

# شیمی معدنی 1



تفیه و تنظیم  
دکتر محمود دلاور

@bozorgmehr\_ketab

- این درس سه واحدی است.
- منابع این درس کتاب شیمی معدنی 1 تالیف:  
 1- دکتر عزیزالله بهشتی (منبع پیشنهادی دانشگاه پیام نور)  
 2- دکتر محمود دلاور میباشد.
- هدف از ارائه این واحد درسی بررسی مباحث پایه در شیمی معدنی است

شماره اسلاید	فصل
65-3	یک
89 -66	دو
135 -90	سه
184 -136	چهار
227 -185	پنج
254 -228	شش
271 -256	هفت

# فصل اول

## تقارن در شیمی

## - مقدمه

- تقارن یکی از فراگیرترین مفاهیم در جهان است که در طبیعت نمونه‌های بی‌شماری از آن وجود دارد، بطوریکه بشر در تمام موارد توجیهی این مفهوم کلی را به شکل کم و بیش پیچیده بکار می‌برد.
- از نظر غیر ریاضی، تقارن به معنی نظم و ترتیب در شکل، تناسب خوش آیند و یا ترتیب هماهنگ می‌باشد، بنابراین می‌توان گفت که تقارن معمولاً آمیخته با احساس زیبایی می‌باشد.
- از نظر هندسی تقارن را می‌توان بیشتر بررسی نمود.
- بطوریکه هر عمل تقارن در واقع یک عمل هندسی است که اگر بر روی ملکولی انجام گیرد، آن را در همان وضعیت اولیه یا هم ارز با وضعیت اولیه آن قرار می‌دهد.
- این اعمال می‌توانند به صورت خط، نقطه یا صفحه باشند که به ترتیب محور تقارن، مرکز تقارن و صفحه تقارن نامیده می‌شود



# تقارن در شیمی

- یکی از مسائل مهم شیمی که همواره با آن مواجه هستیم درک ساختار مولکولی است، یعنی چگونه اتمها در یک ملکول به یکدیگر در فضا مربوط می گردند و رابطه هر یک از این ملکولها به تنهایی در یک ساختار بلوری چگونه است.
- برای شیمیدانهای مجرب و کارآزموده، مزایای زیادی از طریق مطالعه تقارن فراهم می گردد.
- یکی از ساده ترین آنها تشخیص اتمهای معادل در ملکول می باشد.
- بنابراین وقتی که در اتان فقط یک امکان جانشینی و در پروپان دو امکان جانشینی و غیره وجود دارد، می تواند بعنوان مثالی برای دانشجویان بر مبنای بررسی تقارن باشد

# عناصر و اعمال تقارن

■ عناصر تقارن و اعمال تقارن بطور لاینحل به یکدیگر مربوط می‌گردند

لیکن آنها دو مقوله متفاوت می‌باشند، از این لحاظ درک و فهمیدن تفاوت بین آنها بسیار مهم است.

# تعریف عمل تقارن

- عمل تقارن عبارت از حرکتی از جسم است، بطوریکه پس از انجام آن حرکت هر نقطه جسم مطابق با نقطه معادل (یا شاید همان نقطه) در جهت اولیه گردد.
- به عبارت دیگر اگر به وضعیت و جهت گیری جسم قبل و بعد از انجام حرکت توجه کنیم، آن حرکت در صورتی یک عمل تقارن است که دو وضعیت و جهت گیری جسم قبل و بعد از آن حرکت غیر قابل تشخیص باشد.

# تعريف عنصر تقارن

- عنصر تقارن يك وجود هندسي مانند خط، صفحه و يا يك نقطه مي باشد كه نسبت به آنها مي توان اعمال تقارني را انجام داد.
- همچنانكه قبل از اشاره گرديد، عناصر تقارن و اعمال تقارني مكمل يكدیگرند، زيرا اعمال تقارن فقط در رابطه با عناصر تقارن تعريف مي گردد .
- ضمنا وجود يك عنصر تقارن را فقط با نشان دادن وجود اعمال تقارني مربوط مي توان نمايش داد.

# عناصرها و عملهای تقارنی

عناصرهای تقارن	عناصرهای تقارن
انعکاس نسبت به صفحه	صفحه تقارن
وارونه کردن اتمها نسبت به مرکز	مرکز تقارن یا مرکز وارونگی
یک یا چند دوران بدور یک محور به اندازه زاویه $2\pi/n$	محور دوران محض مرتبه $n$
دوران به اندازه زاویه $2\pi/n$ و بدنبال آن انعکاس در یک صفحه عمود بر محور دوران	محور دوران مرکب مرتبه $n$ یا محور دوران انعکاس

# دوران حول یک محور متعارف

- چنانچه در دوران ملکولی حول یک محور با هر زاویه‌ای، منتج به جهت‌گیری گردد که قابل انطباق به حالت اولیه باشد، محور را محور دوران می‌نامند.
- حال اگر زاویه‌ای را که ملکول بایستی به اندازه آن دوران کند تا یک تصویر قابل انطباق بدست آید  $\theta$  بگیریم، در آن صورت گفته می‌شود که ملکول یک محور دوران  $360/\theta$  درجه را دارد که آن را به صورت  $C_n$  نشان می‌دهد که در آنجا  $n$  درجه محور بوده و برابر است با  $n=360/\theta$  می‌باشد و  $C$  علامت دوران (cyclic) است.

■ چنانچه  $m$  بار ملکولی را به اندازه  $2\pi/\theta$  به طور متوالی به دور محور  $C_n$  بچرخانیم این عمل تقارنی را با نماد کلی  $C_n^m$  نشان می‌دهند.

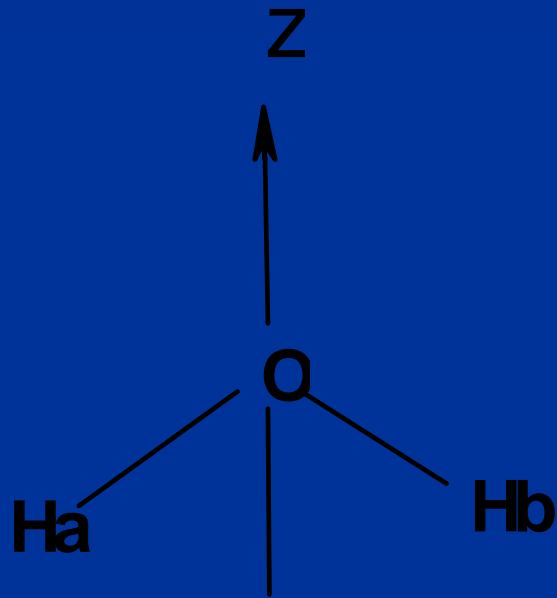
■ اگر عمل تقارنی  $C_n$ ،  $n$  بار انجام شود ( $m = n$ ) ملکول به وضعیت اولیه‌اش باز می‌گردد، از این رو آن را عمل یکسانی می‌نامند و با نماد  $E$  آن را نشان می‌دهند  $E = C_n^n$ .

# انتخاب محور اصلی

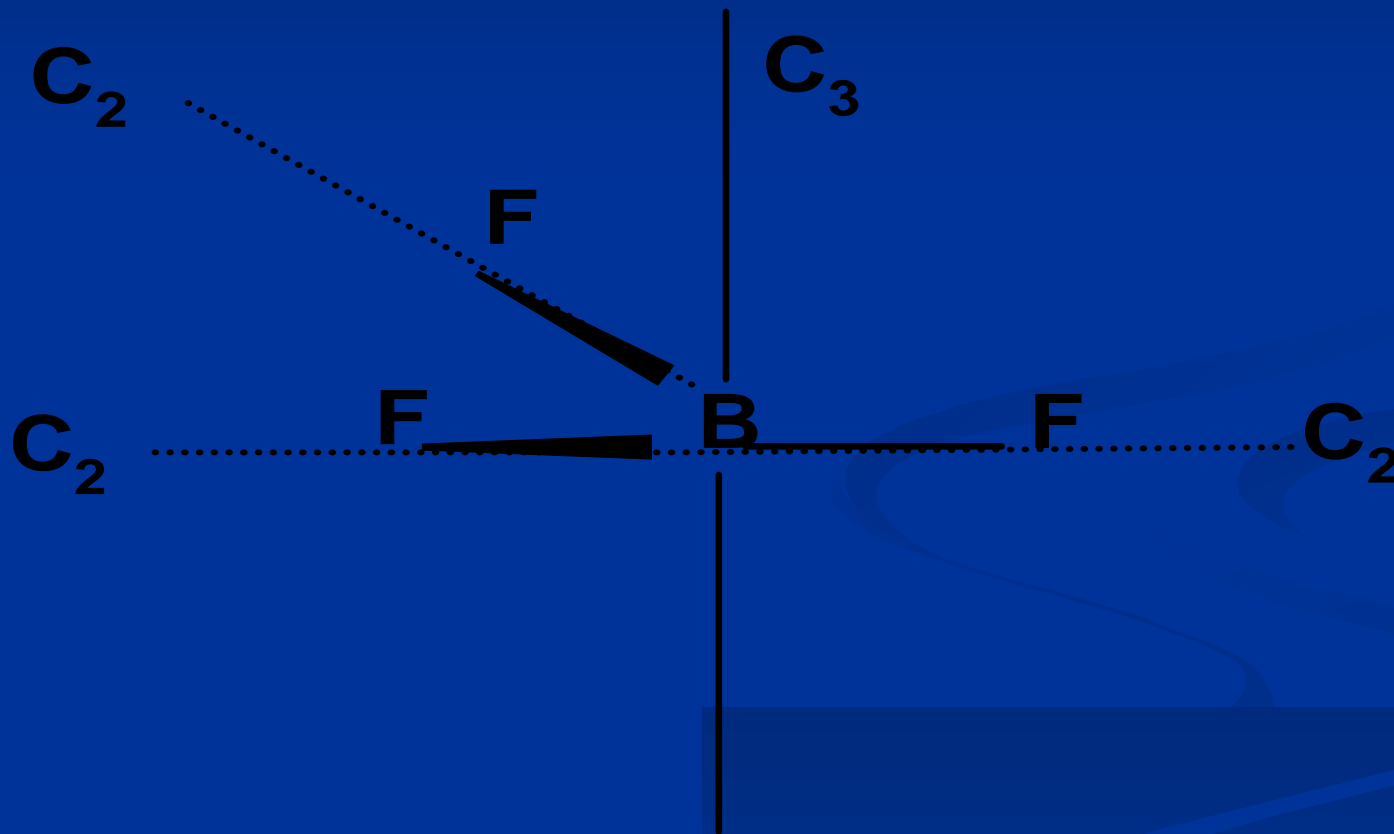
- اگر ملکولی تنها دارای یک محور تقارن باشد آن را محور اصلی آن ملکول در نظر می گیرند، به عنوان مثال مولکول آب بر اساس شکل 1-2 تنها یک محور تقارن مرتبه 2 ( $C_2$ ) دارد که محور اصلی آن می باشد.



# شکل (2-1) : $\text{H}_2\text{O}$ قبل و بعد از عمل $C_n^2$

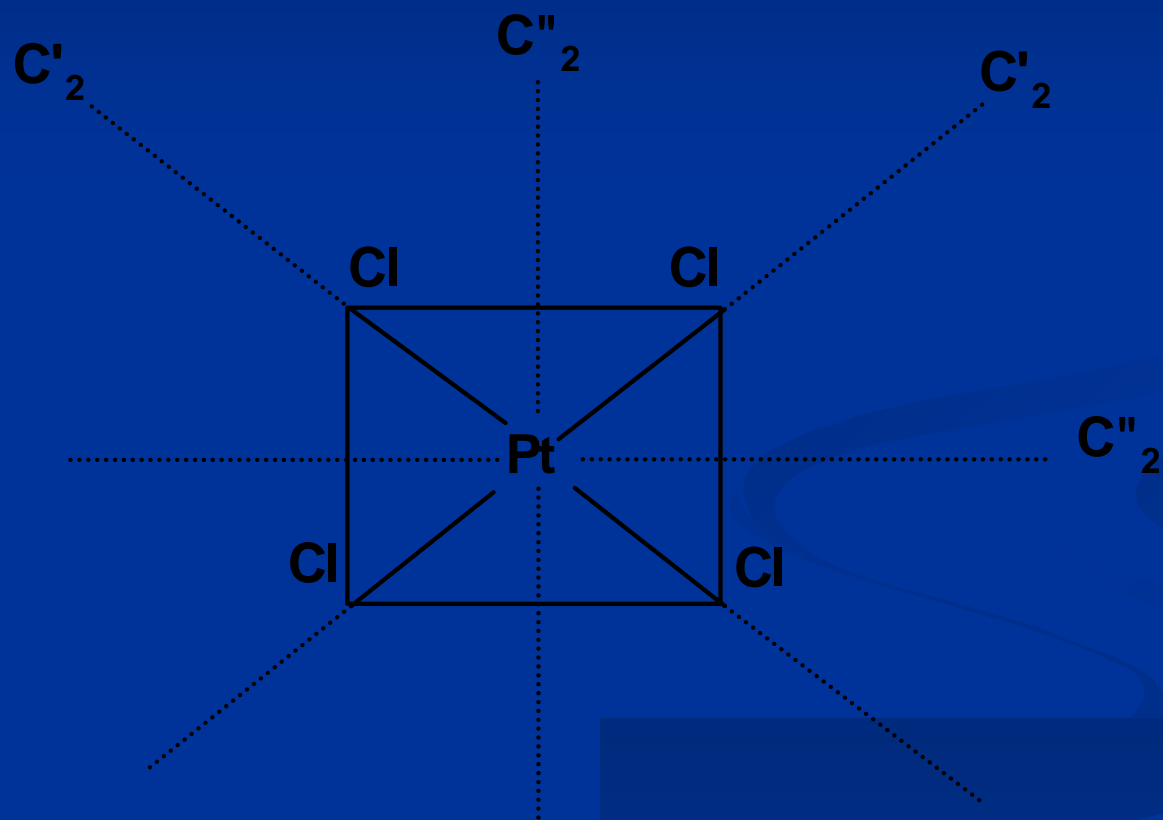


شکل (3-1) : نمایش محورهای دوران محض گونه‌های سطح  
مثلثی (مانند  $\text{BF}_3$ )



- آنیون مسطح مربعی تتراکلرید پلاتین (II)  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$   
مطابق شکل (1-4) دارای چهار محور تقارن مرتبه 2  
( دو محور  $C_2'$  از راسهای روبرو و دو محور  $C_2''$   
از وسط ضلعهای روبروی مربع می گذرند) و  
یک محور تقارن مرتبه 4 (عمود بر مرکز شکل) می باشد،  
■ بنابراین محورا اصلی این ملکول  $C_4$  می باشد

شکل (4-1) : نمایش محورهای دوران محض یک گونه مربعی<sup>-</sup>  
 $(PtCl_4)^2$

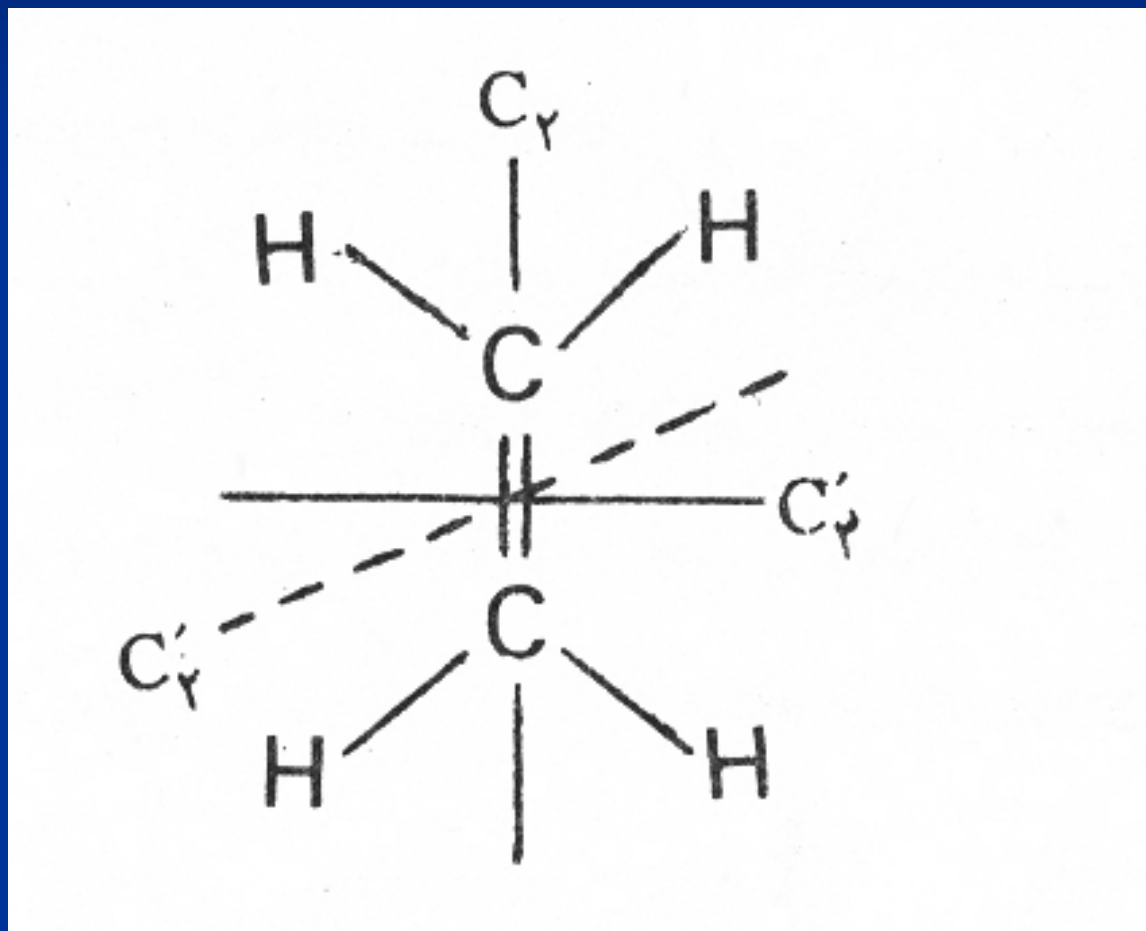


چنانچه ملکولی دارای چندین محور تقارن هم مرتبه باشد (درجات محور تقارنی یکسان) و یا از بین محورهای تقارنی آنها دو یا چندین محور، بالاترین مرتبه یکسان را داشته باشند، محور اصلی محوری خواهد بود که از تعداد اتم‌های بیشتری عبور می‌کند.

به عنوان مثال در ملکول اتیلن مسطح بر طبق شکل (5-1) دارای سه محور تقارنی با مرتبه 2 (یک محور  $C_2$  و دو محور  $C'_2$ ) می‌باشد.

چون محور  $C_2$  آن از دو اتم مرکزی می‌گذرد، بنابراین محور  $C_2$ ، محور اصلی ملکول محسوب می‌شود

شکل (5-1) : نمایش محورهای دوران محض در ملکول اتیلن



■ ، چنانچه همه محورهای مرتبه بالاتر، هم مرتبه بوده و از  
نظر عبور آنها از اتم ها هم یکسان باشند، بطوریکه نتوان  
تفاوتی بین آنها در نظر گرفت، در آن صورت هریک از آنها  
را می توان به نوبت بعنوان محور اصلی در نظر گرفت.

■ به عنوان مثال در ملکول چهار وجهی متان، دارای سه محور تقارن  $C_2$  و چهار محور تقارن  $C_3$  است که هر یک از چهار محور تقارن  $C_3$  آن از یک راس و مرکز وجه روبروی آن می گذرد، از اینرو هیچ تفاوتی با هم ندارند.

■ بنابراین می توان هریک از آنها را به عنوان یک محور اصلی در نظر گرفت، یعنی گونه های چهار وجهی منتظم دارای چهار محور اصلی  $C_3$  می باشند.

■ همچنین ملکولهای هشت وجهی منتظم دارای سه محور اصلی  $C_4$  می باشند که از رأسهای روبروی آن می گذرند.

