

واقعیت یا توهم

ارتباط تقارن و نقطه ذوب

امیر غلامی، کارشناس ارشد شیمی

اشاره

نقطه ذوب یک ترکیب خالص، مقداری ثابت و مشخص است. از نقطه ذوب برای شناسایی و خالص سازی مواد استفاده می شود. نقطه ذوب با خواص دیگر یک ماده ارتباط دارد. نقطه ذوب معمولاً با افزایش جرم مولی افزایش می یابد مگر جایی که افزایش در جرم مولی، مربوط به جایگزینی گروه‌ها روی مولکول باشد و باعث کمتر شدن تقارن مولکول شود. در این مقاله با معرفی قانون کارنلی و استفاده از داده‌های عملی به رابطه میان نقطه ذوب و تقارن می پردازیم.

کلیدواژه‌ها: تقارن مولکولی، نقطه ذوب، ساختار بلوری، قانون کارنلی، اختلال مولکول

برای مواد مولکولی، یک قاعده تجربی ساده به این شرح وجود دارد: هرچه تقارن مولکولی یک ترکیب بالاتر باشد، نقطه ذوب آن بالاتر است. این قانون برخلاف شواهد و واقعیت‌هاست، زیرا بسیاری از مواد که دارای تقارن بالایی هستند، گشتاور دو قطبی صفر دارند و حتی در برخی حالت‌ها می بینیم گشتاور چهار قطبی آن‌ها نیز صفر است. بنابراین انتظار می رود نیروهایی که مولکول‌های بلوری را در کنار هم نگه می دارد ضعیف تر از نیروهای بین مولکولی ترکیب‌هایی باشند که تقارن کمتری دارند.

قانون کارنلی و شواهد تأییدکننده آن

توماس کارنلی به رابطه میان نقطه ذوب و تقارن مولکولی در سال ۱۸۸۲ پی برد. بنا به این قانون، از دو یا چند ترکیب ایزومری، ایزومری که متقارن، فشرده و منظم‌تر است، نقطه ذوب بالاتری نسبت به ایزومری دارد که نامتقارن‌تر است و زنجیره‌های طولانی دارد. این قانون با وجود سابقه طولانی و سودمندی آن، به خوبی شناخته نشده است. در این زمینه کارهای بیشتری توسط مایکل انجام شد. هوکل در کتاب شیمی آلی خود در سال ۱۹۳۱ به این قانون اشاره کرده است. گاوزوتی نیز ارتباط میان تقارن مولکولی، فشردگی و نقطه ذوب را نشان داد. شواهد تجربی قانون کارنلی را تأیید می‌کند. این شواهد قانع‌کننده در مورد اثر تقارن مولکولی در ایزومرهای ساختاری یافت می‌شود. در جدول ۱ نقطه ذوب تعدادی از ایزومرهای ساختاری با یکدیگر مقایسه شده است. در هر مورد ماده‌ای که دارای بالاترین تقارن مولکولی است بالاترین نقطه ذوب را نیز دارد.

