ی A قرار می‌گیرد که گوی‌های آن در فرورفتگی‌های حاصل از آرایش گوی‌ها در لایه‌ی A جای می‌گیرند. چنانچه لایه‌ی سوم (و هر لایه‌ی فرد دیگر) مستقیماً بالای لایه‌ی اول (لایه‌ی A) قرار گیرد و لایه‌ی چهارم (و هر لایه‌ی زوج دیگر) نیز مستقیماً بالای لایه‌ی دوم (لایه‌ی B) قرار گیرد در آن صورت الگوی تکراری ...ABAB... را خواهیم داشت که یک آرایش شش گوشه‌ای تنگچین (hcp) را تشکیل می‌دهند (شکل ۳-۶). عدد کوئوردیناسیون در ساختار hcp، ۱۲ است. هر گوی در یک لایه با شش گوی، در لایه‌ی بالایی با سه گوی و در لایه‌ی زیرین نیز با سه گوی در تماس است. ضریب انباشتگی در ساختار hcp حدود ۷۴٪ است.



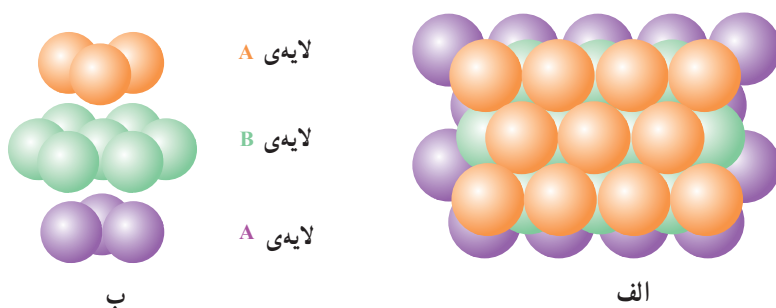
ب



الف

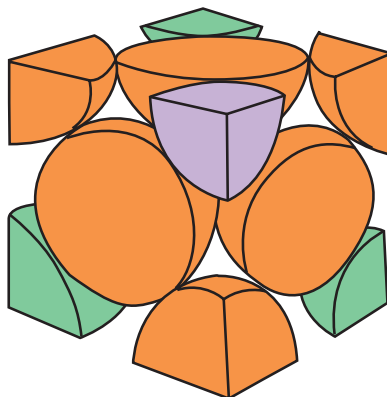
شکل ۳-۶ آرایش شش گوشه‌ای تنگچین (الف) گوی‌ها در لایه‌ی تنگچین دوم (لایه‌ی B) در فرورفتگی‌های به‌وجود آمده بین گوی‌ها در لایه‌ی اول (لایه‌ی A) قرار گرفته‌اند. توجه کنید که با قرار گرفتن لایه‌ی دوم بر روی لایه‌ی اول هنوز منافذی وجود دارند که از پشت این دو لایه می‌توان سمت مقابل را دید. تمام لایه‌های فرد با لایه‌ی اول و تمام لایه‌های زوج نیز با لایه‌ی دوم منطبق‌اند. (ب) منظری دیگری از آرایش hcp که انباشتگی ABAB لایه‌های تنگچین را نشان می‌دهد.

حال چنانچه لایه‌ی تنگچین سوم را، به جای اینکه درست در بالای لایه‌ی اول قرار دهیم و الگوی تکراری ABA... داشته باشیم، به گونه‌ای روی دو لایه‌ی قبلی مستقر کنیم که فرورفتگی‌های مربوط به منافذی را که در نتیجه‌ی آرایش AB دو لایه‌ی اول به وجود آمده است بیوشاند در آن صورت همان طور که در شکل ۷-۳ نشان داده شده است لایه‌ی سوم می‌نماید. این الگو با قرار گرفتن گوی‌های دو لایه‌ی اول است به وجود می‌آید که آن را لایه‌ی C می‌نامیم. این الگو با قرار گرفتن گوی‌های تنگچین در لایه‌ی چهارم درست در بالای لایه‌ی اول، لایه‌ی پنجم درست در بالای لایه‌ی دوم و لایه‌ی ششم درست در بالای لایه‌ی سوم تکرار می‌شود و ساختار ABCABC... را که مکعبی تنگچین (ccp) نامیده می‌شود به دست می‌آید (شکل ۷-۳).



شکل ۷-۳ آرایش مکعبی تنگچین. (الف) دو لایه‌ی اول در آرایش ccp با دو لایه‌ی اول در آرایش hcp یکسان است. اما در ccp لایه‌ی تنگچین سوم در فرورفتگی‌های حاصل از لایه‌ی تنگچین دوم قرار می‌گیرد به گونه‌ای که با لایه‌ی اول مطابقت نمی‌کند (شکل ۸-۳ را ببینید). در آرایش ccp لایه‌ی چهارم با لایه‌ی اول، لایه‌ی پنجم با لایه‌ی دوم لایه‌ی ششم هم با لایه‌ی سوم منطبق است. (ب) منظره دیگری از آرایش ccp که آرایش ABCABC لایه‌ها را نشان می‌دهد.

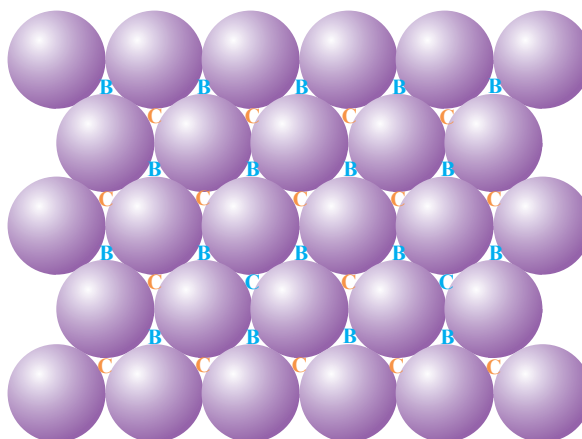
به طوری که مشاهده می‌شود تفاوت شش گوشه‌ای تنگچین و مکعبی تنگچین تنها در توالی قرار گرفتن لایه‌ها بر روی یکدیگر است و چندین فلز وجود دارند که با تغییر شرایط، یکی از این دو ساختار را اختیار می‌کنند. توجه کنید که آرایش تنگچین ABCABC هم‌ارز ساختار مکعبی مراکز وجوه پر (fcc) است (شکل ۸-۳).



شکل ۸-۳ نمایش سلول واحد مکعبی مراکز وجوه پر. این سلول واحد نماینده‌ی چهارگویی است. سهم هر گوی در گوشه مکعب $\frac{1}{8}$ و سهم هر گوی در مرکز وجه $\frac{1}{4}$ حساب می‌شود. بنابراین: $4 \cdot \frac{1}{4} + 6 \cdot \frac{1}{8} = 4$ است.

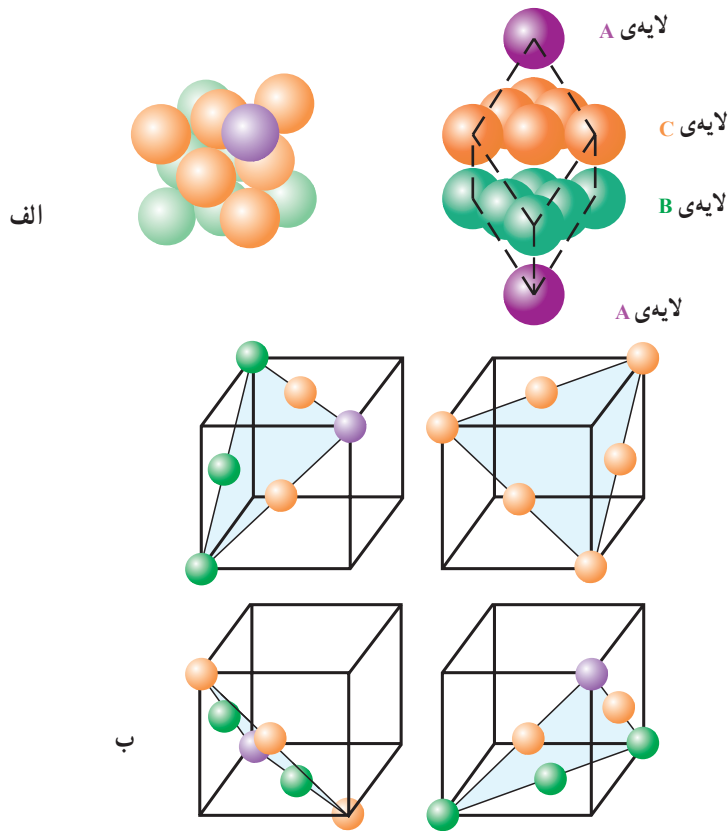
تمرین

با هفت یا تعداد بیشتری سکه‌های یک اندازه بر روی یک صفحه‌ی طلق شفاف که روی او رهد قرار داده می‌شود یک آرایش تنگچین تشکیل دهید. به جای او رهد می‌توانید از یک تکه شیشه‌ی صاف که بالای یک لامپ روشن قرار داده می‌شود استفاده کنید و آرایش تنگچین را روی یک صفحه‌ی کاغذ سفید نازک ترتیب دهید. منافذ بین سکه‌ها را مطابق شکل ۳-۹ با حروف B و C به وسیله‌ی ماژیک با دو رنگ متفاوت مشخص کنید. منافذ B را با آرایش تنگچین دیگری از سکه‌ها بپوشانید. مشاهده می‌کنید که منافذ C پیداست سکه‌ها را در لایه‌ی سوم بالای سکه‌ها در لایه‌ی اول قرار دهید تا آرایش hcp داشته باشید که باز هم منافذ C پیداست. حال سکه‌ها را در لایه‌ی سوم طوری قرار دهید که روی منافذ C را بپوشانند. در این صورت آرایش ccp را دارید و دیگر منافذی پیدا نیست.



شکل ۳-۹ نمایش یک آرایش تنگچین از گوی‌ها. در اطراف هر گوی شش فرورفتگی یا منفذ که با حروف B و C مشخص شده‌اند وجود دارد که می‌توانند محل‌های احتمالی قرار گرفتن گوی‌ها در لایه‌های بعدی باشند. اما تنها یک دسته از این منافذ (دسته‌ی B یا دسته‌ی C) با لایه‌ی تنگچین دوم پر می‌شود. چنانچه لایه‌ی تنگچین دوم را در محل‌های B قرار دهیم، محل‌های C هنوز پیداست (و برعکس). برای قراردادن لایه‌ی تنگچین سوم دو راه وجود دارد. چنانچه گوی‌ها در لایه‌ی سوم درست بالای گوی‌ها در لایه‌ی اول قرار گیرند (و منافذ C پیدا باشند) آرایش تنگچین از نوع ABAB است. چنانچه گوی‌ها در لایه‌ی سوم طوری قرار گیرند که منافذ C را بپوشانند در آن صورت آرایش تنگچین از نوع ABCABC است.

در ساختار fcc گوی‌ها در امتداد قطر هر وجه مکعب با هم در تماس‌اند ولی در امتداد لبه‌های مکعب از هم فاصله دارند اما صفحه‌های لایه‌های تنگچین در ساختار fcc صفحه‌هایی هستند که بر قطرهای مکعب عمودند. تعداد این صفحه‌ها در سلول واحد مکعبی مراکز وجوه چهار است که در شکل ۳-۱۰ ب نشان داده شده است. از آنجا که تفاوت آرایش‌های ccp و hcp تنها در توالی روی هم قرار گرفتن لایه‌های تنگچین است، بنابراین، ضریب انباشتگی در ccp هم حدود ۷۴٪ و عدد کوئوردیناسیون اتم‌ها نیز ۱۲ است. طرز محاسبه‌ی ضریب انباشتگی در سلول واحد مکعبی مراکز وجوه پر در داخل کادر نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۰ آرایش تنگجین مکعبی که به صورت یک مکعب مراکز وجوه پر (با خط‌های بریده) مشخص شده است. توجه کنید که در امتداد قطر مکعب در دو گوشه‌ی متقابل اتم‌های مربوط به دو لایه‌ی اول و چهارم قرار گرفته‌اند و در هر یک از لایه‌های دوم و سوم هم شش اتم قرار دارند که در مجموع یک سلول واحد مکعبی مراکز وجوه پر را تشکیل می‌دهند. در (ب) نمایش لایه‌های تنگجین را که بر قطر مکعب در سلول واحد عمودند مشاهده می‌کنید. توجه کنید که ccp نوع آرایش تنگجین و fcc ساختار سلول واحد را مشخص می‌کنند و این دو هم‌ارز یکدیگرند.

مطالعه‌ی آزاد

چنانچه طول لبه‌ی مکعب برابر d باشد طول قطر وجه مربع $\sqrt{2}d$ است. برای گوی‌های یک اندازه نظر به اینکه گوی‌ها در امتداد قطر وجه مربع در تماس‌اند، این طول برابر $4r$ است (r شعاع هر گوی کروی است) پس داریم:

$$\sqrt{2}d = 4r \quad d = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

حجم مکعب برابر $\frac{4r}{\sqrt{2}} \cdot \frac{4r}{\sqrt{2}} \cdot \frac{4r}{\sqrt{2}}$ است. سلول واحد در ساختار fcc شامل ۴ گوی است. بنابراین،

حجم گوی‌ها $\frac{4}{3} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{4}{3} \cdot r^3$ خواهد بود. در نتیجه ضریب انبساطی به قرار زیر است:

$$\frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{4}{3} \cdot r^3}{\frac{4r}{\sqrt{2}} \cdot \frac{4r}{\sqrt{2}} \cdot \frac{4r}{\sqrt{2}}} = 0.74$$

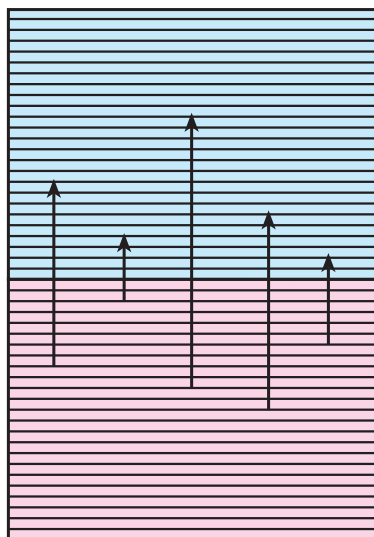
تمرین

نوع انباشتگی، ضریب انباشتگی و عدد کوئوردیناسیون اتم‌های یک اندازه را برای چهار نوع انباشتگی که تاکنون بحث شد به صورت جدول تنظیم کنید.

در ابتدای این فصل از کتاب به تعدادی از خواص ویژه فلزات و تا این مرحله به رسانایی الکتریکی، گستره‌ی وسیع دمای ذوب و جوش و همچنین بالا بودن چگالی فلزات اشاره کردیم. حال خواصی مانند جلای فلزی، هدایت گرمایی و قابلیت چکش خواری و مفتول شدن را توضیح می‌دهیم.

۲-۳ جلای فلزی

برش تازه‌ای از فلزات جلا و درخشندگی دارد و این نتیجه جذب نور و بازتابش آن است. پیش از این گفتیم که در تشکیل پیوند فلزی الکترون‌های ظرفیت اتم‌های فلز به صورت آزاد و متحرک‌اند و به اتم خاصی تعلق ندارند. در واقع در توده‌ی فلز ترازهای انرژی بی‌شماری در اختیار الکترون‌های ظرفیت است و این ترازهای انرژی آن قدر به هم نزدیک‌اند که به صورت یک نوار پیوسته‌ی انرژی عمل می‌کنند و الکترون‌ها می‌توانند با کسب انرژی از طول موج‌های مختلف نور مرئی به ترازهای انرژی بالاتر جهش و در بازگشت نور بازتابیده را منتشر کنند و این فرآیند به پیدایش جلای فلزی منتهی می‌شود. در شکل ۱۱-۳ این فرآیند برای یک نوار پیوسته انرژی مربوط به یک فلز قلیایی مانند پتاسیم که نیم‌پر^۱ است نشان داده شده است.



شکل ۱۱-۳ جهش‌های الکترونی ممکن در یک نوار نیم‌پر یک فلز

۱- در درس شیمی عمومی خوانده‌اید که هر اتم پتاسیم تنها یک الکترون در اوربیتال ۴s خود دارد. از طرفی می‌دانیم که در تشکیل پیوند فلزی در پتاسیم الکترون‌های ۴s شرکت دارند و هر اوربیتال نیز با دو الکترون پر می‌شود. بنابراین، اگر بر هم کش مثلاً ۱۰۰۰۰ اتم پتاسیم را در نظر بگیریم که از آن تشکیل ۱۰۰۰۰ تراز انرژی را به صورت یک نوار پیوسته انتظار داریم، تنها نیمی از آن‌ها به وسیله‌ی الکترون‌ها پر خواهد شد.

۳-۳ قابلیت چکش خواری و مفتول شدن

بسیاری از فلزات به صورت توده‌های متراکمی هستند که بر اثر چکش زدن می‌توان آن‌ها را به صورت ورقه در آورد زیرا یون‌های فلزی می‌توانند نسبت به یکدیگر در بستری از الکترون‌های آزاد و متحرک سر بخورند بی‌آنکه نیروهای حاکم بین یون‌های فلزی و الکترون‌های آزاد و متحرک دستخوش اختلال شود. قابلیت شکل‌پذیری مکانیکی فلزات به دو عامل بستگی دارد. یک عامل قدرت پیوند فلزی است. هر اندازه تعداد الکترون‌های ظرفیت که در تشکیل پیوند فلزی شرکت می‌کنند بیشتر باشد، سختی فلزات هم بیشتر است. مثلاً فلزات اصلی گروه IA (لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم) و گروه IB (مس، نقره و طلا) و همچنین فلزات اصلی گروه IIA (بریلیم، منیزیم، کلسیم، استرونیوم و باریوم) و گروه IIB (روی، کادمیم) که تعداد الکترون‌های ظرفیت کمی دارند نرم و چکش‌خوارند. در مقابل فلزات گروه‌های IVB تا VIIIIB مانند تیتانیم، وانادیم، کروم، مولیبدن، نیکل و آهن که در آن‌ها تعداد الکترون‌های بیشتری در تشکیل پیوند فلزی شرکت دارند سخت‌اند و در کارهای ساختمانی به کار می‌روند. دومین عامل که بر قابلیت چکش خواری و مفتول شدن تأثیر می‌گذارد نوع انباشتگی اتم‌ها در فلزات است. چنانچه اتم‌ها در فلزات آرایش لایه‌ای داشته باشند و هر لایه بتواند به راحتی روی لایه‌ی دیگر سر بخورد این دسته از فلزات معمولاً قابلیت چکش خواری و مفتول شدن دارند. در آرایش تنگچین شش‌گوشه‌ای لایه‌ها می‌توانند به راحتی روی هم سر بخورند اما اگر یک شبکه‌ی مکعبی مرکز پر را در نظر بگیرید - اگر چه اتم‌ها در این مورد هم ساختار لایه‌ای دارند - اتم‌ها در یک لایه با هم در تماس نیستند بلکه با اتم‌های لایه‌های بالایی و پایینی خود در تماس‌اند. بنابراین، اینجا اتم‌ها مزاحم جابه‌جا شدن اتم‌ها در لایه‌های مجاورند. در اینجا جابه‌جا شدن یک لایه نسبت به لایه‌ی دیگر درست مانند حرکت دادن یک چرخ دستی در یک جاده‌ی پر دست‌انداز است و اتم‌های هر لایه باید در یک جابه‌جایی این بالا و پایین رفتن‌ها را تحمل کنند. در نتیجه حرکت دادن یک لایه در این ساختار دشوارتر از حرکت لایه‌ها در یک آرایش تنگچین شش‌گوشه‌ای است. از این رو، فلزاتی مانند وانادیم، کروم و آهن که ساختار مکعبی مرکز پر دارند در برابر تغییر شکل مقاومت نشان می‌دهند.