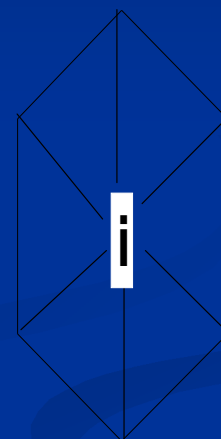
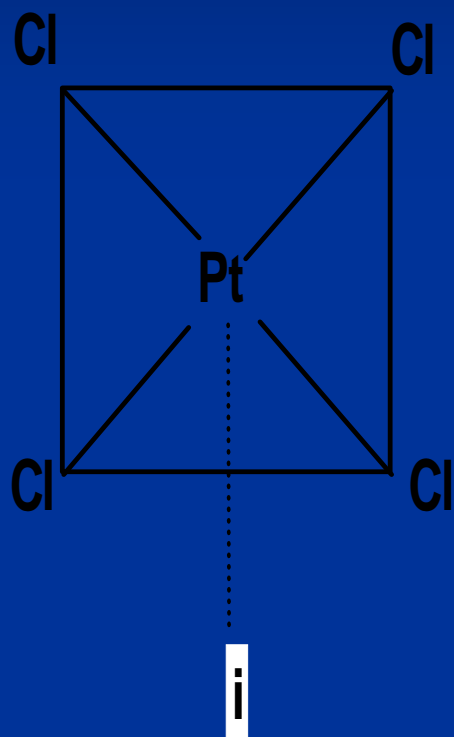


# مرکز تقارن و عمل وارونگی

■ اگر در یک ملکول، خط مستقیمی از هریک از اتمهای آن به مرکز ملکول وصل نموده و آن را در همان راستا و به همان اندازه امتداد دهیم، به اتمهای مشابهی برخورد می نماییم، گفته می شود که آن ملکول دارای مرکز تقارن است.

■ عمل وارونگی عملی است که در نتیجه آن نیمی از ملکول بوسیله نیم دیگر آن تولید می شود.

## شکل (7-1) : ملکول‌های دارای مرکز تقارن



# انعکاس در یک صفحه تقارن

- صفحه تقارن، صفحه ایست که ملکول را به دو قسمت نموده که هریک تصویر آینه‌ای یکدیگر می‌باشند.
- یک چنین صفحه آینه‌ای را در ملکول، صفحه تقارن می‌نامند و آن را با علامت  $\sigma$  نشان می‌دهند.
- عمل انعکاس نیز بوسیله همین نشانه مشخص می‌شود. بطوریکه با انجام عمل انعکاس برای بار نخست، آرایشی معادل آرایش آغازی بدست می‌آید ولی با تکرار عمل انعکاس، مجدداً به آرایش اولیه بر می‌گردیم.
- از این رو نتیجه می‌گیریم که صفحه انعکاس مولد یک عمل تقارن است.

معمولا با توجه به وضعیت صفحه تقارن نسبت به محور اصلی سه نوع صفحه تقارن در ملکول وجود دارد.

■ الف: صفحه تقارن عمودی  $\delta_v$

■ ب: صفحه تقارن افقی  $\delta_h$

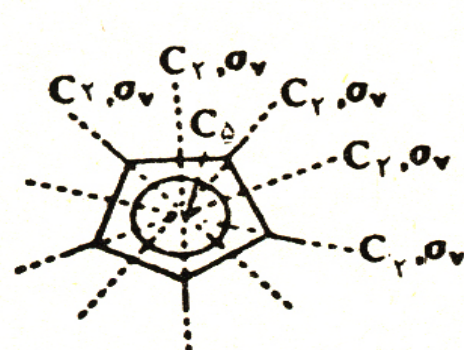
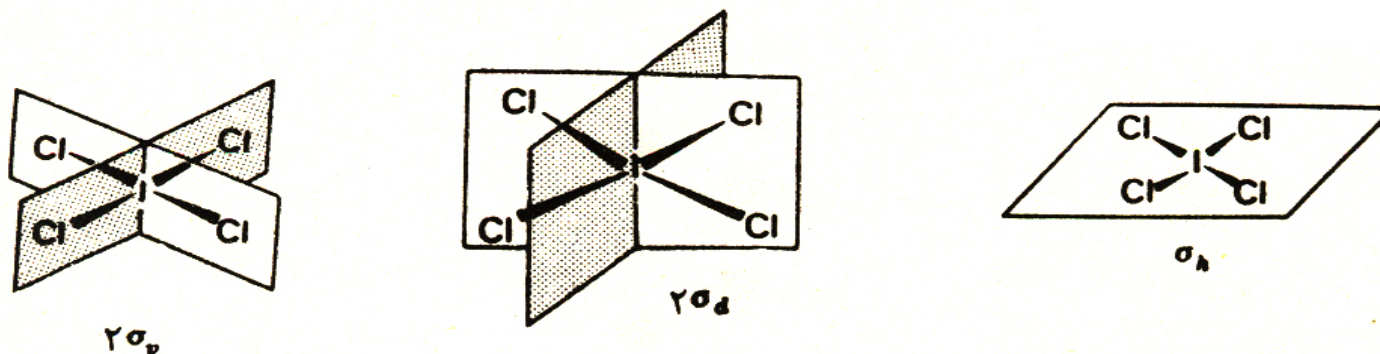
■ ج: صفحه تقارن مورب  $\delta_d$

■ الف)۔ صفحه تقارن عمودی  $\delta_v$  : صفحه تقارن عمودی صفحه ایست که دربردارنده محورها اصلی ملکول باشد۔

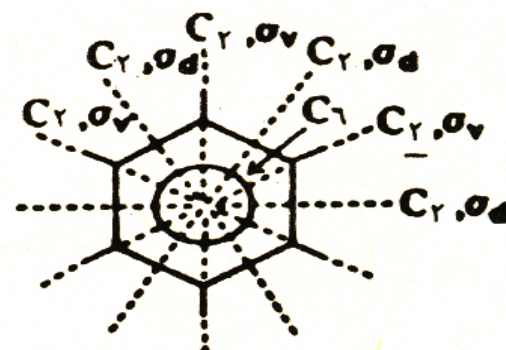
ب)۔ صفحه تقارنی افقی  $\delta_h$  : صفحه تقارنی افقی صفحه ایست که بر محور اصلی ملکول عمود می باشد۔

ج:) صفحه تقارنی مورب  $\delta_d$  : اگر ملکولی دارای محوره‌های  $C_2$  عمود بر محور اصلی بوده و دارای صفحه‌های تقارن عمودی باشد، آن صفحات ، صفحات تقارنی مورب  $\delta_d$  می نامند۔

شکل (9-1) : نمایش صفحات تقارنی مختلف در گونه‌های مربعی  $\text{ICl}_4^-$  ،  
 مسطح مربعی  $\text{C}_6\text{H}_6$   
 و پنج ضلعی مسطح  $\text{C}_5\text{H}_5$



رادیکال سیکلوپنتا دی انیل



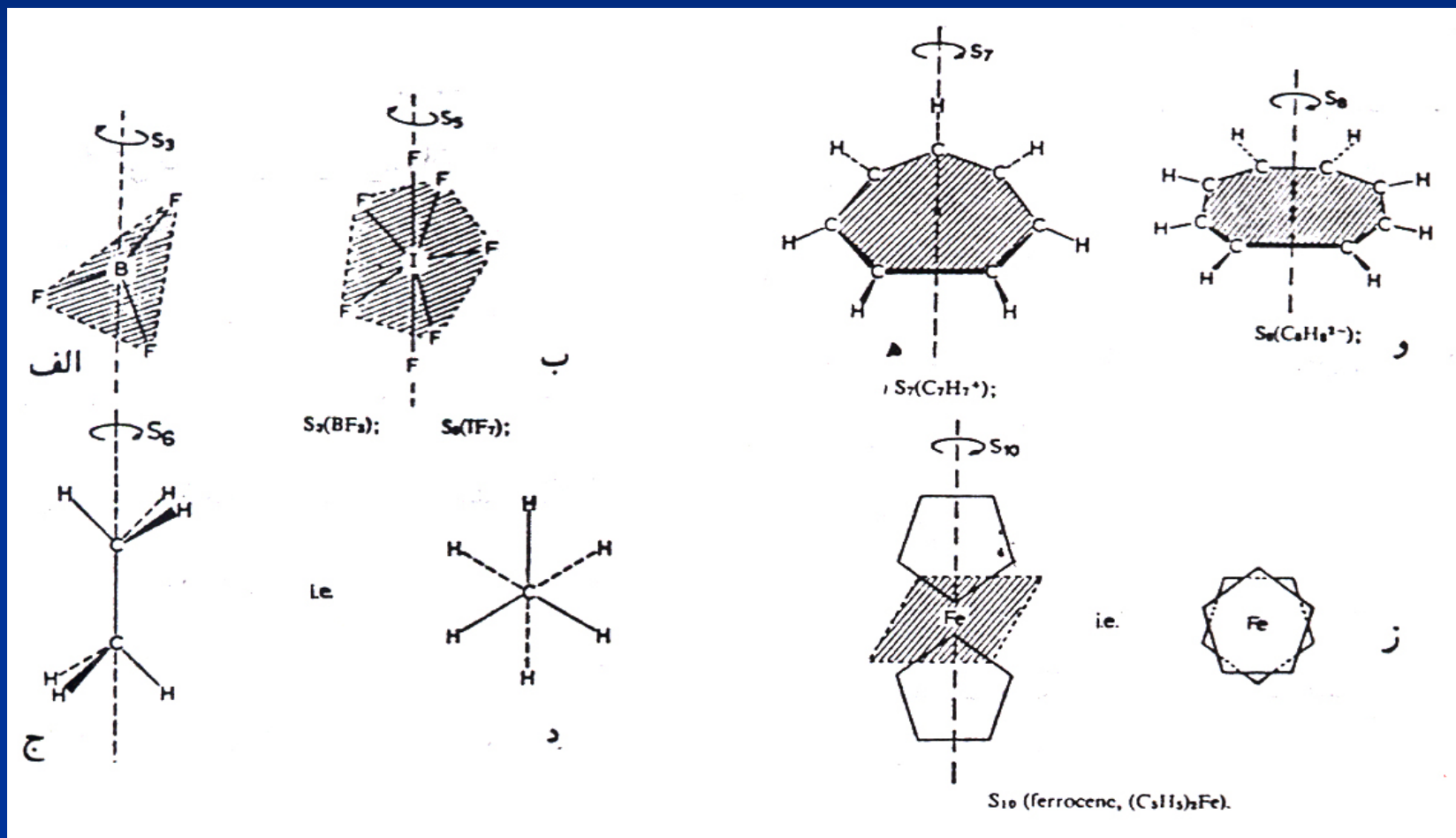
بنزن

# محور دوران – انعکاس

■ فرض کنید که ملکولی حول محوری دوران کند و جهت گیری حاصل از این دوران را در صفحه ای عمود بر این محور (عمل تقارن) منعکس گردد ، بطوریکه جهت گیری حاصل قابل انطباق بر ملکول اولیه باشد، گفته می شود که این ملکول دارای محور دوران \_ انعکاس می باشد.

■ این محور چرخش را که محور نامتعارف نیز می گویند، به علامت  $S_n$  نشان می دهند.

# شکل (11-1): نمونه هایی از چند نوع محور چرخشی نامتعارف ( $S_n$ )





# عمل یکسانی

- عمل یکسانی در واقع یک عمل تقارنی هست و یک حالت بخصوصی از محور دوران متعارف ( $C_n$ ) است که مرتبه آن یعنی  $n=1$  است.
- بنابراین عنصر یکسانی همان محور دوران  $C_1$  می باشد که شامل دوران باندازه 360 درجه است.
- این عمل هر شیء یا مولکولی را بدون تغییر می گذارد و آنرا با علامت E نشان می دهند، پس هر شیء یا مولکولی دارای عمل یکسانی است.

# ضرب اعمال تقارنی

- اگر بخواهیم دو عمل تقارنی  $A$  و  $B$  را به نوبت انجام دهیم، در آنصورت ضرب آنها به صورت  $A \times B$  نوشته می شود، یعنی برای بدست آوردن این حاصلضرب ابتدا عمل  $B$  و سپس عمل  $A$  را انجام داده و جواب حاصلضرب بوسیله یک عمل تقارنی برای تبدیل حالت اولیه به نهایی خواهد بود.
- باید توجه داشت که ترتیب انجام عمل تقارنی از راست به چپ است، یعنی همانطوریکه گفته شد در حاصلضرب  $AB$  ابتدا عمل تقارنی  $B$  و سپس عمل تقارنی  $A$  انجام داده می شود.
- در صورتیکه نتیجه حاصلضرب  $AB$  با حاصلضرب  $BA$  یکسان باشد، دو عمل تقارنی  $A$  و  $B$  را نسبت به هم تعویض پذیر گویند.

# گروه نقطه ای تقارن

- مجموعه عمل های تقارنی که درباره یک مولکول می توان انجام داد را اصطلاحاً "گروه تقارن آن مولکول" می نامند.
- چون این مجموعه عمل های تقارنی موجب جابجا شدن و انتقال مولکول از نقطه ای به نقطه ای دیگر نمی گردد، یعنی آنرا در همان نقطه ای که در فضا وجود داشته باقی می گذارد و یا اینکه حداقل یکی از نقاط مولکول در درون آن جابجا نمی گردد، از اینرو آن مجموعه اعمال تقارنی را گروه نقطه ای آن مولکول می نامند.

■ گروهی که در آن کلیه عمل های ضرب تعویض پذیر باشد، گروه آبدلی نامیده می شود.

■ یک گروه حلقوی از رتبه  $h$  ، گروهی است که از عنصری از آن گروه به همراه کلیه توان های آن عنصر تشکیل شده باشد.

یعنی از یک عنصر آن بتوان عنصرهای دیگر را به دست آورد. ویژگی مهم گروه های حلقوی تعویض پذیر بودن آنهاست.

بدین معنی که:

$$X^n X^m = X^m X^n$$

بنابراین هر گروه حلقوی یک گروه آبدلی است.

# تشکیل یک گروه نقطه ای بایستی شرایط زیر یعنی مجموعه عناصر تقارنی آن مولکول برقرار باشد.

■ 1- نتیجه حاصل ضرب هر عنصری در عنصر دیگر گروه و همچنین مجذور هر یک از عنصرهای گروه، خود نیز عنصر دیگری از آن گروه باشد.

2- یکی از عنصرهای این گروه، باید با سایر عنصرهای آن تعویض پذیر باشد و تغییری در آنها ندهد. این عنصر، عنصر یکسانی نامیده می شود. عنصر یکسانی را با حرف E نشان می دهند.

$$E X = X E = X$$

3- در بین عنصرهای گروه، پیروی از قانون شرکت پذیری ضرب حاکم باشد. یعنی داشته باشیم:

$$A (B C) = (A B) C$$

4- هر عنصری از گروه باید وارونه خود را، که آن نیز به طبع عنصری از همان گروه است، داشته باشد. یعنی:

$$A A^{-1} = A^{-1} A = E$$

■ تعداد عنصرها در یک گروه، مرتبه آن گروه نامیده می شود که ممکن است محدود یا نامحدود باشد و آنرا به  $H$  نشان می دهند.

## ■ زیر گروهها

گروههای کوچکتری که در هر گروه یافت شده و همه ویژگیهای گروه را داشته باشد، زیر گروه آن گروه نامیده و آنرا بصورت  $G$  نشان می دهند و همواره مرتبه گروه  $H$  مضرب صحیحی از مرتبه زیر گروههای خود  $G$  است، داریم:

$$H = K \cdot G$$

## عنصرهای مزدوج گروه

هرگاه رابطه در مورد دو عنصر دلخواه  $A$  و  $B$  از گروهی برقرار باشد، اصطلاحاً "این دو عنصر را مزدوج یکدیگر نامیده و  $B$  را تبدیل مشابهتی  $A$  می نامند.

# طبقه ها یا کلاسهای گروه

- هر مجموعه از عنصرهای مزدوج یک گروه را اصطلاحاً "یک طبقه (کلاس) آن گروه می نامند که در واقع مجموعه های کوچکتری از عنصرهای یک گروه اند.



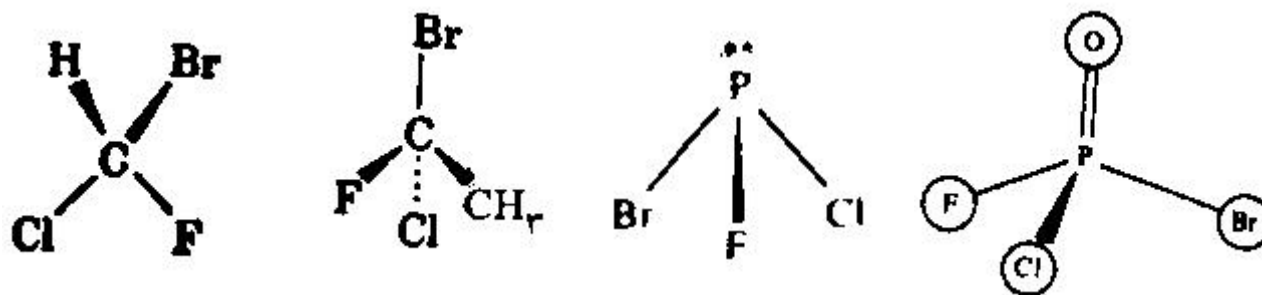
# بررسی گروههای نقطه ای

گروههایی که پایین ترین مرتبه تقارن را دارند (گروههای نقطه ای  $C_n$ )

توصیف گروههای تقارن را با گروههایی آغاز می کنیم که در آنها محور تقارن مرتبه  $n$ ، تنها عنصر تقارن است. چنین گروههایی با نشانه  $C_n$  مشخص می شوند. این گروهها، صفحه آینه ای، محور دوران - انعکاس، و یا مرکز وارونگی، ندارند.

## الف) گروه نقطه ای $C_1$

ساده ترین گروه تقارن یعنی گروه نقطه ای  $C_1$ ، تنها دارای محور تقارن مرتبه ۱ است. این بدان معنی است که مولکول متعلق به این گروه، پس از دوران  $360^\circ$  درجه ای به دور هر محوری که از آن بگذرد، تغییر وضعیت نمی دهد.

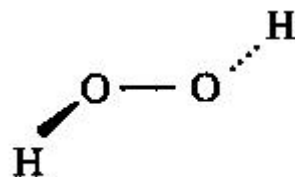
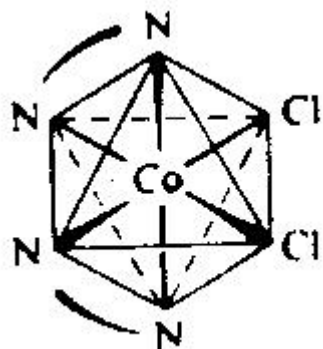




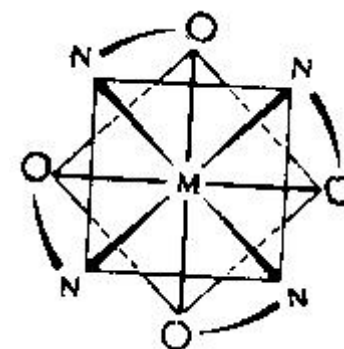
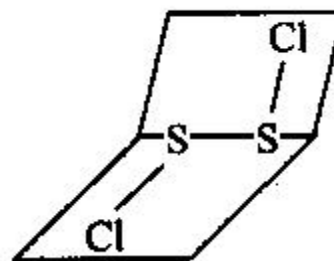
## گروه نقطه‌ای $C_n$



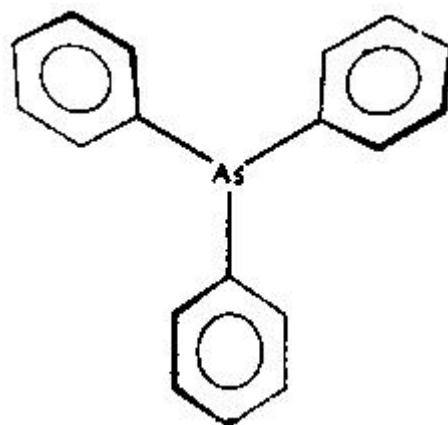
این گروه شامل گونه‌هایی است که تنها دارای یک محور دوران محض ( $C_n$ ) می‌باشند و عملهای تقارنی آنها شامل یک یا چند عمل دوران محض است.