جدول ۱ نقطه ذوب (به کلوین) برخی ایزومرهای ساختاری

فرمول	ایزومر					
	نقطه ذوب	نام	نقطه ذوب	نام	نقطه ذوب	نام
C ₅ H ₁₂	۲۵۶/۶	۲ و ۲-دی‌متیل پروپان	۱۱۳/۳	متیل پنتان	۱۴۳/۵	پنتان
C ₈ H ₁₈	۳۷۳/۹	هگزامتیل اتان	۱۵۲/۷	۳-متیل هپتان	۲۱۶/۴	اوکتان
C ₆ H ₁₂	۲۹۷/۸	سیکلوهگزان	۱۹۸/۶	۲ و ۳-دی‌متیل - ۲- بوتن	۱۳۰/۷	متیل سیکلوپنتان
C ₇ H ₁₄	۲۶۵/۲	سیکلو هپتان	۱۵۳/۵	۱- هپتن	۱۴۶/۶	متیل سیکلوهگزان
C ₂ H ₄ Cl ₂	-	-	۲۳۷/۷	۱ و ۲- دی‌کلرواتان	۱۷۶/۲	۱ و ۱- دی‌کلرواتان
C ₃ H ₇ OH	-	-	۱۸۳/۷	۲- پروپانول	۱۴۷/۱	۱- پروپانول
C ₄ H ₉ OH	۲۹۸/۵	۲- متیل - ۲- پروپانول	۱۶۵	۲- متیل - ۱ پروپانول	۱۸۳/۳	۱- بوتانول
C ₆ H ₄ Cl ₂	۳۲۵/۹	پارا - دی کلروبنزن	۲۴۸/۴	متا - دی کلروبنزن	۲۵۶/۵	اورتو - دی کلروبنزن
C ₈ H ₁₀	۲۸۶/۴	پارا - زایلین	۲۲۵/۴	متا - زایلین	۲۴۸	اورتو - زایلین
C ₈ H ₁₆	۲۸۸	سیکلو اکتان	۲۴۰	۱ و ۱- دی‌متیل - سیکلو هگزان	۱۶۱/۹	اتیل - سیکلو هگزان
C ₈ H ₈	-	-	۴۰۵	کوبان	۲۶۸/۵	سیکلو تتران
C ₁₄ H ₁₀	-	-	۴۸۸	آنتراسن	۳۷۲/۴	فنانترن

جدول ۲ نقطه ذوب بنزن و تعدادی از مشتق‌های آن به کلوین

فرمول	نام	نقطه ذوب
C ₆ H ₆	بنزن	۲۷۸/۷
C ₆ H ₅ CH ₃	تولون	۱۷۸/۲
C ₆ H ₅ F	فلوئوروبنزن	۲۳۱
C ₆ H ₅ Cl	کلروبنزن	۲۲۸
C ₆ H ₅ Br	بروموبنزن	۲۴۲/۶
C ₆ H ₅ I	یدوبنزن	۲۴۱/۹
C ₆ H ₅ OH	فنول	۳۱۴/۱
C ₆ F ₆	هگزاfluorobenzene	۲۷۸/۵
C ₆ F ₅ H	پنتاfluorobenzene	۲۲۵/۹
C ₅ H ₅ N	پیریدین	۲۳۱/۶
۱ و ۴- دی‌آزین		۳۲۸/۲
۱ و ۳- تری‌آزین		۳۵۸/۲

وقتی که یک بلور ذوب می‌شود، آنتالپی و آنتروپی ماده، هر دو افزایش می‌یابند

نقطه ذوب معمولاً با افزایش جرم مولی افزایش می‌یابد. به جز در جایی که افزایش در جرم مولی مربوط به جایگزینی گروه‌ها روی مولکول باشد و باعث کم شدن تقارن مولکول شود. در جدول ۲، نقطه ذوب بنزن و برخی از مشتق‌های آن آورده شده است.

از میان این مشتق‌ها، نقطه ذوب ترکیب‌های پارا-، به دلیل متقارن‌تر بودن آن، نسبت به ترکیب‌های اورتو- و متا- بیشتر است. پیریدین نقطه ذوب پایین‌تری نسبت به بنزن دارد و تقارن آن هم از بنزن پایین‌تر است. در مقایسه با پیریدین، دی‌آزین و تری‌آزین تقارن بالاتری دارند و می‌بینیم که نقطه ذوب آن‌ها هم بیشتر است. انتظار می‌رود که در مولکول‌های قفسی، نقطه ذوب با افزایش جرم مولی فزونی یابد، اما برخی از داده‌ها در جدول ۳ نشان می‌دهد مولکول‌های قفسی، مانند آدامانتان و کوبان، دارای تقارن بالا هستند و نقطه ذوب بالا دارند.

