

تازه‌هایی درباره دانش شیمی

سخنرانی دکتر فرخ فرحان برای دانشجویان

در آمفی‌تئاتر دانشکده فنی - بتاريخ ۲۸/۹/۴۶

نخست از سادگی مطالبی که در این گفتار مورد بحث خواهد بود پوزش می‌خواهیم . چون روی سخن با دانشجویان گرامی است و این سخنرانی به درخواست و اظهار علاقه ایشان بوده است ، سطح مطالب را بالاتر از دروس لیسانس نگرفته‌ایم و حتی ممکن است پاره‌ای از مباحث کاملاً تازه نباشد .

اول می‌خواهم اندکی از واحدهای علمی که در همه اندازه‌گیری‌های دقیق در دانش‌های مادی مورد نیاز است سخن بگویم . در نتیجه پیشرفت‌های رشته یکاشناسی metrology یا علم اوزان و مقادیر با بالا رفتن دقت آزمایشها تعریف واحدهای قانونی برای کمیت‌های گوناگون علمی و حتی صنعتی سال بسال دقیق‌تر و منطقی‌تر شده و کوشش شده است که معیارهای قانونی از گزند عوامل خارجی مانند درجه حرارت و فشار محفوظ باشد ، قابل انهدام و از میان رفتنی نباشد و تهیه آن در هر آزمایشگاه مجهزی میسر باشد . مثلاً از سال ۱۹۶۱ که دستگاه واحدهای متریک بین‌المللی (Système international به اختصار S.I.) مورد قبول چند کشور پیشرفته واقع شد ، متر قانونی ، واحد درازا ، برخلاف سابق که از روی فاصله بین دو شیار یک میله پلاتینی با ۱۰٪ ایریدیم و به مقطعی به شکل X ، در صفر درجه سانتیگراد ، موجود در موزه Breteuil واقع در Sèvres فرانسه تعیین میشد اکنون از روی طول نور نارنجی حاصل از تحریک اتم‌های کریپتن رادیواکتیف بجرم اتمی ۸۶ در خلاء تعریف میشود (کریپتن معمولی دارای جرم اتمی ۸۰٫۳۸ است) . البته درازای متر فرق نکرده و همان یک میلیونم ربع نصف النهار زمین منهای ۲٫۰ میلیمتر است ولی تعریف آن دقیق‌تر و کامل‌تر شده است . امروزه تعریف قانونی متر عبارت است از : $۱۰^{-۷} \times ۱۶۵۰$ برابر طول نور تک رنگ (مونو کرماتیک) حاصل از عبور الکترون میان ترازها ، یا به بیان دیگر حالت‌های $2P_{10}$ و D_0 (طبق علامت‌گذاری Russel - Saunders) در اتم کریپتن ۸۶ در خلاء .

میدانیم که طول موج برخی از خطوط طیفی نازک و ظریف را میتوان با طیف نگارهای نشری بزرگ با دقت زیادی در حدود ۰.۰۰۱ . . . آنگسترم اندازه گرفت

• $(1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm})$

مثلاً طول موج خط قرمز کادمیم $Cd\ 64384696\text{\AA}$ و خط سبز جیوه رادیواکتیف $Hg\ 1^{\lambda}$ را با همین دقت اندازه گرفته‌اند و نتایج چند آزمایشگاه مختلف اختلافی کم‌تر از $Hg\ 0.4607032$ ر. انگسترم داشته است. نور نارنجی کریپتن ۸۶ حتی از این دو خط نیز ظریف‌تر و شدیدتر است. از اینرو به سال ۱۹۶۰ شورای پژوهشی کانادا National Research Council طول موج این خط نشری را بعنوان مبنای اصلی برای واحد درازا پیشنهاد کرد و نمایندگان سی کشور جهان به اتفاق آراء به این پیشنهاد رای دادند و سال بعد کشور فرانسه آنرا قانونی شناخت. حرارت و فشار در این معیار تأثیری ندارد و میتوان در هر آزمایشگاه فیزیک مجهزی آنرا تهیه نمود. دقت مقایسه و نسخه برداری از متر قانونی Breteuil بتوسط میکروسکپ comparateur در حدود اعشار میکرون بود، درحالیکه دوخط طیفی ظریف را میتوان با دقت 10^{-4} انگسترم با یکدیگر مقایسه کرد. پس معیار جدید را میتوان با دقت بیشتری تهیه و بازرسی کرد.