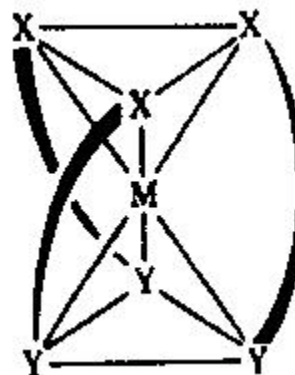
$C_2$



$C_4$



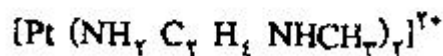
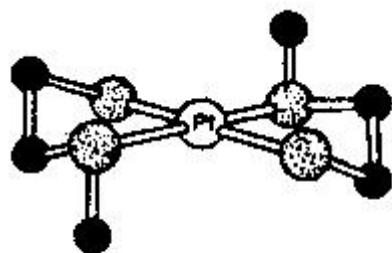
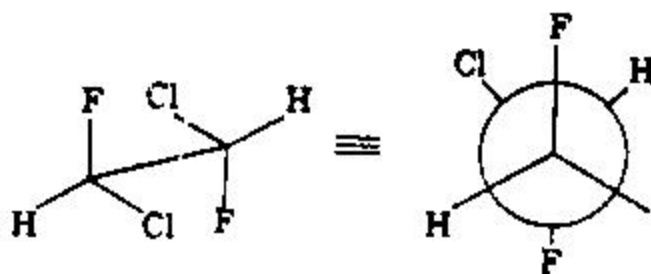
$C_3$



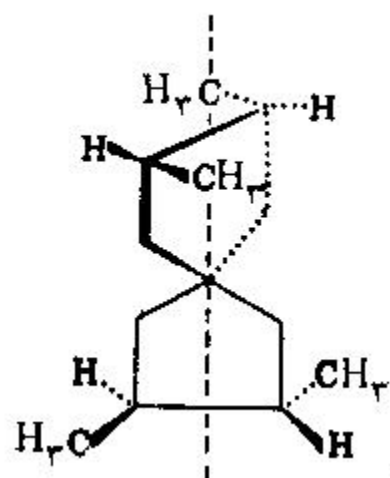
## گروه نقطه‌ای $S_{\infty}$



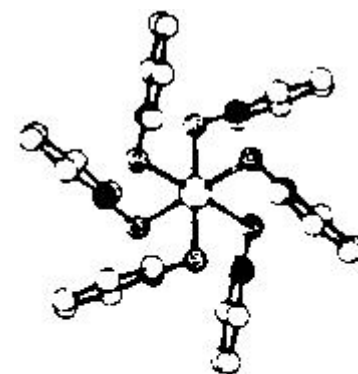
این گروهها دارای یک محور دوران - انعکاس  $S_{\infty}$  می‌باشند (یعنی مرتبه این محور، همواره زوج است). ساده‌ترین این گروهها، گروه نقطه‌ای  $S_2$  است. چون عمل  $S_2$  ترکیب عملهای  $E$  و  $i$  است، از این رو، گروه نقطه‌ای  $S_2$  را گروه نقطه‌ای  $C_i$  نیز می‌نامند که در واقع، تنها دارای یک مرکز وارونگی است.



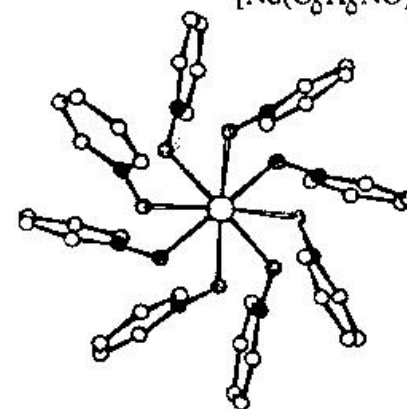
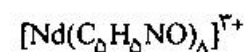
$S_2$



$S_4$



$S_2$

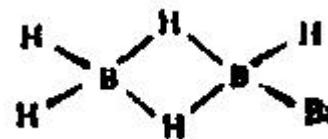
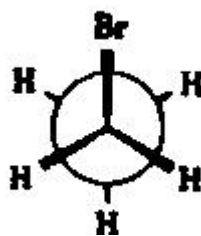
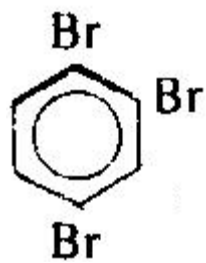
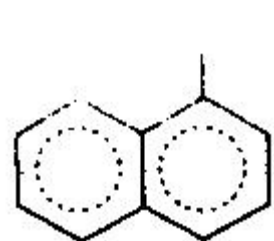


$S_4$

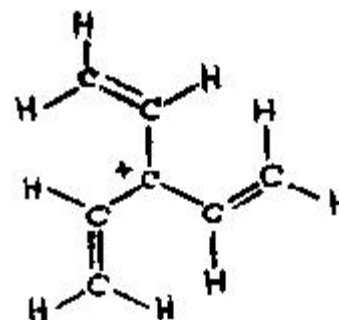
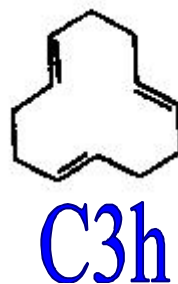
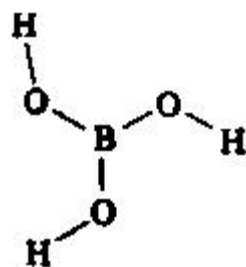
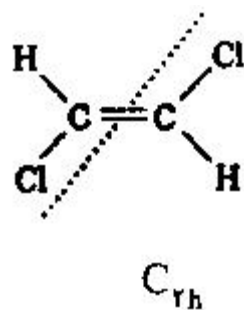
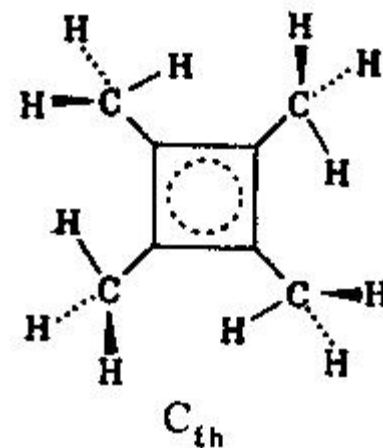
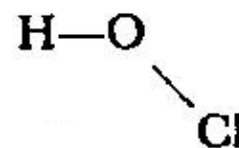
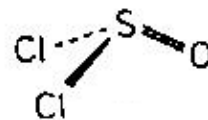
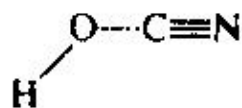
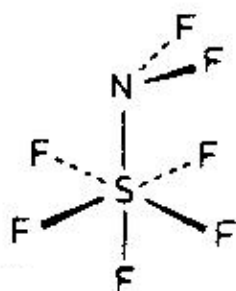
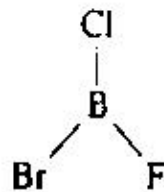


## گروههای نقطه‌ای $C_{nh}$

در پیش با توصیف گروههای نقطه‌ای  $C_n$  آشنا شده‌اید. چنانچه تنها یک صفحه تقارن افقی ( $\sigma_h$ ) به این گروه بیافزاییم؛ به گروه نقطه‌ای دیگری که مرتبه آن بالاتر است و با نماد  $C_{nh}$  مشخص می‌شود، تبدیل می‌شود. عنصرهای تقارن این گروهها شامل E و  $C_n$  و  $\sigma_h$  است. اگر n زوج باشد، مرکز وارونگی نیز خواهند داشت. ساده‌ترین این گروهها، گروه نقطه‌ای  $C_{1h}$  است که معمولاً آن را با نماد  $C_s$  نشان می‌دهند.



$C_s$

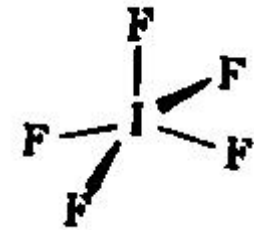
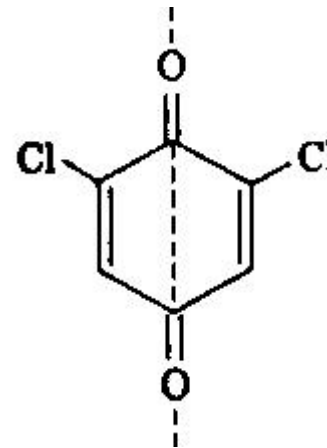
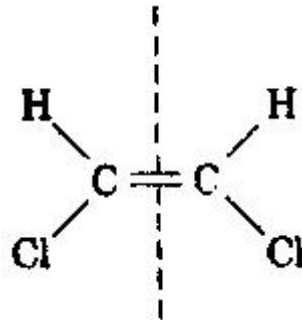
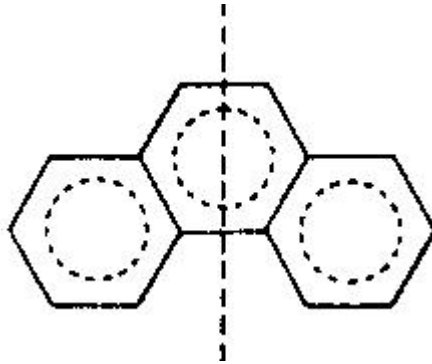
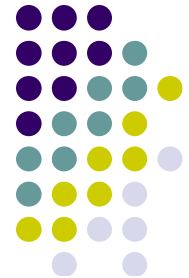




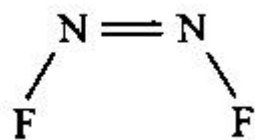
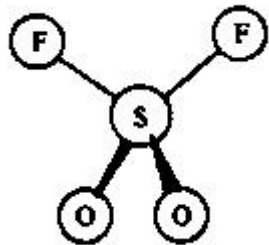
این گروهها دارای یک محور تقارن مرتبه  $n$  و  $n$  صفحه تقارن ( $\sigma_v$ ) اند که در برگیرنده این محور است. مولکولهای  $AB_n$  خمیده متداولی مانند  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $SO_2$ ،  $NO_2$  و نیز مولکولهای  $CH_3Cl$ ،  $C_2H_3Cl_3$  (سیس) و غیره به گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$ ، مولکولهای هرمی با قاعده سه ضلعی مانند  $PCl_3$ ،  $NH_3$  و مولکولهای چهار وجهی نامنظم مانند  $CHCl_3$ ،  $CH_3Cl$  و مشابه آنها به گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$ ، مولکولهایی که شکل هرمی با قاعده مربع دارند، مانند  $BrF_5$ ،  $IF_5$ ،  $XeOF_4$  و  $IOF_4$  به گروه نقطه‌ای  $C_{4v}$  و ... تعلق دارند.

تعداد عنصرهای تقارن این گروههای نقطه‌ای نسبتاً زیاد و شامل یک محور تقارن  $C_n$  و  $n$  صفحه تقارن  $\sigma_v$  است (محور  $C_n$  در راستای ارتفاع هرم در گونه‌های هرمی شکل قرار دارد).

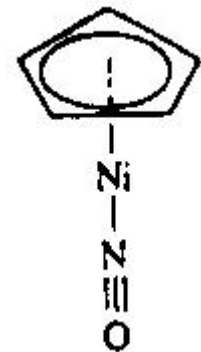
گروههای نقطه‌ای  $C_{nv}$



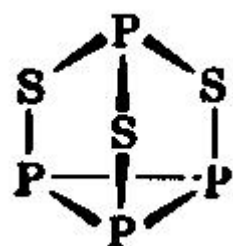
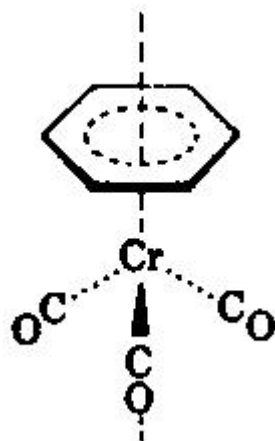
$C_{4v}$



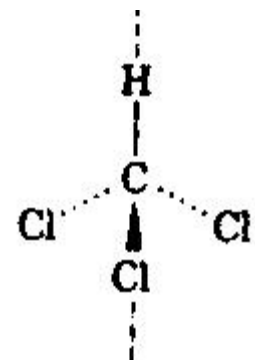
$C_{2v}$



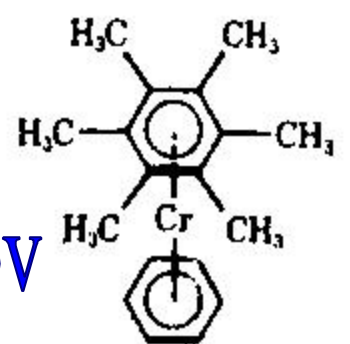
$C_{5v}$



$C_{3v}$



$C_{6v}$

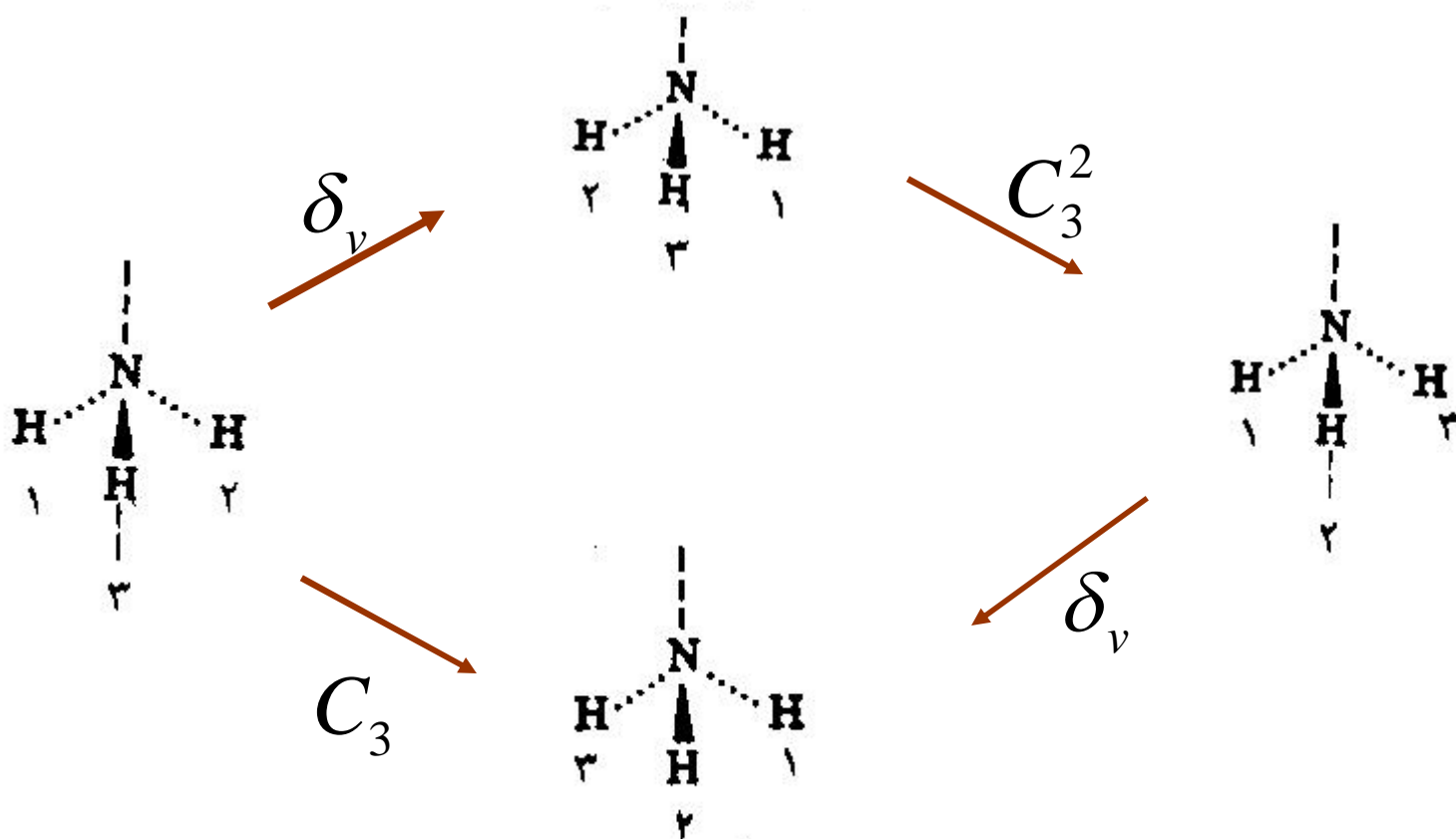




## تمرین

ثابت کنید که در گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$ ، دو عمل  $C_3$  و  $C_3^2$  مزدوج یکدیگرند. یعنی داریم:

$$\sigma_v \cdot C_3^2 \cdot \sigma_v = C_3$$

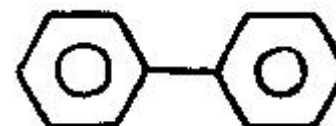
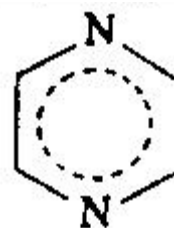
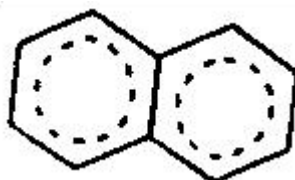
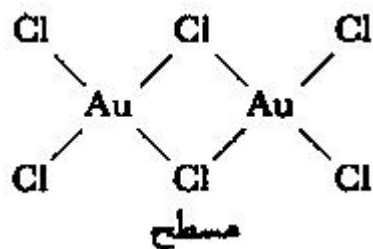
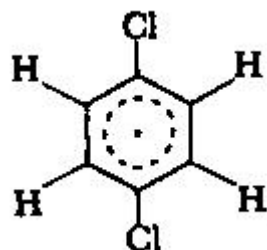




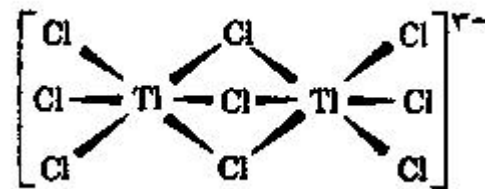
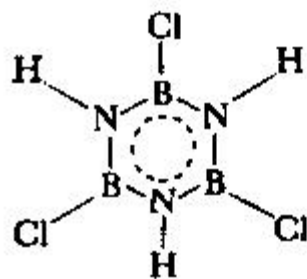
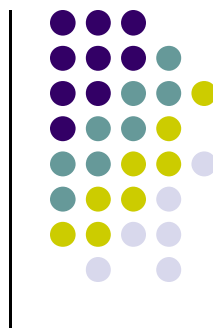
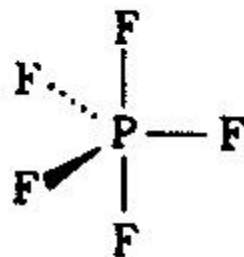
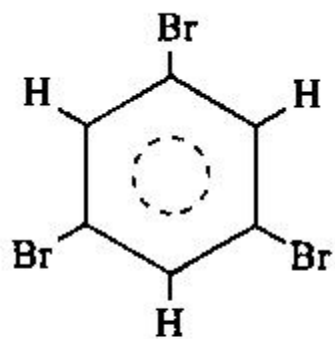
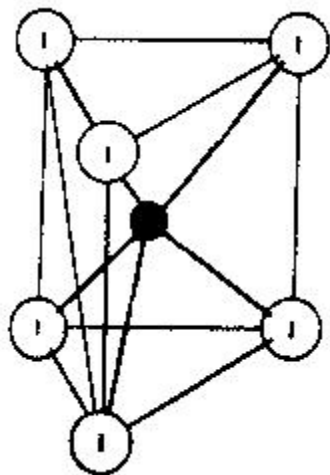


## گروههای نقطه‌ای $D_{nh}$

در مورد گروههای نقطه‌ای که تا اینجا وصف شد، مولکولها تنها دارای یک محور تقارن مرتبه  $n$  و صفحه‌های تقارنی که از این محور می‌گذرند، می‌باشند. مولکولهای بسیاری وجود دارند که دارای  $n$  محور تقارن مرتبه دو عمود بر محور اصلی  $C_n$  و یک صفحه تقارن افقی، یعنی صفحه‌ای که بر محور اصلی عمود است و محورهای  $C_p$  را در بر می‌گیرد، می‌باشند. این گروهها بانماد  $D_{nh}$  مشخص می‌شوند و دارای عنصرهای تقارن  $E$  و  $C_n$  و  $nC_2$  عمود بر محور اصلی، یک صفحه تقارن  $\sigma_h$  و  $n$  صفحه تقارن قائم  $(\sigma_v, \sigma_d)$  اند. اگر  $n$  زوج باشد مرکز وارونگی نیز دارند.