جدول ۳ نقطه ذوب تعدادی از مولکول‌های قفسی
به کلوبین

فرمول	نام	نقطه ذوب
$C_{10}H_{16}$	آدامنتان	۵۴۳
$C_6H_{12}N_4$	هگزامتیلن تتراآمین	> ۵۲۳
C_{60}	باک مینسترفلورن	بالا
C_8H_8	کوبان	۴۰۵
$C_{10}H_{16}O$	کامفر	۴۵۲

ترمودینامیک ذوب

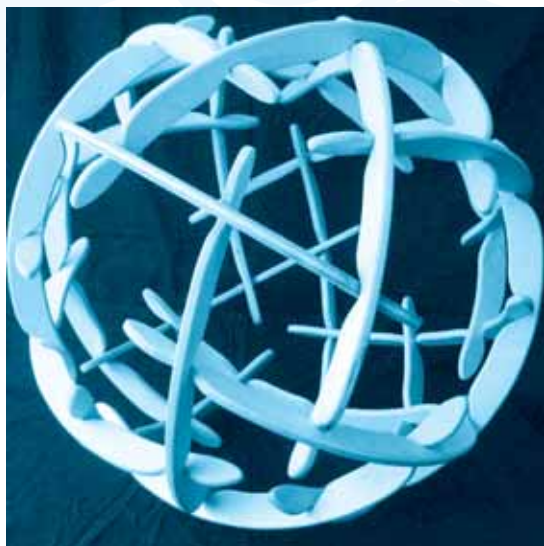
از آنجا که ذوب در فشاری ثابت، انجام می‌گیرد گرمای نهان ذوب با تغییر آنتالپی ذوب برابر است. وقتی که یک بلور ذوب می‌شود، آنتالپی و آنتروپی ماده، هر دو افزایش می‌یابند. تغییر آنتالپی ذوب مقدار انرژی مورد نیاز برای تبدیل بلور به یک مایع است. تغییر آنتروپی ذوب، اندازه‌گیری افزایش بی‌نظمی، در زمانی است که مولکول‌ها از محدودیت‌های بلور رهایی می‌یابند و به آزادی نسبی مایع می‌رسند. تغییر آنتالپی و تغییر آنتروپی را به راحتی می‌توان براساس مول اندازه‌گیری کرد. تغییر آنتروپی مولی ذوب نیز می‌تواند به‌عنوان کسری از ثابت گازها (R) بیان شود.

تقارن و اختلال در بلور و مایع

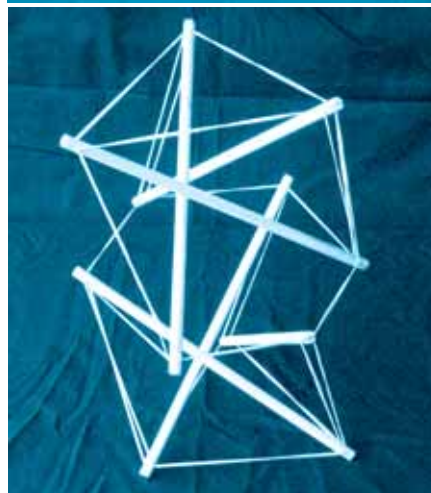
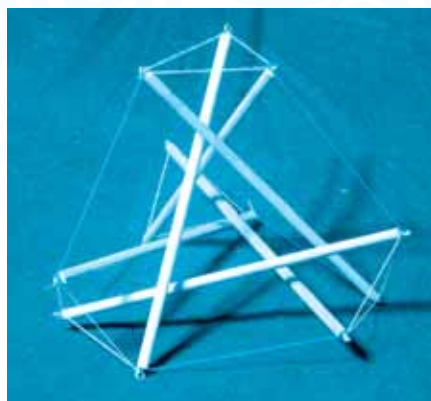
مهم‌ترین تفاوت میان حالت بلور و مایع، وجود تقارن در بلور است. از دید ماکروسکوپی، در یک مایع ایزوتروپیک باید خواص فیزیکی در سرتاسر مایع یکسان باشد. از سوی دیگر مایع متقارن، مایعی است که در تمام جهات دارای چرخش یکسان باشد. اگرچه مولکول‌ها در مایع، تا حد زیادی بی‌نظم هستند، اما در دامنه‌های کوتاه حدود چند قطر مولکولی، در آن‌ها نظم وجود دارد. مولکول‌ها در بلور، بنا به ویژگی تقارن آرایش می‌یابند که با توجه به گروه فضایی بلور توصیف می‌شود. یعنی این مولکول‌ها در مکان‌هایی با تقارن خاص قرار می‌گیرند که باید با گروه فضایی و معمولاً تقارن مولکول سازگار باشند. با این حال هیچ رابطه منحصر به فردی بین گروه فضایی یک بلور و گروه نقطه‌ای مولکول وجود ندارد.