۴-۳ هدایت گرمایی

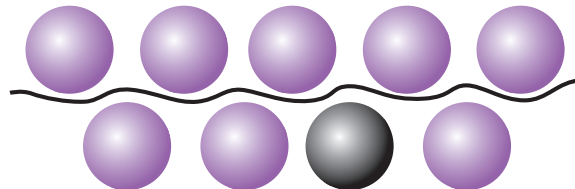
چنانچه سر یک میله‌ی فلزی را گرم کنیم سر دیگر این میله نیز از طریق هدایت گرما گرم خواهد شد. در واقع انرژی گرمایی سبب افزایش ارتعاش اتم‌ها می‌شود و الکترون‌های ظرفیت به‌طور مؤثر انرژی ارتعاشی را به اتم‌های دیگر منتقل می‌کنند. قبلاً به این نکته اشاره کردیم که رسانایی الکتریکی فلزات با افزایش دما کم می‌شود، به این علت که الکترون‌ها در مسیر حرکت خود با یون‌های فلزی که در دمای بالاتر ارتعاش بیشتری دارند برخورد می‌کنند و این امر حرکت آن‌ها را کند می‌کند. بهترین راه برای پی بردن به هدایت گرمایی فلزات این است که دست خود را روی یک قطعه چوب و یک قطعه فلز که در دمای اتاق قرار دارد بگذارید، در مورد فلز احساس خنکی می‌کنید زیرا فلز گرمای بدن شما را به سرعت منتقل می‌کند.

اگر چه می توان به کمک مدل ساده ای که برای پیوند فلزی ارائه شد بسیاری از خواص فلزات را توضیح داد، با این همه مدل مذکور محدودیت دارد و توضیح برخی از خواص فلزات مانند تفاوت رسانایی الکتریکی و یا ماهیت مغناطیسی فلزاتی مانند آهن، کبالت، نیکل بر اساس این مدل به سادگی امکان پذیر نیست.

۳-۵ آلیاژها

در بین فلزها فقط تعداد کمی از آن ها به صورت خالص کاربرد دارند. مثلاً مس به علت رسانایی الکتریکی زیاد آن در سیم کشی منازل به کار برده می شود. ولی از آنجا که وجود ناخالصی روی رسانایی الکتریکی اثر می گذارد مس باید کاملاً خالص باشد. یکی از راه های تغییر دادن خواص فلزها این است که آن ها را با سایر فلزها یا نافلزها به صورت آلیاژ در آوریم. آلیاژها به وسیله ی مخلوط کردن فلزها در حالت مذاب و سرد شدن این مذاب تا رسیدن به حالت جامد به دست می آیند.

آلیاژها اغلب در مقایسه با اجزای سازنده ی آن استحکام بیشتری دارند. مثلاً، آلیاژ برنج که شامل مس و ۴۰٪ فلز روی است و یا آلیاژ برنز که شامل مس و ۱۰٪ قلع است در مقایسه با فلزهای خالص استحکام بیشتری دارند و سخت ترند و از آن ها برای ساختن پروانه کشتی و مجسمه استفاده می شود. آلومینیم فلزی سبک است که استحکام زیادی ندارد اما به صورت آلیاژ با ۴٪ مس و مقادیر کمتری از منیزیم و منگنز برای ساخت بدنه ی هواپیما مورد استفاده قرار می گیرد. اتم های به اصطلاح ناخالصی سُر خوردن لایه های اتم های فلز میزبان را نسبت به یکدیگر مشکل می کند و در نتیجه استحکام فلز افزایش می یابد (شکل ۳-۱۲).

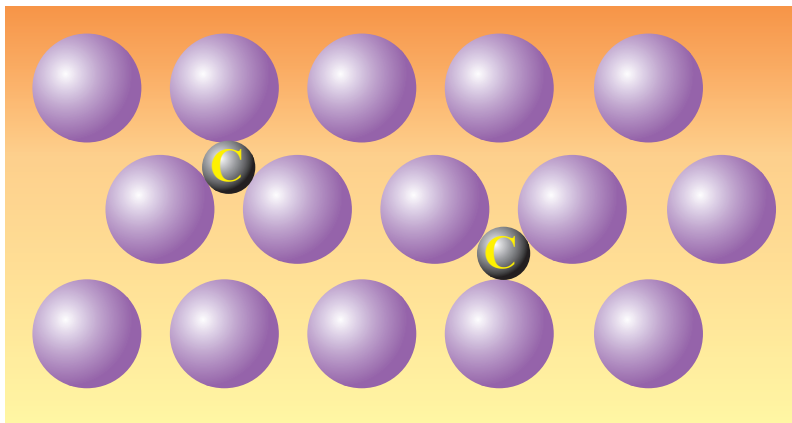


شکل ۳-۱۲ با افزودن اتم های ناخالصی (اتم تیره رنگ) سُر خوردن لایه های اتم ها (خط موج دار) در فلز میزبان مشکل تر می شود در نتیجه سختی آلیاژ نسبت به فلز خالص بیشتر است.

طلا فلزی است که در ساخت اشیای زینتی به کار می رود. طلای خالص (۲۴ عیار) فلزی نرم است و به راحتی تغییر شکل پیدا می کند. از این رو این فلز را با نقره و مس به صورت آلیاژ در می آورند تا سختی و استحکام بیشتری پیدا کند. طلای ۱۸ عیار که شامل ۷۵٪ طلا، ۱۲/۵٪ نقره و ۱۲/۵٪ مس است با توجه به سختی بیشتری که دارد برای ساخت اشیای زینتی مناسب تر است.

لحیم آلیاژی از قلع و سرب است و در دمایی پایین تر از هر یک از دو فلز خالص ذوب می شود. از لحیم برای جوش دادن سطوح فلزی به یکدیگر و برقراری ارتباط الکتریکی استفاده می شود. چدن که از کوره بلند خارج می شود ۲ تا ۴٪ کربن دارد و بسیار سخت و شکننده است. در فولاد مقدار کربن آن کنترل شده است و برای ساخت وسایل مختلف از میخ و پیچ گرفته تا بدنه ی

اتومبیل و پل به کار برده می‌شود. در فولاد که استحکام قابل توجهی دارد اتم‌های کربن به طور تصادفی در منافذ حاصل از انباشتگی اتم‌های آهن برای به وجود آمدن ساختار بلور آهن قرار می‌گیرند و به این ترتیب مانع از سُر خوردن لایه‌های اتم‌های فلز می‌شوند (شکل ۳-۱۳).



شکل ۳-۱۳ در آلیاژ فولاد اتم‌های کوچک‌تر کربن به طور تصادفی در بعضی از منافذ حاصل از انباشتگی اتم‌های آهن قرار می‌گیرند.

این نوع آلیاژ را اصطلاحاً درون شبکه‌ای^۱ می‌نامند، در صورتی که آلیاژ برنج محلول جامدی است که از استخلاف اتم‌های روی به جای تعدادی از اتم‌های مس در ساختار fcc مس به دست می‌آید. آلیاژ اخیر از نوع استخلافی^۲ است. به فولاد فلزات دیگری مانند مولیبدن برای افزایش سختی و کروم و نیکل برای افزایش مقاومت فولاد در برابر خوردگی اضافه می‌کنند.

۳-۶ خواص شیمیایی برخی از فلزات

در این بخش با خواص شیمیایی فلزات واسطه آهن، کروم، مس، نیکل و فلزات آلومینیم و روی آشنا می‌شوید.

۳-۶-۱ آهن

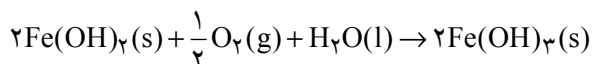
آرایش الکترونی اتم آهن به صورت $Ar3d^64s^2$ است و بیشترین حالت اکسایش آهن در ترکیبات آن شش است که در یون فرات مانند باریم فرات ($BaFeO_4$) مشاهده می‌شود. اعداد اکسایش متداول آهن در محلول‌های آبی $+2$ و $+3$ است.

کانی‌های متداول آهن در طبیعت پیریت (FeS_2)، هماتیت (Fe_2O_3) و مگنتیت (Fe_3O_4) است. آهن در کوره‌ی بلند از کاهش آهن (...) اکسید به وسیله‌ی کُک در دمای زیاد به دست می‌آید. محصول کوره‌ی بلند چدن است که مقادیر کمی کربن، گوگرد، فسفر، سیلیسیم و ناخالصی‌های دیگر دارد. برای تبدیل چدن به فولاد ناخالصی‌های آن را با اکسیژن می‌سوزانند و سپس مقادیر معینی از فلزات آلیاژ دهنده به آن اضافه می‌کنند.

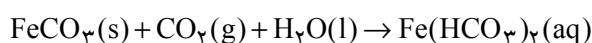
^۱ Interstitial

^۲ Substitutional

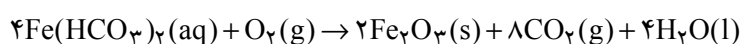
آهن (II) خصلت کاهندگی دارد. مثلاً، محلول فرسولفات بر اثر آبکافت به صورت Fe(OH)_2 رسوب می‌کند و این رسوب با اکسیژن هوا به صورت Fe(OH)_3 به رنگ قرمز قهوه‌ای درمی‌آید:



از واکنش آهن با اسیدهای رقیق در غیاب هوا محلول نمک‌های آهن (II) و گاز هیدروژن به دست می‌آید. ولی نیتریک اسید رقیق و همچنین سولفوریک اسید غلیظ مخلوطی از یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} همراه با یون‌های NH_4^+ (محصول کاهش یون نترات) و گاز SO_2 (محصول کاهش یون سولفات) پدید می‌آورند. آهن (II) کربنات در بسیاری از خاک‌ها وجود دارد و چون به آسانی به هیدروژن کربنات محلول تبدیل می‌شود، موجب سختی آب می‌گردد:

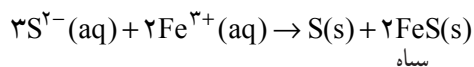
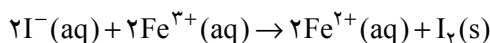


آهن (II) در این محلول در معرض هوا به آهن (III) اکسید نامحلول تبدیل می‌شود:



و لکه‌ی قهوه‌ای رنگی که زیر شیر آب در دستشویی و حمام مشاهده می‌شود به علت همین واکنش است.

آهن (III) یک اکسنده‌ی ملایم است و می‌تواند از محلول یدید، ید آزاد کند یا یون سولفید را به گوگرد اکسید کند:



سیاه

خوردگی آهن

آهن بر اثر مجاورت با رطوبت و اکسیژن هوا خورده می‌شود یا به اصطلاح زنگ می‌زند. خوردگی آهن یک فرایند الکتروشیمیایی است. خوردگی بر اثر عوامل جوی خاص فلز آهن نیست. مثلاً، فلز آلومینیم نیز در معرض اکسیژن هوا خورده و به لایه نازکی از آلومینیم اکسید (Al_2O_3) تبدیل می‌شود. این اکسید به صورت لایه‌ی چسبنده‌ای بقیه‌ی فلز را در برابر خوردگی محافظت می‌کند اما در مورد آهن، اکسید تشکیل شده بر روی فلز پوسته‌پوسته می‌شود و همیشه سطح تازه‌ای



زنگ زدگی در یک کشتی

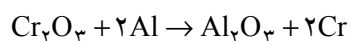
از فلز در معرض اکسیژن و رطوبت هوا قرار می‌گیرد و خوردگی به کندی ادامه می‌یابد. برای محافظت آهن در برابر خوردگی می‌توان سطح آن را به وسیله‌ی قشر محافظی از گریس، رنگ یا یک فلز دیگر پوشاند. مثلاً، آهن گالوانیزه ورقه آهن است که با فلز روی اندوده شده است. بر اثر عوامل جوی سطح فلز روی از لایه چسبنده‌ای شامل کربنات و هیدروکسید روی پوشیده می‌شود که آن را محافظت می‌کند و چنانچه سطح آهن گالوانیزه خراش بردارد، فلز روی به علت واکنش پذیری بیشتر آن قربانی آهن می‌شود (دلیل علمی نقش حفاظتی فلز روی پس از خواندن مبحث الکتروشیمی در درس شیمی تجزیه برای شما روشن خواهد شد).

در مواردی فلز آهن را با فلز دیگری مانند کروم یا نیکل که مقاومت بیشتری در برابر خوردگی دارد به وسیله‌ی آبکاری می‌پوشانند و یک راه دیگر برای بالا بردن مقاومت آهن در برابر خوردگی این است که واکنش پذیری آن را از راه آلیاژسازی با اضافه کردن مقادیر کمی از فلزاتی مانند کروم، نیکل، منگنز و مولیبدن (که اصطلاحاً فولاد زنگ نزن نامیده می‌شود) کم کنیم. برای محافظت بدنه‌ی کشتی در مقابل خوردگی یک پیل شیمیایی تشکیل می‌دهند که یک قطب آن آهن و قطب دیگر فلز واکنش‌پذیری مانند آلومینیم یا منیزیم است. در اینجا فلزی که واکنش‌پذیری آن از آهن بیشتر است (آلومینیم یا منیزیم) الکترون از دست می‌دهد و به کاتیون تبدیل می‌شود و به این ترتیب قطب آهن که محل ورود الکترون‌ها است خورده نمی‌شود.

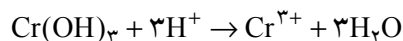
۳-۶-۲ کروم

آرایش الکترونی اتم کروم به صورت $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 [Ar]$ است. بیشترین حالت اکسایش کروم در ترکیبات آن مانند پتاسیم کرومات K_2CrO_4 ، و پتاسیم دی کرومات به $(K_2Cr_2O_7)$ شش است. در محلول آبی یون‌های آب پوشیده‌ی $[Cr(OH)_6]^{3+}$ سبزرنگ و $[Cr(OH)_6]^{2+}$ به رنگ آبی روشن شناخته شده‌اند. کروم در حالت اکسایش $+2$ یک عامل کاهنده است و در تماس با اکسیژن هوا به سرعت به Cr^{3+} اکسید می‌شود.

کروم در طبیعت به طور عمده به صورت کرومیت (FeO, Cr_2O_3) وجود دارد. کروم بیشتر در تهیه‌ی فولاد زنگ نزن به کار برده می‌شود که 18% کروم، 8% نیکل و مقادیر کمی از چند سازنده‌ی دیگر دارد. از کاهش کرومیت با زغال در کوره‌ی الکتریکی آلیاژی از آهن و کروم به نام فروکروم به دست می‌آید که در فولادسازی کاربرد دارد. برای تهیه‌ی کروم خالص اکسید کروم را به وسیله‌ی آلومینیم می‌کاهند:



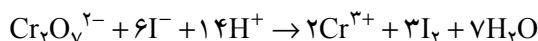
کروم فلزی سخت و شکننده و صیقل‌پذیر است. کروم در برابر عوامل خوردگی بسیار مقاوم است از این رو در تهیه‌ی آلیاژها و در آب کروم کاری به کار می‌رود. یون کروم (III) بر اثر اضافه کردن قلیا رسوب سبز ژلاتینی کروم (III) هیدروکسید تولید می‌کند. این یک هیدروکسید دوخصلتی است که در اسیدها و بازها حل می‌شود. در اسیدها یون Cr^{3+} و در بازها یون $[Cr(OH)_6]^{3-}$ حاصل می‌شود:



از ترکیبات کروم (III) می‌توان زاج کروم $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ را نام برد که در دباغی مصرف می‌شود.

در تولید چرم باید پوست حیوان را با مواد شیمیایی خاصی شست و شو داد تا اولاً از فاسد شدن چرم جلوگیری شود و ثانیاً به هنگام خشک شدن، پوست نرم باقی بماند و ترک نخورد. این کار را با موادی انجام می‌دهند که با پروتئین الیاف ژلاتینی پوست ترکیب می‌شوند. از این رو، پس از خیساندن پوست در سولفوریک اسید آن را در محلول کروم (III) سولفات فرو می‌برند و سپس قلیایی می‌کنند. طی این مراحل اجزای چند هسته‌ای کروم (III) تشکیل می‌شوند و با پروتئین‌های مجاور خود تشکیل پیوند می‌دهند. به این ترتیب پوست برای مصارف مورد نظر آماده می‌شود.

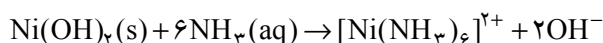
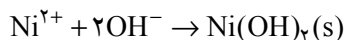
یون‌های کرومات و دی کرومات در محلول با یکدیگر در حال تعادل اند و این تعادل به pH بستگی دارد. کروم (VI) در محیط قلیایی به صورت یون زردرنگ کرومات و در محیط اسیدی به صورت یون نارنجی رنگ دی کرومات است. یون دی کرومات یک عامل اکسنده قوی است مثلاً در واکنش با محلول یدید، کروم از حالت اکسایش (VI) به حالت (III) و ید از حالت اکسایش ۱- به حالت صفر می‌رسد:



۳-۶-۳ نیکل

اتم نیکل با آرایش الکترونی $[Ar]3d^8 4s^2$ در اکثر ترکیبات خود حالت اکسایش +۲ دارد و در محلول آبی به صورت یون آبپوشیده $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ به رنگ سبز روشن است. از برشته کردن کانی سولفید در هوا نیکل اکسید به دست می‌آید که آن را با زغال می‌کاهند. فلز حاصل تقریباً ۹۶٪ خالص است. برای تهیه فلز نیکل با درجه‌ی خلوص بیشتر از روش برقکافت استفاده می‌شود. نیکل به عنوان پوشش محافظ روی آهن و مس، به عنوان کاتالیزگر مثلاً در هیدروژن‌دار کردن روغن مایع خوراکی به روغن جامد و در بسیاری از آلیاژها به کار برده می‌شود. مثلاً فولاد نیکل‌دار سخت و محکم است و در برابر خوردگی مقاوم است و در ساخت ماشین‌آلات به کار می‌رود.

چنانچه به محلول آبی Ni^{2+} به تدریج محلول آمونیاک اضافه کنیم، ابتدا رسوب سبز سیبی نیکل هیدروکسید $Ni(OH)_2$ تشکیل می‌شود که در مقدار اضافی آمونیاک قابل حل است و یون هگزامین نیکل (II)، $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ به رنگ آبی تند می‌دهد:

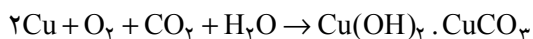


محلول آبی Ni^{2+} با یون سیانید یون تتراسیانونیکلات (II)، $[Ni(CN)_4]^{2-}$ پدید می‌آورد.

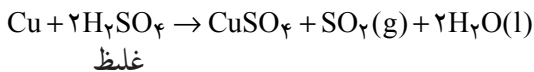
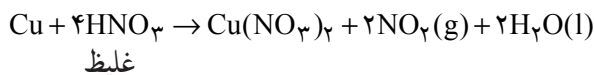
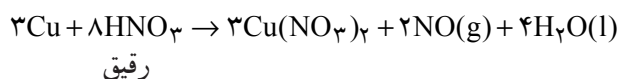
۳-۶-۴ مس

آرایش الکترونی اتم مس به صورت $[Ar]3d^{10} 4s^1$ و دارای حالت‌های اکسایش +۱ و +۲ است. مس فلزی نرم و به رنگ قرمز است و رسانایی الکتریکی و گرمایی آن زیاد است. در واقع از نظر رسانایی الکتریکی بعد از نقره در مرتبه دوم قرار دارد. سطح فلز مس در هوای مرطوب از یک لایه‌ی نازک و چسبنده کربنات بازی سبزرنگ پوشیده می‌شود که بقیه‌ی فلز را از تأثیر عوامل خوردگی

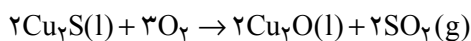
محفوظ نگه می‌دارد.



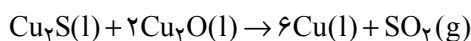
مس در محلول غلیظ سولفوریک اسید و محلول‌های غلیظ و رقیق نیتریک اسید حل می‌شود:



مس در طبیعت به صورت کانی‌های سولفید، اکسید و کربنات وجود دارد. در مس «سرچشمه» در ایران کانی سولفید را پس از تغلیظ به روش‌های فیزیکی در جریان هوا حرارت می‌دهند تا بخشی از مس (I) سولفید به مس (I) اکسید تبدیل شود:

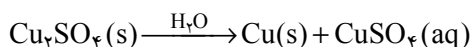


سپس از واکنش مس (I) اکسید و مس (I) سولفید به حالت مذاب، فلز مس آزاد می‌شود:



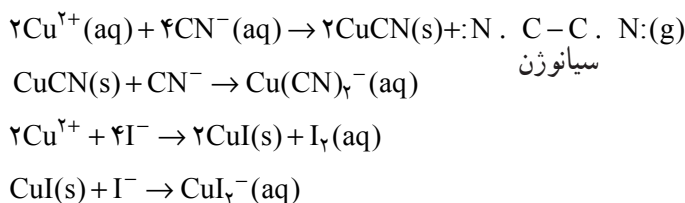
مس به دست آمده در این مرحله ناخالص است. پس از سوزاندن ناخالصی‌هایی مانند آرسنیک و گوگرد ناخالصی‌های دیگر را که به طور عمده نقره و طلاست از راه برقکافت جدا می‌کنند. در ظرف برقکافت تیغه‌های مس ناخالص را به عنوان آند و تیغه‌های مس خالص را به عنوان کاتد به کار می‌برند و به عنوان الکترولیت هم از محلول رقیق سولفوریک اسید، سدیم کلرید و مس (II) سولفات استفاده می‌شود. با تنظیم دقیق ولتاژ در ظرف برقکافت فقط مس و ناخالصی‌های الکترولیزیتو مانند روی و سرب در آند به یون تبدیل می‌شوند و ناخالصی‌های نقره و طلا تغییر نمی‌کنند و با خورده شدن تدریجی تیغه‌ی آند، به ته ظرف برقکافت می‌ریزند و «لجن آندی» را تشکیل می‌دهند. با ولتاژ به کار رفته تنها یون مس در کاتد کاهیده می‌شود. درجه‌ی خلوص مس حاصل ۹۹/۹٪ است.

