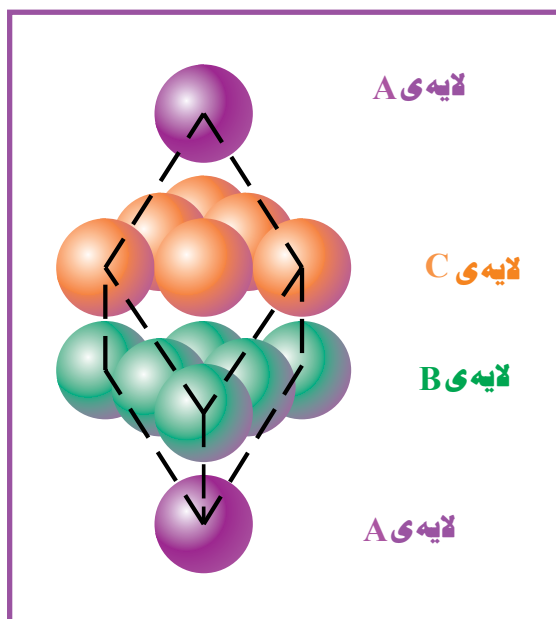


فلزات



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 بر اساس 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
 فلزات قلیایی خاکی
 فلزات واسطه
 گازهای نجیب
 نافلزات
 لانتانیدها و اکتینیدها

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	تضعید 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

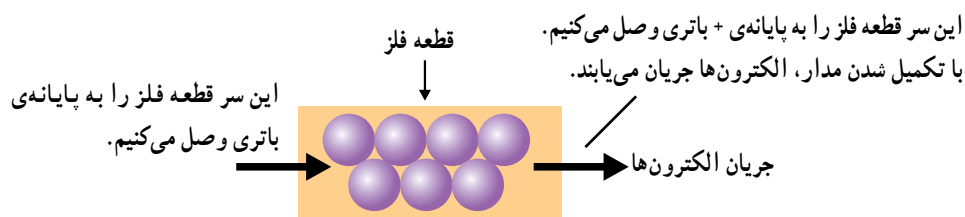
** Js⁻¹m⁻¹K⁻¹ . ژول بر ثانیه . متر درجه

*** 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.

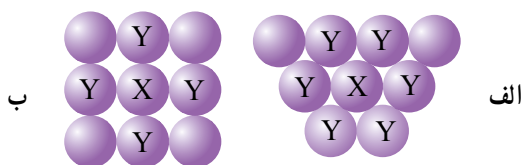
بالا بودن دمای جوش فلزات نشان می‌دهد که رها کردن یون‌های فلزی و الکترون‌های آزاد و متحرکی که آن‌ها را احاطه کرده‌اند به صورت اتم‌های مجزا کار دشواری است. مثلاً، فلز گالیم (Ga) دمای ذوب پایینی دارد (C ۲۹/۸) که نشان می‌دهد در این مورد نیروهای پیوند فلزی حاکم بین اتم‌های فلز در حالت جامد ضعیف است، اما گالیم 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 و جوه 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

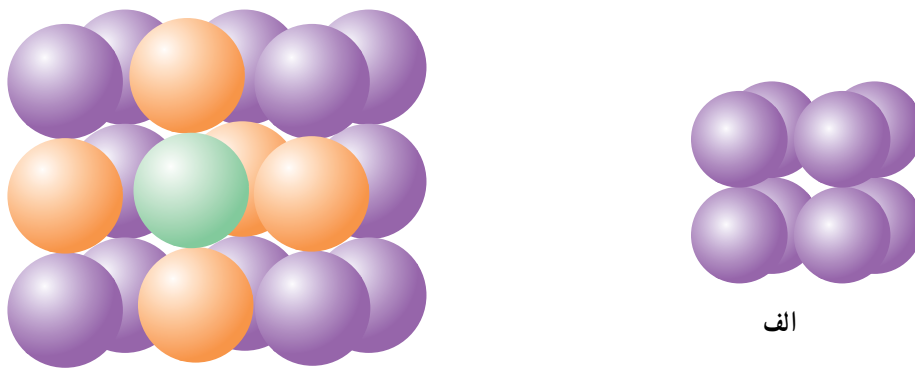
۱- bcc=body-centered cubi ۲- ccp=cubic close-packed ۳- hcp=hexagonal close-packed