همچنین تعریف درجه کلوین Kelvin نیز اندکی فرق کرده است. امروزه نقطه ثابت مقیاس ترمومتری مطابق است با مختصات نقطه سه گانه آب. میدانیم که اگر آب و یخ و بخار آب بسیار خالص در مجاورت همدیگر متعادل شوند طبق قاعده فازها $0 = 3 - 3 = 0$ است. یعنی درجه حرارت و فشار در این نقطه برای آب کاملاً خالص و بی گاز مقادیر ثابت و تغییرناپذیری هستند. در تعریف جدید درجه حرارت نقطه سه گانه آب برابر 273.15° کلوین گرفته شده است. میتوان بجای آن درجه سانتیگراد (Celsius) را بکاربرد و بزرگی درجات مساوی است ولی صفر سلزیوس برابر 273.15° کلوین میباشد.

واحد جرم فرق نکرده و کیلوگرم قانونی وزن استوانه پلاتینی نمونه (محتوی ۱٪ Ir) موجود در موزه Breteuil است که از جرم یک دسی متر مکعب آب در $4^\circ C$ ۲۷ میلی گرم سنگین تر است و چون لیتراز از روی کیلوگرم قانونی تعریف میشود و با واحد متر ارتباطی ندارد پس میلی لیتر یا ml با سانتیمتر مکعب اندکی اختلاف خواهد داشت.

در باره واحد زمان باید گفت که تا سال ۱۹۴۰ معیار سنجش زمان حرکت وضعی زمین به گرد خود بود ولی در سالهای بعد معلوم شد که روز متوسط خورشیدی یا روز متوسط اخترى (sidéral) فاصله زمانی ثابتی نیستند زیرا سرعت گردش زمین به دور خود ثابت نیست و تغییرات قری و حتی نامنظم و ناگهانی دارد. میدانیم که روز خورشیدی فاصله زمانی میان دو عبور متوالی خورشید از نصف النهار محل را گویند و روز اخترى عبارت است از فاصله میان دو گذر یک ستاره از نصف النهار محل. روز خورشیدی بعلت حرکت انتقالی زمین به گرد خورشید تقریباً ۴ دقیقه از روز اخترى بلندتر است. امروزه برای مقاصد علمی، بویژه مکانیک اجرام آسمانی و پژوهش های فضائی، زمان یکنواختی بنام Ephemeris Time (E.T.) بکار میبرند که از روی گردش ماه به گرد زمین بدست میآید. این زمان یکنواخت اختلاف ناچیزی با زمان دورانی rotational دارد که متغیر

است. برای کارهای روزانه تعریف ثانیه از روی روز متوسط خورشیدی کافی است و ثانیه قانونی عبارت است از $\frac{1}{86400}$ روز خورشیدی متوسط در سال ۱۹۰۰ میلادی.

همچنین آمپر واحد شدت جریان را از روی نیرویی که بین دوسیم هادی موازی و به مقطع بسیار کوچک در خلاء ایجاد میشود تعریف میکنند. اگر فاصله میان دوسیم یک متر و این نیرو برابر 2×10^{-7} نیوتن در متر باشد شدت جریان مساوی است با یک آمپر و میدانیم که نیوتن 10^9 دین یا $\frac{1}{981}$ کیلوگرم نیرو میباشد.