از ترکیبات مس (II) می‌توان مس (II) سولفات $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را نام برد که بلورهای آبی‌رنگی تشکیل می‌دهد. با گرم کردن این بلورها و خارج شدن آب، مس (II) سولفات بدون آب به دست می‌آید که سفید رنگ است. با اضافه کردن آب، رنگ آبی دوباره ظاهر می‌شود که این رنگ مربوط به یون آبیوشیده‌ی $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ است. محلول مس (II) همچنین با محلول آمونیاک یون آبی تیره $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ را پدید می‌آورد. نمک‌های مس (I) مانند مس (I) سولفات ناپایدارند و بر اثر رطوبت به شدت تجزیه می‌شوند:



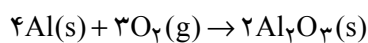
آن دسته از ترکیبات مس (I) که بیشتر خصلت کووالانسی دارند، مانند هالیدها، سولفید و سیانید، پایدارند به طوری که با افزودن محلول یون‌های یدید یا محلول یون سیانید به محلول مس (II)،

این یون کاهیده می‌شود :

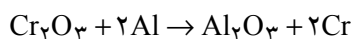


۳-۶-۵ آلومینیم

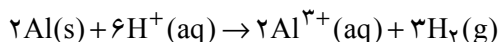
آلومینیم به صورت بوکسیت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) و سیلیکات‌های آلومینیم در طبیعت یافت می‌شود و بعد از اکسیژن و سیلیسیم سومین عنصر فراوان پوسته‌ی زمین است. فلز آلومینیم از راه برقکافت محلول مذاب (C ۹۰۰ تا C ۱۰۰۰) کریولیت (Na_3AlF_6) که حاوی ۵ تا ۷ درصد آلومینیم فلئوئورید، AlF_3 و ۲ تا ۸ درصد Al_2O_3 است به دست می‌آید. آلومینیم در دمای بالا می‌سوزد و به آلومینیم اکسید تبدیل می‌شود :



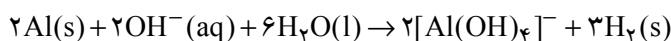
با توجه به گرمای زیاد حاصل از این واکنش از آلومینیم برای آزاد کردن برخی از فلزات از اکسید مربوط (روش آلومینوترمی) استفاده می‌شود. مثلاً در واکنش زیر :



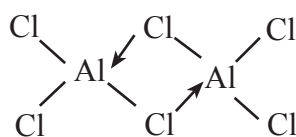
آلومینیم فلزی واکنش پذیر است و در واکنش با اسیدهایی مانند هیدروکلریک اسید یا سولفوریک اسید، هیدروژن آزاد می‌کند :



آلومینیم به علت دو خصلتی بودن در واکنش با قلیا هم هیدروژن آزاد می‌کند :



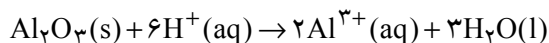
تمام هالیدهای آلومینیم شناخته شده‌اند. آلومینیم فلئوئورید که یک جامد یونی است از واکنش با HF با Al_2O_3 در C ۷۰۰ به دست می‌آید. سایر هالیدهای آلومینیم از واکنش مستقیم هالوژن با آلومینیم حاصل می‌شود. آلومینیم تری کلرید (AlCl_3) به عنوان کاتالیزگر فریدل-کرافتس در برخی از واکنش‌های آلی به کار برده می‌شود. عدد کوئوردیناسیون Al^{3+} در بلور AlF_3 که یک ترکیب یونی است (دمای ذوب C ۱۲۹۰) شش است و هر اتم آلومینیم به وسیله‌ی شش یون فلئوئورید در یک آرایش هشت وجهی احاطه شده است. در بلور AlCl_3 که ساختار لایه‌ای دارد نیز عدد کوئوردیناسیون Al^{3+} شش است ($d = 2/44 \text{ g/cm}^3$) ولی در دمای ذوب (C ۱۹۲/۴) ساختار این کلرید به ساختار مولکولی Al_2Cl_6 ($d = 1/31 \text{ g/cm}^3$) تغییر می‌یابد و رسانایی الکتریکی آن به حدود صفر می‌رسد. این مولکول‌های دویار^۱ کووالانسی‌اند و هر اتم Al تقریباً به طور چهاروجهی به وسیله‌ی



چهار اتم کلر احاطه شده است. و دو اتم کلر بین این دو چهاروجهی مشترک‌اند :

^۱ - dimer

آلومینیم تری برمید (دمای ذوب C ۹۷/۸) و آلومینیم تری یدید (دمای ذوب C ۱۸۹/۴) هم در بلور و هم در حالت مذاب به صورت مولکول‌های کووالانسی دوپار وجود دارند. آلومینیم اکسید یک ترکیب دوخصلتی است که در برابر اسید نقش باز و در برابر باز نقش اسید را ایفا می‌کند:

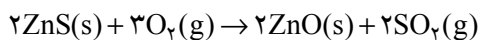


یون تتراهیدروکسی آلومینات $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ یکی از ترکیبات مفید آلومینیم، سولفات آن است $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ که در کاغذسازی، رنگرزی پارچه جهت تثبیت رنگ و برای تصفیه‌ی آب شهری به کار برده می‌شود.

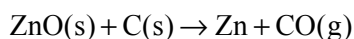
۳-۶-۶ روی

این فلز نقره‌فام و درخشان است و سطح آن در هوای مرطوب به وسیله‌ی پوشش خاکستری رنگ کربنات بازی روی $(\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2)$ پوشیده می‌شود. این پوشش چسبنده است و فلز روی را از تأثیر عوامل خوردگی محفوظ نگه می‌دارد. آرایش الکترونی اتم روی به صورت $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ است و در ترکیبات خود تنها حالت اکسایش +۲ دارد. روی از نظر فراوانی بیست و سومین عنصر پوسته‌ی زمین محسوب می‌شود و یکی از کانی‌های متداول آن بلاند روی (ZnS) است.

کانی‌های روی سولفید را پس از تغلیظ در معرض هوا در گرما به روی اکسید تبدیل می‌کنند:

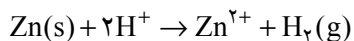


سپس اکسید حاصل را با کک در C ۱۲۰۰ می‌کاهند:



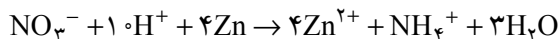
از فلز روی برای پوشش آهن (آهن گالوانیزه) به منظور محافظت در برابر عوامل خوردگی و در برخی از آلیاژها مانند برنج (Cu, Zn) و برنز $(\text{Sn}, \text{Cu}, \text{Zn})$ و در تهیه‌ی باتری خشک استفاده می‌شود. روی اکسید و روی سولفید که سفید رنگ‌اند به عنوان رنگدانه‌ی سفید استفاده می‌شود. روی اکسید در صنعت لاستیک نیز مصرف دارد.

فلز روی در محلول‌های رقیق هیدروکلریدریک اسید و سولفوریک اسید حل می‌شود و هیدروژن آزاد می‌کند:



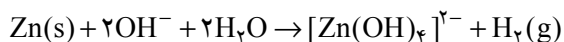
در واکنش فلز روی با نیتریک اسید رقیق کاهش یون نترات تا مرحله‌ی تشکیل یون آمونیوم

پیش می‌رود:



سولفوریک اسید غلیظ و نیتریک اسید غلیظ با فلز روی به ترتیب گازهای SO_2 و NO_2

می‌دهند. روی یک فلز دوخصلتی است و در محلول بازهای قوی نیز حل می‌شود:



یون تتراهیدروکسوزنکات

۷-۳ چند آزمایش کیفی برای شناسایی فلزات

۱- در یک لوله‌ی آزمایش که در آن مقداری از محلول فرسولفات ریخته‌اید اندکی سولفوریک اسید بیفزایید و سپس محلول پتاسیم پرمنگنات را با قطره‌چکان اضافه کنید و لوله را تکان دهید. مشاهده می‌کنید که رنگ پتاسیم پرمنگنات زایل می‌شود. این عمل را تا ثابت ماندن رنگ پتاسیم پرمنگنات ادامه دهید. فرمول واکنش را بنویسید.

۲- به محلول آهن (III) سولفات در یک لوله‌ی آزمایش به وسیله‌ی قطره‌چکان چند قطره از محلول پتاسیم تیوسیانات (KSCN) بیفزایید. رنگ قرمز خونی حاصل مربوط به جانشین شدن یون تیوسیانات به جای مولکول‌های آب در یون آبپوشیده $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ است. با فرض اینکه یکی از مولکول‌های آب جانشین شده باشد فرمول واکنش را بنویسید. (این آزمایش با یون $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ که واکنش‌گر حساسی برای شناسایی یون آهن (III) است جواب نمی‌دهد).

۳- در یک ظرف شیشه‌ای کم عمق یک میخ آهنی تمیز که به دور آن یک سیم مسی به صورت مارپیچ پیچیده شده است قرار دهید. یک محلول ژلاتین درست کنید و در آن مقداری از محلول نمک پتاسیم هگزاسیانوفرات (III)، $[Fe(CN)_6]^{3-}$ و چند قطره محلول فنول فتالین بریزید. این محلول را داخل ظرف شیشه‌ای بریزید تا کاملاً روی میخ را بپوشاند. ژلاتین بر اثر سرد شدن می‌بندد و به این ترتیب محیط بسته‌ای برای میخ آهنی به وجود می‌آید. پس از گذشت ۲۴ ساعت (یا در جلسه‌ی بعدی آزمایشگاه) مشاهده می‌کنید که در دو سر میخ که کار مکانیکی روی آن انجام گرفته است رنگ آبی و در اطراف سیم پیچ مسی نیز رنگ صورتی ظاهر شده است. این آزمایش به خوبی نشان می‌دهد که با تشکیل یک سلول الکتروشیمیایی، آهن که نسبت به مس واکنش‌پذیری بیشتری دارد خورده شده است و یون‌های Fe^{2+} حاصل از اکسایش آهن با یون هگزاسیانوفرات (III) رنگ آبی پروس، $[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]^{-}$ را به وجود آورده است و یون‌های هیدروکسید حاصل از کاهش اکسیژن حل شده در آب نیز در اطراف سیم مسی که در اینجا نقش کاتد را دارد با محلول فنول فتالین که شناساگر است رنگ صورتی داده است. واکنش‌های مربوط را بنویسید.

۴- به مقدار کمی از محلول کروم سولفات محلول سود بیفزایید. ابتدا تشکیل رسوب ژلاتینی $Cr(OH)_3$ را مشاهده می‌کنید که در مقدار اضافی سود حل می‌شود. چنانچه به این محلول مقدار کمی آب اکسیژنه بیفزایید رنگ محلول زرد می‌شود که نشانه‌ی تشکیل پتاسیم کرومات است. واکنش‌های مربوط را بنویسید.

۵- به مقدار کمی از محلول نیکل سولفات مقدار کمی آمونیاک اضافه کنید. ابتدا تشکیل رسوب $Ni(OH)_2$ را مشاهده می‌کنید. این رسوب در مقدار اضافی آمونیاک حل می‌شود و محلول یون $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ به رنگ آبی تند به دست می‌آید. در صورت موجود بودن اتیلن دی‌آمین $(H_2NCH_2CH_2NH_2)$ در آزمایشگاه مقدار کمی از این ماده‌ی آلی اضافه کنید و تغییر رنگ را از آبی به بنفش که نتیجه‌ی تبدیل $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ به یون $[Ni(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$ است مشاهده کنید. (توجه: اتیلن دی‌آمین به صورت مایع است و مانند آمونیاک بوی تندی دارد. از تنفس آن خودداری کنید و در صورت تماس دست شما با این مایع دست خود را به‌طور کامل بشویید).

۶- مقداری از بلورهای آبی رنگ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را در یک لوله‌ی آزمایش بریزید و لوله را به ملایمت روی چراغ بوتزن در حالی که سر لوله به طرف شما یا دانش آموز دیگری نباشد حرارت دهید. مشاهده می‌کنید که بلورهای آبیوشیفته مس (II) با از دست دادن مولکول‌های آب بی‌رنگ می‌شوند و آنچه که در لوله باقی می‌ماند CuSO_4 است. حال اگر پس از سرد شدن لوله با قطره چکان یک قطره آب به این جسم اضافه کنید رنگ آبی دوباره ظاهر می‌شود و در ضمن لوله‌ی آزمایش در نتیجه‌ی گرمای آبیوشی یون‌های Cu^{2+} گرم می‌شود.

۷- در داخل یک لوله‌ی آزمایش به مقدار کمی از محلول مس سولفات مقداری سدیم سولفیت و مقدار کمی هم از نمک KCl بیفزایید. مس (II) به کمک یون سولفیت به مس (I) کاهیده می‌شود که در واکنش با یون کلرید رسوب CuCl سفیدرنگ حاصل می‌شود. این رسوب در مقدار اضافی KCl حل شده محلول $[\text{CuCl}_2]^-$ را می‌دهد. چنانچه به این محلول مایع اتیلن دی‌آمین اضافه کنیم در نتیجه تبدیل $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ یون مس (II) با اتیلن دی‌آمین یون $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ می‌دهد و مس فلزی نیز به صورت آینه روی جدار شیشه در لوله‌ی آزمایش می‌نشیند.

۸- در یک لوله‌ی آزمایش مقدار کمی از محلول سدیم نیترات بریزید. به این محلول چند دانه سود و مقدار کمی پودر آلومینیم اضافه کنید. در نتیجه‌ی کاهیده شدن یون نیترات گاز آمونیاک آزاد می‌شود که می‌توانید وجود آن را به کمک کاغذ تورنسل مرطوب تشخیص دهید. گاز آمونیاک در رطوبت موجود در کاغذ تورنسل حل شده به علت خاصیت قلیایی که دارد رنگ تورنسل قرمز را به آبی تبدیل می‌کند.

- ۱- چگالی هریک از فلزات زیر را حساب کنید. در مس با آرایش ccp طول لبه‌ی سلول واحد 3.61496 \AA است. در باریم با آرایش bcc طول لبه‌ی سلول واحد 4.5025 \AA است.
- $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ (عدد آووگادرو) ، $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ، $Ba = 137 / 33 \text{ g/mol}$
- ۲- با اینکه اتم Al بزرگ‌تر و سبک‌تر از اتم Si است، چگالی آلومینیم بیشتر از سیلیسیم است. چرا؟
- ۳- شکل هندسی یک لایه از اتم‌های تنگچین در ساختار hcp و ccp یکسان است ولی این دو ساختار با هم تفاوت دارند. چرا؟
- ۴- ضریب انبساطی یک سلول مکعبی ساده را به ترتیب زیر حساب کنید [مطالعه‌ی آزاد].
- الف) حجم اتم‌هایی را که سهم این سلول ساده است حساب کنید. قطر اتم فلز را 1.0 \AA بگیرید. حجم کره $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ است. $\frac{3}{14}$ و r شعاع کره است.
- ب) طول لبه‌ی سلول را حساب کنید.
- ج) حجم سلول واحد را حساب کنید.
- د) ضریب انبساطی را برای این سلول حساب کنید.
- ۵- ضریب انبساطی را در یک سلول مکعبی مرکز پر (bcc) حساب کنید. قطر اتم‌های فلز را 1.0 \AA بگیرید [مطالعه‌ی آزاد].

نافلزات و نیم‌رساناها



تپه‌ای از گوگرد

هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فراگیر باید بتواند:

- ۱- خواص عمومی نافلزات را به کمک جدول تناوبی بیان کند.
- ۲- سیلیسیم و ژرمانیم را به عنوان دو نافلز عمده صنعتی شرح دهد.
- ۳- روش‌های تهیه‌ی سیلیسیم مصرفی در صنایع متالورژی را توضیح دهد.
- ۴- فروسیلیسیم و کاربرد آن را شرح دهد.
- ۵- نیم‌رساناها را شرح دهد.
- ۶- ساختار بلوری نیم‌رساناها را شرح دهد.
- ۷- کودهای شیمیایی معدنی را توضیح دهد.
- ۸- روش ساخت برخی از کودهای شیمیایی را شرح دهد.
- ۹- خواص عمومی فلوئور، اکسیژن و گوگرد (نافلزات عمده صنعتی) را توضیح

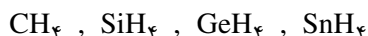
دهد.

- ۱۰- کاربرد ترکیبات فلوئور، اکسیژن و گوگرد را توضیح دهد.

عناصر موجود در طبیعت، در یک تقسیم‌بندی گسترده، در سه گروه فلزات، نافلزات و عناصر نیم‌رسانا طبقه‌بندی می‌شوند. در فصل‌های دوم و سوم این کتاب خواص فلزات و برخی از کاربردهای آن‌ها را مورد بررسی قرار دادیم در اینجا به بررسی خواص و کاربردهای برخی نافلزات مهم می‌پردازیم. نافلزات به سه حالت جامد، مایع و گاز یافت می‌شوند. برخلاف بسیاری از فلزات رسانای جریان برق نیستند. عناصر فلزی با نافلزات ترکیب می‌شوند و جامداتی سخت و غیرفرآر مانند سدیم کلرید را تولید می‌کنند. نافلزات در ترکیب با یکدیگر نیز اغلب مولکول‌های فرآری مانند فسفرتری کلرید (PCl_3) را تشکیل می‌دهند. این در حالی است که اغلب فلزات با یکدیگر آلیاژها را می‌سازند.

پرسش: منظور از جمله‌ی آخر، آیا اختلاط فیزیکی است یا ترکیب شیمیایی؟

از سوی دیگر از فرمول‌های مولکولی مواد می‌توان برای بررسی گروهی عنصرها استفاده کرد (به مطالب فصل اول همین کتاب مراجعه شود). به عنوان مثال، مواد زیر از ترکیب عناصر با هیدروژن تشکیل می‌شوند و هیدریدهای دو گروه متفاوت از عناصر را شامل می‌شوند:



H																					H	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac	104	105	106	107	108	109														

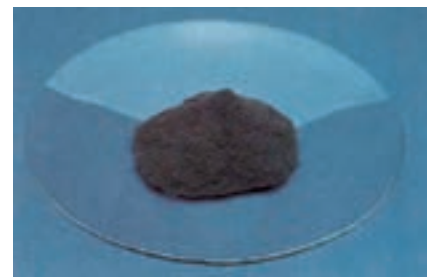
موقعیت عنصرهای نافلزی در جدول تناوبی

در این دو گروه از ترکیبات نقاط ذوب و جوش (به جز NH_3) با افزایش جرم مولکولی زیاد می‌شود. به همین ترتیب، می‌توان انتظار داشت ترکیبات دیگری از این عناصر مانند $SiCl_4$ ، CCl_4 وابستگی‌های مشابهی را نشان دهند. اما این وابستگی‌ها همیشه دقیق و تکرارپذیر نیست. به عنوان نمونه، $SnCl_4$ جامد سفیدرنگی است با دمای ذوب 246° درجه‌ی سیلیسیوس در صورتی که CCl_4 را نمی‌توان از مخلوط یک واکنش جدا کرد.