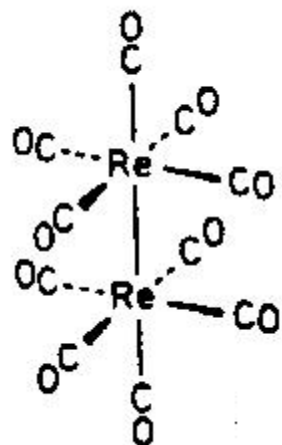
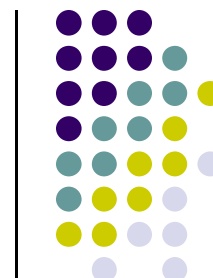
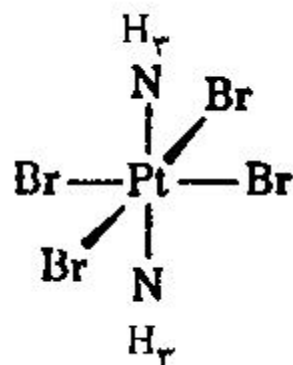
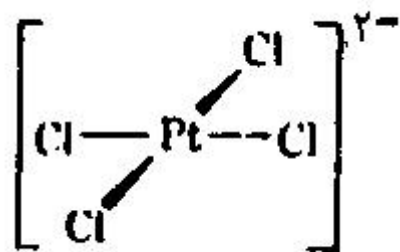


$D_{2h}$

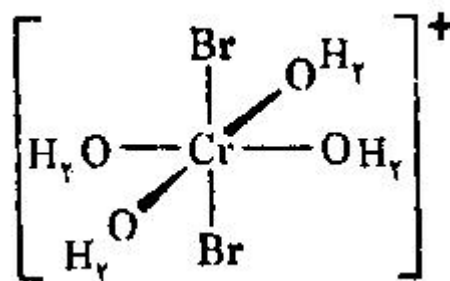


D3h

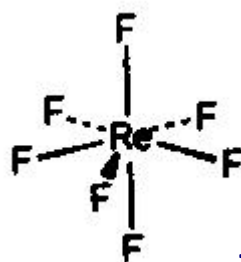
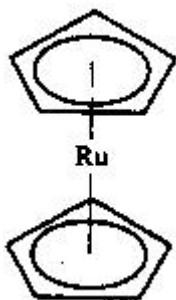
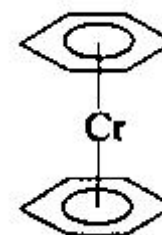
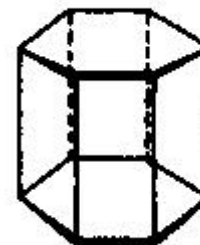




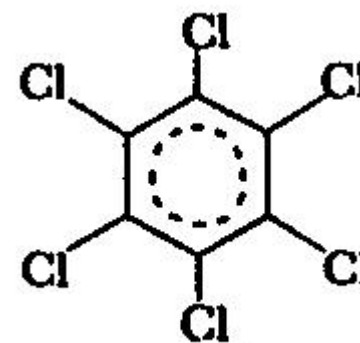
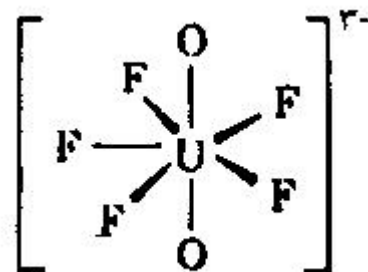
D<sub>4h</sub>



D<sub>6h</sub>



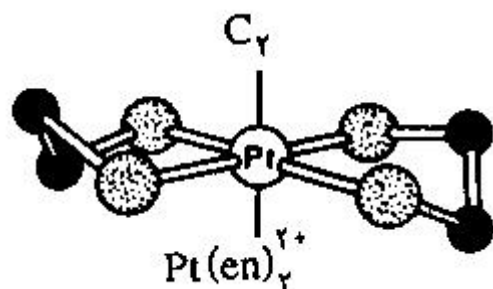
D<sub>5h</sub>



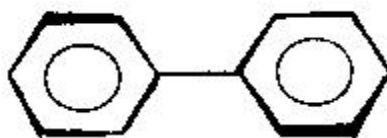


## گروههای نقطه‌ای $D_n$

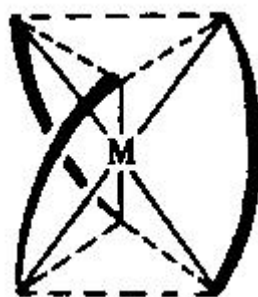
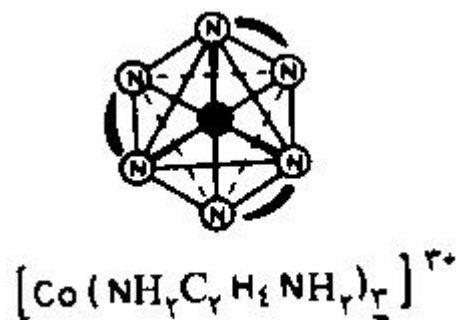
دارای  $n$  محور  $C_2$  افزودن بر محور اصلی  $C_n$  می‌باشند که همگی بر محور  $C_n$  عمودند. اما دارای صفحه‌های تقارن نیستند.



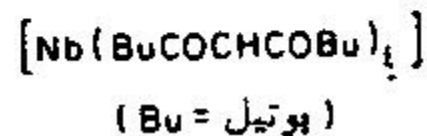
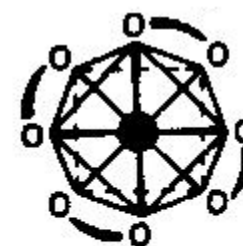
**D2**



**D4**



**D3**





## تمرین

ثابت کنید که اگر مولکولی دو محور  $C_2$  عمود بر هم داشته باشد. حتماً محور  $C_2$  دیگری دارد که بر آنها عمود است.

## حل:

دو محور تقارن  $C_2$  عمود بر هم را در راستای دو محور دکارتی  $X$  و  $Y$  در نظر می‌گیریم،

$$C_2(x) [x, y, z] = [x, -y, -z]$$

$$C_2(y) [x, y, z] = [-x, y, -z]$$

$$C_2(x) \cdot C_2(y) [x, y, z] = C_2(x) [-x, y, -z] = [-x, -y, z] = C_2(z) [x, y, z]$$

چون تأثیر توأم دو عمل تقارن  $C_2(x)$  و  $C_2(y)$  بر مختصات یک نقطه از مولکول، هم‌ارز تأثیر عمل

$C_2(z)$  بر مختصات آن نقطه است، یعنی می‌توان نوشت:

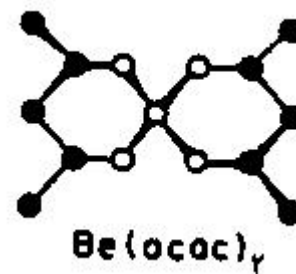
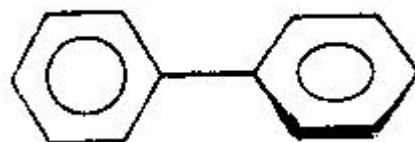
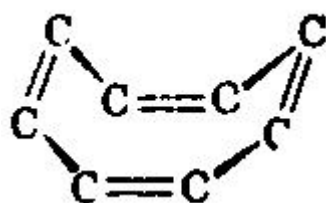
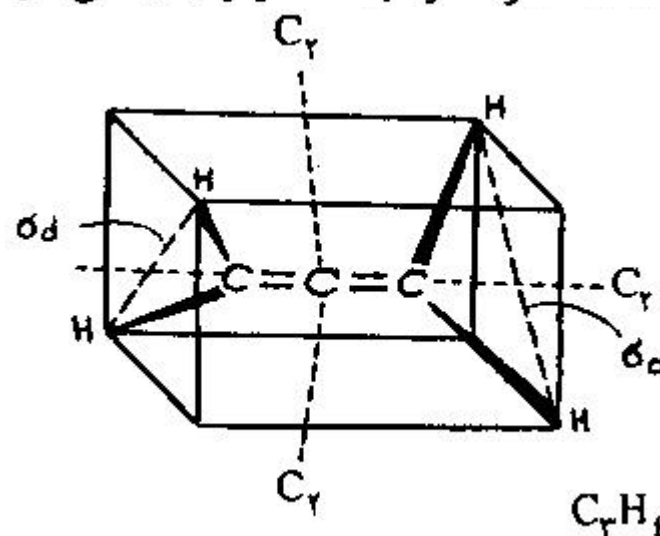
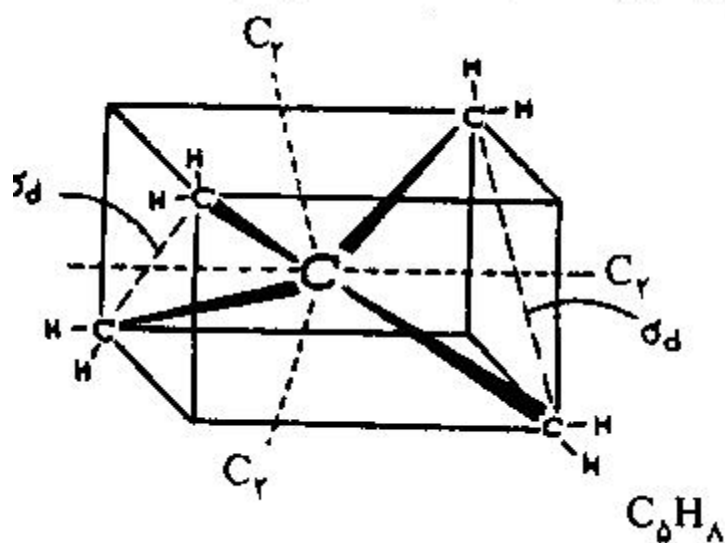
$$C_2(x) \cdot C_2(y) = C_2(z)$$

بنابراین، محور  $Z$  نیز محور تقارن  $C_2$  این مولکول است که بر دو محور  $C_2$  دیگر عمود است.

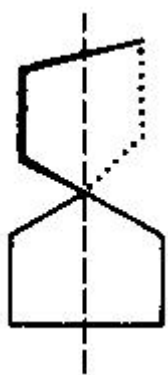


## گروههای نقطه‌ای $D_{nd}$

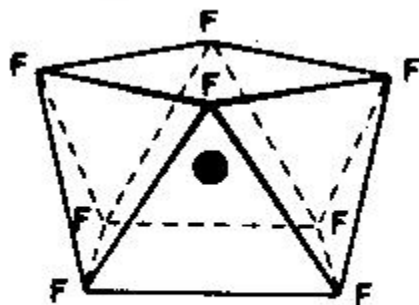
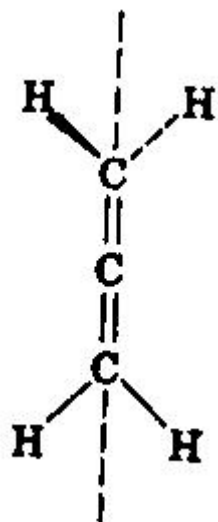
اگر به سیستم محورهای گروه نقطه‌ای  $D_n$ ،  $n$  صفحه تقارن در برگیرنده محور  $C_n$  و نیمساز زاویه بین هر دو محور مرتبه ۲ مجاور اضافه کنیم، گروههای نقطه‌ای دیگری به دست می‌آیند که با نماد  $D_{nd}$  مشخص می‌شوند و دارای عنصرهای تقارن  $E$ ،  $C_n$ ،  $nC_2$  عمود بر محور اصلی ( $C_n$ ) و  $n\sigma_d$  می‌باشند. اگر  $n$  فرد باشد، مرکز وارونگی نیز دارد.



**$D_{2d}$**

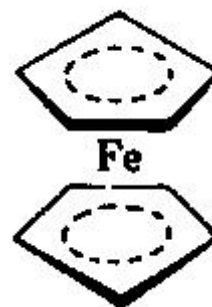
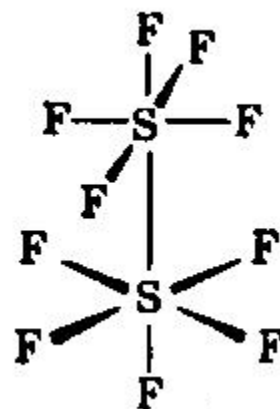


D2d

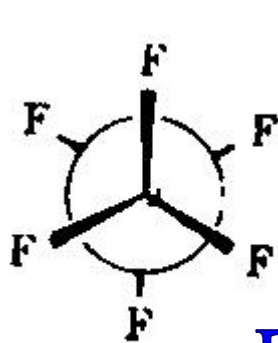
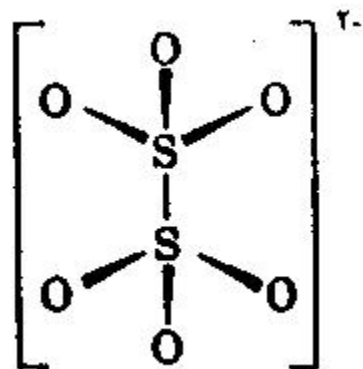


$[TaF_6]^{3-}$

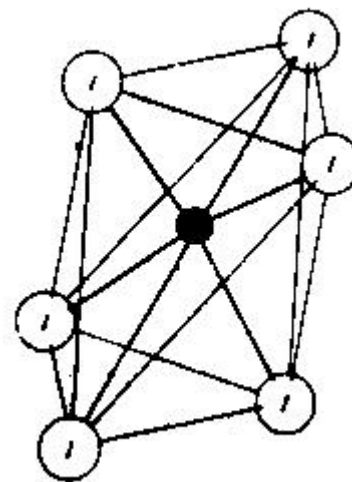
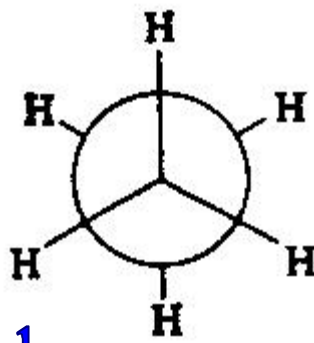
D4d



D5d



D3d





## گروههای مکعبی (جامدهای افلاطونی)

این گروهها شامل چهارگونه مکعبی، چهار وجهی، هشت وجهی و بیست وجهی مثلثی است.

### گروه نقطه‌ای $T_d$ (چهار وجهی منتظم)

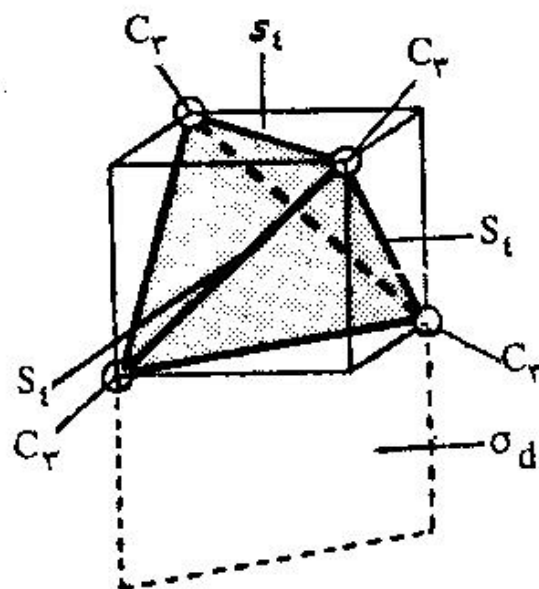
یک چهار وجهی منتظم، بخشی از فضای داخل مکعب است که قطر وجه آن برابر یال آن چهار وجهی است.

اگر رأسهای مکعب را یک در میان به هم وصل کنید، یک چهار وجهی محاط در آن به دست می‌آید.

هر چهار وجهی، دارای چهار محور  $C_4$  (که از رأس و مرکز وجه روبروی آن می‌گذرد)، سه محور  $S_6$

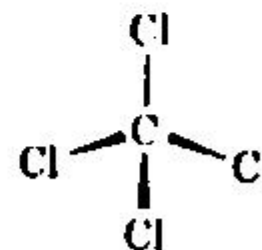
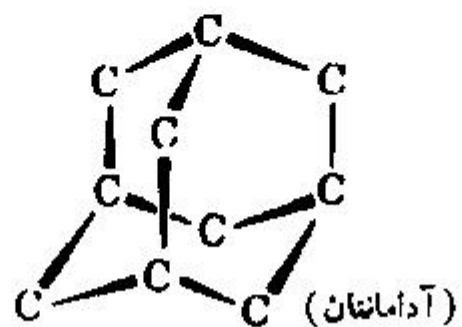
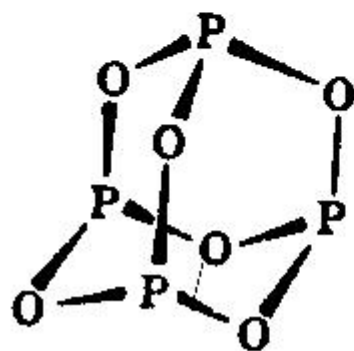
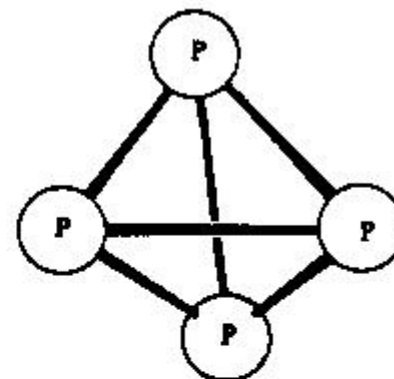
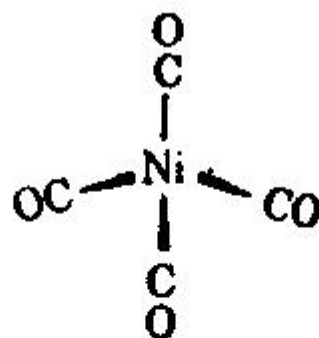
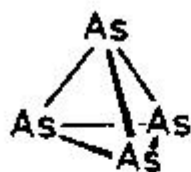
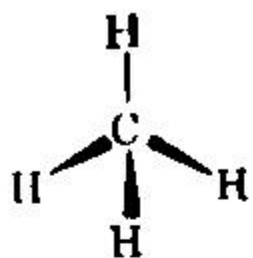
( $C_4$ ، که از وسط دو یال متناظر آن می‌گذرد) و شش صفحه تقارن  $\sigma_d$  (که از یالهای آن می‌گذرند)

می‌باشد که جزئی از تقارن مکعب است.