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:

$$\text{ضریب انباشتگی} = \frac{\text{حجم گوی‌ها در سلول‌های واحد}}{\text{حجم سلول واحد}} \quad \text{۱-۰}$$

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

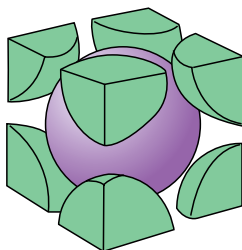
ضریب انباشتگی در یک ساختار مکعبی ساده تنها حدود ۵۲٪ است. عدد کوئوردیناسیون که در واقع تعداد نزدیک‌ترین گوی‌های مجاور با هر یک از گوی‌هاست در ساختار مکعبی ساده شش است. این شش گوی، شش گوشه‌ی یک هشت وجهی منتظم را تشکیل می دهند که بخشی از آن در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



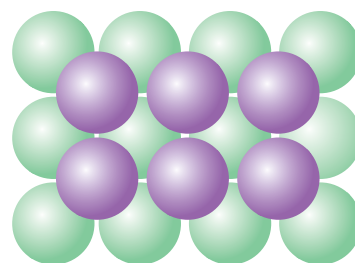
شکل ۳-۴ نمایش انباشتگی گوی‌ها در یک مکعب ساده ب

(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 پر گوی‌ها 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.



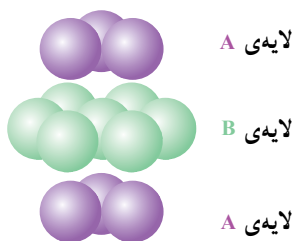
ب



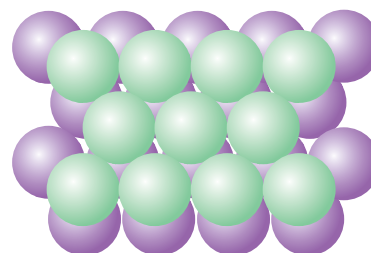
الف

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 شش‌گوشه‌ای 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 شش‌گوشه‌ای 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.



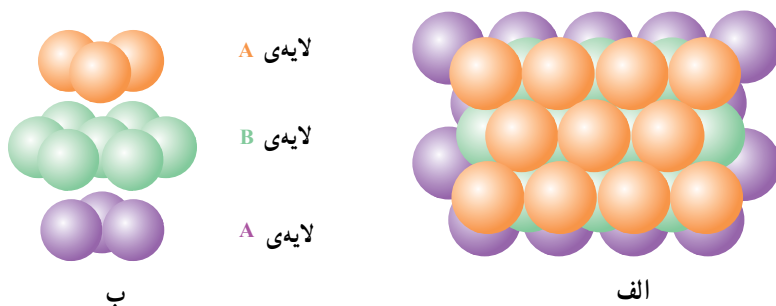
ب



الف

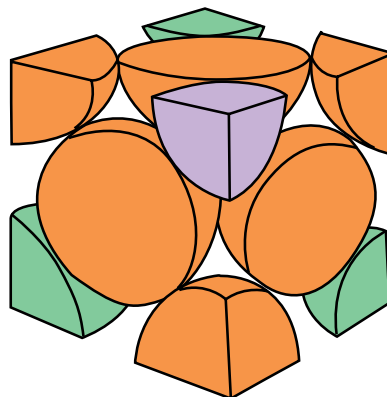
شکل ۳-۶ آرایش شش‌گوشه‌ای تنگچین (الف) گوی‌ها در لایه‌ی تنگچین دوم (لایه‌ی B) در فرورفتگی‌های به‌وجود آمده بین گوی‌ها در لایه‌ی اول (لایه‌ی A) قرار گرفته‌اند. توجه کنید که با قرار گرفتن لایه‌ی دوم بر روی لایه‌ی اول هنوز منافذی وجود دارند که از پشت این دو لایه می‌توان سمت مقابل را دید. تمام لایه‌های فرد 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.