به هر حال فایده‌ی یادگیری این گونه وابستگی‌ها، پیشگویی امکان تشکیل ترکیبات جدید از روی خواص گروهی ترکیبات مشابه است. به این طریق اگر بدانیم کربن و سیلیسیم هردو عناصر یک گروه از جدول تناوبی هستند، در این صورت وجود ترکیبات هیدروژن‌دار از کربن مانند الکن‌ها با فرمول CR_4 ، R_2C (R یک زنجیره‌ی ساده‌ی کربنی است) می‌تواند مؤید امکان وجود ترکیبات مشابه از سیلیسیم مانند SiR_4 ، R_2Si باشد.

۴-۱ نافلزات عمده صنعتی — سیلیسیم و ژرمانیم

سیلیسیم با عدد اتمی ۱۴ و جرم اتمی ۲۸/۰۸۶ به رنگ خاکستری و با جلای فلزی است. این عنصر عضو گروه ۴ اصلی جدول تناوبی است و در میان دو عنصر هم گروه خود یعنی کربن و ژرمانیم قرار می گیرد. براساس موقعیت در جدول تناوبی، سیلیسیم دارای چهار الکترون ظرفیت است که دو الکترون آن در تراز ۳s و دو الکترون دیگر آن در تراز ۳p جای می گیرند. این عنصر با فراوانی ۲۷/۵ درصد، پس از اکسیژن (با فراوانی ۵۰/۵ درصد)، دومین عنصر پوسته ی زمین محسوب می شود. این عنصر به شکل آزاد وجود ندارد بلکه به صورت اکسید و سیلیکات یافت می شود. امروزه صنایع الکترونیک به میزان ۹۵ درصد بر ابزار ساخته شده از تراشه های^۱ سیلیسیم استوار است و این وضعیت تا دهه های آینده نیز ادامه خواهد یافت.



ژرمانیم

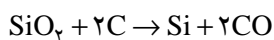
ژرمانیم با عدد اتمی ۳۲ سومین عنصر هم گروه کربن است. برای نخستین بار مکان ژرمانیم در جدول تناوبی (به عنوان عنصر هم گروه سیلیسیم در مکانی بین سیلیسیم و قلع) در سال ۱۸۶۴ نیولندز^۲ و سپس مندلیف^۳ در سال ۱۸۷۱ پیش بینی گردید. سرانجام این عنصر را در سال ۱۸۸۶ وینکلر^۴ هنگام آنالیز یک کانی زمین شناسی^۵ با فرمول بسته Ag_8GeS_6 کشف کرد.

ژرمانیم مانند فلز سنگینی همچون سرب اثرات سمی ندارد ولی به هر حال ترکیبات آن می توانند در برخی فرآیندهای حیاتی بدن انسان دخالت کنند. کانی های حاوی ژرمانیم در طبیعت فوق العاده کمیاب هستند و امروزه این عنصر را یا از خاکستر زغال و یا از غبار باقیمانده از فرآیند تخلیص روی از سنگ معدن تهیه می کنند. از لحاظ شیمیایی ژرمانیم نسبت به سیلیسیم الکتروپوزیتیو تر و فعال تر است. این عنصر در اسیدهای سولفوریک و نیتریک غلیظ به آرامی حل می شود ولی با آب و محلول های رقیق اسیدی و قلیایی وارد واکنش نمی شود.

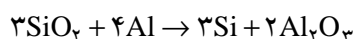
به علت اهمیت چشمگیر و در حال گسترش فناوری های الکترونیکی، سیلیسیم یکی از مهم ترین مواد صنعتی است که به همراه ژرمانیم در ساخت نیم رساناها بکار می روند. سیلیسیم در صنایع متالورژی و تهیه ی ترکیبات سیلیکونی هم کاربردهای دیگری دارد.

۴-۱-۱ روش های تهیه ی سیلیسیم مصرفی در صنایع متالورژی

اولین و قدیمی ترین روشی که برای تهیه ی این عنصر مورد استفاده قرار گرفته است، کاهش حرارتی سیلیسیم دی اکسید با کربن است.



در یک روش دیگر، سیلیسیم دی اکسید را با فلز آلومینیم در دمای زیاد می کاهند:



برای استفاده از سیلیسیم در صنایع الکترونیک پیل های فوتوولتایی^۶ و حسگرهای^۷ الکترونیکی و بسیاری از کاربردهای دیگر، باید درجه خلوص سیلیسیم متالورژی افزایش یابد. این خلوص سازی برای تهیه ی سلول های خورشیدی با کارایی زیاد با ابزار الکترونیکی پیشرفته کاملاً ضروری است.

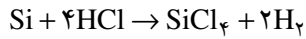
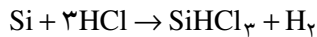


سیلیسیم (Si)

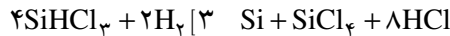
۱- Chips ۲- J.R.Newlands ۳- D.I.Mendeleev ۴- C.A.Winkler

۵- Argyrodite ۶- Photovoltaic cells ۷- Sensors

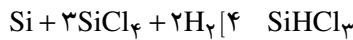
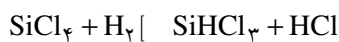
در حال حاضر برای خالص سازی این نافلز، سیلیسیم ناخالص را در دمای C ۶۵۰ با HCl ترکیب می کنند که واکنشی گرماده است و حداقل دو نوع محصول تولید می شود.



این دو محصول، به دلیل داشتن دمای جوش مناسب، با تقطیر جزء به جزء از مخلوط واکنش جدا شده و سپس تری کلوسیلان (SiHCl_3) طی یک مرحله در واکنش زیر که شدیداً گرماگیر است به سیلیسیم خالص تبدیل می شود:



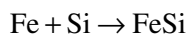
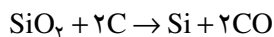
ترکیب تراکلوسیلان نیز در این شرایط به تری کلوسیلان تبدیل می شود:



پرسش: چند وسیله یا شیء را در اطراف خود نام ببرید که در آن ها به نوعی از عنصر سیلیسیم یا ترکیبات آن استفاده شده باشد.

۲-۱-۴ فروسیلیسیم

فروسیلیسیم اصطلاحاً به آلیاژهای آهن با سیلیسیم با درصد خلوص ۸ تا ۹۵ درصد نسبت به سیلیسیم گفته می شود. مهم ترین آلیاژ از این نوع FeSi ۷۵ است اگر چه آلیاژ ۴۵ FeSi نیز به طور گسترده در برخی از کشورها مورد استفاده قرار می گیرد. برای تهیه این آلیاژ از SiO_2 با درجه خلوص ۹۸ درصد استفاده می شود. بسته به موقعیت می توان برای تهیه این آلیاژها از سنگ معدن یا قراضه ی آهن استفاده کرد. کک های صنعتی و اشکال دیگر کربن نیز برای این منظور مناسب اند. واکنش های اصلی که در کوره های متالورژی انجام می شود به قرار زیر است:



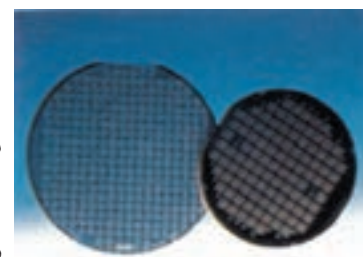
۲-۲-۴ نیم رساناها

نیم رساناها مواد متبلوری هستند که از نظر مقاومت الکتریکی حد واسط اجسام عایق و رسانا قرار می گیرند. به طور کلی، عایق ها شامل موادی چون شیشه، لاستیک، اغلب پلاستیک ها و غیره می شوند و بهترین رساناها را نیز می توان در میان فلزات پیدا کرد. علاوه بر این، مقاومت الکتریکی در نیم رساناها برخلاف مواد رسانا، با افزایش دما کاهش می یابد.

۱-۲-۴ ساختار بلوری نیم رساناها

سیلیسیم یک ماده نیم رساناست. این عنصر در شبکه ی بلور، چهار الکترون لایه ی ظرفیت خود را با اتم های مجاور در پیوندهای کووالانسی شرکت می دهد. سیلیسیم خالص در شبکه بلور خود فاقد الکترون قابل انتقال است. رسانایی الکتریکی سیلیسیم هنگامی افزایش می یابد که در آن لایه ی یکی از دو حالت زیر وجود داشته باشد:

۱) در ساختار بلوری سیلیسیم ناخالصی‌های عنصری مانند بور به مقدار محدود موجود باشد.
 ۲) یا در این ساختار بر اثر حضور اتم‌های عنصری چون آرسنیک به‌عنوان ناخالصی، تعداد محدودی الکترون‌های آزاد موجود باشد.

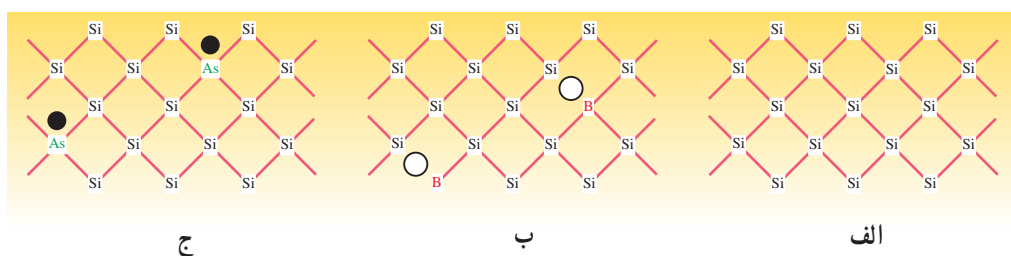


نمایی از یک قطعه الکترونیکی نیم‌رسانا، ساخته شده از سیلیسیم

در هریک از این حالت‌ها رسانایی الکتریکی نیم‌رساناهای تشکیل شده کمتر از فلزات است. در اینجا به معرفی مکانیسم تشکیل نیم‌رسانا در هر کدام از دو مورد فوق می‌پردازیم.

۴-۲-۲ دوپینگ^۱

اگر یک عنصر از گروه پنجم جدول تناوبی مانند آرسنیک، فسفر یا آنتیمون در شبکه بلور سیلیسیم جای گیرد، چهار الکترون از پنج الکترون لایه‌ی ظرفیت خود را با اتم‌های سیلیسیم مجاور در تشکیل پیوند به اشتراک می‌گذارد و الکترون پنجم آزاد باقی می‌ماند (شکل ۴-۱). این الکترون می‌تواند در این حالت رسانای جریان برق باشد و این نوع نیم‌رسانا را نوع «n» می‌نامیم.

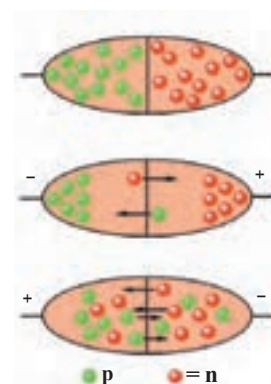


شکل ۴-۱ نیم‌رساناهای نوع n و p - الف - شبکه سیلیسیم ب - نیم‌رسانا نوع p و ج - نیم‌رسانای نوع n (دایره‌های توپر نمایش الکترون و دایره‌های توخالی حفره‌ها هستند)

از سوی دیگر اگر عناصری مانند بور، آلومینیم و گالیم در داخل شبکه‌ی بلور سیلیسیم وارد شوند یک حفره‌ی مثبت در آن تشکیل می‌شود زیرا این عناصر از گروه سوم جدول تناوبی هستند و در لایه‌ی ظرفیت خود سه الکترون دارند. این نیم‌رساناها را با نام «p» می‌شناسیم.

۴-۲-۳ اتصال p - n

اگر دو نیم‌رسانای نوع p و n به هم متصل شوند یک اتصال p - n ساخته می‌شود. در هر بخش از این اتصال مجموعه‌ای از الکترون‌های آزاد و حفره‌های مثبت، با مکانیسمی که در بخش قبل گفته شد، وجود دارد. این ساختار را اصطلاحاً به نام اتصال p - n می‌شناسیم که پایه و اساس ساخت قطعات نیم‌رسانا مانند دیود و ترانزیستور است. اگر یک اتصال p - n طوری در یک مدار الکتریکی قرار گیرد که نیم‌رسانای نوع p به قطب مثبت باتری و نیم‌رسانای نوع n به قطب منفی متصل شوند آنگاه حفره‌های مثبت به سمت محدوده‌ی نیم‌رسانای n حرکت می‌کنند و الکترون‌های آزاد هم به سمت محدوده‌ی p جابه‌جا می‌شوند که به این ترتیب جریان الکتریکی در مدار برقرار می‌شود و در این وضعیت اتصال p - n مانند یک رسانا عمل می‌کند (شکل ۴-۲).



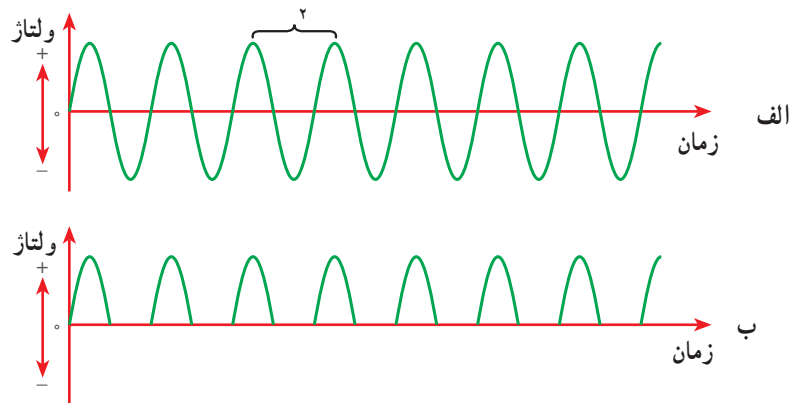
شکل ۴-۲ وضعیت حفره‌ها و الکترون‌ها در یک نیم‌رسانا در موقع برقراری جریان‌های الکتریکی در یک اتصال p - n

اگر اتصال p - n به‌طور معکوس در مدار قرار گیرد نیم‌رسانای p به قطب منفی و نیم‌رسانای n به قطب مثبت متصل خواهد شد. پس در این صورت حفره‌های مثبت به سمت کاتد (قطب منفی) و الکترون‌ها به سمت آند (قطب مثبت) می‌روند و به این ترتیب یک منطقه‌ی تخلیه^۲ در نزدیکی محل

۱- doping

۲- depletion Zone

اتصال p-n تشکیل می‌شود. بنابراین، در چنین شرایطی تعداد بسیار کمی از حامل‌های بار الکتریکی بین کاتد و آند جابه‌جا می‌شوند، یعنی در واقع هیچ جریانی از اتصال مذکور عبور نمی‌کند و در این صورت اتصال مذکور همچون یک عایق عمل می‌کند. براساس آنچه که گفته شد، یک اتصال p-n می‌تواند نقش یکسوکننده‌ی جریان را برعهده داشته باشد. این همان وظیفه‌ای است که دیودها در مدارهای الکتریکی برعهده دارند. دیود در واقع یک اتصال p-n است که برای یکسو کردن جریان‌های متناوب به کار می‌رود. از آنجایی که در جریان‌های متناوب در هر ثانیه چندین بار جای قطب‌های مثبت و منفی عوض می‌شود. بنابراین، به همین تعداد محل کاتد و آند متصل به یک اتصال p-n نیز در آن تغییر می‌کند، در این حالت وظیفه اتصال p-n (مثلاً یک دیود ساده) آن است که فقط در یکی از این دو حالت سبب عبور جریان شود و در حالت معکوس از عبور آن جلوگیری کند. به طوری که در شکل ۳-۴ ملاحظه می‌شود، نتیجه‌ی این اعمال حذف نیم‌موج‌های منفی جریان متناوب است. این عمل در علم الکترونیک یکسوسازی^۱ نامیده و توسط دیودها انجام می‌شود.



شکل ۳-۴ شکل موج یک جریان متناوب سینوسی: الف - قبل و ب - بعد از عبور آن از یک اتصال p-n (دیود)

۳-۴ نافلزات عمده صنعتی - نیتروژن و فسفر

نیتروژن اولین عنصر گروه ۵ جدول تناوبی است که فراوان‌ترین عنصر آزاد قابل دسترس بشر نیز می‌باشد. این عنصر به صورت گاز ۷۸/۱٪ حجم اتمسفر کره زمین را تشکیل می‌دهد. پرسش: ۷۸/۱٪ حجمی یعنی چند درصد وزنی؟ فرض کنید چگالی هوا ۱/۲۹ گرم بر لیتر باشد. هرساله چندین مگا تن از این عنصر برای استفاده در صنایع گوناگون از هوای اطراف کره‌ی زمین جدا می‌شود. همچنین ترکیبات حاوی این عنصر برای گونه‌های حیاتی ضروری است. امروزه استفاده از کودهای شیمیایی حاوی عنصر نیتروژن برای تثبیت میزان این عنصر حیاتی در خاک، شیوه‌ی کاملاً شناخته شده و رایجی است. به همین دلیل ترکیبات نیتروژن‌دار در صنایع کودهای شیمیایی در حال حاضر، از تولیدات مهم صنایع شیمیایی محسوب می‌شود.



فسفر قرمز و سفید

فسفر نیز با عدد اتمی ۱۵ عنصر دوم گروه ۵ جدول تناوبی است. این عنصر در ترکیبات خود اعداد اکسایش ۳- تا ۵+ را نشان می‌دهد. فسفر در حالت عنصری دارای سه نوع «چند شکلی»^۲ است که عبارتند از فسفر سفید، قرمز و سیاه.

۱- rectify

۲- allotropy

اشکال دیگر فسفر از این سه نوع «چندشکلی» تهیه می‌شوند. بخش مهمی از خواص شیمیایی فسفر شبیه خواص عنصر سر گروه خود یعنی نیتروژن است. این شباهت‌ها از انواعی است که در مورد خواص شیمیایی اکسیژن و گوگرد نیز مشاهده می‌شوند. به عنوان مثال، در حالی که دو عنصر اکسیژن و نیتروژن به صورت گازهای دو اتمی هستند فسفر و گوگرد دارای چند شکلی‌های متعددی که از تجمع تعداد متفاوتی از اتم‌ها در حالت جامد ایجاد می‌شوند.

به دلیل نقش منحصر به فردی که دو عنصر نیتروژن و فسفر به عنوان کودهای شیمیایی در رشد و نمو نباتات دارند این دو عنصر از اهمیت صنعتی و اقتصادی قابل توجهی نیز برخوردارند. در اینجا به منظور بررسی این اهمیت به معرفی صنعت کودهای شیمیایی می‌پردازیم.

۴-۳-۱ کودهای شیمیایی

گیاهان مانند تمام موجودات زنده‌ی دیگر برای رشد و بقای خود به مواد غذایی خاصی احتیاج دارند. کود اصطلاحاً به ماده‌ای (مواد) گفته می‌شود که به خاک کشاورزی (و گاهی بر روی برگ گیاه) می‌افزاییم تا مواد غذایی مورد نیاز برای رشد، باردهی و تکثیر گیاه را تأمین کند. به طور کلی، کودها را برحسب ترکیب شیمیایی آن‌ها به صورت زیر طبقه‌بندی می‌کنیم:

(۱) کودهای شیمیایی که حاوی ترکیبات معدنی یا ترکیبات سنتزی آلی‌اند.

(۲) کودهای آلی که از فضولات حیوانی، پسماندهای گیاهی (کمپوست^۱ و کود گیاهی) یا مواد حاصل از فساد زباله‌ها و فاضلاب‌های شهری تهیه می‌شوند.

(۳) مواد بهبود دهنده‌ی خاک که نقش اصلی آن‌ها اصلاح خواص فیزیکی خاک مانند خاصیت گذردهی آب و هوا در خاک است.

کودهای شیمیایی را برحسب تنوع و درصد عناصر تغذیه‌کننده خاک به صورت زیر طبقه‌بندی می‌کنند:

(۱) کودهای ساده که فقط حاوی یک ماده‌ی تغذیه‌کننده‌ی اولیه برای خاک هستند مانند کودهای نیتروژن‌دار (N)، فسفردار (معمولاً برحسب میزان P_2O_5 بیان می‌شوند) و پتاسیم‌دار (برحسب K_2O).

(۲) کودهای مرکب که از دو یا چند ماده‌ی تغذیه‌کننده فوق تشکیل می‌شوند که گاهی به این کودها مواد ریزمغذی^۲ نیز می‌افزایند.