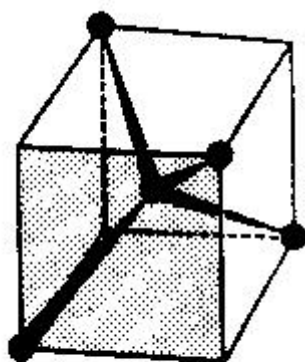
# Td



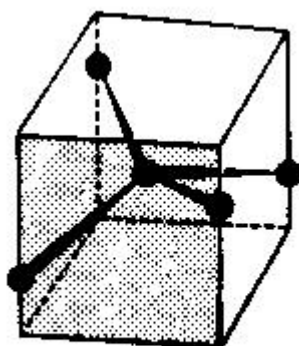




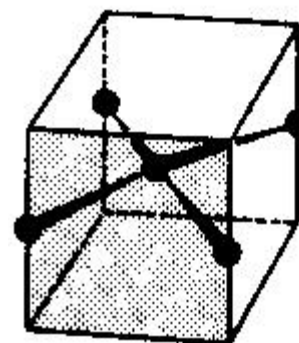
نمایش چگونگی تبدیل یک چهار وجهی به گونه‌هایی با تقارنهای  $D_{4d}$  و  $D_{2d}$



$T_d$



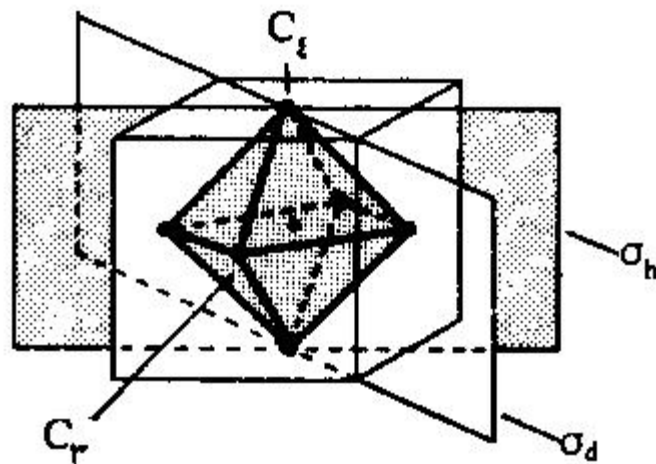
$D_{2d}$



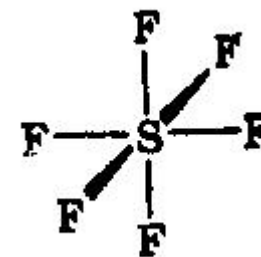
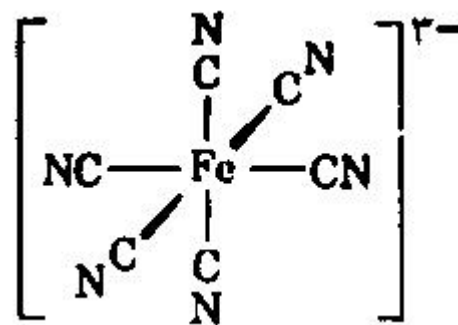
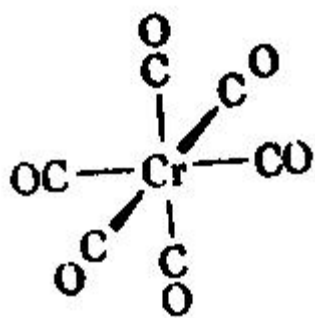
$D_{4d}$



گروه نقطه‌ای  $O_h$  (هشت وجهی و مکعبی)



هر هشت وجهی دارای مرکز وارونگی، سه محور تقارن  $C_4$  (که هر یک از هر دو راس روبروی آن می‌گذرد)، چهار محور  $C_2$  (هر یک از مرکز هر دو وجه روبروی آن می‌گذرد)، شش محور  $C_3$  (هر یک از وسط هر دو یال موازی آن می‌گذرد) سه صفحه تقارن  $\sigma_h$  (که بر محورهای اصلی عمودند و چهار یال افقی را در بر می‌گیرند، شش صفحه  $\sigma_d$  (که هر یک از وسط دو یال موازی می‌گذرند) می‌باشد.

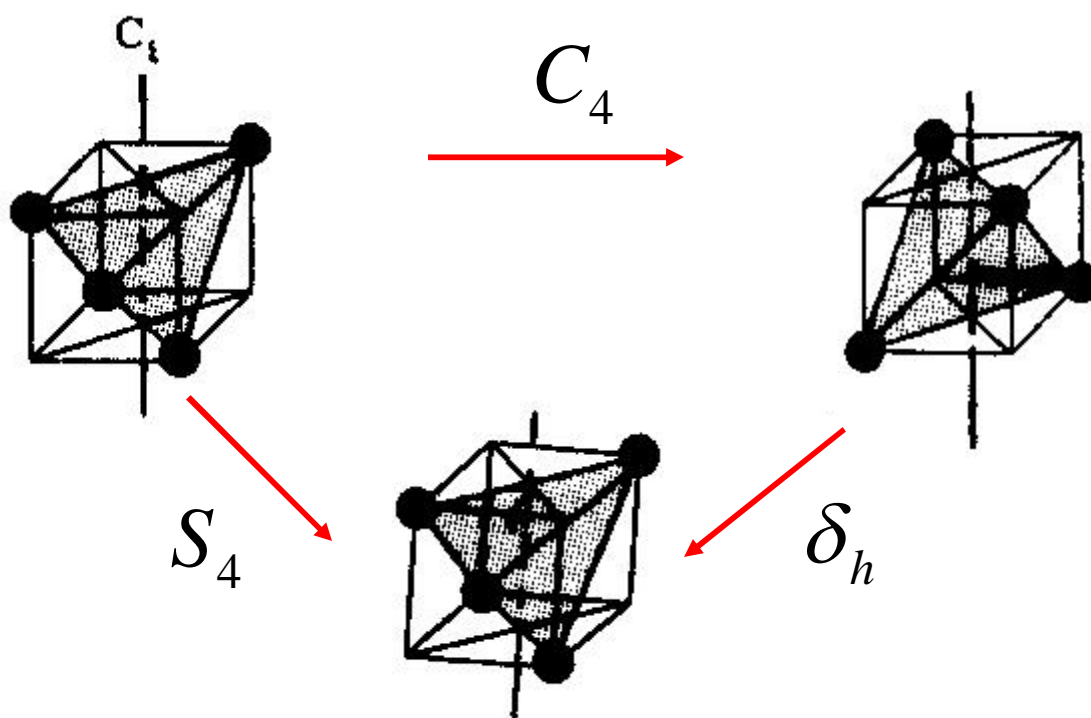




## تمرین

ثابت کنید که محور  $C_4$  مکعب، محور  $S_4$  چهار وجهی محاط در آن است.

حل:





## تمرین توضیح دهید که اگر:

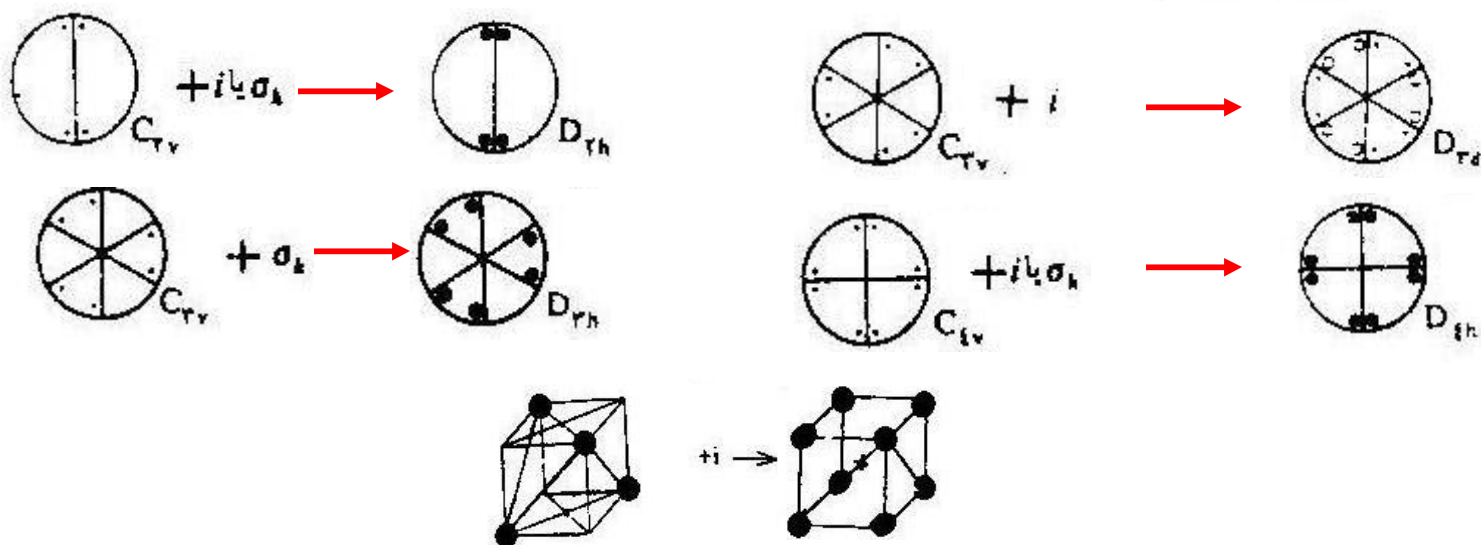
الف) به گروههای نقطه‌ای  $C_{3v}$ ،  $C_{2v}$ ،  $C_{4v}$  و  $T_d$  مرکز وارونگی اضافه شود، هر یک به کدام گروه نقطه‌ای تبدیل می‌شوند؟

ب) اگر به گروههای نقطه‌ای  $C_{nv}$ ، یک صفحه تقارن  $\sigma_h$  اضافه شود، به کدام گروههای نقطه‌ای تبدیل می‌شوند؟

**حل:**

اگر به گروههای نقطه‌ای  $C_{3v}$ ،  $C_{2v}$ ،  $C_{4v}$  مرکز وارونگی اضافه شود، به ترتیب به گروههای نقطه‌ای  $D_{3h}$ ،  $D_{2d}$ ،  $D_{2h}$  و گروه نقطه‌ای  $T_d$  (مکعبی) تبدیل می‌شود.

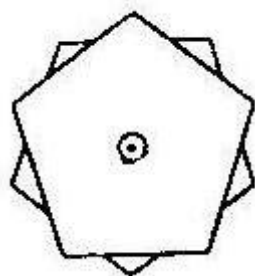
ب) گروههای  $C_{nv}$  با افزودن یک صفحه  $\sigma_h$  به گروههای نقطه‌ای  $D_{nh}$  مربوط (به  $C_{3v}$  به  $D_{3h}$  و  $D_{2h}$  به  $D_{2h}$  و ...) تبدیل می‌شود.





## گروه نقطه‌ای $I_h$ (بیست وجهی مثلثی، دوازده وجهی پنج ضلعی)

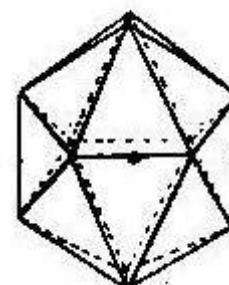
گروه نقطه‌ای  $I_h$  شامل گونه‌هایی است دارای ساختار دوازده وجهی پنج ضلعی یا بیست وجهی مثلثی اند. عنصرهای تقارن آنها عبارت‌اند از شش محور تقارن  $C_5$  (که از مرکز هر دو وجه‌های روبرو در دوازده وجهی و یا از رأس‌های روبروی بیست وجهی می‌گذرند)، ۱۵ محور  $C_2$  (که از وسط یال‌های روبرو می‌گذرند)، ۱۵ صفحه تقارن (که از وسط یال‌های روبرو می‌گذرد) و مرکز وارونگی. گونه‌هایی مانند  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ،  $B_{12}Cl_{12}^{2-}$  و ... دارای تقارن  $I_h$  اند.



منظره ۱۲ وجهی پنج ضلعی  
در راستای محور  $C_5$



منظره ۲۰ وجهی مثلثی  
در راستای محور  $C_3$



منظره ۲۰ وجهی مثلثی  
در راستای محور  $C_2$

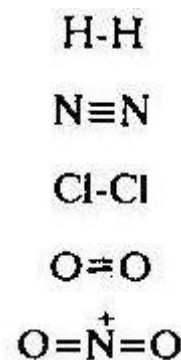
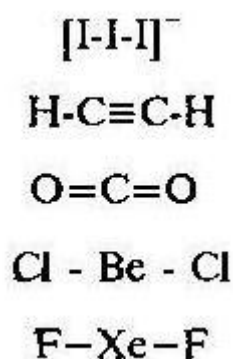
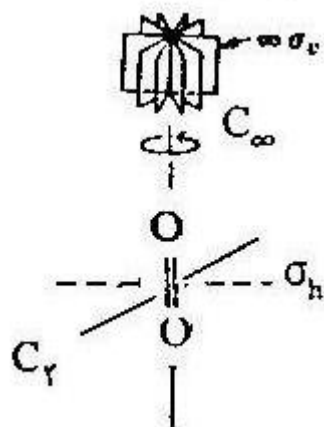


## گروههای نقطه‌ای ویژه: $C_{\infty v}$ , $D_{\infty h}$

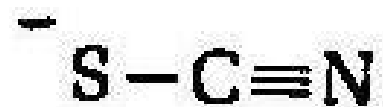
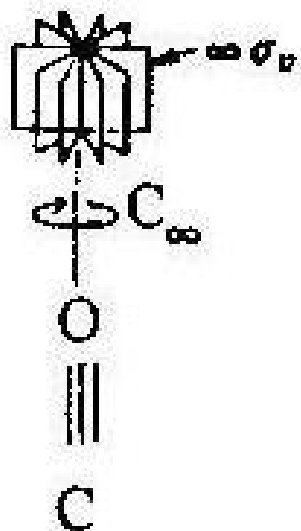
در مولکولهای خطی، محوری که مولکول در راستای آن قرار دارد، یک محور تقارن از مرتبه بینهایت است. زیرا، زاویه‌های بیشماری وجود دارد که اگر به اندازه آنها مولکول را دور آن محور بچرخانید،

عنصرهای تقارن این گروه عبارت‌اند از یک محور  $C_{\infty}$ ، بینهایت محور  $C_p$  عمود بر آن، یک صفحه تقارن  $\sigma_h$  و بینهایت صفحه تقارن قائم، مرکز وارونگی.

همه مولکولهای دو اتمی ( $A_p$  مانند  $H_p$ ،  $N_p$  و  $O_p$  و ...) مولکولهای سه اتمی خطی  $AB_p$  (مانند:  $BeCl_p$ ،  $XeF_p$ ،  $CO_p$  و  $CS_p$ ) و مولکولهای چهار اتمی خطی مانند استیلن به این گروه نقطه‌ای تعلق دارند.



$D_{\infty h}$





## گروههای نقطه‌ای چرخشی



اگر از گروههای نقطه‌ای  $T_d$ ،  $I_h$  صفحه‌های تقارن حذف شود، به ترتیب به گروههای چرخشی  $T$  و  $O$  تبدیل می‌شوند که تنها عملهای تقارن دوران محض به دور محورهای تقارن را شامل‌اند.

$$O_h \cdot \sigma_h = O$$

$$T_d \cdot \sigma = T$$

$$I_h \cdot \sigma = I$$

### دسته‌بندی گروههای نقطه‌ای

- 1- گروههای یکسان در هر سو (گروههای ایزوتروپ)؛ مانند گروههای نقطه‌ای  $O_h$ ،  $I_h$  و  $T_d$ .
- 2- گروههای دو وجهی شامل  $n$  محور تقارن عمود بر یکدیگر، مانند گروههای نقطه‌ای  $D_{nd}$ ،  $D_{nh}$ ،  $D_n$  (که در آنها  $n = 2, 3, \dots, \infty$  است).
- 3- گروههای چرخشی یا محوری که تنها دارای یک محور تقارن مرتبه  $n$  می‌باشند، مانند گروههای نقطه‌ای  $C_{nv}$ ،  $C_{nh}$ ،  $C_n$  ( $n = 1, 2, \dots, \infty$  است).
- 4- گروههای محوری مختلط یا گروههای متناوب، مانند گروههای نقطه‌ای  $S_n$  ( $n = 1, 2, \dots, \infty$  است).  $S_1$  با نشانه  $C_1$  و  $S_2$  با نشانه  $C_i$  مشخص می‌شود.



## روش تشخیص گروه نقطه‌ای مولکول

### مرحله اول

باید معلوم کنیم که آیا مولکول خطی و دارای محوری از مرتبه بینهایت است؟ اگر چنین باشد، مولکول به یکی از دو گروه نقطه‌ای ویژه ( $C_{\infty v}$  یا  $D_{\infty h}$ ) تعلق خواهد داشت.

### مرحله دوم

باید معلوم کنیم که آیا مولکول از گروه‌های مکعبی است؟ یعنی دارای چندین محور تقارن از مرتبه بالاتر از ۲ است. اگر چنین محورهایی وجود داشته باشد، مولکول به یکی از گروه‌های نقطه‌ای  $T_d$ ،  $O_h$  یا  $I_h$  تعلق خواهد داشت.

### مرحله سوم

مولکول دارای محور دوران محض  $C_n$  ( $n > 1$ ) نیست. در این صورت به یکی از گروه‌های نقطه‌ای  $C_1$ ،  $C_2$ ،  $C_3$  تعلق دارد.

### مرحله چهارم

مولکول تنها دارای یک محور دوران محض مرتبه  $n$  ( $C_n$ ) است و باید معلوم کنیم که کدام عنصر تقارن بنیادی دیگر را دارد.

### مرحله پنجم

مولکول افزون بر محور دوران محض  $C_n$ ، دارای  $n$  محور تقارن  $C_2$  عمود بر آن است و باید معلوم کنیم که افزون بر آن، دارای کدام عنصر تقارن بنیادی دیگر نیز می‌باشد. اگر مولکول هیچ صفحه تقارن نداشته باشد،

به گروه نقطه‌ای  $D_n$ ، چنانچه یک صفحه تقارن عمود بر محور اصلی تقارن داشته باشد، به گروه نقطه‌ای  $D_{nh}$  و اگر دارای  $n$  صفحه تقارن باشد، به گروه نقطه‌ای  $D_{nd}$  تعلق دارد.

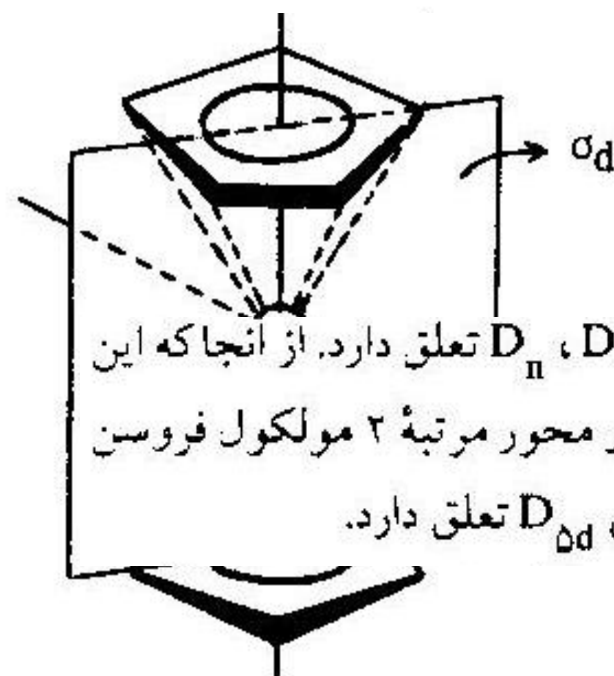




مرحله‌های I و II را به آسانی می‌توان واریسی کرد. زیرا، مولکول فروسن خطی نیست. پس نمی‌تواند به گروه نقطه‌ای  $C_{\infty v}$  و یا گروه نقطه‌ای  $D_{\infty h}$  تعلق داشته باشد. همچنین، این مولکول نمی‌تواند به گروه‌های مکعبی تعلق داشته باشد. زیرا تنها یک محور با مرتبه بالاتر از ۲ ( $C_6$ ) دارد.