از سوی دیگر بعلاوه بکار رفتن واحدهای بسیار بزرگ و بسیار کوچک که در شناسائی دوجهان مادی بینهایت بزرگ و بینهایت کوچک مورد نیاز است برای مشخص کردن اضعاف و اجزای یکاها پیشوندهائی متداول شده است (پیشوندی *préfixe* لفظی است که به ابتدای واژه افزوده میشود). مثلاً پیشوند کیلو هزار برابر، مگا یا M یک میلیون برابر (10^6)، گیگا G هزار میلیون برابر (10^9) و ترا Tera یا T هزار میلیارد (10^{12}) واحد اصلی را نشان میدهد. مانند مگاتن، مگاسیکل، ترا هرتز و غیره. همچنین پیشوند میکرو 10^{-6} ، نانو 10^{-9} و پیکو 10^{-12} برابر واحد سفروض را بنمایند. مثلاً پیکوکوری واحدی از dose بوده در رادیوشیمی متداول میباشد و برابر است با 3.7 ر. اتم تجزیه شده در ثانیه یا 2.2 شماره در دقیقه که با شمارنده های حساس قابل سنجش است (در اینجا شماره یعنی ضربه کنتور گایگر مولر). خود کوری واحد بزرگی بوده برابر است با رادیوآکتیویته یک گرم رادیم معمولی یا رادیم 2.26 که با فرآورده های تجزیه ی خود در تعادل است و مطابق با $10^9 \times 3.7$ اتم تجزیه شده در ثانیه میباشد.

اکنون به پردازیم به مطالبی از شیمی بالاخص. یک موضوع مهم وجود کاتیون هیدروژن H^+ یا پرتون بحالت آزاد در محلول است. این پرتون هیدروژنی است که از آن تنها الکترون موجود را کنده ایم. پس عبارت است از پرتون یا هسته هیدروژن و ابعاد آن با بزرگی هسته های دیگر قابل مقایسه است. میدانیم که شعاع هسته هیدروژن در حدود 10^{-13} انگسترم یا 10^{-12} سانتیمتر است در حالیکه ملکول آب که مهمترین حلال است قطری در حدود 10^{-8} انگسترم دارد. و قطرین های معمولی نیز در همین حدود است. پس کاتیون H^+ چون در حدود صد هزار بار از ملکول آب کوچکتر است نمیتواند پهلوی آن بصورت آزاد بماند و حتماً به ابرهای الکترونی خارجی ملکول آب یعنی جفت Pz^2 میچسبد و به اصطلاح با آن مجتمع *associé* میشود و این هیدر نیوم $[H_3O]^+$ درست میکند. همچنین پرتون میتواند در عین حال به دو ملکول آب بچسبد و کاتیون $[H_5O_2]^+$ ایجاد کند. پس در واکنش هایی که در آن کاتیون هیدروژن در حلال آب شرکت میکنند نوشتن این پرتون بصورت H^+ از حقیقت بدور است ولی چون بیشترین ها مانند کاتیون هیدروژن هیدراته و آبدار هستند میتوان برای اختصار بویژه برای موازنه واکنش ها فرمول H^+ را هنوز بکار برد.

طبق نظریه Broensted - Lowry اسید جسمی است که پرتون از دست دهد قلیا جسمی است که

پرتون بگیرد. پس در واکنش:

کرد. مثلاً اگر بخواهیم مختصات الکترون را با دقت 0.1 ر. انگستریم معلوم کنیم Δv یعنی خطای اندازه گیری سرعت الکترون مساوی 1.10 سانتیمتر در ثانیه میشود که $\frac{1}{33}$ برابر سرعت نور در خلاء است. در حالیکه میدانیم که تندی حرکت الکترون نزدیک $\frac{1}{11}$ سرعت نور است. از اینرو نمیتوان منحنی های دقیق هندسی به مدار الکترون در فضائسبب داد فقط میتوان تراکم یا احتمال وجود آنرا پیش بینی کرده اربیتال ها یا لانه های الکترونی را بدست آورد و در هر صورت الکترون به شکل ابر است نه بصورت ذره ای بینهایت کوچک با سرعت بزرگ.