(۳) کودهای ریز مغذی موادی را شامل می‌شوند که به مقدار کم برای تغذیه‌ی گیاه ضروری است و برخلاف انواع دیگر کودها به میزان سالیانه ۱ تا ۵۰۰ گرم در هکتار مورد نیاز گیاه است. عناصری چون آهن (Fe)، منگنز (Mn)، مس (Cu)، گوگرد (S)، بور (B) و مولیبدن (Mo) به صورت ترکیبات شیمیایی گوناگون جزء این کودها به‌شمار می‌آیند. علاوه بر این مواد، ترکیبات کلسیم و منیزیم نیز برای تنظیم اسیدیته‌ی خاک ضروری هستند.

تمام عناصر تغذیه‌کننده‌ی گیاه تا حدودی در خاک یا مواد طبیعی دیگر وجود دارند، اما بجز برخی از عناصر ریز مغذی در بقیه‌ی موارد معمولاً مقدار این عناصر به اندازه‌ای نیست که برای



کود اوره

۱- compost

۲- micronutrients

رشد و نمو گیاهان کافی باشد. به همین دلیل و نیز به علت اهمیت کشاورزی در زندگی بشر، امروزه کود یکی از مهم‌ترین محصولات صنایع شیمیایی محسوب می‌شود.

۴-۳-۲ منابع تأمین‌کننده‌ی مواد اولیه‌ی کودهای شیمیایی

مواد اولیه‌ی مورد نیاز برای تهیه‌ی کودهای شیمیایی به‌طور عمده عبارتند از:

(۱) هیدروژن و نیتروژن برای سنتز آمونیاک

(۲) سنگ معدن فسفات برای تهیه‌ی کودهای فسفردار

(۳) مواد معدنی پتاسیم‌دار

(۴) گوگرد

برای این منظور ترکیبات گوگردی نه تنها یک تغذیه‌کننده‌ی اصلی خاک‌های کشاورزی است، بلکه از این عنصر به‌عنوان ماده‌ی اولیه در تهیه‌ی سولفوریک اسید استفاده می‌شود. این اسید برای تهیه‌ی فسفتریک اسید از سنگ معدن فسفات نیز کاربرد دارد. (جزئیات این فرآیند صنعتی در بخش ساخت کودهای فسفردار معرفی می‌شود). گرچه می‌توان از نیتریک اسید برای انحلال سنگ‌های فسفات‌دار استفاده کرد ولی به‌طور کلی در ۸۵٪ موارد برای این منظور استفاده از سولفوریک اسید اقتصادی‌تر است. به هر حال، چنانچه زمانی فرا رسد که گوگرد همچون دهه‌های گذشته کمیاب و گران‌قیمت شود، آن‌گاه استفاده از نیتریک اسید تهیه‌شده از آمونیاک جایگزین مناسبی برای سولفوریک اسید (در فرآیند تهیه‌ی کودهای فسفردار) خواهد بود.

۴-۳-۳ کارایی کودهای شیمیایی

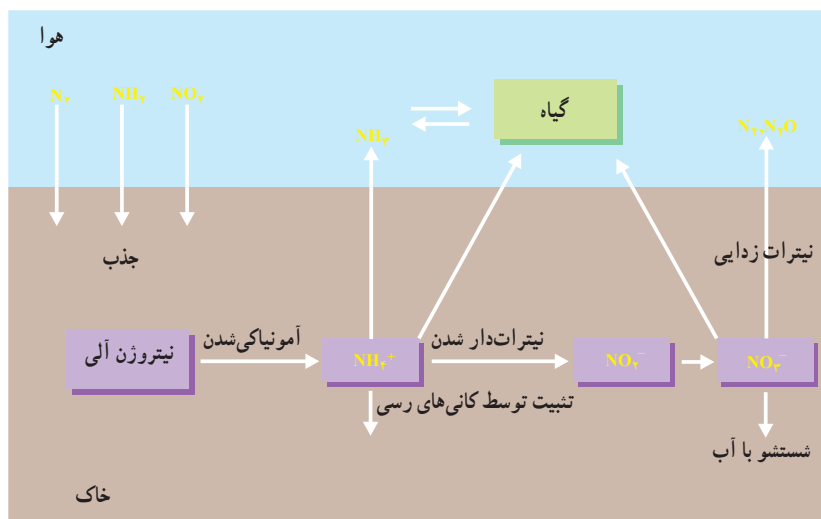
بسیاری از کودهای شیمیایی در آب محلول‌اند و به همین دلیل در فصول پرباران سال به راحتی از خاک زراعتی شسته می‌شوند. علاوه بر این فرآیندهای نیترات‌دار شدن^۱ و نیترات‌زدایی^۲ در خاک سبب آزاد شدن اکسیدهای نیتروژن و گاز نیتروژن در خاک می‌شوند. به‌طور کلی، پس از اتمام یک دوره‌ی زراعتی تنها مقادیر کمی مواد غذایی نیتروژن‌دار برای استفاده‌ی گیاه جهت دوره‌ی بعدی در خاک باقی می‌ماند. فسفات‌های محلول در آب به سرعت در خاک به شکل‌های کم‌محلول تبدیل می‌شوند. این مواد از بسیاری خاک‌ها شسته نمی‌شوند و به همین علت میزان دسترسی گیاهان به این نوع کودها کم است. استفاده از کودهای فسفردار تابع عواملی چون وضعیت تغذیه‌ی خاک، نوع محصول، شرایط آب و هوایی و عوامل دیگر است. میزان جذب آن در خاک به‌وسیله‌ی ریشه‌ی گیاه از ۶ تا ۳۰ درصد متغیر است اما بیشتر فسفات باقیمانده در خاک به تدریج در دوره‌های زراعتی بعدی مورد مصرف گیاه قرار می‌گیرد ولی سرعت جذب آن‌ها به مراتب کاهش می‌یابد.

کودهای پتاسیم‌دار معمولاً به شکل‌های کلرید، سولفات و فسفات عرضه می‌شود و کاملاً در آب محلول‌اند. این نمک‌ها به تدریج و با گذشت زمان در خاک عمل تبادل کاتیون انجام می‌دهند یعنی کاتیون‌های قلیایی خود را با کاتیون‌های قلیایی خاکی تعویض می‌کنند و به ترکیبات کم‌محلول تبدیل می‌شوند. این ترکیبات کم‌محلول در اغلب موارد به راحتی از خاک شسته نمی‌شوند به همین دلیل میزان دسترسی گیاهان به این نوع کودها کاهش می‌یابد. وضعیت پتاسیم در خاک بسیار شبیه به کودهای فسفردار است و میزان قابلیت دسترسی این کاتیون در خاک به زمان آخرین برداشت زراعتی

۱- nitrification

۲- denitrification

بستگی دارد. برای درک مطالب این بخش به عنوان مثال چرخه‌ی نیتروژن در خاک در شکل ۴-۴ به تصویر کشیده شده است.



شکل ۴-۴ چرخه‌ی نیتروژن در طبیعت. جابجایی این عنصر بین خاک، گیاه و اتمسفر

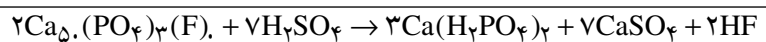
۴-۳-۴ روش ساخت کودهای شیمیایی

در اینجا به بحث در مورد روش‌های شیمیایی تهیه‌ی کودهای معدنی مهم می‌پردازیم. به طوری که در بخش‌های قبلی این فصل ذکر شد، کودهای معدنی از سه نوع اصلی تشکیل شده‌اند که عبارتند از کودهای حاوی عناصر: نیتروژن (N)، فسفر (P) و پتاسیم (K). هر یک از این کودها به تنهایی جزو کودهای ساده طبقه‌بندی می‌شوند و مخلوط این کودها بر اساس تقسیم‌بندی جهانی با نام‌های اختصاری NPK (کودهایی با مقادیر استاندارد از هر سه عنصر فوق)، NP، NK و PK معرفی می‌شوند که به طور کلی جزو کودهای مرکب بشمار می‌آیند. نکته‌ی قابل توجه این که میزان تولید برخی از این کودهای ساده بعد از تولید سیمان بیشترین سهم را در میان تولید ترکیبات شیمیایی دارد.

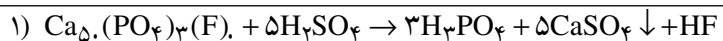
۴-۳-۵ ساخت کودهای شیمیایی فسفردار

۱- به خاطر سپردن این فرمول‌ها الزامی نیست.

الف - سوپر فسفات: ساخت این کود بر اساس واکنش بین کانی آپاتیت $Ca_{10}(PO_4)_6(F)$ و سولفوریک اسید انجام می‌گیرد:



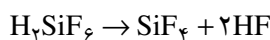
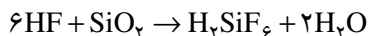
این واکنش در دو مرحله تکمیل می‌شود که عبارتست از:





یک معدن سنگ فسفات

در مرحله‌ی نخست، کلسیم سولفات و فسفریک اسید تشکیل می‌شوند. سپس فسفریک اسید تولید شده در زمانی نسبتاً طولانی مجدداً با آپاتیت وارد واکنش می‌شود و کلسیم دی‌هیدروژن فسفات آبدار تولید می‌کند. بخشی از فلوتورید موجود در آپاتیت (۱۰ تا ۴۰ درصد) به صورت سیلیسیم تترافلورید (SiF_۴) گازی آزاد می‌شود و بخشی دیگر از آن در کود باقی می‌ماند.



تولید کود سوپر فسفات در مقیاس صنعتی در پنج مرحله انجام می‌شود که عبارتند از:

(۱) خرد کردن سنگ معدن فسفات؛

(۲) واکنش آن با سولفوریک اسید؛

(۳) جمع‌آوری محصول فرآیند نخست؛

(۴) انجام فرآیند (معادله (۲) داخل کادر)؛

(۵) تشکیل محصول سوپر فسفات به شکل تجاری.

ب - آمونیوم فسفات: به‌طور کلی سه نوع آمونیوم فسفات (به‌صورت جداگانه یا مخلوط) در

کودهای شیمیایی مورد مصرف قرار می‌گیرند که عبارتند از:

(۱) مونو آمونیوم فسفات (MAP) به فرمول NH_۴H_۲PO_۴

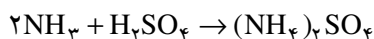
(۲) دی آمونیوم فسفات (DAP) به فرمول (NH_۴)_۲HPO_۴

(۳) آمونیوم پلی فسفات (APP) به فرمول NH_۴PO_{۳, n}.

البته تری آمونیوم فسفات یک محصول تجاری نیست زیرا میزان بخار آمونیاک حاصل از آن زیاد است و از این رو آلاینده محیط زیست محسوب می‌شود. مونو و دی آمونیوم فسفات‌ها جزو کودهای جامد محسوب می‌شوند، حال آنکه آمونیوم پلی فسفات‌ها در کودهای مایع (محلول) کاربرد دارد، زیرا مانند فسفات‌های ساده در آب بسیار محلول است همچنین آمونیوم پلی فسفات به دلیل قدرت کمپلکس‌کنندگی خوبی که دارد با ناخالصی‌هایی چون یون‌های آهن، آلومینیم و منیزیم و برخی کاتیون‌های دیگر کمپلکس‌های محلولی تشکیل می‌دهد. کودهای حاوی آمونیوم فسفات نسبتاً ناخالص‌اند زیرا در تهیه‌ی آن‌ها از فسفریک اسید ناخالص استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال، مونو آمونیوم فسفات تجاری حاوی ۱۱ تا ۱۳ درصد نیتروژن و ۴۸ تا ۵۳ درصد فسفر (بر حسب P_۲O_۵) می‌باشد در حالی که به‌طور نظری باید دارای ۱۲/۲ درصد نیتروژن و ۶۱/۷ درصد P_۲O_۵ باشد و یا دی آمونیوم فسفات ۱۶ تا ۱۸ درصد نیتروژن و ۴۶ تا ۴۷ درصد P_۲O_۵ دارد در صورتی که باید ۲۱/۱ درصد نیتروژن و ۵۳/۷ درصد P_۲O_۵ داشته باشد.

۴-۳-۶ ساخت کودهای نیتروژن دار

الف - آمونیوم سولفات: این ترکیب محصولی جانبی در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی است. البته می‌توان آمونیوم سولفات را از خنثی کردن سولفوریک اسید با آمونیاک تولید کرد.



این واکنش در ظروف مخصوصی انجام می‌شود تا زمان کافی برای رشد بلورهای محصول

فراهم شود. این بلورها باید ویژگی مشخص برای استفاده در کشاورزی داشته باشند. اگر غلظت سولفوریک اسید بیش از ۷۰٪ باشد و از آمونیاک (گازی) برای این منظور استفاده شود، در این صورت گرمای حاصل از واکنش به اندازه‌ای خواهد بود تا آب موجود در محیط واکنش را تبخیر کند. چنانکه گفته شد آمونیوم سولفات به عنوان محصول جانبی در برخی فرآیندهای دیگر نیز تولید می‌شود. برخی از این فرآیندها عبارتند از:

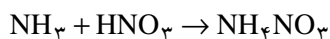


نمایی از پتروشیمی شیراز

– جذب گوگرد دی‌اکسید تشکیل شده به هنگام اکسایش کانی‌های سولفیدی.
– انحلال گوگرد دی‌اکسید، حاصل از سوخت‌های فسیلی در نیروگاه‌های برق، در آمونیاک و اکسایش محلول حاصل با جریان هوا.

– جذب آمونیاک تولید شده به عنوان محصول جانبی در فرآیند ساخت کک و تبدیل آن به آمونیوم سولفات

ب – آمونیوم نترات: این ترکیب بر اثر خنثی شدن نیتریک اسید با گاز آمونیاک و طی یک واکنش شدیداً گرماده تولید می‌شود:



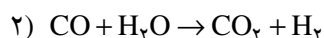
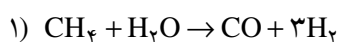
پایداری گرمایی آمونیوم نترات اجازه می‌دهد تا اندازه ظرف واکنش تا حد ممکن کوچک باشد، نیتریک اسید مورد استفاده باید عاری از کلریدهای محلول باشد و نیز مقدار اسید مصرف شده نباید بیش از مقدار استوکیومتری باشد. اگر نیتریک اسید بیش از ۵۰ درصد استفاده شود، ممکن است بتوان آب موجود در محیط واکنش را بر اثر گرمای ایجاد شده در ضمن واکنش تبخیر کرد، بی‌آنکه احتیاج به استفاده از انرژی اضافی باشد. به این ترتیب، آمونیوم نترات مذاب که از ظرف واکنش خارج می‌شود حاوی ۳ تا ۵ درصد آب است و وقتی در برخی از موارد این مقدار به ۵٪ برسد در این صورت چنین محصولی را می‌توان به‌طور مستقیم و بدون خشک کردن مصرف کرد.

ج – اوره: اوره یا کاربامید با فرمول بسته H_2NCONH_2 یکی از مهم‌ترین کودهای شیمیایی است. عمده‌ترین مصرف این ترکیب به عنوان کودهای نیتروژن‌دار در کشاورزی است. از این ماده در خوراک دام و در تهیه مواد شیمیایی دیگر نیز استفاده می‌شود. اوره به روش صنعتی از واکنش کربن دی‌اکسید با آمونیاک تولید می‌شود. کربن دی‌اکسید یک محصول جانبی است که در فرآیند تهیه گاز هیدروژن از گاز طبیعی و یا نفت خام به‌دست می‌آید و چون از این هیدروژن برای سنتز آمونیاک استفاده می‌شود، بنابراین، در اغلب مجتمع‌های پتروشیمی در کنار یک واحد آمونیاک واحد ساخت اوره نیز وجود دارد.

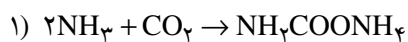


نمایی از پتروشیمی خراسان یکی از تولیدکنندگان آمونیاک و اوره در کشور

واکنش‌های تهیه هیدروژن از گاز طبیعی



واکنش‌های تهیه اوره



واکنش اول در فشار زیاد، به طور کمی انجام می‌شود، برای رسیدن به محصول نهایی (اوره)، آمونیوم کاربامات حاصل از این واکنش در یک واکنش تعادلی با آب شرکت می‌کند. به این ترتیب، ۷۰٪ از کربن دی‌اکسید مصرفی به اوره تبدیل می‌شود. این بازده هنگامی حاصل می‌شود که نسبت آمونیاک به کربن دی‌اکسید ۴ به ۱ و دما و فشار واکنش به ترتیب 200°C و 250° اتمسفر باشد. پرسش: هیدروژن را می‌توان از برق‌کافت آب نیز تهیه کرد. از نظر اقتصادی در چه شرایطی این روش نسبت به روش فوق می‌تواند مقرون به صرفه باشد؟

۴-۳-۷ ساخت کودهای پتاسیم دار

الف - پتاسیم کلرید: پتاسیم کلرید در آب دریاها، سنگ‌های تبخیری (نمکی) یافت می‌شود. این سنگ‌ها معمولاً دارای کانی‌ها و نمک‌های زیر هستند:

(۱) سنگ نمک، حاوی سدیم کلرید

(۲) سیلوانیت^۱ یا پتاسیم کلرید

(۳) کارنالیت یا پتاسیم منیزیم کلرید ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

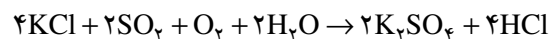
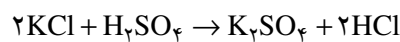
(۴) منیزیم سولفات ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

(۵) پتاسیم منیزیم کلرید سولفات ($(\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)

(۶) کلسیم سولفات.

برای جدا کردن پتاسیم کلرید از این مخلوط باید قبلاً سنگ‌های نمکی را کاملاً آسیاب کرد. سپس پتاسیم کلرید موجود در محلول این سنگ‌ها را با یکی از روش‌های زیر جدا کرد. فرآیند انحلال گرمایی، روش شناورسازی^۲، جزء به جزء شدن الکتروستاتیکی^۳ و جداسازی گرانشی^۴. گاهی نیز این فرآیندها با یکدیگر تلفیق می‌شوند.

ب - پتاسیم سولفات: این ترکیب از پتاسیم کلرید ساخته می‌شود. به این ترتیب که محلول پتاسیم کلرید با سولفوریک اسید یا با مخلوطی از گوگرد دی‌اکسید و هوا وارد واکنش می‌شود:



در روش استفاده از سولفوریک اسید، به دلیل انجام واکنش در دمای حدود 700° درجه سلسیوس مشکل خوردگی در واکنش‌های شیمیایی قابل توجه است.

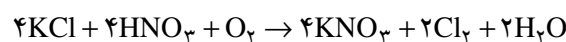
پتاسیم سولفات را می‌توان از واکنش جانشینی دوگانه با فلزات دیگر به خصوص منیزیم تهیه کرد. این فرآیند در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول یک نمک مضاعف تهیه می‌شود:



سپس این نمک دوتایی جداسازی شده و مجدداً با پتاسیم کلرید وارد واکنش می‌شود:



ج - پتاسیم نترات: این ترکیب نیز از واکنش پتاسیم کلرید با نیتریک اسید تهیه می‌شود:



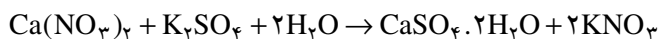
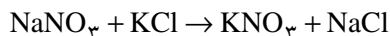
۱- Sylvinite

۲- Floatation

۳- electrostatic Fractionation

۴- cravitational Separation

در واقع این فرآیند بسیار پیچیده‌تر از آن است که در یک واکنش ساده معرفی شود. یک روش دیگر برای تهیه پتاسیم نترات وجود دارد که در آن پتاسیم کلرید ضمن انجام واکنش جانشینی دوگانه با نترات‌های فلزات دیگر مانند سدیم، کلسیم یا آلومینیم، آمون خود را تعویض می‌کند.



۴-۳-۸ کودهای شیمیایی و مسایل زیست‌محیطی

به‌طور کلی، پتانسیل‌های آلوده‌کننده هوا و آب در تولید و استفاده از کودهای شیمیایی قابل توجه است. از شش نوع آلوده‌کننده هوا، سه نوع آن در ساخت کودهای شیمیایی مشاهده می‌شوند. این سه عبارتند از:

(۱) اکسیدهای گوگرد که در فرآیند تهیه سولفوریک اسید آزاد می‌شوند.

(۲) اکسیدهای نیتروژن که در تهیه نیتریک اسید و آمونیوم نترات تولید می‌شود.

(۳) ذرات معلق.