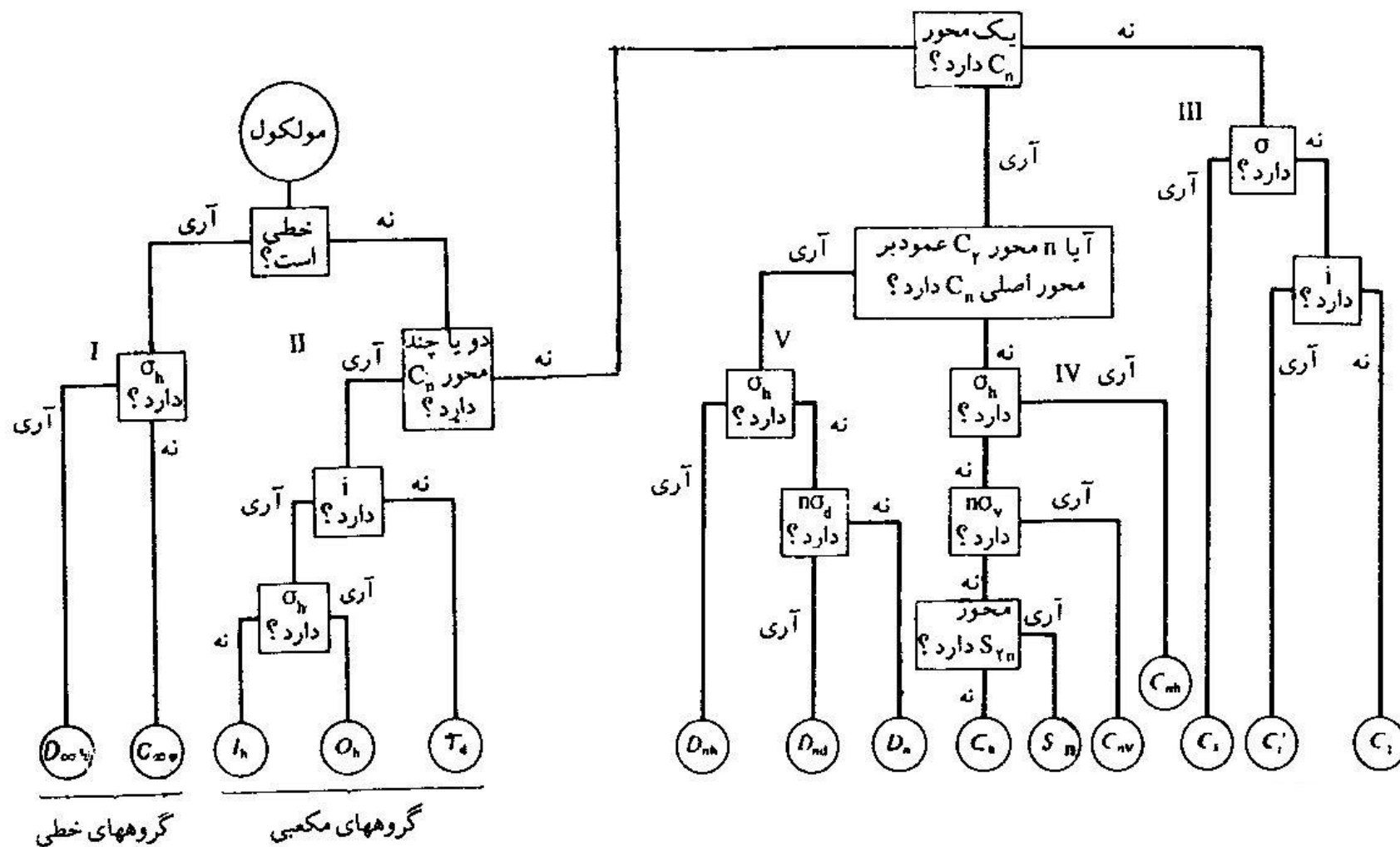
چون این مولکول یک محور  $C_6$  دارد، نمی‌تواند به گروه‌های نقطه‌ای  $C_3$ ،  $C_2$  و  $C_1$  تعلق داشته باشد (مرحله III).

حال باید محوره‌های  $C_6$  عمود بر محور  $C_6$  را در آن جستجو کنیم (مرحله‌های IV و V). بی‌تردید، در مولکول فروسن، چنین محورهایی وجود دارند که یکی از آنها در شکل نشان داده شده است. بنابراین نمی‌تواند به گروه‌های نقطه‌ای  $C_n$ ،  $S_{2n}$ ،  $C_{nh}$  و  $C_{nv}$  تعلق داشته باشد.



حال باید معلوم کنیم که مولکول به کدام یک از گروه‌های  $D_{nh}$ ،  $D_{nd}$ ،  $D_n$  تعلق دارد. از آنجا که این مولکول فاقد صفحه  $\sigma_h$  است و یک صفحه قائم  $\sigma_d$  را می‌توان بین هر دو محور مرتبه ۲ مولکول فروسن رسم کرد، پس این مولکول (در کئفورماسیون نپوشیده) به گروه نقطه‌ای  $D_{6d}$  تعلق دارد.

# طرح چگونگی تعیین گروه نقطه ای مولکول



## مرتبه گروه نقطه‌ای



مجموعه عملهای تقارنی مستقل (غیر تکراری) هر گروه نقطه‌ای را، اصطلاحاً مرتبه آن گروه نقطه‌ای می‌نامند و با  $h$  نشان می‌دهند. با توجه به جدول کاراکتر هر گروه نقطه‌ای، می‌توان گفت که مرتبه گروه برابر مجموع عملهای تقارن هر طبقه (یا کلاس) آن و یا در واقع مجموع ضریبهای عددی طبقه‌های آن گروه است.

### تمرین

مرتبه گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  را حساب کنید.

حل:

می‌دانید که این گروه دارای عنصرهای تقارن  $E$  و  $C_3$  و  $3\sigma_v$  است. با محور  $C_3$  تنها دو عمل تقارنی مستقل ( $C_3$  و  $C_3^2$ ) و با هر صفحه تقارن می‌توان یک عمل تقارنی مستقل انجام داد ( $\sigma$  و  $C_3^2$ ، هر یک برابر عمل یکسانی  $E$  و تکراری‌اند). بنابراین می‌توان نوشت:

$$h = 1(E) + 2 \times 1(C_3) + 1 \times 3(\sigma) = 6$$



## تمرین

مرتبه گروه نقطه‌ای  $T_d$  را حساب کنید :

حل:

عنصرهای تقارن این گروه عبارت‌اند از  $E$ ،  $C_3$ ،  $C_2$ ،  $S_6$  و  $\sigma_d$ . چون با هر محور  $C_3$  دو عمل تقارنی

مستقل، با هر محور  $S_6$  سه عمل تقارنی مستقل  $(S_6^4, S_6^2, S_6)$  و با هر صفحه تقارن، یک عمل تقارنی مستقل می‌توان انجام، پس داریم :

$$h = 1(E) + 2 \times 4(C_3) + 3 \times 2(C_2) + 1 \times 6(\sigma) = 24$$



## تمرین

مرتبه گروه نقطه‌ای  $O_h$  را حساب کنید.

حل:

عنصرهای تقارن این گروه عبارت‌اند از:  $E, 3C_4(S_6), 6C_2(S_6), C_2', 6\sigma_d, 3\sigma_h, i$

عملهای تقارنی مستقلی که با این عناصر می‌توان انجام داد، عبارت‌اند از:

$$C_4 : C_4, C_4'$$

$$S_6 : S_6^1, S_6^2 = C_4, S_6^3 = i, S_6^4 = C_4', S_6^5$$

$$C_2 : C_2^1, C_2^2 = C_2, C_2^3$$

$$S_4 : S_4^1, S_4^2 = C_2, S_4^3$$

$$C_2' : C_2'$$

بنابراین

$$h = 1(E) + 1(i) + 1 \times 6(\sigma_d) + 1 \times 3(\sigma_h) + 1 \times 6(C_2') + 2 \times 4(C_4) + 2 \times 4(S_6) \\ + 3 \times 3(C_2) + 2 \times 3(S_4) = 48$$

# فصل دوم

## بررسی ساختار اتم

## بررسي ساختار اتم: مدل موجي

- مدلهاي اتمی ارائه شده توسط بوهر، رادرفورد و... به دلایلي در مورد اتمهاي چند الكتروني با عدم موفقیت روبرو گردید، از اينرو ارائه نظريه کاملتری در مورد حرکت الكترون به دور هسته و وضعیت انرژی آن توجه دانشمندان را بخود جلب نمود، که در این رابطه با توجه به خصلت دوگانگی ذره- موج تابش هاي الكترو مغناطیسي، نظريه مکانیک موجي ارائه گردید.

## خصالت دوگانگی ذره - موج تابش های الکترومغناطیسی

- خاصیت دو گانگی موج - ذره برای تابش های  
الکترومغناطیسی و ماده در سال 1924 توسط لوئی - دو  
بروی ارائه گردید . برحسب این نظریه الکترون که به  
صورت ذره است، می تواند دارای خاصیت موجی نیز  
باشد



لوئی - دوبروی با استفاده از انرژی هر فوتون و انرژی یک ذره بر حسب رابطه انیشتنی ، این خاصیت دوگانگی را بصورت زیر بیان نمود:

$$\begin{array}{l} E = h\nu \\ E = mc^2 \end{array} \rightarrow h\nu = mc^2 \rightarrow \frac{hc}{\lambda} = mc^2 \rightarrow \lambda = \frac{h}{mc}$$

فرض اساسي دو بروی این بود که ذرات از خود خاص موجی با  
طول موجی برابر  $\frac{h}{m v}$  نشان می‌دهند.

حال برای اینکه یک الکترون در حالت ایستاده باقی بماند، لازم  
است که آن را به صورت یک موج ایستاده در اطراف هسته در  
نظر گرفت ، به عبارت دیگر محیط مدار، باید مضرب صحیحی  
از طول موج باشد.

$$2\pi r = n\lambda \rightarrow 2\pi r = \frac{nh}{m v} \rightarrow m v r = \frac{nh}{2\pi}$$

## اصل عدم قطعیت :

■ بر طبق این اصل نمی توان در یک زمان و بدقت ، ممان و موضع یک الکترون را مشخص نمود. زیرا برای مشخص کردن محل الکترون بایستی از تابانیدن فوتون پر انرژی به آن استفاده نماییم، که این امر باعث خطا در محل و همچنین ممان آن می گردد. این موضوع را می توان به صورت زیر بیان نمود :

$$\Delta m v . \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

## معادله حرکت موجی الکترون

- در سال 1926 شرودینگر یک معادله موجی را برای حرکت الکترون با استفاده از معادله انتشار موج در سه بعد و رابطه انرژی کل الکترون بدست آورد. معادله انتشار موج در سه بعد به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{\lambda^2 u^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

منظور سادگی ، سه جمله این معادله را که فقط به مختصات مکانی ذره در فضا بستگی دارد با علامت  $\Delta^2 v$  نشان می دهند

▪

این معادله که به سه بعد مکانی و یک بعد زمانی بستگی دارد، معادله انتشار موج در فضا می نامند

$$\Delta^2 v - \frac{1}{\lambda^2 v^2} \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$$

## معادله موج

$$\Delta^2 v(x, y, z) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} v(x, y, z) = 0$$

## حل معادله شرودینگر در مورد اتم هیدروژن

■ در معادله شرودینگر بجای انرژی پتانسیل  $v$  ، مقدارش

■  $-\frac{e^2}{r}$  را که پتانسیل جاذبه یک الکترون یا هسته اتم هیدروژن است قرار می دهیم، معادله شرودینگر برای اتم هیدروژن بدست می آید.

$$\nabla^2 \psi_{(x,y,z)} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E - \frac{e^2}{r} \right) \psi_{(x,y,z)} = 0$$

رابطه بین مختصات دکارتی و قطبی به صورت

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad \text{زیر می باشد:}$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

■ با جایگزینی  $x, y, z$  معادله جدیدی به دست می آید که در آنجا تابع موج شامل سه متغیر  $r, \theta, \varphi$  می باشد که در آنجا  $\nabla^2$  معادله شرودینگر به صورت زیر خواهد بود:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \times \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$



# نمودار تابع موج شعاعي، $R(r)$

■ معادله تابع موج شعاعي اوربیتالهای  $2s, 1s$  و  $2p$  در اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن مانند، بصورت زیر

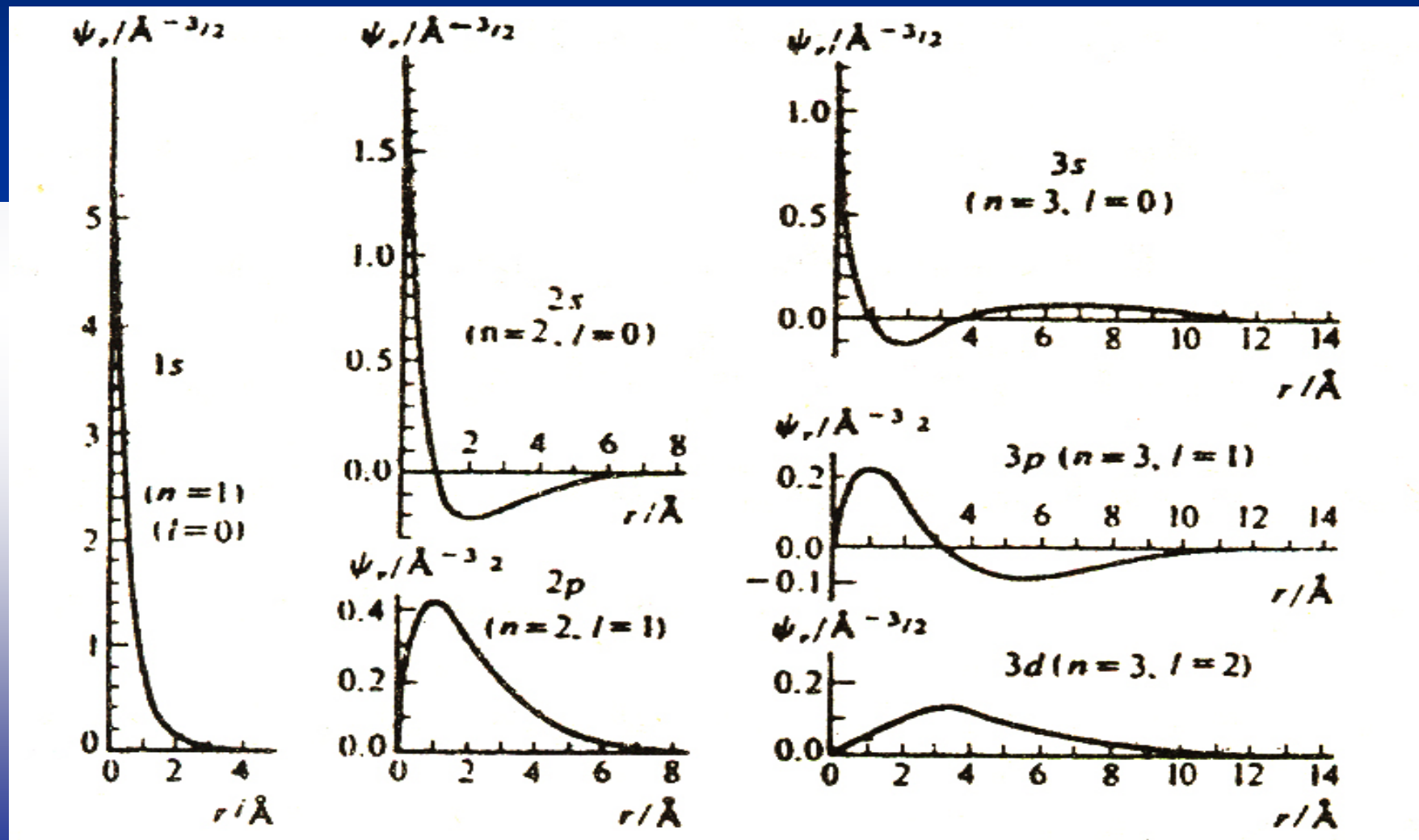
■ می باشد:

$$R_{(1s)} = 2\left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{zr}{2\alpha_0}}$$

$$R_{(2s)} = 2\left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)\left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{zr}{\alpha_0}\right) e^{-\frac{zr}{2\alpha_0}}$$

$$R_{(2p)} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2} \frac{zr}{\alpha_0} e^{-\frac{zr}{2\alpha_0}}$$

تغییرات تابع موج شعاعی ( $\Psi r$ ) بر حسب  $r$  برای اتم هیدروژن :



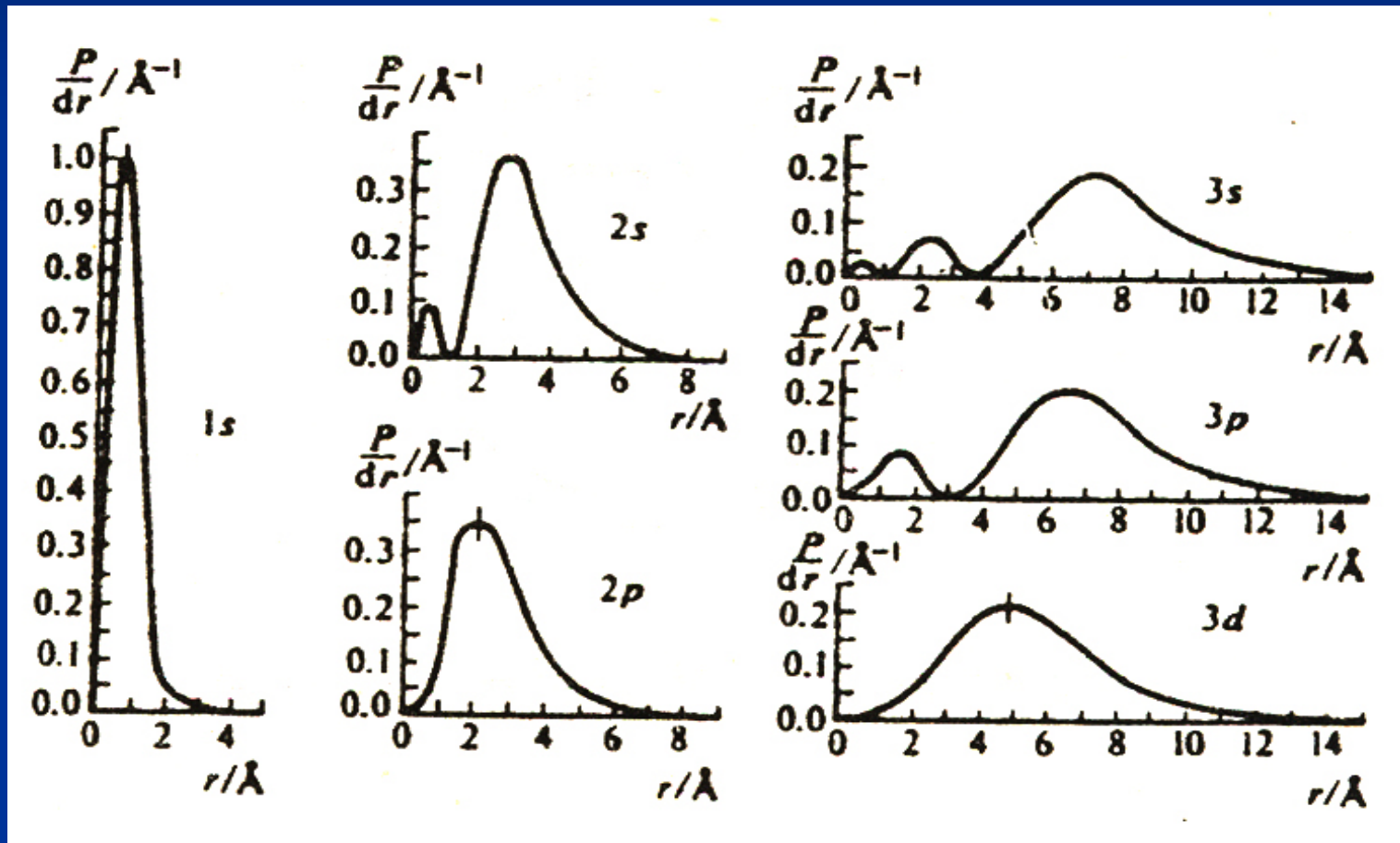
نمودار تابع احتمال شعاعي،  $4\pi r^2 R(r)^2$

■ تابع احتمال شعاعي متناسب با مجذور دامنه تابع موجي شعاعي يعنى  $R^2(r)$  مي باشد. براي اين منظور معمولاً تغييرات احتمال يافتي الكترون را در لايه اي كروي حدفاصل بين  $(r + dr)$  و  $r$  در نظر گرفته مي شود.

$$P(r) = \int R_{(r)}^2 dV = \int 4\pi r^2 R_{(r)}^2 dr$$

$$P(r) = 4\pi r^2 R_{(r)}^2$$

# نمودار توابع توزیع شعاعي احتمالی برای اتم هیدروژن



## نمودار توابع موجي زاويه اي $X(\theta, \varphi)$

- اين توابع مستقل از عدد کوانتومي اصلي هستند و بعلاوه توابع اوربیتالهاي  $S$  مستقل از زاويه  $\theta$  و  $\varphi$  بوده و همواره یک مقدار ثابت مي باشد وبهمين جهت است که اوربیتالهاي  $S$  همواره کروي هستند.
- قسمت زاويه اي  $P_z$  مستقل از زاويه  $\varphi$  بوده و فقط بستگي به زاويه  $\theta$  دارد ولي اوربیتالهاي  $p_y$  و  $p_x$  به هر دو زاويه  $\theta$  و  $\varphi$  بستگي دارد.