Schroedinger شرودینگر الکترون را موج ساکنی انگاشته معادله مشهور خود را برای اتم یک الکترونی اعلام کرد. معادله شرودینگر تابع موجی دیفرانسیلی است و تغییرات Ψ^2 را بحسب x, y, z نمایش میدهد و Δv چگالی احتمال وجود الکترون را در حجم Δv نشان میدهد. از حل معادله شرودینگر منظره خارجی اربیتال های s, p, d, f بدست میآید و سه عدد کوانتومی مهم یعنی شماره کوانتیک بنیادی n ، شماره کوانتیک سمتی l و شماره کوانتومی مغناطیسی m بطور طبیعی پیش میآیند. اربیتال ناحیه ای است از فضا که احتمال وجود الکترون در آن از مقدار معینی مثلاً 90% بیشتر است.

بغیر از سیستم های یک الکترونی مانند H, H^+, He, Li^{++} و برخی سیستم های دو الکترونی مانند H_2 و He استفاده از مکانیک موجی نیز با دشواری هائی روبرو شد و بطور کلی برای اتم هائی که بیش از ده الکترون دارند محاسبات مکانیک کوانتائی صادق نیست. اگر بخواهیم نیروهای دافعه بین الکترونها را در معادله شرودینگر دخالت دهیم معادله دیفرانسیلی پیچیده ای بدست میآید که تقریباً لاینحل است. بویژه در مورد واکنش های شیمیایی که با تغییرات ناچیزی در انرژی کلی اتمها همراهند (مثلاً هنگام محاسبه حرارت واکنش) پیش بینی های مکانیک کوانتومی بیشتر جنبه کیفی دارد و حتی نیم کمی هم نیست. در اتمهای بزرگ screening effect یعنی پوشیده شدن هسته توسط الکترون های عمقی نیز در کار است.

در ملکولهای بزرگ نیز مکانیک موجی با اشکالات تازه ای مواجه میشود. طبق تعریف، ملکول مجموعه ایست از چند اتم که انرژی این سیستم از مجموع انرژی های اتم های جدا گانه دست کم ده کالری برمل کمتر است و تشکیل ملکول همراه است با درهم رفتن و آمیختن (overlapping) اربیتالهای اتمی. الکترون های موجود در ملکول در عین حال تحت تأثیر جاذبه هسته های متعددی هستند از اینرو شکل اربیتالها در ملکول باید دگرگون شده باشد. الکترون در ملکول متعلق به همه هسته ها است و تئوری اربیتالهای ملکولی MO درست تر است از اینکه اتم ها را در ملکول مستقل به پنداریم (تئوری V.B. یا L.C.A.O.). در ملکول اربیتالهای s, p, d تبدیل میشود به بندهای σ, π, δ . گاهی اوقات مجبوریم وجود هیبریدهای چندرگه مانند sd^3p^3 را بپذیریم در حالیکه درهم آمیختن بارهای منفی که همدیگر را دفع میکنند زیاد مفهوم نیست. الکترون های پی گاهی اوقات بی حرکت یا localisé هستند و گاه دیگر متحرک یا délocalisé هستند مانند ملکول بنزن.

با وجود این دشواری‌ها شیمی کوانتیک و مکانیک موجی خدمات شایانی در شناسایی ساختمان اتم‌ها و ملکولهای ساده و محاسبه انرژی آنها انجام داده است و در مدت چهل سال بزرگترین دستیار شیمی تئوریک بشمار آمده است .