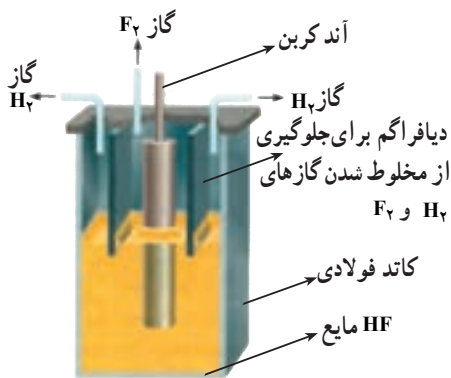
ضایعات کارخانه‌های تهیه فسفریک اسید نیز دارای مقادیر زیادی کلسیم سولفات و فلوئورید است. همچنین کودهای فسفردار مقادیر قابل توجهی از فلزات واسطه سنگین را به همراه ترکیبات فلوئوردار به خاک‌های کشاورزی وارد می‌کنند که بر اثر استفاده طولانی مدت از این کودها بتدریج آلودگی‌های مزبور در خاک تجمع یافته و به مرز خطرناکی می‌رسند. همچنین بر اثر انحلال کودهای نیتروژن‌دار که در نتیجه آبیاری کشاورزی وارد سفره‌های آب‌های زیرزمینی می‌شوند عوامل شیمیایی در این آب‌ها به تدریج افزایش یافته و این منابع را آلوده می‌کنند. از عوامل آلوده‌کننده دیگر، آزاد شدن اکسیدهای نیتروژن از کودهای نیتروژن‌دار در زمین‌های کشاورزی است. این گازها نقش مؤثری در تخریب لایه اوزون و تشدید اثرهای مخرب ناشی از آن دارد.

پرسش: انواع آلوده‌کننده‌های هوا کدامند؟

۴-۴ نافلزات عمده صنعتی — فلوئور

فلوئور در شرایط عادی عنصری است گازی به رنگ زرد با بویی که خیلی زود سبب خستگی می‌شود. این عنصر با داشتن عدد اتمی ۹ بالاترین خانه را در گروه هالوژن‌ها اشغال می‌کند و نزدیکترین گاز بی‌اثر به آن نئون است. فلوئور با آرایش الکترونی $1s^2 2s^2 2p^5$ و به دلیل موقعیت در جدول تناوبی به عنوان الکترون‌گاتیوترین عنصر شناخته می‌شود.

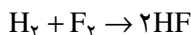
این عنصر با دریافت یک الکترون در لایه‌ی ظرفیت خود آرایش الکترونی گاز بی‌اثر نئون را بدست می‌آورد و عنصری یک ظرفیتی محسوب می‌شود. این ساختار الکترونی در تشکیل مولکول F_2 نیز نقش دارد و به علت همین قابلیت اکسندگی قوی است که مولکول F_2 به صورت آزاد در طبیعت وجود ندارد و نیز هیچ اکسنده‌ای نمی‌تواند در تهیه‌ی آن (از یون فلوئورید) مورد استفاده قرار گیرد.



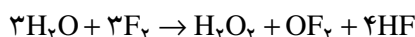
شکل ۵-۴ دستگاه تهیه گاز F_2 با روش برقکافت

تنها راه تهیه ی گاز فلوئور برقکافت فلوئوریدها در محلول غیرآبی است (شکل ۵-۴). در واقع برای نخستین بار، در سال ۱۸۸۶ هنری مواسان^۱، شیمیدان فرانسوی، این گاز را از برقکافت محلول پتاسیم فلوئورید در هیدروفلوئوریک اسید (بدون آب) تهیه نمود.

خواص شیمیایی گاز فلوئورید با طبیعت اکسیدکنندگی قوی آن مرتبط است و واکنش آن با مواد دیگر اغلب با وقوع واکنش های انفجاری همراه است. به عنوان نمونه، گاز هیدروژن با این گاز در یک واکنش انفجاری و گرماده شرکت می کند:



از واکنش نهایی این گاز با آب علاوه بر HF محصول OF_2 و هیدروژن پراکسید نیز تهیه می شود:



پرسش: به نظر شما برای تهیه ی بالاترین عدد اکسایش یک عنصر فلزی، کدام نمک آن مناسب تر است؟ چرا؟

اکسیژن فلوئورید ماده ای است که نمی توان آن را از واکنش مستقیم تهیه کرد. از سوی دیگر کربن و فلوئور به طور مستقیم با هم وارد واکنش شده و کربن تترافلوئورید CF_4 را تولید می کنند که یک ماده گازی با میل ترکیبی ناچیز است. ترکیب معادل آن SiF_4 است که به راحتی آبکافت می شود. پرسش: چرا فلوئور به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی شود؟

۴-۴-۱ منابع معدنی فلوئوردار

فلوئور به صورت عنصر در طبیعت موجود نیست و به طور متوسط به میزان ۰/۰۶ تا ۰/۰۷ درصد به شکل ترکیبات معدنی در پوسته زمین یافت می شود. با این که ترکیبات معدنی بسیاری حاوی فلوئور هستند ولی در مقیاس صنعتی فقط سه منبع قابل توجه به عنوان ماده ی اولیه ترکیبات فلوئوردار مورد بهره برداری قرار می گیرند که عبارتند از:

(۱) کریولیت طبیعی ($AlF_3 \cdot 3NaF$) که در تولید فلز آلومینیم به روش برقکافت مذاب^۲ به عنوان ماده گدازآور^۳ مورد استفاده قرار می گیرد و به همین دلیل امروزه منابع معدنی آن شدیداً کاهش یافته است و به تدریج جای خود را به استفاده از کریولیت سنتزی داده است.

(۲) فلوئوریت یا فلوئورسپار (CaF_2) که در حال حاضر گسترده ترین منبع قابل بهره برداری فلوئوردار در طبیعت است.

(۳) فلوئور و آپاتیت ($Ca_5(PO_4)_3F$) که ماده اولیه ی تولید کودهای فسفردار است و این کانی در آینده مهم ترین منبع استخراج فلوئور از طبیعت خواهد بود.

۴-۴-۲ آلومینیم فلوئورید و فلوئور و آلومینات ها

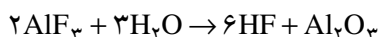
آلومینیم فلوئورید و کریولیت دو ترکیب مهم حاوی آلومینیم و فلوئور هستند که از نظر صنعتی از اهمیت زیادی برخوردارند. کاربرد اصلی آن ها به عنوان ماده گدازآور در واکنش های تهیه ی آلومینیم به روش برقکافت است که بیش از ۹۵٪ کاربرد این ماده را شامل می شود. AlF_3 ترکیب سفیدرنگی است که در حالت جامد و در فشار جو ذوب نمی شود بلکه تصعید خواهد شد. این ترکیب

۱- Henri Moissan

۲- Hall - Heroult Process

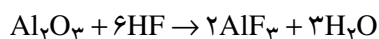
۳- Flux

در ۲۵° درجه سلسیوس و در حضور آب به راحتی آبکافت می‌شود :

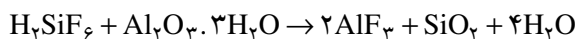


به همین دلیل فرآیند تهیه AlF_3 خالص از $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ بسیار مشکل است. به طور کلی برای تهیه‌ی این ماده سه روش صنعتی وجود دارد که عبارتند از :

(۱) فرآیند هیدروفلوئوریک : در این روش آلومین سه آبه ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) در دمای ۸۰° درجه سلسیوس تحت اثر هیدروفلوئوریک اسید قرار می‌گیرد تا کاملاً آن را حل کند. سپس $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در محلول اشباع شده رسوب می‌کند که بعداً این محصول طی یک یا دو مرحله خشک شده و تکلیس می‌شود :



(۲) فرآیند فلئوروسیلیسیک اسید : در این روش فلئور حاصل از فرآیند تهیه‌ی فسفریک اسید از سنگ فسفات به صورت H_2SiF_6 با غلظت ۱۵٪ بازیابی شده و با آلومین در ۶۰° درجه سلسیوس وارد واکنش می‌شود.



(۳) بازیابی فلئور ضمن فرآیند تولید آلومینیم : هنگام برکافت مخلوط کریولیت با آلومین در واکنشگاه‌های تهیه فلز آلومینیم مقادیری از AlF_3 و NaAlF_4 تصعید می‌شوند که امروزه به دلایل زیست محیطی باید آن‌ها را جذب و مجدداً به شکل ترکیبات فلئوردار مورد استفاده قرار داد. این کار با جذب فلئوریدهای آزاد شده در سطح آلومین انجام می‌شود. فلئوروآلومینات‌ها نیز دسته‌ای از مواد حاوی عناصر آلومینیم و فلئور هستند که می‌توان آن‌ها را با فرمول بسته‌ی $x\text{AlF}_3 \cdot y\text{MF}$ نشان داد. در این فرمول ۳ X، ۱۰ y، ۵ و ۱۰ M یک فلز قلیایی یا قلیایی خاکی است. کریولیت با فرمول $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ یکی از مهمترین فلئوروآلومینات‌های صنعتی است. کاتیون‌های دیگری چون Ca، Mg، Li، K، Sr، NH_4^+ و مخلوط Na و Li نیز در ساختار فلئوروآلومینات‌های طبیعی یافت می‌شوند.

۴-۵ نافلزات عمده‌ی صنعتی — اکسیژن و گوگرد

اکسیژن با داشتن عدد اتمی ۸ اولین خانه‌ی گروه ششم جدول تناوبی را اشغال می‌کند و فراوان‌ترین عنصر کره‌ی زمین است. این عنصر به صورت آزاد و ترکیب یافت می‌شود. به عبارت دیگر، نه تنها اکسیژن ۲۳ درصد گازهای اتمسفر زمین را تشکیل می‌دهد بلکه مجموعاً شامل ۴۶٪ مواد سازنده‌ی کره خاک^۲ و تقریباً ۸۵ درصد ترکیب شیمیایی کره‌ی آب^۳ را دربر می‌گیرد. کشف اکسیژن در سال‌های ۱۷۷۳ و ۱۷۷۴ به طور مستقل توسط شیل^۴ و پریستلی^۵ انجام شد.

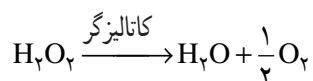
در حال حاضر اکسیژن در مقیاس وسیع از تقطیر هوای مایع در دمای منهای ۱۸۳° درجه سلسیوس تهیه می‌شود. معمولاً با اکسیژن تهیه شده از این طریق مقادیر ناچیزی گاز نیتروژن و آرگون به شکل ناخالصی همراه است. علاوه بر روش تقطیر هوا، برخی روش‌های آزمایشگاهی نیز برای



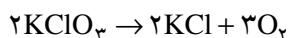
گوگرد معدنی

۱- hydrolysis ۲- Lithosphere ۳- hydrosphere ۴- C.W.Sheelee ۵- J.Priestley

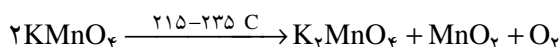
تهیه‌ی مقادیر کم اکسیژن وجود دارد. به عنوان مثال، در روش برقکافت، محلول پتاسیم هیدروکسید با الکترودهای نیکلی، اکسیژن مرطوب تولید می‌کند. روش دیگر برای این منظور تجزیه کاتالیزی محلول ۳۰٪ آب اکسیژنه توسط ورقه‌های نازک نیکل با پوشش پلاتین است:



برخی از نمک‌های پتاسیم اکسوآسیدها مانند پتاسیم کلرات در دمای ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس تجزیه شده و اکسیژن مولکولی تولید می‌کنند:



در این روش اگر مقدار کمی MnO_2 به پتاسیم کلرات اضافه شود دمای تجزیه‌ی آن به کمتر از ۱۵۰ درجه سلسیوس تقلیل می‌یابد. در هر حال بهترین روش آزمایشگاهی برای تهیه‌ی مقادیر کنترل شده‌ی اکسیژن خالص تجزیه‌ی حرارتی KMnO_4 است:



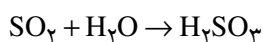
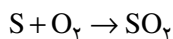
بسیاری از کاربردهای صنعتی ترکیبات اکسیژن‌دار در بخش‌های مختلف این کتاب معرفی شده‌اند. بجز این موارد از اکسیژن (در مقادیر بسیار زیاد) در فرآیندهای صنعتی مانند تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید و پروپیلن به پروپیلن اکسید استفاده می‌شود.

گوگرد از نظر فراوانی در پوسته‌ی زمین در مرتبه پانزدهم قرار دارد و از لحاظ فراوانی در عالم مرتبه نهم را داراست. این عنصر به‌طور گسترده و به اشکال گوناگون در طبیعت یافت می‌شود. گوگرد از نظر صنعتی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. گرچه کمتر از ۱۰ درصد آن به‌صورت عنصری در تهیه‌ی کربن دی‌سولفید (CS_2)، لاستیک، سموم، مواد دارویی و آرایشی مصرف می‌شود ولی بزرگ‌ترین حجم مصرفی آن در تهیه سولفوریک اسید و گوگرد دی‌اکسید است. گوگرد عنصری را می‌توان از مناطق فعال آتشفشانی و یا معادن گوگردی زمین و با استفاده از روش‌های متعددی که برای این منظور ابداع شده‌اند، استخراج کرد. در برخی از موارد نیز از ترکیبات گوگرداری که به صورت محصولات جانبی از صنایع دیگر به‌دست می‌آیند برای تهیه‌ی سولفوریک اسید استفاده می‌شود. به عنوان نمونه، از گوگرد دی‌اکسید حاصل از برشته کردن کانی‌های گوگردی فلزات غیرآهنی می‌توان برای این منظور استفاده کرد.

امروزه گوگرد به مقدار زیاد در طی فرآیند شیرین کردن گاز طبیعی و یا فرآیندهای تصفیه‌ی نفت خام نیز تهیه می‌شود. در این فرآیندها نخست هیدروژن سولفید تولید و سپس این ماده به گوگرد تبدیل می‌شود. از آنجا که استحصال گوگرد به روش مذکور از گاز طبیعی طی سالیان اخیر از رشد چشمگیری برخوردار بوده است لذا سهم استخراج گوگرد عنصری از معادن و نهشته‌های زمین روزبه‌روز کاهش می‌یابد. از طرفی امروزه به سبب مقادیر عظیم گوگرد که در کشورهای تولیدکننده‌ی نفت و گاز (از جمله کشور ما) تولید می‌شود، نیاز به یافتن کاربردهای جدید برای این عنصر ارزان‌قیمت بیش از پیش احساس می‌شود. جدا کردن گوگرد موجود در منابع سوخت‌های فسیلی از جنبه‌ی

دیگری نیز حائز اهمیت و اولویت است و آن اثرات آلوده کننده‌ی ترکیبات گوگردی مانند گوگرد دی‌اکسید حاصل از احتراق این سوخت‌ها در موتورهای درون‌سوز است. به همین علت در صورتی که عمل استخراج ترکیبات گوگردی از سوخت‌ها قبل از احتراق آن‌ها صورت گیرد، از نظر هزینه‌های اقتصادی به مراتب با صرفه‌تر است و موجب رفع آلودگی‌های بعدی در طبیعت نیز می‌شود.

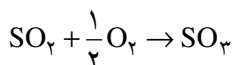
گوگرد از نظر شیمیایی عنصر فعالی است. این عنصر به طور مستقیم با بسیاری از عناصر جدول تناوبی به جز ید، طلا، پلاتین و گازهای نجیب وارد واکنش می‌شود. در هوای مرطوب به کندی اکسید شده و مقادیر جزئی گوگرد دی‌اکسید و سولفوراسید به وجود می‌آورد:



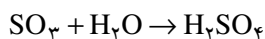
این عنصر در ۲۵۰ درجه سلسیوس با شعله‌ی آبی رنگی در هوا می‌سوزد اما در حضور O_3 (اوزون) واکنش حتی در دمای اتاق نیز انجام می‌شود. در حضور عوامل اکسیدکننده‌ای مانند نیتریک اسید، پتاسیم کلرات و پتاسیم برومات، گوگرد به سولفوریک اسید تبدیل می‌شود. گوگرد در ترکیبات آلی بی‌شماری وجود دارد که به صورت طبیعی و هم به طور سنتزی قابل تهیه هستند.

۴-۵-۱ گوگرد و فرآیند تهیه‌ی سولفوریک اسید

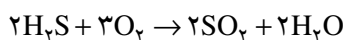
سولفوریک اسید مهم‌ترین محصول تجارتي صنایع شیمیایی و ارزان‌ترین اسید معدنی قابل دسترسی در جهان می‌باشد. در گذشته یکی از مشخصه‌های صنعتی شدن یک کشور براساس میزان تولید سولفوریک اسید ارزیابی می‌شد. این اسید دارای کاربردهای متعددی است که برخی از آن‌ها عبارتند از: تهیه‌ی کودهای شیمیایی، پالایش نفت معدنی و متالورژی، تهیه‌ی مواد آلی و معدنی در صنایع شیمیایی، تولید لاستیک و پلاستیک، ساخت کاغذ و سلوفان و تهیه‌ی رنگدانه‌ها. به نظر می‌رسد که این اسید اهمیت خود را در صنایع شیمیایی همچنان در قرن جدید میلادی نیز حفظ کند. سولفوریک اسید در اثر اکسایش گوگرد دی‌اکسید به گوگرد تری‌اکسید در حضور کاتالیزگر^۱ و نادیم پنتااکسید V_2O_5 تهیه می‌شود.



سپس گوگرد تری‌اکسید را در محلول (حداقل) ۹۸٪ سولفوریک اسید حل می‌کنند تا با آب موجود در آن و با آبی که به آن اضافه می‌شود وارد واکنش شود:



برای تهیه‌ی گوگرد دی‌اکسید مورد نیاز، گاز هیدروژن سولفید و یا گوگرد را در اکسیژن می‌سوزانند. در برخی از موارد نیز برای حفظ استانداردهای زیست‌محیطی، کانی پیریت^۲ و یا سولفیدهای روی، مس و سرب را اکسید می‌کنند تا SO_2 مورد نیاز واحد سولفوریک اسید تأمین شود.



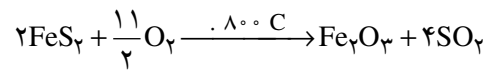
نمایی از مجتمع پتروشیمی خارک - یکی از مراکز تولیدکننده گوگرد در کشور



یک مجتمع تولید سولفوریک اسید

۱- contact Catalyst

۲- pyrite



براساس توافق‌نامه‌های بین‌المللی مقدار گوگرد منتشر شده از مجتمع‌های تولیدکننده سولفوریک اسید (به صورت SO_2 یا H_2SO_4) نباید حداکثر از ۵٪ درصد گوگرد سوزانده شده در کوره اصلی کارخانه بیشتر باشد، اما متأسفانه امروزه علی‌رغم وجود این استاندارد، در بسیاری از کشورهای جهان روزانه مقادیر عظیمی از گوگرد دی‌اکسید حاصل از صنایع گوناگون به محیط زیست وارد می‌شود.

- ۱- چرا برای استفاده از سیلیسیم در ساخت قطعات نیم‌رسانا باید حتماً این عنصر را با درجات خلوص بسیار زیاد خالص‌سازی کرد؟
- ۲- تفاوت‌های بین مواد نیم‌رسانا و مواد رسانا یا عایق را نام ببرید.
- ۳- گاز نیتروژن در شرایطی که در اتمسفر کره زمین از آن برخوردار است میل شیمیایی کمی دارد. آیا این خصوصیت شیمیایی می‌تواند عامل ثبات در غلظت این گاز در اتمسفر باشد؟ وضعیت این گاز را با دو گاز CO_2 و SO_2 در اتمسفر مقایسه کنید.
- ۴- کودها از نظر شیمیایی بر چند دسته تقسیم می‌شوند؟ توضیح دهید.
- ۵- چرا در حالی که تمام عناصر تغذیه‌کننده گیاه در خاک نیز وجود دارند، باز هم از کود شیمیایی استفاده می‌شود؟
- ۶- به چه علت کودهای فسفات‌دار در خاک‌های حاوی مقادیر زیاد یون کلسیم کارایی ندارند؟
- ۷- کودهای NPK چه نوع موادی هستند؟
- ۸- چگونه می‌توان خواص اکسندگی عنصر فلئوئور را به ساختار الکترونی آن مربوط نمود؟
- ۹- تحقیق کنید که سولفوریک اسید در چه صنایعی کاربرد دارد؟

شیمی سبز در صنایع شیمیایی معدنی

هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فراگیر باید:

- ۱- با شیمی سبز آشنا شده باشد؛
- ۲- بتواند اصول کلی تر شیمی سبز را بررسی کند؛
- ۳- بتواند مثال‌های صنعتی از شیمی سبز را شرح دهد؛
- ۴- برای مثال‌های ذکر شده راهکار معرفی کند.