حل معادله شرودینگر برای اتم های چند الکترونی

■ معادله شرودینگر را فقط میتوان به طور دقیق برای اتم هیدروژن حل نمود .

حل دقیق این معادله برای حتی ساده ترین اتمهای دیگر مانند هلیوم که فقط دو الکترون دارد، امکان پذیر نمی باشد.

علت این امر عمدتاً به سبب نیروهای دافعه بین الکترون در اتم هلیوم می باشد.

بعلاوه مختصات مکانی این دو الکترون نیز با یکدیگر متفاوت است و این دو الکترون بطور مستقل از یکدیگر حرکت می کنند

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

$$V = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r}$$

■ با قرار دادن این مقدار بجای  $V$  در معادله شرودینگر برای اتم هلیوم، خواهیم داشت:

$$\nabla_1^2 \psi_{(x,y,z)} + \nabla_2^2 \psi_{(x,y,z)} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left( E + \frac{2e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r} \right) \psi_{(x,y,z)} = 0$$

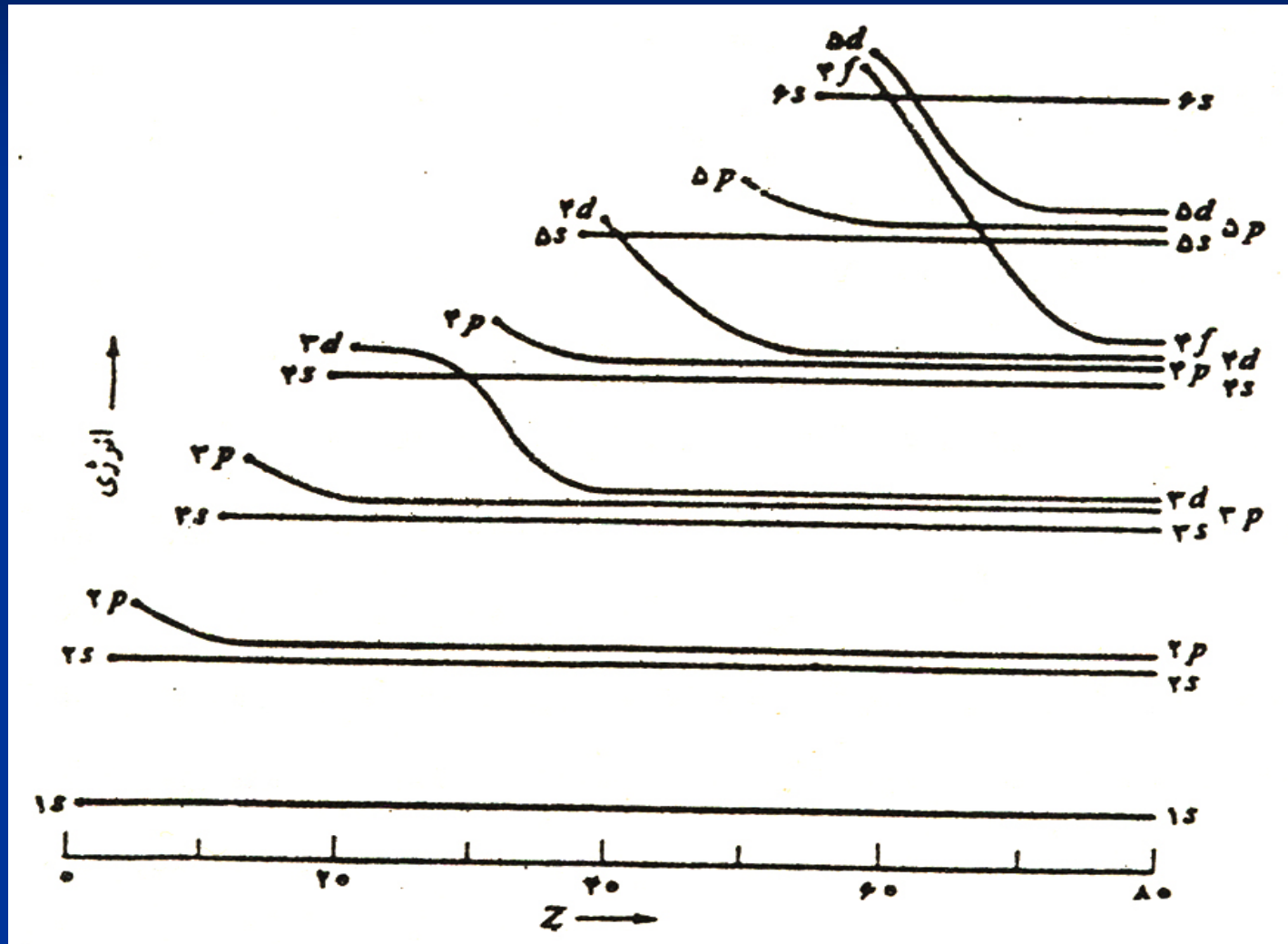
انرژی اوربیتالهای مختلف در اتمهایی که بیش از یک الکترون دارند، از دو جنبه با انرژی اوربیتالهای اتم هیدروژن تفاوت دارند.

■ 1- نیروی جاذبه کولمبی بین هریک از  $Z$  الکترون با بار  $-e$  و بقیه آن با بار  $+Ze$

2- اثر پوششی الکترونهاي داخلي تر در مقابل هسته روی انرژی ترازهای بعدی



# رابطه بین انرژی اوربیتالها با نحوه پر شدن آنها

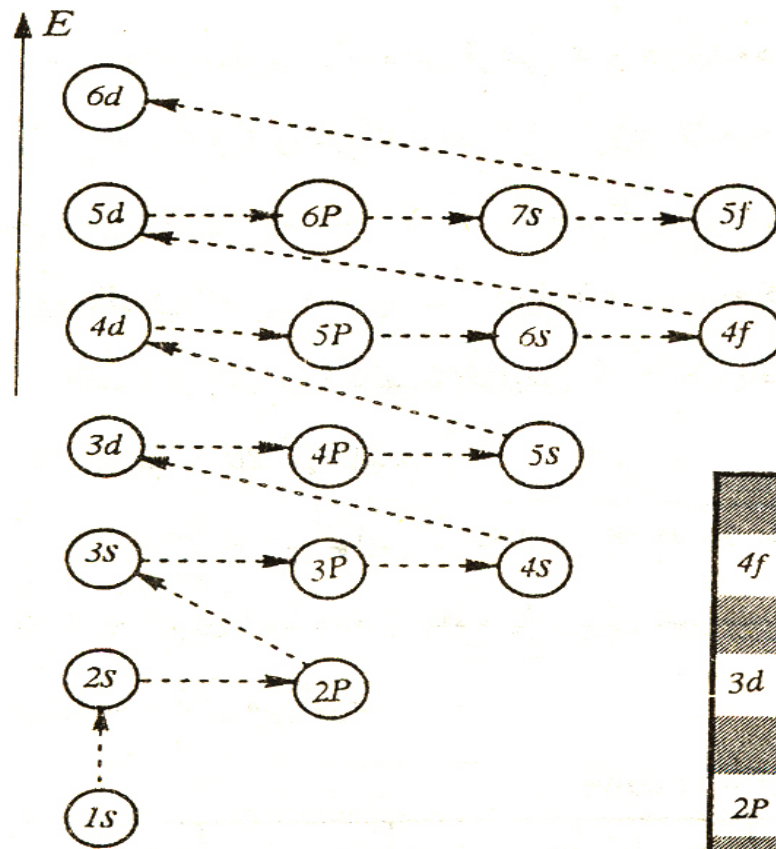


## اصل آفبا:

■ برای تعیین آرایش الکترونی حالت پایه عناصر از اصل آفبا با توجه به قانون هوند و اصل طرد پاولی استفاده می کنند که آنها را می توان به شرح ذیل خلاصه نمود.

■ اوربیتالها برحسب ترتیب انرژی پر می شوند، یعنی ابتدا اوربیتالهای با سطح انرژی پایین تر و سپس اوربیتالهای با سطح انرژی بالاتر پر می شود.

# نحوہ پر شدن اور بیتالها بر اساس انرژی :



(ب): روش متداول

	5f		6d		7p		8s
4f		5d		6p		7s	
	4d		5p		6s		
3d		4p		5s			
	3p		4s				
2p		3s					
	2s						
1s							

(الف): روش جدید

## قانون هوند :

- برحسب این قانون در یک مجموعه هم تراز اوربیتالی، تا این که همه اوربیتالها با یک الکترون اشغال نگردند، بهیچوجه الکترون ها در اوربیتالهای دیگر جفت نمی شوند الکترونهاي منفردی که اوربیتالهای هم تراز را اشغال کرده اند، همگی دارای اسپین های موازی بوده، دارای عدد کوانتومي اسپيني  $m_s$  می باشند .

## اصل طرد پاولي:

■ در یک اوربیتال به هیچ وجه دو الکترون را با چهار عدد کوانتایی  $n, l, m_l, m_s$  نمی توان یافت.

■ یعنی هر اوربیتال بطور ماکزیمم می تواند دو الکترون را با دو مقدار مختلف  $m_s$  در خود جای دهد.

# فصل سوم

خواص تناوبی عناصرها

## شرح مختصر جدول تناوبي

■ لاووازيه دانشمند فرانسوي، اولين کسي بود که عناصر را طبقه بندي نمود.

■ او عناصر را به دودسته کلي تقسيم کرد. دسته اول، عناصری که در ترکیب با اکسیژن، اسیدها را به وجود می آورند، عناصر غیرفلزي و دسته دوم که در واکنش با اکسیژن چنین خصلتي ندارند، عناصر فلزي نام گرفتند.

برزیلیوس براساس نظریه الکتروشیمیایی، عناصر را به دودسته فلزات و غیرفلزات تقسیم بندي کرد  
مندلیف 60 عنصر را برحسب افزایش وزن اتمي طبقه بندي نمود و متوجه شد که عناصر مشابه با خواص شیمیایی مشابه در کنار یکدیگر قرار می گیرند.

خواص تناوبي عنصرها با توجه به محل آنها در جدول تناوبي و بررسی تغییرات کلی این خواص

■ آرایش‌های الکترونی اتم‌ها يك تغییر تناوبي را با افزایش عدد اتمی (بار هسته) به نمایش می‌گذارند. این خواص، که به طور تناوبي در جدولی که بر حسب عدد اتمی مرتب شده است تکرار می‌شود، به ترتیب مرتب شدن لایه‌های کوانتایی تغییر می‌کنند.



## به طور کل

■ در جدول تناوبی، آندسته از عناصر که تعداد لایه‌های مجاز الکترونی آنها با هم برابر و عدد کوانتومی اصلی لایه ظرفیت آنها یکسان باشد، یک دوره را در جدول تناوبی تشکیل می‌دهند.

در هر دوره تناوبی، با پرشدن لایه‌های الکترونی کوانتایی نهایتاً آرایش الکترونی به صورت  $s^2p^6$  درآمده و به آرایش و ساختمان یک گاز بی‌اثر ختم می‌شود.

■ عناصری که آرایش الکترونی یکسان در لایه  
ظرفیت خود داشته باشند، در جدول تناوبی  
تشکیل یک گروه را داده و در زیر هم و در یک  
ستون قرار می‌گیرند

## بار مؤثر هسته و نحوه محاسبه آن:

■ در اتم های چند الکترونی، بار منفی هر الکترون، مقداری از بار مثبت آن اتم را خنثی کرده و از تاثیر تمام بار مثبت هسته، بر الکترون های باقیمانده، می کاهد. این تاثیر را اصطلاحاً اثر پوششی می نامند.

مقداری از بار مثبت هسته که پس از تاثیر اثر پوششی الکترون های پوشش دهنده، از بار حقیقی هسته اتم برای الکترون مورد نظر باقی می ماند، بار مؤثر هسته نامیده می شود.

در کل، هر چه اثر پوششی بیشتر باشد، بار موثر هسته، یعنی باري که واقعا باعث جذب الكترون هاي مدار خارجي مي شود کمتر خواهد شد.

■ رابطه زیر ارتباط بین عدد اتمي و بار موثر هسته را نشان مي دهد  $S$  ثابت پوششي الكترون هاي ترازهاي پايين تر،  $Z$  عدد اتمي و  $Z^*$  بار موثر هسته اتم مورد نظر است.

$$Z^* = Z - S$$

## نحوه محاسبه بار موثر هسته

■ الف) روش اسلیتر :

قواعد اسلیتر را برای محاسبه اثر پوششی بصورت زیر  
می توان مرتب کرد  
اگر الکترون مورد نظر در ترازهای  $s$  یا  $p$  قرار داشته باشد :

1- الکترون‌های موجود در لایه‌های الکترونی را به صورت زیر مرتب می‌کنیم:

$(1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), (4f), (5s,5p), \dots$

■ 2- برای تمام الکترون‌هایی که نسبت به الکترون مورد نظر در تراز انرژی بالاتری هستند، ثابت پوششی برابر صفر است.

■ 3- برای هر یک از الکترون‌های  $ns$  و  $np$  ثابت پوششی  $s =$

■ 0.35 است (این ثابت برای الکترون‌های موجود در اربیتال  $1s$ ، برابر  $3/0$  است).

■ 4- هر یک از الکترون‌ها در ترازهای  $(n-1)$ ، دارای ثابت پوششی برابر  $s = 85/0$  می‌باشند.

■ 5- هر یک از الکترون‌ها در ترازهای  $(n-2)$  و پایین‌تر دارای ثابت پوششی  $s = 1$  می‌باشند.

اگر الکترون مورد نظر در تراز  $d$  و یا  $f$  باشد، قواعد زیر را در نظر می‌گیریم:

■ 1- برای هر الکترون موجود در تراز  $d$  و یا  $f$ ، ثابت پوششی برابر  $s = 0.35$  است.

2- برای الکترون‌های باقی‌مانده در ترازهای پایین‌تر، ثابت پوششی  $s = 1$  است.

## ب : روش کلمانتي و ريموندي

■ در اين روش ثابت پوششي يکساني براي همه الکترون هاي موجود در يك تراز اصلي در نظر گرفته نمي شوند و تنها براي الکترون هاي موجود در هر تراز فرعي ، ثابت پوششي ، برابر فرض مي شود ديگر اينکه، الکترون هايي که نسبت به الکترون مورد نظر در فاصله دورتري نسبت به هسته وجود دارند نيز، در اثر پوششي دخالت داده مي شوند.

■ در اين روش براي هر اربیتال در هر تراز يك رابطه رياضي در نظر گرفته مي شود :

$$S_{3s} = 15.505 + 0.0971(N_{3s}) + 0.8433(N_{3d}) + 0.068 (N_{3f}) \quad \blacksquare$$



# تغییرات بار موثر هسته در طول دوره‌ها و گروه‌های جدول تناوبی

- در هر دوره، کمترین بار موثر را در فلزات قلیایی و بیشترین بار موثر را در گازهای بی‌اثر توان یافت.

- همین روند در مورد عناصر واسطه هر دوره دیده می‌شود، اما چندان محسوس نیست به دلیل اینکه در این عناصر لایه فرعی  $d$  موقعیت درونی‌تری دارد.

- به طور کل، در طول هر دوره، با افزایش عدد اتمی، بار موثر هسته نیز افزایش می‌یابد.

- در یک گروه از جدول تناوبی، با افزایش عدد اتمی، بار موثر هسته نیز افزایش می‌یابد.

## تغییر اندازه اتم‌ها بر حسب بار موثر هسته

- اندازه یونها بوسیله نیروی جاذبه‌ای که روی الکترون‌های خارجی
- ( الکترون‌های لایه ظرفیت) از سوی بار موثر هسته وارد می‌شود، تعیین می‌گردد.

وارد شدن الکترون‌ها به اربیتال‌هایی با اثر پوششی ضعیف مانند  $p$ ،  $d$ ،  $f$  باعث می‌شود بار موثر هسته‌ای در طول یک دوره از جدول تناوبی از چپ به راست افزایش یابد و در نتیجه شعاع کاهش پیدا کند.

در هرگروه نیز از بالا به پایین الکترون‌های لایه والانس یا ظرفیت در اربیتال‌هایی با عدد کوانتومی اصلی بزرگتر یعنی در اربیتال‌های بزرگتر قرار می‌گیرند، در نتیجه شعاع افزایش می‌یابد.

## انرژی یونیزاسیون :

- حداقل انرژی لازم برای خارج کردن سست‌ترین الکترون از اتم در حالت پایه و تبدیل آن به یون مثبت گازی در همان حالت پایه را « انرژی یونیزاسیون » می‌گویند. (IE)

## محاسبه انرژی یونیزاسیون

### ■ الف: روش طیف بینی:

انرژی یونیزاسیون عناصر را از روی نتایج طیفی آنها می‌توان به دست آورد . برای این منظور می‌توان از فرمول بالمر، فرکانس خطوط مشهود را بدست آورد.

$$\nu_{mn} = R ( 1 / n^2 - 1 / m^2 )$$

در این فرمول « n » تراز ظرفیت و « m » تراز بی نهایت است. « R » ثابت ریدبرگ است. و با توجه به فرمول زیر انرژی لازم جهت خارج شدن الکترون از لایه ظرفیت بدست می‌آید.

$$E = h c \nu = h \nu \times 109678 \times z^2 ( 1 / n^2 - 1 / m^2 ) = h c \times 109678 (z/n)^2$$

و یا فقط با دانستن فرکانس و یا طول موج یونش، انرژی یونش را می‌توان محاسبه کرد.

(ب) روش طیف بینی جرمی:

- در این روش، با سنجش یون‌های مثبت حاصل از برخورد الکترون‌ها به چشمه یونی طیف سنج، از يك طرف واندازه‌گیری انرژی الکترون‌ها از طرف دیگر انرژی یونیزاسیون تعیین می‌گردد.

■ (ج) روش ترمودینامیکی:

- این روش بر مبنای قانون هس استوار است
- واز چرخه یا «سیکل بورن هابر» استفاده می‌شود.

(د) روش استفاده از بار موثر هسته

■ با استفاده از بار موثر هسته و قواعد اسلیتر نیز می‌توان انرژی یونیزاسیون را محاسبه کرد. در این روش انرژی یونیزاسیون اختلاف انرژی بین اتم در حالت خنثی و یون حاصل از آن اتم می‌باشد.

■ برای خارج کردن الکترون از حیطه جاذبه هسته اتم، باید نیرویی اعمال شود که بر نیروی جاذبه بین الکترون و هسته اتم غلبه کرده و آن را خنثی کند. این نیرو که همان انرژی یونش می‌باشد.