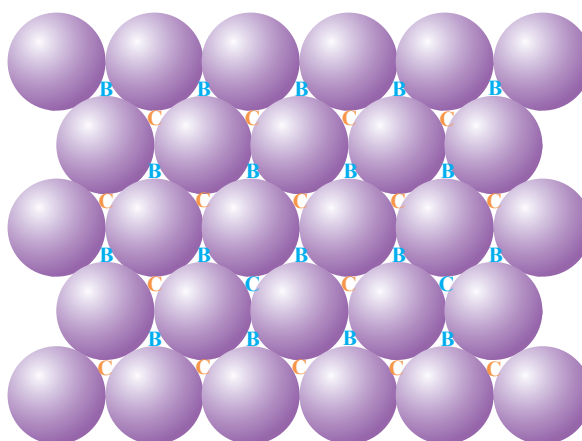
به طوری که مشاهده می‌شود تفاوت شش گوشه‌ای تنگچین و مکعبی تنگچین تنها در توالی قرار گرفتن لایه‌ها بر روی یکدیگر است و چندین فلز وجود دارند که با تغییر شرایط، یکی از این دو ساختار را اختیار می‌کنند. توجه کنید که آرایش تنگچین ABCABC هم‌ارز ساختار مکعبی مراکز وجوه پر (fcc) است (شکل ۸-۳).



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: $4 = \frac{1}{4} \cdot 6 + \frac{1}{8} \cdot 8$ است.

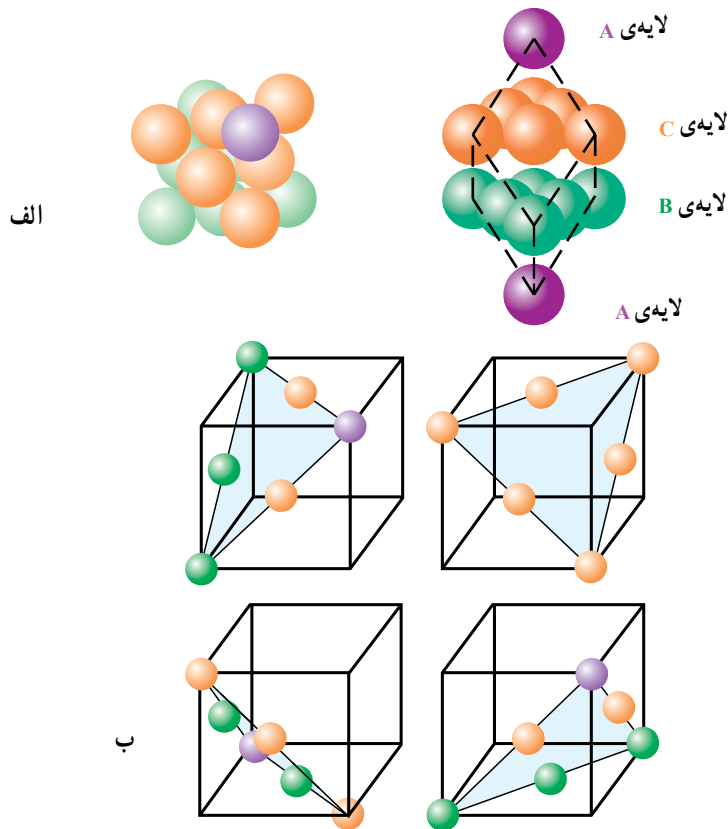
تمرین

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 به‌وسیله‌ی 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 انبساطی در ccp هم حدود ۷۴٪ و عدد کوئوردیناسیون اتم‌ها نیز ۱۲ است. طرز محاسبه‌ی ضریب انبساطی در سلول واحد مکعبی مراکز وجوه پر در داخل کادر نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۰ آرایش تنگچین 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 تنگچین را که بر قطر مکعب در سلول واحد عمودند مشاهده می‌کنید. توجه کنید که ccp نوع آرایش تنگچین 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:

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

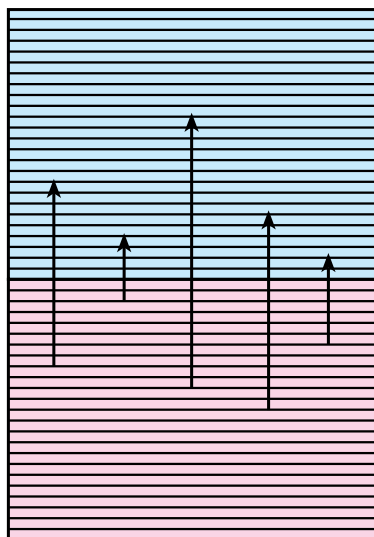
تمرین

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

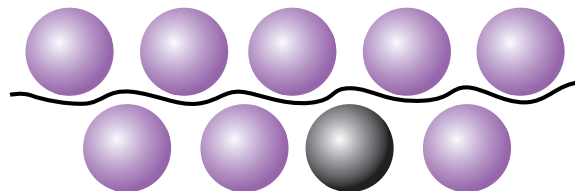
چنانچه سر یک میله‌ی فلزی را گرم کنیم سر دیگر این میله نیز از طریق هدایت گرما گرم خواهد شد. در واقع انرژی گرمایی سبب افزایش ارتعاش اتم‌ها می‌شود و الکترون‌های ظرفیت به‌طور مؤثر انرژی ارتعاشی را به اتم‌های دیگر منتقل می‌کنند. قبلاً به این نکته اشاره کردیم که رسانایی الکتریکی فلزات با افزایش دما کم می‌شود، 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).

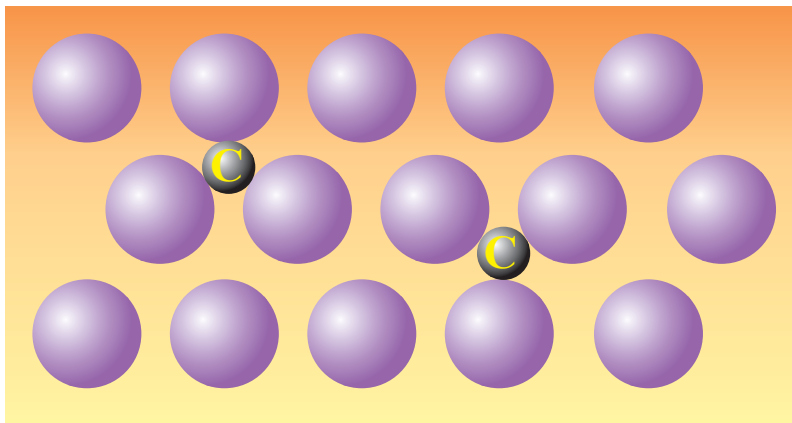


شکل ۳-۱۲ با افزودن اتم های ناخالصی (اتم تیره رنگ) سُر خوردن لایه های اتم ها (خط موج دار) در فلز میزبان مشکل تر می شود در نتیجه سختی آلیاژ نسبت به فلز خالص بیشتر است.

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 سر 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

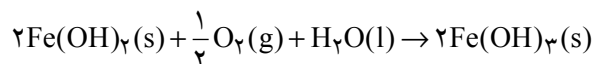
آرایش الکترونی اتم آهن به صورت $Ar3d^64s^2$ است و بیشترین حالت اکسایش آهن در ترکیبات آن شش است که در یون فرات مانند باریم فرات ($BaFeO_4$) مشاهده می‌شود. اعداد اکسایش متداول آهن در محلول‌های آبی $+2$ و $+3$ است.

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.

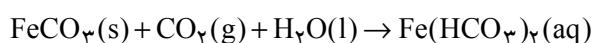
۱- Interstitial

۲- Substitutional

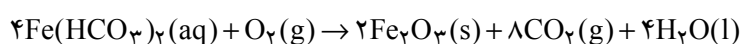
آهن (II) خصلت کاهندگی دارد. مثلاً، محلول فرسولفات بر اثر آبکافت به صورت Fe(OH)_2 رسوب می‌کند و این رسوب با اکسیژن هوا به صورت Fe(OH)_3 به رنگ قرمز قهوه‌ای درمی‌آید:



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:

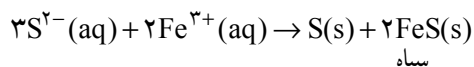
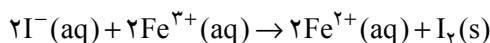


آهن (II) در این محلول در معرض هوا به آهن (III) اکسید نامحلول تبدیل می‌شود:



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

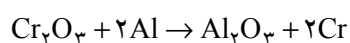
از فلز در معرض اکسیژن و رطوبت هوا قرار می‌گیرد و خوردگی به کندی ادامه می‌یابد. برای محافظت آهن در برابر خوردگی می‌توان سطح آن را به وسیله‌ی قشر محافظی از گریس، رنگ یا یک فلز دیگر پوشاند. مثلاً، آهن گالوانیزه ورقه آهن است که با فلز روی اندوده شده است. بر اثر عوامل جوی سطح فلز روی از لایه چسبنده‌ای شامل 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.