در دهه‌ی ۱۹۹۰، در ارتباط با مسایل زیست محیطی، به تدریج نگرشی علمی جایگزین روش قدیمی نظارت بر اجرای اصول حفاظت محیط زیست شد. این نگرش نوین را با نام «شیمی سبز» می‌شناسیم که بخشی از یک مبحث کلی‌تر به نام «صنعت سبز» است. شیمی سبز در واقع حاصل نگرش پیشگیری از ایجاد آلاینده‌ها در محیط زیست است و در آن طراحی محصولات و فرآیندهایی موردنظر است که مخاطرات کمتری را برای محیط زیست کره‌ی زمین دربر دارد.

۵-۱ معرفی اصول شیمی سبز

شیمی‌دان‌ها می‌توانند با یافتن راه‌هایی برای کاهش مصرف و حذف تولید یا کاربرد مواد سمی (در فرآیندهای شیمیایی) به حفظ سلامت بشر و استانداردهای زیست محیطی کمک کنند. شیمی سبز از دوازده اصل تشکیل می‌شود که هشت اصل آن عبارت است از:

اصل اول — پیش‌گیری از آلودگی: بهتر است به جای رفع آلودگی صنعتی پس از تشکیل در جریان یک فرآیند صنعتی فرآیندهای شیمیایی را چنان طراحی کنیم که به‌طور کلی آلاینده نباشند.

اصل دوم — کارایی بهینه‌ی اتم‌ها: روش‌های سنتزی باید طوری طراحی شوند که حداکثر تعداد اتم‌های واکنش‌دهنده در یک واکنش مورد مصرف قرار گیرند.

اصل سوم — سنتز با آلاینده‌گی کمتر: تا آن‌جا که ممکن است باید روش‌های سنتزی طوری انتخاب شوند که در آن‌ها کمترین استفاده از مواد شیمیایی سمی به عمل آید و همچنین محصول واکنش‌ها سمی نباشد.

اصل چهارم — تولید فرآورده‌های شیمیایی غیرسمی: محصولات شیمیایی باید در صورت امکان کمترین اثرات سمی را به همراه داشته باشند.

اصل پنجم — استفاده از حلال‌ها و مواد کمکی با سمیت کمتر: باید در فرآیندهای جانبی

مربوط به یک واکنش شیمیایی صنعتی مانند انحلال استخراج و ... تا حد ممکن از مواد غیرسمی استفاده شود.

اصل ششم - کارایی بیشتر انرژی: ملاحظات مربوط به انرژی باید برای کلیه بخش‌های یک فرآیند مورد توجه قرار گیرد تا آن فرآیند با صرف حداقل میزان انرژی و ایجاد کمترین اثرات منفی زیست محیطی انجام شود. در یک فرآیند شیمیایی کاربردهای انرژی به شکل‌های مختلف مشاهده می‌شود که برخی از اشکال آن عبارتند از: حرارت دادن، سرد کردن، ایجاد سر و صدا، افزایش فشار، ایجاد خلأ و نیز انرژی مورد نیاز برای جداسازی و خالص‌سازی محصولات واکنش.

اصل هفتم - کاتالیز واکنش‌ها: کاتالیزورها به دلیل نقشی که در تسریع واکنش‌ها دارند مورد استفاده فراوان هستند، علاوه بر این که در بسیاری موارد، افزایش گزینش پذیری واکنش‌ها سبب کاهش تشکیل محصولات جانبی و افزایش درجه‌ی خلوص محصول می‌شود.

اصل هشتم - تجزیه پذیری محصولات: فرآیندهای شیمیایی باید چنان طراحی شوند که محصولات نهایی آن‌ها در طبیعت موادی تجزیه پذیر باشند.

در این جا مثال‌هایی در ارتباط با کاربرد برخی از اصول فوق در صنایع شیمیایی، به خصوص صنایع شیمیایی معدنی می‌پردازیم.

تمرین: با توجه به آنچه که در فصل‌های قبلی فرا گرفته‌اید، توضیح دهید که نقش کاتالیزگر در فرآیند تولید آمونیاک با کدام یک از اصول شیمی سبز منطبق است.

۵-۲ سولفوریک اسید و ملاحظات زیست محیطی

گوگرد در منابع نفت و گاز به صورت هیدروژن سولفید یا ترکیبات آلی گوگرددار وجود دارد. به این ترتیب با احتراق سوخت‌های فسیلی گوگرد دی‌اکسید تشکیل می‌شود که با حل شدن در آب موجود در جو، باران‌های اسیدی ایجاد می‌کند.

گوگرد دی‌اکسید حتی در مقادیر کم نیز عوارض تنفسی ایجاد می‌کند. این گاز در حضور بخار آب موجود در هوا و اکسیژن، سولفوریک اسید رقیق می‌سازد که می‌تواند همراه با باران بر خاک‌های سطحی بیارد که به این ترتیب سبب افزایش اسیدیته‌ی خاک و آب خواهد شد. خاک‌های اسیدی ممکن است به نوبه‌ی خود اثر شدیدی بر سازگاری گیاهان و حیوانات داشته باشد. باید دانست که باران اسیدی همچنین می‌تواند سبب تخریب بناهای ساخته شده از سنگ مرمر شود.

تولید سولفوریک اسید به‌طور تنگاتنگی با میزان تولید گوگرد دی‌اکسید تناسب دارد. از این رو، کارشناسان و مهندسان صنایع می‌کوشند تا بخش مهمی از گوگرد و گوگرد دی‌اکسید مورد نیاز صنایع (به‌جای منابع طبیعی) از محل دورریزها و محصولات جانبی صنایعی تأمین شود که دارای مقادیری زیاد و غیرقابل مصرف از دورریزها و گازهای خروجی هستند. این بدان معنی است که هرگونه تغییر در فرآیند تولید و نیز تأمین خوراک صنایع شیمیایی نیازمند درک عواقب زیست محیطی این تغییرات است. به عنوان مثال می‌توان از سولفوریک اسید نام برد که امروزه برای تولید آن، به‌جای استفاده از گوگرد معدنی، از گوگرد حاصل از گاز طبیعی استفاده می‌کنند. این حرکت مبین توجه بشر به سلامتی خود و رعایت ملاحظات زیست محیطی در چند دهه‌ی اخیر است. به همین

سبب است که امروزه سهم زندگی بشری در تولید آلاینده‌های گوگردی به کمتر از ۱۰ درصد، نسبت به گذشته رسیده است.

۵-۲-۱ کاربردهای سولفوریک اسید

سولفوریک اسید در فرآیندهای صنعتی و شیمیایی متعددی کاربرد دارد که از آن میان می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

– به‌عنوان کاتالیزگر و ماده‌ی جاذب رطوبت در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی آلی و فرآیندهای پتروشیمیایی؛

– در سنتز مواد پاک‌کننده؛

– در ساخت تیتانیم دی‌اکسید (به‌عنوان یک رنگدانه‌ی پرمصرف) و رنگینه‌ها و رنگدانه‌های دیگر؛

– در تولید کودهای شیمیایی به‌خصوص فسفات‌ها و نیز سولفات‌های آمونیوم و پتاسیم؛

– در فرآیندهای تولید برای بسیاری از پلاستیک‌ها؛

– در فرآیندهای متالورژی مانند اسیدشویی و رسوب‌زدایی و آبکاری فلزات غیر آهنی؛

– در تولید داروها؛

– در تولید اسیدهای خوراکی (سیتریک اسید و لاکتیک اسید) و روغن‌های خوراکی؛

– در تولید چسب‌ها، مواد منفجره و لاستیک‌های سنتزی؛

– در امور مربوط به آب و فاضلاب‌های صنعتی؛

– در خشک کردن گاز کلر؛

– در خمیرسازی کاغذ؛

– در دباغی چرم؛



شکل ۵-۱ برخی کالاهایی که در ساخت آن‌ها از سولفوریک اسید استفاده شده است.

۵-۲-۲ بازیابی سولفوریک اسید

سولفوریک اسید در بسیاری از فرآیندها به‌عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. براین

اساس پژوهشگران پیوسته در جست‌وجوی روش‌های مؤثر بازیابی این اسید هستند. در برخی موارد

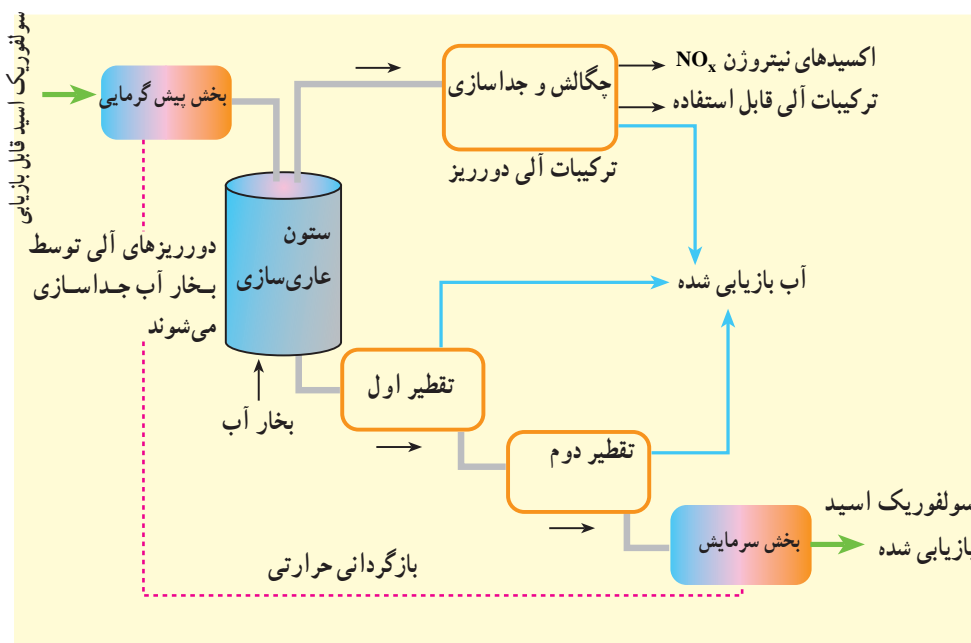
برای این منظور اسید مورد استفاده تصفیه یا تمیز می‌شود و مورد استفاده‌ی مجدد قرار می‌گیرد. اما

در مواردی که چنین عملی مورد نظر نباشد سولفوریک اسید قابل بازیابی، پس از تجزیه‌ی شیمیایی، به‌عنوان خوراک برای ساخت مجدد سولفوریک اسید مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ادامه درباره‌ی این دو فرآیند توضیح می‌دهیم.

۵-۲-۳ روش‌های بازیابی سولفوریک اسید

سولفوریک اسید و نیز نمک‌های سولفات، که پیش از این به‌عنوان دورریز معرفی شدند، ماده اولیه‌ی بسیار خوبی برای تولید گوگرد دی‌اکسید به‌منظور تولید مجدد سولفوریک اسید هستند. چنان‌که گفتیم سولفوریک اسید در برخی فرایندها، مانند آگیری و یا آماده‌سازی سطح فلزات برای آبکاری، به‌عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این اسید ممکن است برای بازیابی، نخست تصفیه و سپس تغلیظ شود و یا ممکن است با روش‌های شیمیایی تجزیه شده و دوباره از محصول آن (SO_2) برای تهیه‌ی سولفوریک اسید استفاده گردد.

الف - فرآیند بازیابی و تغلیظ: اگر سولفوریک اسید به مواد آلی آغشته باشد می‌توان آن را به روش زیر بازیابی کرد (شکل ۲-۵).



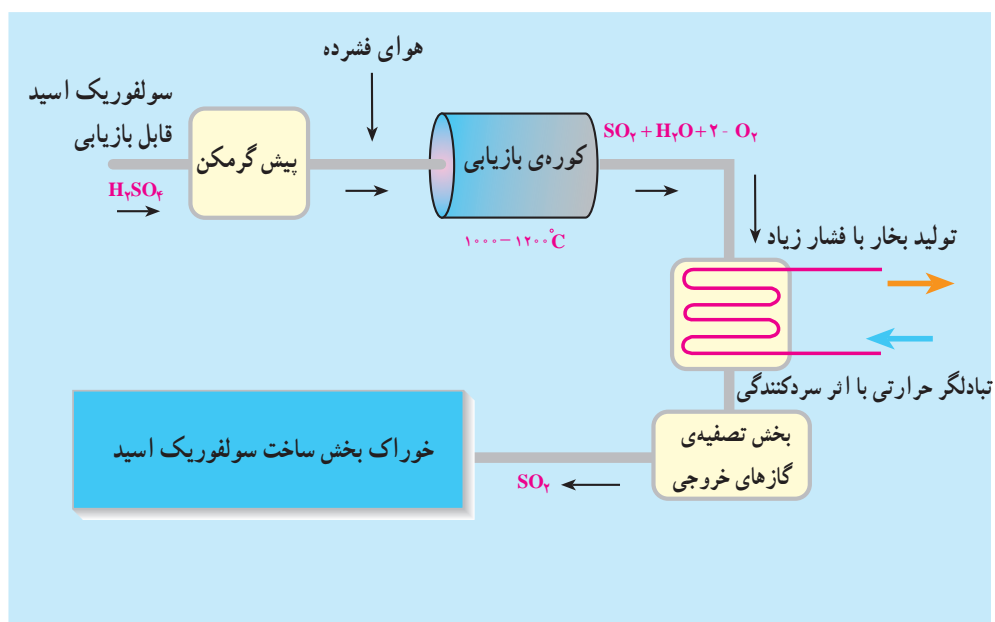
شکل ۲-۵ فرآیند بازیابی سولفوریک اسید

نخست اسید را حرارت می‌دهند و آن را به برج عاری‌سازی^۱ می‌فرستند تا با استفاده از بخار آب، مواد آلی آن زدوده شود. آن‌گاه اسید را با روش تقطیر تغلیظ می‌کنند. مزیت‌های این روش به شرح زیر است:

۱- انرژی گرمایی حاصل از تشکیل سولفوریک اسید (در مرحله‌ی نهایی) برای مرحله‌ی اول گرم کردن، در فرآیند بازیابی اسید، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

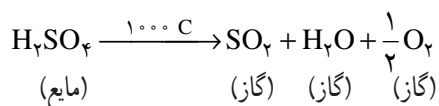
۲- جابه‌جایی مایعات در این فرآیند عمدتاً تحت تأثیر نیروی ثقل آن‌ها انجام می‌شود در نتیجه نیازی به صرف هزینه‌های گزاف برای تأمین برق و خرید پمپ‌های ضد اسید برای جاری ساختن مایعات در لوله‌ها نیست. در این فرآیند ظرف‌های واکنش باید ضداسید باشند لذا بیشتر از ظروف شیشه‌ای و تفلون استفاده می‌کنند.

تغلیظ سولفوریک اسید بازیابی شونده برای جداسازی آب و کاهش حجم انجام می‌گیرد. با این کار نه تنها در مرحله‌ی بعد به کوره‌ای با حجم کمتر نیاز است بلکه انرژی مصرفی نیز کاهش می‌یابد. میزان تغلیظ نمونه‌ی اسید بازیابی شونده نیز به ناخالصی‌های موجود در آن بستگی دارد. به این ترتیب تغلیظ در نقطه‌ای متوقف می‌شود که این ناخالصی‌ها شروع به جداشدن از اسید می‌کنند. ب- فرآیند مولکول‌شکنی^۱ در کوره‌ی بازیافت: در این فرآیند (نمودار شکل ۳-۵) پس از مرحله‌ی تغلیظ، اسید با هوای فشرده مخلوط شده و در کوره‌ای با دمای C ۱۲۰۰-۱۰۰۰ تجزیه می‌شود.



شکل ۳-۵ بازیابی سولفوریک اسید در فرآیند مولکول‌شکنی

معادله‌ی واکنش به صورت زیر است:



۱ - cracking

در این فرآیند بهترین نتیجه در شرایطی حاصل می‌شود که زمان فرار گرفتن نمونه در کوره ۳ ثانیه باشد. تأمین گرما برای این فرآیند که گرماگیر است می‌توان از منابع انرژی دیگر در مجتمع شیمیایی استفاده کرد تا تقاضا برای مصرف انرژی کاهش یابد.

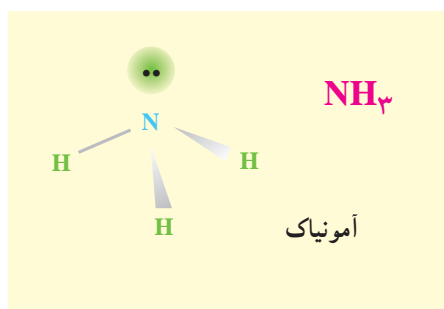
۳-۵ شیمی سبز و صنعت آمونیاک‌سازی

امروزه نیاز به تولید کودهای شیمیایی برای مصارف کشاورزی جهت تأمین غذای جمعیت روبه‌افزایش بشر و همچنین تقاضای بازار جهانی برای مواد منفجره، دو عامل عمده‌ی توسعه‌ی فرآیندهای تولید آمونیاک، نیتریک اسید و نترات‌ها هستند.



شکل ۴-۵ بسته‌های کود شیمیایی نیتروژن‌دار که در تولید آن از ماده‌ی اولیه‌ی آمونیاک استفاده شده است.

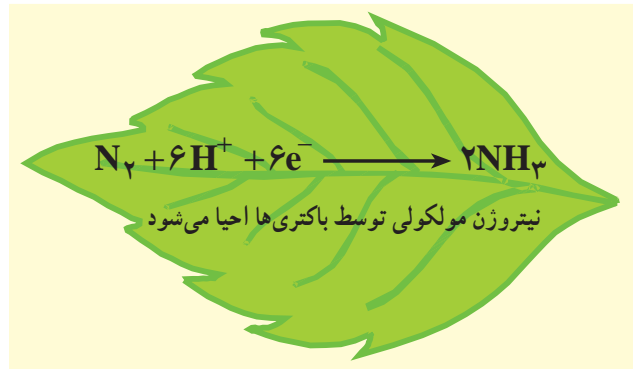
اولین روش‌های تولید آمونیاک عبارتند از: ۱- استفاده از قوس الکتریکی ۲- روشی که توسط شرکت سیبا نامید، در سال‌های ۱۹۲۰-۱۹۰۰ به کار گرفته شد. این روش‌ها نسبت به روش هابر-بوش به مراتب انرژی بیشتری نیاز دارند.



شکل ۵-۵ ساختار پیشنهادی برای مولکول آمونیاک

اگرچه گاز نیتروژن بسیار ارزان و به فراوانی در دسترس است اما شکستن پیوند سه‌گانه‌ی دو اتم نیتروژن ($N \equiv N$) در فرآیند تولید آمونیاک کار سختی است.

تمرین: چه شرایطی از نظر اسیدیته باید وجود داشته باشد تا معادله‌ی نیم واکنش زیر انجام گیرد؟



شکل ۵-۶ کاهش مولکول نیتروژن هوا و تولید آمونیاک

در سال ۱۹۰۹ فریتس هابر از ترکیب نیتروژن و هیدروژن، آمونیاک را تولید کرد. نکته‌ی مهم و کلیدی در این کار انتخاب کاتالیزگری بود که بتواند این فرآیند را به پیش‌برد. او پیش از این که دریابد نوعی کانی آهن‌دار در منطقه‌ای از کشور سوئد کاتالیزگر مناسبی برای این فرآیند است با همکاری کارل بوش به‌طور منظم بیست‌هزار نوع ماده‌ی کاتالیزگر را مورد آزمایش قرار داد. این کانی (شکل ۵-۷) به‌طور تصادفی دارای مقادیری از ترکیبات فلزات قلیایی نیز بود که برای تکمیل نقش کاتالیزگری آهن‌اکسید ضروری است. امروزه مخلوطی از آهن‌اکسید پتاسیم هیدروکسید (با درصدهای مشخص) به‌عنوان کاتالیزگر تجارتي شبیه کاتالیزگر هابر — بوش عمل می‌کند.