تقارن و انعطاف‌پذیری مولکول

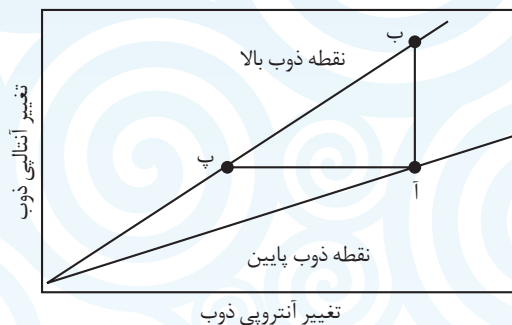
تمام اطلاعات در مورد تقارن مولکولی، در گروه نقطه‌ای ترکیب‌ها خلاصه شده است. اما ممکن است دو ایزومر ساختاری،



گروه‌های نقطه‌ای کاملاً متفاوت داشته باشند. گروه نقطه‌ای ممکن است در تعیین اینکه از دو مولکول، کدامیک متقارن‌تر است، چندان سودمند نباشد. تعداد تقارن چرخشی معیاری است که در قسمت‌های تابع چرخشی در مکانیک آماری ظاهر می‌شود، اما این محاسبه‌ها برای وارونگی مرکز یا صفحه تقارن طولانی است و خواص مولکولی را مانند دو قطبی الکتریکی تحت تأثیر قرار می‌دهد. یک مولکول انعطاف‌پذیر با درجه آزادی داخلی، معمولاً به یک چهره بندی در بلور محدود می‌شود، اما در مایع می‌تواند به یک چهره بندی مختلفی داشته باشد که در آن هیچ محدودیتی روی مولکول با حضور همسایگان ثابت تحمیل نمی‌شود. از این رو چنین بلوری، آنتروپی ذوب بالاتر از حد معمول خواهد داشت. هیدروکربن‌های راست زنجیر، نمونه خوبی در این زمینه هستند.



از دو و یا چند ترکیب ایزومری، ایزومری که متقارن، فشرده و منظم تر است، نقطه ذوب بالاتری نسبت به ایزومری دارد که نامتقارن تر است



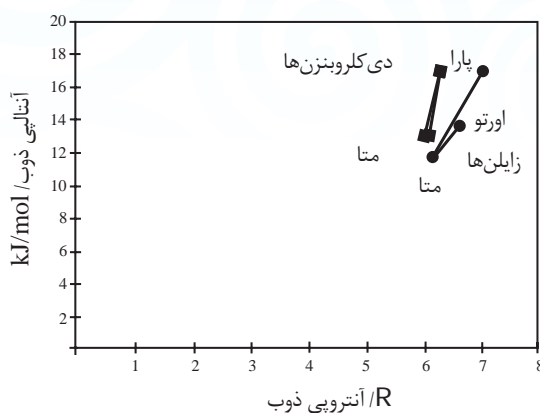
نمودار ۱ تغییر آنتالپی ذوب به عنوان تابعی از آنتروپی ذوب برای سه ماده