در سالهای اخیر استفاده از تئوری‌های پیچیده مکانیک موجی روبه کاهش بوده است (۳) و دانشمندان بسوی مدل‌های ساده و آسان گرائیده‌اند. لینت Linnett، لودر Luder و چندتن دیگر نظریه دافعه الکترونی را پذیرفته‌اند که از نظر سادگی بسیار جالب است. طبق این نظریه اگر بند کووالانسی، یک جفت الکترون با اسپین‌های مخالف باشد وجود بند سه الکترونی $\uparrow\downarrow$ یا $\uparrow\uparrow$ در صفحه منصف عمود بر محور بین دو هسته امکان دارد و باین ترتیب فرمول بنزن که مدتها مورد مناقشه بود بخوبی توضیح داده میشود (۳). حتی ممکن است الکترون‌های مشکل بند از همدیگر مجزا و به فواصل متساوی از یکدیگر باشند مانند O_2 (بند چهار الکترونی) یا استیلن (بند شش الکترونی) بشرط اینکه همه در صفحه عمود بر محور ملکول از میان محور دو هسته بوده باشند تا نیروهای جاذبه با دو هسته مثبت برای همه یکسان باشد .

موضوع مهم دیگر طبیعت نیروهای وان دروالز است که از گشتاورهای قطبی آنی اتمها و تأثیر آنها بر یکدیگر پدیدار میشود و سبب نیروهای جاذبه میان دو اتم مشابه یا مخالف میشود. برای محاسبه این نیروها معادله معروف لنارد جونس Lennard - Jones بکار میرود که برای تعیین انحراف از حالت کامل در گازهای کمیاب هوا و چند گاز معمولی ساده صادق است ولی در مواقعی که نیروهای وان دروالز شدید در کار است، مانند جذب سطحی در اجسام فعال از قبیل زغال اکتیف و الک‌های ملکولی، برای توضیح پدیده‌ها مکفی نیست. مثلاً اگر تغییرات طولی یک میله زغال اکتیف را بهنگام برجذبی ملکولهای غیر قطبی مانند CH_4 یا CCl_4 دقیقاً با میکروسکوپ اندازه بگیریم در ابتدای ایزوترم جذبی، انقباض یا تراکمی در حدود ۰.۰۰۵ ر. تا ۰.۰۰۴ درصد مشاهده میشود که تا کنون توضیح مناسبی برای آن پیدا نشده است با وجود آنکه فقط نیروهای وان دروالز باعث انقباض است (۴). برجذبی یک گاز در سطح جسم جامد باید همواره سبب انبساط جامد شود زیرا جذب جسم دیگر کشش سطحی را کاسته قوای جاذبه بین اتمهای جامد را تقلیل میدهد. این پدیده عجیب را anomalous contraction نامیده‌اند. همچنین بنظر میرسد که در فرمول لنارد جونس حتماً باید شکل ملکولها را نیز دخالت داد .

پس مکرراً تأیید میکنیم که در علوم مادی پایه کار بر تجربه و آزمایش استوار است. هر تئوری و نظریه تا هنگامی دارای اعتبار است که آزمایش خلاف آنرا نشان ندهد. اگر در نتیجه افزایش دقت اندازه‌گیری، یا بکار بردن وسائل بهتر، یا اجرای آزمایش‌های نوین وبی سابقه اعداد بدست آمده در عمل بانظریه‌های موجود سازگار نباشد باید به آن نظریه بادیده تردید نگریست و در صدد تصحیح آن برآمد. بشرط اینکه آزمایشها بارعایت همه اصول علمی و فنی نو انجام گرفته، و حداکثر استفاده از علوم ریاضی بعمل آمده باشد و پژوهندگان دیگری نیز به نتایج مشابهی رسیده باشند.

منابع

- ۱- ف. فرحان - نشریه دانشکده فنی ، شماره ۵ ، ۱۳۴۵ ، صفحه ۷۶
- ۲- ف. فرحان - نشریه دانشکده فنی ، شماره ۷ ، ۱۳۴۶ ، صفحه ۱
- ۳- ف. فرحان - نشریه دانشکده فنی ، شماره ۹ ، ۱۳۴۶ ، صفحه ۳۸
- ۴- ف. فرحان - نشریه دانشکده فنی ، شماره ۳ ، ۱۳۴۴ ، صفحه ۲۰