شکل ۵-۷ کاتالیزگر آمونیاک متشکل از کانی حاوی آهن‌اکسید

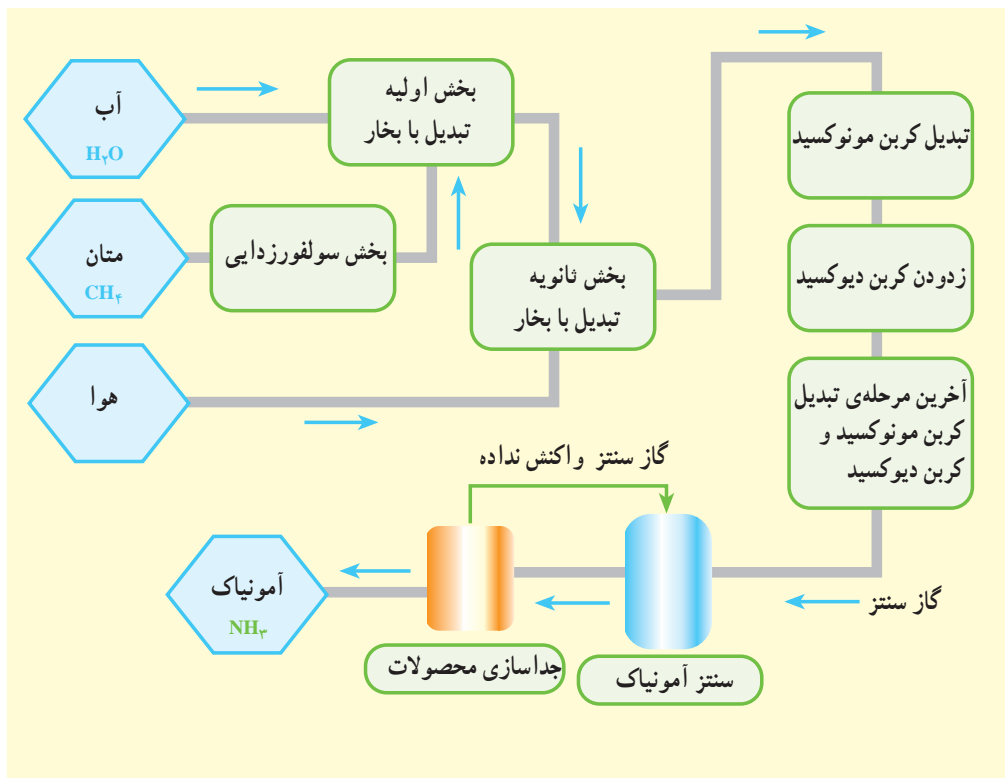
در سال ۱۹۹۲ یک شرکت تولیدکننده‌ی آمونیاک با استفاده از یک کاتالیزگر جدید اقدام به تولید آمونیاک نمود. کاتالیزگر مزبور از قرار گرفتن روتنیم بر روی کربن فعال تهیه می‌شود. در این فرآیند، که با نام کلاگ (Kellog یا مخفف KAAP) معروف است، تولید آمونیاک در دما و فشار به مراتب کمتری انجام می‌گیرد. علاوه بر آن که می‌توان آمونیاک را در دستگاه‌های موجود آمونیاک‌سازی تولید کرد و نیازی به صرف هزینه‌ی اضافی برای ساخت تأسیسات جدید نیست. باید دانست که هر چند این کاتالیزگر گران است اما با استفاده از آن فشار مورد نیاز برای فرآیند از محدوده‌ی ۲۵° - ۱۰۰° اتمسفر به ۴۰ اتمسفر تقلیل می‌یابد. این مورد یک مثال کاربردی از شیمی سبز است.

برای تولید آمونیاک فقط آب، نیتروژن (هوا) و انرژی لازم است که انرژی مورد نیاز (برای تولید هیدروژن) از منابع سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود. البته امکان استفاده از انرژی‌های الکتریکی و زغال‌سنگ نیز به جای منابع هیدروکربنی وجود دارد. پیش‌بینی می‌شود گاز طبیعی تا پنجاه سال آینده هم‌چنان سوخت غالب باشد. به این ترتیب پیش‌بینی می‌شود ۲ درصد این منابع گازی جهان صرف تولید آمونیاک صنایع پتروشیمی شود.

تمرین: به نظر شما فرآیند هابر - بوش از نظر مصرف انرژی فرآیندی پرمصرف است یا کم‌مصرف؟ این فرآیند با کدام یک از اصول شیمی سبز که فراگرفته‌اید سروکار دارد؟

۳-۱-۵ پیش‌بینی‌های طولانی مدت برای تولید آمونیاک

یکی از مشکلات پیش روی آینده برای تولید آمونیاک (شکل ۵-۸) (همانند بسیاری از صنایع دیگر) کاهش تولید سوخت‌های فسیلی است که موجب می‌شود قیمت آمونیاک شدیداً افزایش یابد.



شکل ۵-۸ مراحل مختلف تولید آمونیاک

از آنجا که ۵۵ درصد قیمت تمام شده‌ی آمونیاک مربوط به هزینه‌های انرژی آن است بهترین گزینه برای تولید هیدروژن مورد نیاز این فرآیند استفاده از برقکافت خواهد بود که خود به میزان دسترسی به انرژی الکتریکی ارزان و قابل جایگزین در طبیعت بستگی دارد. در چنین شرایطی باید تولید برق از نیروگاه‌های برق - آبی (مانند سدها) نیروگاه‌های خورشیدی و نیروگاه‌های درون گرمایی زمین توسعه یابد. به این ترتیب آمونیاک دیگر یک محصول پتروشیمی نخواهد بود و از منابع دیگر انرژی نیز تولید می‌شود.

۵-۳-۲ تولید محصولات شیمیایی که انرژی زیادی برای تولید آنها نیاز است

آمونیاک ماده‌ی اولیه‌ی مجموعه‌ای از ترکیبات شیمیایی نیتروژن دار است. مواد اولیه برای تهیه آمونیاک در طبیعت فراوان است و این مزیتی برای آمونیاک محسوب می‌شود. اما آمونیاک چگونه تهیه می‌شود؟ نخست هیدروژن را از گاز متان تهیه می‌کنند که از نظر نیاز به انرژی بسیار پرهزینه است. سپس هیدروژن با نیتروژن ترکیب شده و در یک فرآیند بسیار گرماگیر به آمونیاک تبدیل می‌شود. این فرآیند از مراحل مختلفی تشکیل می‌شود اما به‌طور حتم یافتن راه‌های ساده‌تر در تهیه‌ی ترکیبات آلی نیتروژن دار از جذابیت بیشتری برخوردار است. باید در نظر داشت که از نظر شیمیایی انجام هرگونه واکنش میان گاز نیتروژن و مواد کاهنده‌ای مانند هیدریدها (که خود در طی فرآیندهای پرمصرف انرژی تولید می‌شوند) اغلب از نظر اصل کارآیی بهینه‌ی آنها مناسب نیست. امروزه یافتن یک فرآیند کاتالیزی که در آن گاز نیتروژن در یک مسیر کم انرژی با هیدروژن واکنش دهد جزو زمینه‌های پژوهشی روز است.

از مواد معدنی دیگر که در تهیه‌ی ترکیبات آلی نیتروژن دار به‌عنوان ماده‌ی اولیه به کار می‌رود نیتریک اسید است. تولید نیتریک اسید نیز مانند آمونیاک، از نظر مصرف انرژی پرهزینه است، علاوه بر این که این فرآیند از نظر زیست محیطی نیز محل گفت‌وگوی بسیار دارد. برای تهیه‌ی این اسید باید نخست به روشی که در بالا به آن اشاره شد آمونیاک تولید شود. در مرحله‌ی بعد آمونیاک در مجاورت هوا به نیتروژن مونوکسید (NO) تبدیل می‌گردد و پس از اکسایش بیشتر به تولید نیتریک اسید منجر می‌شود. در این فرآیند عدد اکسایش نیتروژن به صفر به ۳- و سپس به ۵+ تغییر می‌یابد. این تغییرات چندگانه طی فرآیندهای متعدد گرماگیر و گرماده انجام می‌شوند که در ضمن آن مقادیر زیادی کربن دی‌اکسید و اکسیدهای نیتروژن وارد محیط زیست می‌شود.

۵-۴ ضرورت اجتناب استفاده از روش‌های پرمصرف انرژی

برخی از عملیات صنعتی انرژی زیادی مصرف می‌کنند، به‌عنوان مثال فرآیندهای تقطیر و خشک کردن به ترتیب در حدود ۱۳ درصد و ۱۰ درصد انرژی کل فرآیند را به مصرف می‌رسانند. در فرآیندهای دیگری چون سرد کردن، چگالش^۱، بازروانی^۲ و جداسازی نیز به انرژی زیادی نیاز داریم. با توجه به این موارد نتیجه می‌گیریم که اگر درصدد بهبود شرایط تولید (از نظر اقتصادی) در یک فرآیند هستیم باید تا حد ممکن از فرآیندهایی پرمصرف انرژی اجتناب کنیم. به این ترتیب اگر در تولید

۱- condensation

۲- reflux

محصولات شیمیایی تا حد امکان فرآیندهایی مانند تبلور مجدد، سردشدن مواد، جداسازی‌های پیچیده و تقطیر را حذف کنیم شاخص‌های «شیمی سبز» را افزایش داده‌ایم. باید دانست که فرآیندهای جداسازی و خالص‌سازی مواد معمولاً تا ۴۰ درصد مصرف انرژی را در صنایع شیمیایی به خود اختصاص می‌دهند.

از سوی دیگر در طراحی‌ها این نکته نباید فراموش شود که با استفاده از به‌کارگیری شرایط سخت، مانند فشار و دمای زیاد، و یا شرایط شیمیایی سخت، مانند استفاده از اسیدها و یا مواد خورنده، هزینه‌های تولید به شدت افزایش می‌یابد.

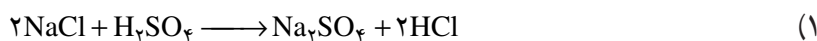
۵-۵ فرصت‌هایی برای بهبود وضعیت

برخی راهکارهای مهندسی و نرم‌افزاری وجود دارد که تقاضای انرژی در صنایع شیمیایی را کاهش می‌دهد که از آن جمله می‌توان به نشت‌یابی تأسیسات برای جلوگیری از نفوذ مواد به محیط، عایق کاری حرارتی، کم کردن فشار در فرآیندهای شیمیایی و پیش‌گیری از خشک شدن بیش از حد محصولات اشاره کرد. یکی از راهکارهای مهم برای کاهش دما و فشار فرآیند استفاده از کاتالیزگرهاست. راهکارهای دیگری که برای افزایش شاخص «شیمی سبز» در فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد عبارتند از جایگزین کردن آب به جای حلال‌های آلی، به حداقل رساندن استفاده از مواد هالوژن‌دار و بالاخره کاهش استفاده از مواد افزودنی خطرناک در فرآیندهای شیمیایی.

مطالعه‌ی آزاد

۵-۶ اولین مثال تاریخی از مشکلات ایجاد شده به وسیله دورریزهای صنایع شیمیایی و چگونگی رفع آن

مشکل دورریزهای شیمیایی یک مسئله‌ی جدید نیست و در واقع سابقه‌ای به قدمت صنایع شیمیایی دارد برای مثال، در اوایل قرن نوزدهم میلادی فرآیند تولید سدیم کربنات نقش مهمی در گسترش صنایع نساجی داشت این فرآیند کمی پیچیده است، زیرا باید با استفاده از سه ماده‌ی اولیه‌ی سنگ‌نمک، زغال و سنگ آهک، در حضور سولفوریک اسید، کربنات سدیم تولید کرد:



در انگلستان، با توجه به سهولت دسترسی به مواد خام مورد نیاز این فرآیند، تولید سدیم کربنات مورد مصرف در صنایع نساجی آن کشور، در اطراف منطقه‌ی لانگشایر جنوبی، گسترش فراوان یافت. در پی آن با افزایش حجم تولید این ماده بر میزان تولید و تجمع ضایعات آن افزوده شد که مشکلات زیست محیطی محلی را به دنبال داشت. چنان که در بالا مشاهده گردید، در این فرآیند به ازای هر مول سدیم کربنات تولید شده، دو مول هیدروژن کلرید، چهار مول کربن مونوکسید و یک مول کلسیم سولفید نیز تولید می‌شود. در انگلستان این فرآیند، شیوع آسم و مشکلات تنفسی را برای

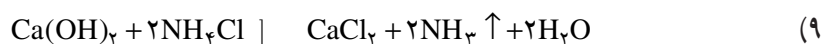
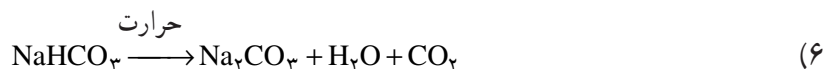
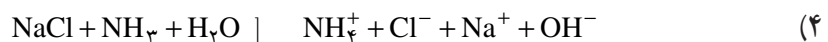
ساکنین مناطق اطراف به همراه آورد که به نوبه‌ی خود باعث شد سن امید به زندگی نسبت به بقیه مناطق کشور کاهش یابد. مشکل دوم مربوط به کلسیم سولفید بود که با بوی بدی که دارد به تدریج در اطراف کارخانه‌های تولیدکننده‌ی کربنات سدیم تجمع یافت و به تدریج حجم این دورریز به قدری زیاد شد که مقامات محلی تصمیم گرفتند کاربردی برای آن بیابند که از آن جمله استفاده از کلسیم سولفید به عنوان سم گیاهی بود؛ اما به زودی معلوم شد که این ماده نمی‌تواند به عنوان یک سم عمل کند و حتی معلوم شد که این ماده از رویش گیاهان در مناطق آلوده جلوگیری می‌کند.

در سال ۱۸۶۳ قانونی وضع شد که توسط آن تولید آلاینده‌های جوئی در این فرآیند تحت نظارت بیشتری قرار می‌گرفت و این نخستین قانون زیست محیطی است که برای محافظت از محیط زیست وضع شده است. به عنوان نمونه در این قانون مقرر شده است که برای کنترل انتشار گاز هیدروژن کلرید، لازم است ارتفاع دودکش‌ها تا مقدار مورد نیاز افزایش یابد. همچنین بر اثر افزایش هزینه‌های صنعتی که در نتیجه‌ی اعمال این قانون بر تولید و انتشار هیدروژن کلرید در طبیعت وضع شد به تدریج این ماده، که پیش از این یک محصول جانبی بود، به عنوان یک ماده‌ی شیمیایی مورد نیاز در صنایع گوناگون اهمیت یافت. این مورد یک مثال خوب از چگونگی استفاده از محصول جانبی یک صنعت به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی در صنایع دیگر است. همچنین این مورد چگونگی وابستگی صنایع مختلف به یکدیگر و نیز یکپارچه بودن صنعت را نشان می‌دهد.

سرانجام بر اثر فشارهایی که این قانون بر کنترل صنایع شیمیایی آورد فرآیند سلوی^۱ به جای فرآیند قبلی - تولید سدیم کربنات - طراحی و پیشنهاد شد. این فرآیند که نخستین فرآیند پیوسته در صنایع شیمیایی است در معادله‌ی کلی زیر خلاصه می‌شود:



اما از نظر ترمودینامیکی این واکنش به سمت تولید مواد اولیه تمایل دارد به طوری که اگر کلسیم کلرید با سدیم کربنات مخلوط شود بلافاصله سدیم کلرید و کلسیم کربنات تشکیل خواهد شد. بنابراین هیچ واکنش مستقیمی میان سدیم کلرید و کلسیم کربنات برای تشکیل کلسیم کلرید و سدیم کربنات وجود ندارد. امروزه برای رفع این مشکل باید از واکنش‌های چندمرحله‌ای مانند واکنش‌های زیر استفاده کرد:



۱- Solvay process

مجموع مراحل این فرآیند، شامل کلیه واکنش‌های ۴ تا ۹، را می‌توان به صورت واکنش کلی (۳) در نظر گرفت. این فرآیند از دو چرخه تشکیل می‌شود که عبارتند از چرخه آمونیاک و چرخه ی کربن دی‌اکسید. در چرخه ی کربن دی‌اکسید نخست بر اثر تکلیس سنگ آهک در کوره، کربن دی‌اکسید تولید می‌شود (واکنش ۷)، پس آهک تولیدشده (CaO) بر طبق معادله ی (۸) با آب ترکیب شده و آهک مرده یعنی $Ca(OH)_2$ را تشکیل می‌دهد. در مرحله ی بعدی این آهک با آمونیوم کلرید وارد واکنش شده و آمونیاک تولید می‌کند (واکنش ۹) و به این ترتیب چرخه ی تولید آمونیاک آغاز می‌شود. آمونیاک تولید شده پس از جداسازی، برای تولید محلول آمونیاکی نمک (واکنش ۴) به کار می‌رود. این محلول آب نمک نیز در برج سلوی با کربن دی‌اکسید (تحت فشار)، سدیم هیدروژن کربنات (واکنش ۵) تولید می‌کند که این محصول نیز پس از خشک شدن برای تولید سدیم کربنات به کار می‌رود و به این ترتیب چرخه ی آمونیاک کامل می‌شود. وجود این دو چرخه باعث می‌شود که فرآیند سلوی به مراتب به لحاظ زیست محیطی «سبزتر» (پاک‌تر) از فرآیند پیشین باشد. بدین ترتیب بود که تا سال ۱۹۲۰ کلیه ی کارخانه‌هایی که در انگلستان سدیم کربنات را با روش لابلانک تولید می‌کردند این روش را به کنار نهادند و از آن پس با روش سلوی به تولید ماده ی مزبور پرداختند.

تمرین

- ۱- به نظر شما تفاوت اصول شیمی سبز با ملاحظات زیست محیطی چیست؟
- ۲- از حل شدن گوگرد دیوکسید در آب، اسید سولفور و تشکیل می شود. معادله ی این فرآیند را بنویسید.
- ۳- مزایای روش بازیابی سولفوریک اسید چیست؟
- ۴- چه عاملی سبب توجه خاص به تولید کودهای شیمیایی و مواد اولیه ی مورد نیاز آنها شده است؟
- ۵- چرا از دیدگاه اصول شیمی سبز مصرف انرژی در تهیه ی نیتریک اسید از آمونیاک نسبت به تهیه نیتریک اسید از گاز نیتروژن نامناسب تر است؟
- ۶- برخی از راه کارهای مهندسی و نرم افزاری را برای کاهش تقاضای انرژی در صنایع شیمیایی نام ببرید.

فهرست منابع

۱- شیمی توصیفی عنصرها، منصور عابدینی، انتشارات فاطمی، ۱۳۷۷.

- 1- “Teaching General Chemistry” A.B. Ellis, et al., American Chemical Society, (1993)
- 2- “Chemistry” M.Silberberg. Mosby, (1996)
- 3- “Chemistry”, J.C. Bailer, Jr., et al., Harcourt Brace Jovanovich, Publisher, 3rd Ed, (1989)
- 4- “Basic Principles of Inorganic Chemistry” B.Murphy and B.J Hatway, Royal Society of Chemistry, (1998)
- 5- “Chemistry of The Elements”, N.N.Greenwood and A.Earnshaw, Pergamon Press, (1989)
- 6- “General Chemistry”, L.Pauling, W.H.Freemann and Company Inc, San Francisco, (1970), p.p of 20
- 7- “Industrial Inorganic Pigments”, ed. G.Buxbam, Wiley-VCH Verlag GmbH, (1998)
- 8- “Chemistry of Ceramics”, H.Yanagida, K.Koumoto and M.Miyayama, John Wiley and Sons, (1996)
- 9- “Introduction to Class Science and Technology”, J.E.Shelby, The Royal Society of Chemistry, (1997)
- 10- “Inorganic Chemistry”, 2nd ed, D.F. Shriver, P.W.Atkins and C.H. Longford, Oxford University Press, (1994)
- 11- “Chemistry Made Simple”, F.C. Hess, Ed J.B Holden, William Heinemann Ltd, (1981)

12- "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Eds W.Gerhartz et al., 5rd ed., VCH Verlagstelschaft mbH Weinheim, Germany (1987)

13-"Industrial Inorganic Chemistry" W.Buchner et al. VCH (1989)

14- "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology" 4 rd ed,John Wiley & Son,New York (1995)

15- "Industrial Inorganic Chemical and Products" Wiley VCH Verlag Gmbh Weinheim, Germany (1999), Vol.5

"Green Chemistry and Technology", James Clark and Duncan Macquarrie, 2002.

" Green Chemistry Using Liquid and Supercritical carbon Dioxide", Joseph M. DeSimone, Wiliam Tumas, Oxford:University press, 2002.