نمودار آنتالپی / آنتروپی

وقتی که روند نقطه ذوب را در نظر می‌گیریم باید تغییر آنتالپی و تغییر آنتروپی ذوب، به‌طور جداگانه در نقطه ذوب مورد بررسی قرار گیرد. یکی از راه‌های انجام این کار این است که نمودار تغییر آنتالپی و آنتروپی ذوب را برای هر ماده در یک صفحه مختصات رسم کنیم. اگر مقدار آنتروپی را روی محور افقی و مقدار آنتالپی را روی محور عمودی نمایش دهیم، نقطه ذوب برابر با شیب خط از مبدأ تا نقطه نشان داده شده است. هرچه نقطه ذوب بالاتر باشد، شیب خط تندتر خواهد بود. در این نمودار، ترکیب‌هایی که نقطه ذوب برابر دارند روی یک خط عبور از مبدأ قرار می‌گیرند. این نمودار را نمودار آنتالپی/آنتروپی می‌نامند. برای نمونه، نمودار ۱ برای سه ترکیب فرضی آ، ب و پ مشخص شده است. نقطه ذوب دو ترکیب ب و پ یکسان و بالاتر از نقطه ذوب ترکیب آ است. نمودار نشان می‌دهد که چگونه آنتالپی و آنتروپی به‌طور مستقل می‌توانند بر نقطه ذوب ماده اثر بگذارند. ذوب ترکیب ب در دمای بالاتر از ترکیب آ روی می‌دهد، زیرا آنتالپی تغییر ذوب آن بالاتر است، اگر چه تغییر آنتروپی هر دو ماده با هم برابر است. نقطه ذوب ترکیب پ هم در دمای بالاتر از ترکیب آ است، زیرا تغییر آنتروپی ذوب آن پایین‌تر است. در ترکیب‌هایی که دارای نقطه ذوب یکسان هستند همانند ب و پ، ممکن است تغییر آنتالپی و آنتروپی متفاوت، اما نسبت $\Delta H_{\text{fus}} / \Delta S_{\text{fus}}$ یکسان باشند.

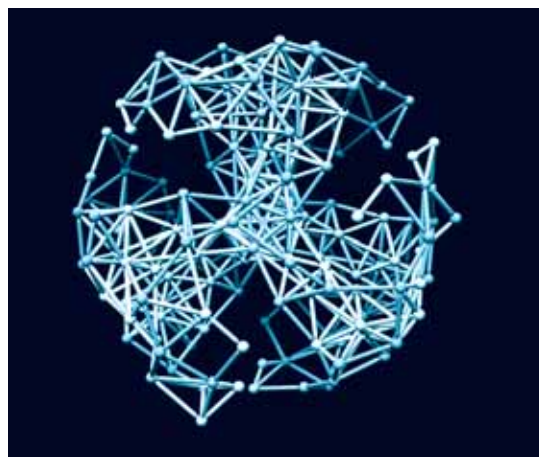
کاربرد قانون کارنلی برای انواع بلور

هر نوع بلوری، دارای تغییر آنتروپی ذوب ویژه‌ای است. قانون کارنلی در بیان ارتباط میان نقطه ذوب و تقارن در موارد مختلف به کار می‌رود. در ادامه، تغییر آنتروپی ذوب در قالب $\Delta S_{\text{fus}}/R$ مورد بحث قرار می‌گیرد. در مولکول‌های سخت با بلورهای منظم تغییر آنتروپی ذوب در حدود $\Delta S_{\text{fus}}/R \approx 7$ است. این قانون در سال ۱۹۰۸ توسط والدن اعلام شد. نمودار ۲ نمودار آنتالپی/آنتروپی را برای دو گروه از ایزومرها که بلورهای منظم دارند، نشان می‌دهد. در هر دوی این گروه‌ها که شامل دی‌کلروبنزن‌ها و زایلن‌ها می‌شوند، ایزومرهایی دارای بالاترین نقطه ذوب هستند که متقارن‌ترینند. در زایلن‌ها، گروه‌های متیل موجب اختلال چرخشی در هر دو فاز مایع و فاز بلوری می‌شوند ولی روی نقطه ذوب اثر نمی‌گذارند. این شکل نشان می‌دهد که برای هر گروه از ایزومرها، نقطه ذوب بالاتر ترکیب‌ها، از بالاتر بودن تغییر آنتالپی ذوب آن‌ها نتیجه می‌شود.