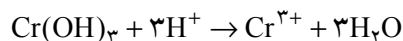
۳-۶-۲ کروم

آرایش الکترونی اتم کروم به صورت $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ است. بیشترین حالت اکسایش کروم در ترکیبات آن مانند پتاسیم کرومات K_2CrO_4 ، و پتاسیم دی‌کرومات به $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ شش است. در محلول آبی یون‌های آب پوشیده‌ی $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$ سبزرنگ و $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2+}$ 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 $(\text{FeO}, \text{Cr}_2\text{O}_3)$ 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:



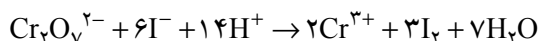
کروم فلزی سخت و شکننده و صیقل‌پذیر است. کروم در برابر عوامل خوردگی بسیار مقاوم است از این رو در تهیه‌ی آلیاژها و در آب کروم کاری به کار می‌رود. یون کروم (III) بر اثر اضافه کردن قلیا رسوب سبز ژلاتینی کروم (III) هیدروکسید تولید می‌کند. این یک هیدروکسید دوخصلتی است که در اسیدها و بازها حل می‌شود. در اسیدها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

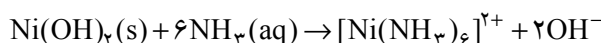
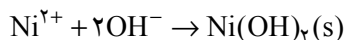
یون‌های کرومات و دی کرومات در محلول با یکدیگر در حال تعادل اند و این تعادل به pH بستگی دارد. کروم (VI) در محیط قلیایی به صورت یون زردرنگ کرومات و در محیط اسیدی به صورت یون نارنجی رنگ دی کرومات است. یون دی کرومات یک عامل اکسنده قوی است مثلاً در واکنش با محلول یدید، کروم از حالت اکسایش (VI) به حالت (III)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

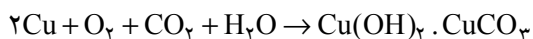


محلول آبی Ni^{2+} با یون سیانید یون تتراسیانونیکلات (II)، $[Ni(CN)_4]^{2-}$ پدید می‌آورد.

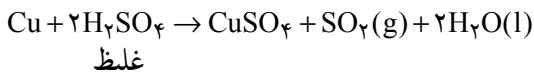
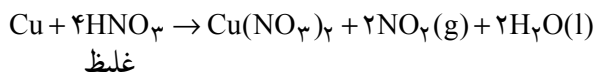
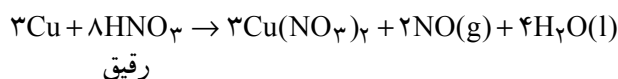
۳-۶-۴ مس

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

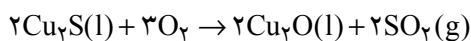
محفوظ نگه می‌دارد.



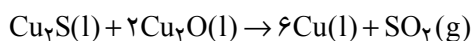
مس در محلول غلیظ سولفوریک اسید و محلول‌های غلیظ و رقیق نیتریک اسید حل می‌شود:



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:

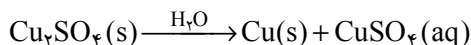


سپس از واکنش مس (I) اکسید و مس (I) سولفید به حالت مذاب، فلز مس آزاد می‌شود:



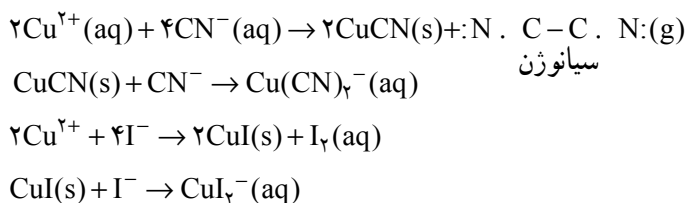
مس به دست آمده در این مرحله ناخالص است. پس از سوزاندن ناخالصی‌هایی مانند آرسنیک و گوگرد ناخالصی‌های دیگر را که به طور عمده نقره و طلاست از راه برقکافت جدا می‌کنند. در ظرف برقکافت تیغه‌های مس ناخالص را به عنوان آند و تیغه‌های مس خالص را به عنوان کاتد به کار می‌برند و به عنوان الکترولیت هم از محلول رقیق 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 آبوشیده‌ی $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 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:



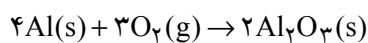
آن دسته از ترکیبات مس (I) که بیشتر خصلت کووالانسی دارند، مانند هالیدها، سولفید و سیانید، پایدارند به طوری که با افزودن محلول یون‌های یدید یا محلول یون سیانید به محلول مس (II)،

این یون کاهیده می شود :

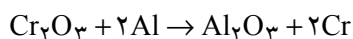


۳-۶-۵ آلومینیم

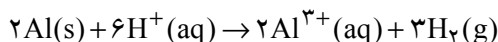
آلومینیم به صورت بوکسیت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) و سیلیکات‌های آلومینیم در طبیعت یافت می شود و بعد از اکسیژن و سیلیسیم سومین عنصر فراوان پوسته‌ی زمین است. فلز آلومینیم از راه برکافت محلول مذاب (C ۹۰۰ تا C ۱۰۰۰) کریولیت (Na_3AlF_6) که حاوی ۵ تا ۷ درصد آلومینیم فلئوئورید، AlF_3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



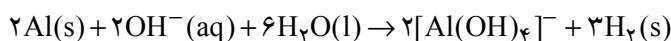
با توجه به گرمای زیاد حاصل از این واکنش از آلومینیم برای آزاد کردن برخی از فلزات از اکسید مربوط (روش آلومینوترمی) استفاده می شود. مثلاً در واکنش زیر :



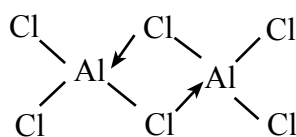
آلومینیم فلزی واکنش پذیر است و در واکنش با اسیدهایی مانند هیدروکلریک اسید یا سولفوریک اسید، هیدروژن آزاد می کند :



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



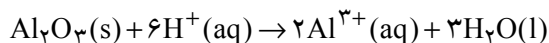
تمام هالیدهای آلومینیم شناخته شده اند. آلومینیم فلئوئورید که یک جامد یونی است از واکنش با HF با Al_2O_3 در C ۷۰۰ به دست می آید. سایر هالیدهای آلومینیم از واکنش مستقیم هالوژن با آلومینیم حاصل می شود. آلومینیم تری کلرید (AlCl_3) به عنوان کاتالیزگر فریدل-کرافتس در برخی از واکنش‌های آلی به کار برده می شود. 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 می یابد و رسانایی الکتریکی آن به حدود صفر می رسد. این مولکول‌های دویار^۱ کووالانسی اند و هر اتم Al تقریباً به طور چهاروجهی به وسیله‌ی



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

^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:

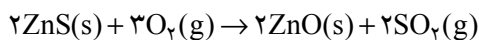


یون تتراهیدروکسی آلومینات $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ یکی از ترکیبات مفید آلومینیم، سولفات آن است $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ که در کاغذسازی، رنگرزی پارچه جهت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

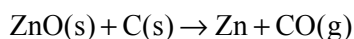
۳-۶-۶ روی

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:

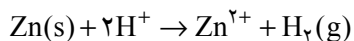


سپس اکسید حاصل را با کک در C ۱۲۰۰ می‌کاهند:



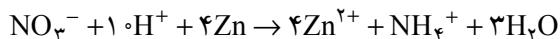
از فلز روی برای پوشش آهن (آهن گالوانیزه) به منظور محافظت در برابر عوامل خوردگی و در برخی از آلیاژها مانند برنج (Cu, Zn) و برنز $(\text{Sn}, \text{Cu}, \text{Zn})$ و در تهیه‌ی باتری خشک استفاده می‌شود. روی اکسید و روی سولفید که سفید رنگ‌اند به عنوان رنگدانه‌ی سفید استفاده می‌شود. روی اکسید در صنعت لاستیک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

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



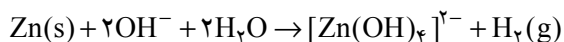
در واکنش فلز روی با نیتریک اسید رقیق کاهش یون نترات تا مرحله‌ی تشکیل یون آمونیوم

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.
- $N \cdot 6.022 \cdot 10^{23}$ (عدد آووگادرو) ، $137/33 \text{ g/mol}$ ، 10^{-8} cm ، 1 \AA ، 10^{23} ، $6.022 \cdot 10^{23}$ (عدد آووگادرو)
- 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 100 \AA بگیرد. حجم کره $\frac{4}{3} \cdot r^3$ است. $7/14$ 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 100 \AA بگیرد [مطالعه‌ی آزاد].