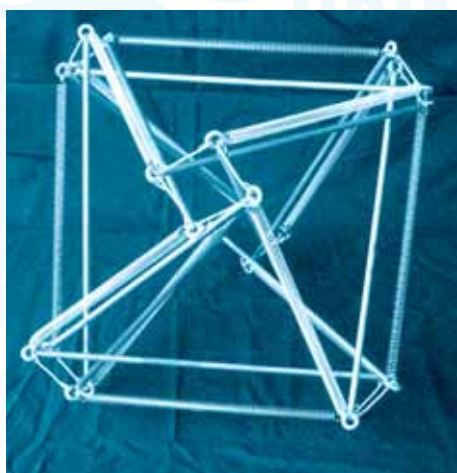


نمودار ۲ نمودار آنتالپی/آنتروپی برای دی‌کلروبنزن‌ها و زایلن‌ها

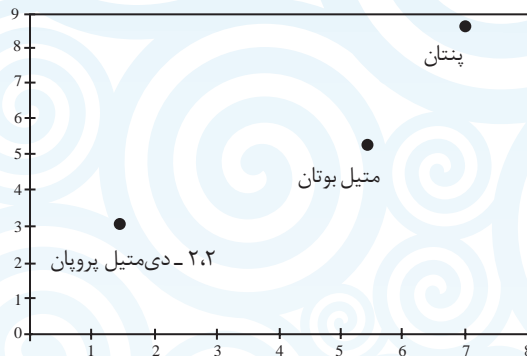
تغییر آنتروپی ذوب بلورهای نامنظم در مولکول‌های سخت، کاهش می‌یابد. در نقطه ذوب، اختلال چرخشی در بلور به وجود می‌آید. به‌طور معمول، مقدار $\Delta S_{\text{fus}}/R$ برای بلور بسیار بی‌نظم ۰/۵ تا ۲، و برای بلورهایی که بی‌نظمی جزئی دارند، ۲ تا ۵ است. تمایل به کاهش تغییر آنتروپی ذوب منجر به افزایش نقطه ذوب می‌شود.



گروه نقطه‌ای ممکن است در تعیین اینکه از دو مولکول، کدامیک متقارن تر است، چندان سودمند نباشد



از موارد، نقطه ذوب بالای یک بلور منظم با تقارن مولکولی زیاد، به علت اثرهای آنتالپی است، در حالی که نقطه ذوب بالا در یک بلور نامنظم از اثر آنتروپی نتیجه می‌شود. اعتبار زیاد قانون کارنلی می‌تواند در مولکول با تقارن بالا به علت تغییر آنتالپی ذوب بالا (در صورتی که بلور منظم باشد)، یا تغییر آنتروپی ذوب پایین (در صورتی که بلور نامنظم باشد) که هر دو عامل باعث افزایش نقطه ذوب بلور می‌شود.



نمودار ۳ نمودار آنتالپی/ آنتروپی برای ایزومرهای پنتان

نمودار ۳ آنتالپی/ آنتروپی را برای ایزومرهای پنتان نشان می‌دهد. متقارن‌ترین مولکول ۲،۲-دی‌متیل پروپان است که دارای تغییر آنتروپی ذوب پایینی است، زیرا بلور آن دارای چرخشی بی‌نظم است. دیگر ایزومرها این مقدار بی‌نظمی ندارند. آلکان‌های حلقوی مانند سیکلوهگزان، دارای بلور تقریباً کروی و بی‌نظمی هستند. این مواد دارای تغییرات آنتروپی ذوب کوچک و نقطه ذوب بالا هستند. به هر حال، قرار گرفتن یک گروه متیل به جای اتم هیدروژن، تمایل به بی‌نظمی را کاهش و تغییرات آنتروپی ذوب را افزایش می‌دهد و در نتیجه، نقطه ذوب کاهش می‌یابد.

بنا بر شواهد به دست آمده، بلورهایی که در آن‌ها پیوند هیدروژنی وجود دارد، نقطه ذوب بالایی دارند. به‌طور معمول تغییر آنتروپی ذوب بلورهای شامل پیوند هیدروژنی، در محدوده (۶ تا $\approx 3 \Delta S_{\text{fus}}/R$) قرار دارد. در هر صورت، تفاوت اصلی بین بلورهای دارای پیوند هیدروژنی و بدون پیوند هیدروژنی، مربوط به تغییر آنتالپی ذوب است نه تغییر آنتروپی آن. قانون کارنلی در مورد مواد دارای پیوند هیدروژنی، کارایی ندارد. در بلور مولکول‌های انعطاف‌پذیر، با زنجیره بلند مانند آلکان راست زنجیره، مولکول معمولاً در یک چهره بندی ثابت قفل شده است، این در حالی است که ذوب شدن شرایط را برای انعطاف‌پذیری بیشتر مولکول‌ها فراهم می‌آورد. در نتیجه، تغییر آنتروپی ذوب مولکول‌های انعطاف‌پذیر ممکن است بزرگ‌تر از حد معمول باشد و به‌طور معمول برای آن‌ها خواهیم داشت:

$$\Delta S_{\text{fus}} / R \geq 6$$

این مقدار با افزایش طول زنجیره افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

به‌عنوان یک قاعده کلی، نقطه ذوب ترکیب‌هایی که تقارن مولکولی بالایی دارند، بالا است. اساس این قاعده برگرفته از قانون کارنلی است. این قاعده بیشتر در شیمی آلی توسط شیمی‌دان‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. از دیدگاه ترمودینامیکی، بالا بودن نقطه ذوب ممکن است در نتیجه تغییر آنتالپی ذوب بالا، تغییر آنتروپی ذوب پایین، یا ترکیبی از این دو عامل باشد. در بسیاری

* منابع

- Dierking, I.; Blenkhorn, W.; Credland, E.; Drake, W.; Kociuruba, R.; Kayser, B.; Michael, T. Stabilising liquid crystalline blue phases. *Soft Matter*. 2012, 8, 4355–4362.
- Kasch, N.; Dierking, I.; Turner, M. Stabilization of the liquid crystalline blue phase by the addition of short chain polystyrene. *Soft Matter*. 2013, 9, 4789–4793.
- Archer, P.; Dierking, I. Experimental determination of the full Landau potential of bent-core doped ferroelectric liquid crystals. *Phys. Rev. E*. 2005, 72, 041713–041713.
- Bruckner, J.R.; Porada, J.H.; Dietrich, C.F.; Dierking, I.; Giesselmann, F. A lyotropic chiral smectic C liquid crystal with polar electrooptic switching. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 8934–8937.
- Allen, F.; Taylor, R. *Chem Soc Rev*. 2004, 33, 463.
- Murphy, P. M. J. *Chem. Ed.* 2007, 84, 97–101.
- Boetze, R., et al. *Helv Chim Acta*. 2001, 84, 1561.
- Li, Y.; Zhu, Y. *Huaxue Wuli Xuebao*. 2000, 13, 557.
- Hu, W. B. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 3901.
- Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3772–3789.
- Abramowitz, R.; Yalkowsky, S. H. *Pharm. Res.* 1990, 7, 942–947.
- Gavezzotti, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1995, 1399–1404.