انرژی یونیزاسیون از رابطه زیر بدست می آید.

$$EI = A (Z^* / n - \sigma)^2$$

■  $(\sigma)$  افت کوانتوم و  $(n - \sigma)$  عدد کوانتومی موثر می باشد.  
 $n$ ، عدد کوانتومی اصلی و یا لایه ظرفیت می باشد،  
رابطه  $(n - \sigma)$  را با  $n^*$  نمایش می دهند:

$$n^* = n - \sigma$$

■  $n^*$  عدد کوانتومی اصلی موثر می باشد.  
■ برای مقادیر مختلف  $n$ ، عدد کوانتومی اصلی عبارت است  
از:

$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1	2	3	3.7	4	4.3

و براي مقادير مختلف  $n$ ، افت کوانتومي عبارت است از:

$n$	1	2	3	4	5	6
$\sigma$	0	0	0	0.3	1	1.5

به اين ترتيب:

$$EI = 13.6 (Z^* / n^*)^2$$



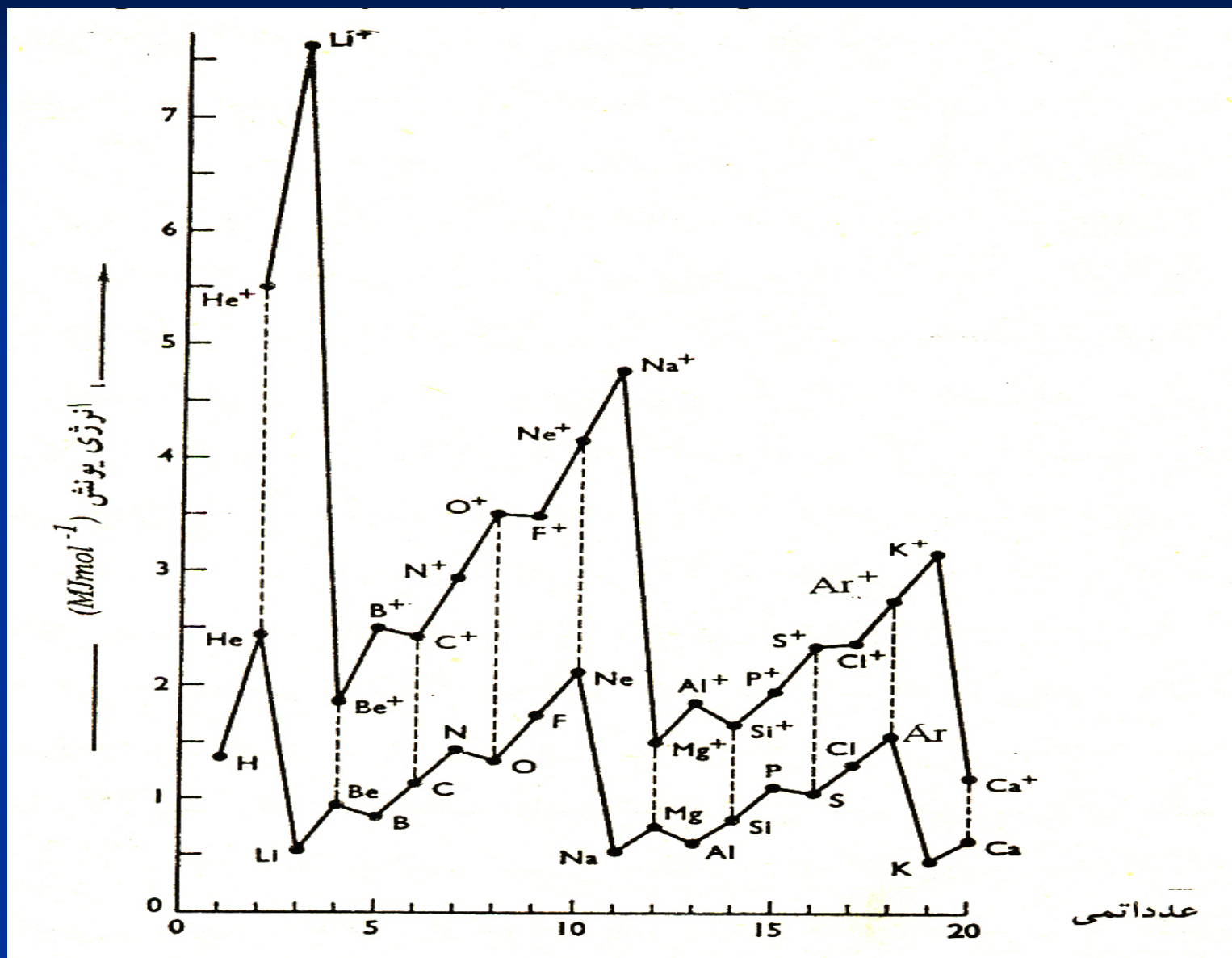
روند تغییر انرژی یونیزاسیون در جدول تناوبی

■ در هر دوره از جدول تناوبی، انرژی یونش از چپ به راست افزایش می‌یابد. در طول هر دوره عدد کوانتومی اصلی ( $n$ ) ثابت است و عاملی که باعث این افزایش می‌گردد، افزایش عدد اتمی موثر است. انرژی نخستین یونش با مجذور عدد اتمی موثر رابطه مستقیم دارد:

$$EI \propto (A/n^2) (Z^*)^2$$

■  $A/n^2$  برای هر دوره يك مقدار ثابت می‌باشد

# روند تغییرات انرژی یونش اتمها بر حسب عدد اتمی



■ در هر گروه از جدول تناوبی انرژی نخستین یونش، از بالا به پایین جدول، با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد.

■ در طول هر گروه علی‌رغم اینکه با افزایش عدد اتمی، بار موثر هسته نیز افزایش می‌یابد اما در هر گروه با افزایش عدد اتمی، عدد کوانتومی اصلی ( $n$ ) نیز افزایش می‌یابد و با توجه به این رابطه  $EI = A (Z^*/n^*)^2$  و  $n^* = n - \sigma$ ، تاثیری که عدد کوانتومی اصلی ( $n$ ) بر کاهش انرژی یونش می‌گذارد بر تاثیر بار موثر هسته ( $Z^*$ ) غلبه می‌کند.

الکترونیخواهی:

■ الکترونیخواهی شامل یک نیم واکنش کاهش است که در طی آن اتم گازی در حالت پایه و خنثی، یک الکترون جذب کرده و

تبدیل به یک یون منفی گازی در حالت پایه می شود  
نیم واکنش کاهش را می توان به صورت زیر نوشت::



■ انرژی الکترونخواهی از نظر مقداری برابر با آنتالپی الکترونخواهی و از نظر علامت مخالف هم هستند.

$$E_{EA} = -\Delta H_{EA}$$

IA		IIA												IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
1.H 72.77																		
3 Li 59.8	4 Be <0											5 B 26.8	6 C 122.3	7 N ≤0	8 O 141.1	9 F 328.0		
11 Na 52.7	12 Mg -14											13 Al 42.6	14 Si 133.6	15 P 71.7	16 S 200.43	17 Cl 348.8		
		III	IV	V	VI	VII	VIII			IB	IIB							
19 K 48.36	20 Ca <0	21 Sc <0	22 Ti 7.7	23 V 50.8	24 Cr 64.4	25 Mn <0	26 Fe 24	27 Co 67	28 Ni 111	29 Cu 118.3	30 Zn -47	31 Ga 29	32 Ge 116	33 As 77	34 Se 194.97	35 Br 324.6		
37 Rb 46.89	38 Sr <0	39 Y 0	40 Zr 41.2	41 Nb 86.3	42 Mo 72.1	43 Tc 67	44 Ru 106	45 Rh 109.8	46 Pb 53.8	47 Ag 125.7	48 Cd -32	49 In 29	50 Sn 121	51 Sb 101	52 Te 190.16	53 I 295.4		
55 Cs 45.50	56 Ba <0	57 La 48	72 Hf <0	73 Ta 31.2	74 W 78.7	75 Re 14	76 Os 106	77 Ir 151.1	78 Pt 205.3	79 Au 222.76	80 Hg -61	81 Ti 29	82 Pb 35.2	83 Bi 91.4	84 Po 183	85 At 270		

روند تغییرات انرژی الکترونخواهی عناصر جدول تناوبی

روند کلی تغییرات الکترونیخواهی در جدول تناوبی

- اتم هایی در جدول که دارای آرایش پر یا نیمه پر هستند تمایل کمتری به جذب الکترون دارند در نتیجه انرژی الکترونیخواهی نسبتاً کوچکی دارند
- اتم هایی که با جذب الکترون به آرایش پایدار می رسند دارای انرژی های الکترونیخواهی بسیار بزرگی هستند.

## الکترون گاتیویته

■ الکترون گاتیویته  $\chi$  (کای) عبارت است از تمایل اتم يك عنصر برای جذب الکترون های پیوندی به سمت خود، در يك ملکول است.

■ . در کل خصلت الکترون گاتیویي يك عنصر معین، به عدد اکسایش آن، در ترکیبات مختلف بستگی دارد. به عبارت دیگر الکترون گاتیویي يك اتم، با بالا رفتن بار مثبت روی اتم در ملکول، افزایش می یابد.

## محاسبه الکترونگاتیوی:

■ الف) روش پاولینگ:

■ این روش بر اساس خواص ترمودینامیکی است و از طریق مقایسه انرژی‌های تفکیک پیوند مولکول‌ها صورت می‌گیرد

اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم  $\Delta\chi_{(AB)}$  با ریشه دوم  $\Delta E(A-B)$  رابطه مستقیم دارد.

$$\Delta\chi_{(AB)} \sim K \sqrt{\Delta E(A-B)}$$



اگر مقدار  $\Delta E$  بر حسب کیلوژول بر مول باشد، اختلاف الکترونگاتیوی بین دو اتم A و B عبارتست از:

$$\Delta\chi_{(AB)} = |\chi_A - \chi_B| = 0.102\sqrt{\Delta E}$$

■  $\Delta E$  بر حسب کیلوکالری بر مول، اختلاف الکترونگاتیوی براساس میانگین حسابی و هندسی  $\Delta E$  عبارت خواهد بود از:

■ میانگین حسابی

$$\Delta\chi_{AB} = |\chi_A - \chi_B| = 0.208\sqrt{\Delta E}$$

■ و میانگین هندسی

$$\Delta\chi_{AB} = |\chi_A - \chi_B| = 0.182\sqrt{\Delta E}$$

■ و چنانچه مقدار  $\Delta E$  بر حسب الکترون ولت بیان شود این اختلاف برابر خواهد بود با:

$$\Delta\chi_{AB} = |\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta E}$$

■ در اینجا مقدار ثابت K برابر واحد در نظر گرفته شده است.

## (ب) روش مولیکن

■ مولیکن تعریف خود را بر پایه داده‌های طیف اتمی بنا نهاد. وی نشان داد که تمایل یک اتم نسبت به اتم دیگر در یک مولکول که به آن پیوسته است، برای جذب الکترون به اشتراک گذاشته شده‌ی پیوندی با متوسط انرژی یونش و انرژی الکترونیخواهی متناسب است.

$$\chi_M = \frac{1}{2} (E_{EA} + E_{ion})$$

ارتباط الکترونگاتیوی مولیکن و پاولینگ توسط رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$\chi_p = 0.34 \chi_m - 0.2$$

## ج) روش آرد - رکو

■ در این روش الکترونگاتیوی توسط میدان الکتریکی بر روی سطح اتم مشخص می‌شود. این میدان در واقع نیروی جاذبه ایست که از طرف هسته به الکترون‌های لایه ظرفیت یا والانس اعمال می‌شود. این نیروی جاذبه الکتروستاتیکی از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$F = \frac{e^2 Z^*}{r^2}$$

$$\chi_{AR} = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744$$

بر طبق تعریف آرد - رکو عناصری با الکترونگاتیویته بالا آنهایی هستند با بار هسته‌ای موثر بزرگ و شعاع کووالانت کوچک، این عناصر در نزدیکی فلزات هستند

## روند تغییرات الکترونگاتیوی در جدول تناوبی

■ در طول هر دوره از عناصر اصلی، الکترونگاتیوی از چپ به راست افزایش می‌یابد. به این دلیل که در طول هر دوره

با افزایش عدد اتمی، بار موثر هسته زیاد شده و شعاع کوالانسی کم می‌گردد. هر دوی این عوامل تاثیر مستقیم گذاشته و باعث افزایش الکترونگاتیوی می‌شود.

در هر گروه از عناصر اصلی با افزایش عدد اتمی، شعاع کوالانسی افزایش یافته در نتیجه الکترونگاتیوی کاهش می‌یابد. با افزایش عدد اتمی در طول هر گروه بار موثر هسته افزایش می‌یابد که باعث افزایش الکترونگاتیوی می‌گردد اما میزان تاثیری که افزایش شعاع کوالانسی بر الکترونگاتیوی می‌گذارد بسیار بیشتر از بار موثر هسته است بنابراین الکترونگاتیوی کاهش می‌یابد.

## پارامترهای موثر بر الکترون گاتیوی

### ■ الف - هیبریداسیون:

■ در هیبرید شدن اربیتال های اتمی هر قدر درصد اربیتال های s در اربیتال های هیبریدی بیشتر باشد، الکترون گاتیوی بیشتر خواهد شد زیرا اربیتال های s سطح انرژی پایین تری نسبت به اربیتال های p و d دارند.

### ب - بار اتم:

مقدار بار الکتریکی جزئی هر اتم اعم از بار جزئی مثبت یا بار جزئی منفی در مقدار الکترون گاتیوی موثر است . با بررسی های دقیق تر مشخص شد که مقدار بار الکتریکی جزئی اتم ( $\delta \pm$ ) در ارتباط مستقیم با مجموع انرژی یونش و انرژی الکترون خواهی است.

$$E = E_{ion} + E \quad EA = \beta \delta^2 + \alpha$$

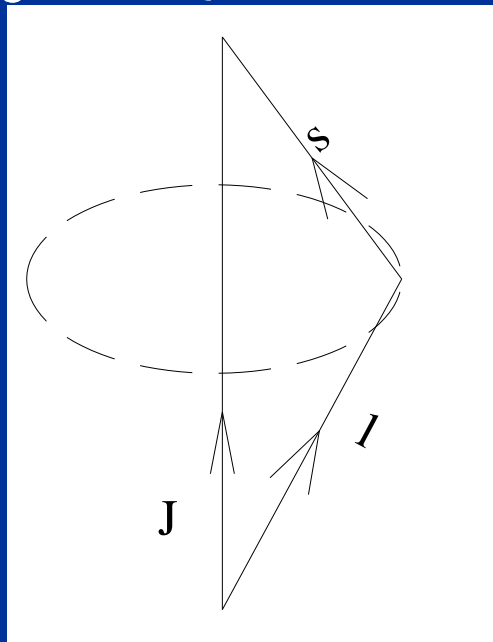
علائم ترمي براي اتم‌ها و يون‌ها:

■ در اتم‌هاي چند الكتروني بواسطه اثرات دافعه الكتروني، ممكن است كه يك آرايش الكتروني معين داراي چندين حالت انرژي اتمي باشد .

حالت‌هاي انرژي متفاوت (حالت‌هاي ريز اتمي) يا هريك از اين حالت‌هاي ريز را بوسيله يك علامت جمله طيفي مشخص مي‌كنند.

## جفت شدن ممانهای اسپینی و اربیتالی در میدان قوی

- در میدان قوی، ممان اندازه حرکت زاویه اسپینی هر الکترون با ممان اندازه حرکت زاویه اربیتالی (I) همان الکترون با یکدیگر زوج (جمع برداری) میشوند و سپس ممان برآیند حاصل (J) با یکدیگر جفت می‌گردند. که آن را زوج شدن J-J می‌نامند.



- چگونگی زوج شدن ممانهای اسپینی و اربیتالی در میدان قوی

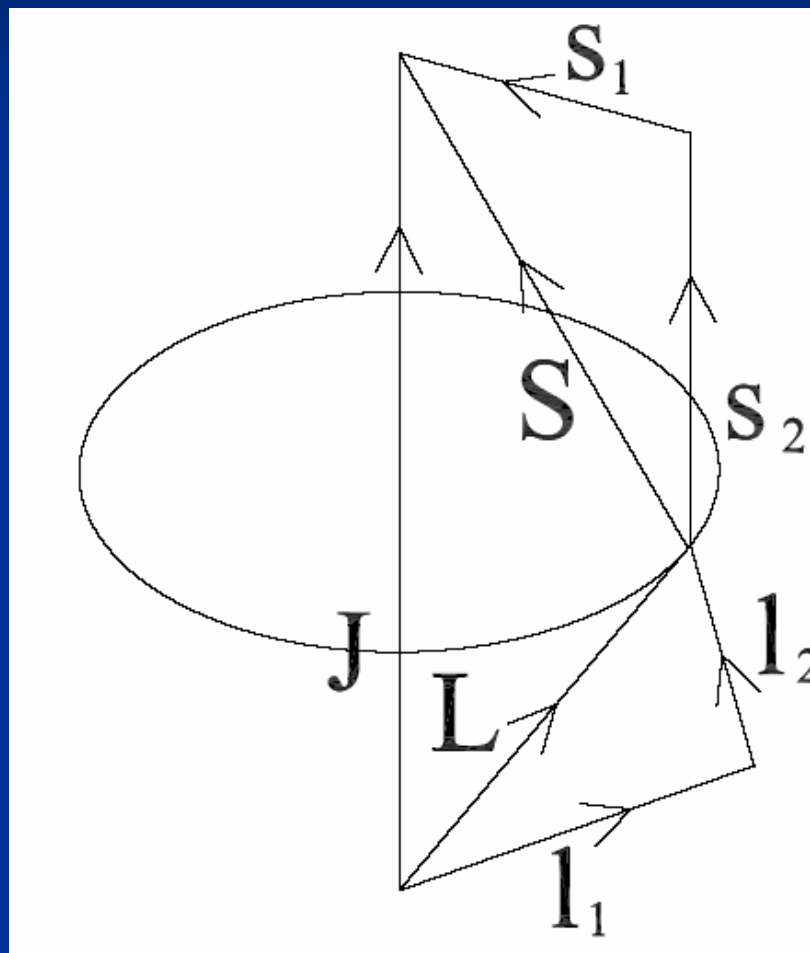
## زوج شدن ممانهای اسپینی و اربیتالی در میدان ضعیف

■ در میدانهای ضعیف ممانهای اندازه حرکت زاویه اسپینی (S) الکترونها با یکدیگر و ممانهای اندازه حرکت زاویه ای اربیتالها (L) الکترونها با یکدیگر زوج و سپس ممانهای برآیند S (ممان اندازه حرکت اسپینی کل) و ممانهای برآیند L (ممان اندازه حرکت اربیتالی کل) با یکدیگر جفت شده و ممان برآیند اندازه حرکت زاویه ای کل (J) را تشکیل می دهند.

■ این نوع زوج شدن ، زوج شدن S – L یا زوج شدن راسل - ساندرز می نامند.



## چگونگی زوج شدن S – L در میدان ضعیف



تعیین حالت‌های مختلف انرژی اتمی (حالت‌های ریز) برحسب روش راسل  
- ساندرز

■ برطبق این روش جمله طیفی برای هر حالت انرژی اتمی که دارای  $L$ ،  $S$  و  $J$  مشخصی است بصورت  
■  $J L^{2S+1}$  نوشته می‌شود.

■ در علایم جمله‌های طیفی برای اعداد کوانتایی  $L=4, 3, 2, 1, 0, \dots$  به ترتیب حروف بزرگ  $S$ ،  $P$ ،  $D$ ،  $F$ ،  $G$  و... بکار برده می‌شود. مقادیر ممکن  $J$  که ممان زاویه‌ای کل را مشخص می‌کند، بوسیله رابطه زیر تعیین می‌گردد:

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \quad \dots, \quad L - S$$

■  $(2S+1)$  را چندگانگی اسپینی می‌نامند

تعیین جمله های طیفی یا ترمهای اتمی:

## ■ a) آرایش های تک الکترونی :

دو آرایش الکترونی  $(ns)^1$  يك الکترون به دو صورت می تواند در این اربیتال قرار گیرد. پس یکی از دو حالت ریز بوجود می آید که از آنجا می توان جمله طیفی مربوطه را بدست آورد.

$$\begin{array}{ccccccc}
 \left( \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right)_{(ns)^1} & \left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right. & \begin{array}{l} m_l = 0 \\ m_s = \frac{1}{2} \end{array} & \left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right. & \begin{array}{l} M_L = 0 \\ M_S = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{array} & \begin{array}{l} L = 0 \\ S = \frac{1}{2} \end{array} & \begin{array}{l} J = \frac{1}{2} \end{array}
 \end{array}$$

$L = 0$  است پس جمله طیفی مربوطه با استفاده از  $2s+1L_J$  بصورت  $2/1$  است یعنی  $2 \times 2/1 + 1S$  خواهد بود.

■ تعداد حالتهاي ريز براي هر حالت ترمي برابر با حاصلضرب چندگانگي اسپين  $(2s+1)$  در هم ترازوي اربیتالها مي باشد.

$$N' = (2l + 1) (2s + 1)$$

همينطور تعداد حالت هاي ريز براي هر حالت فرعي  $n''$  برابر  $2j + 1$  مي باشد  
 $n'' = (2J + 1)$

(b) آرایشهای الکترونی با لایه پر (  $s^2$  ،  $p^6$  ،  $d^{10}$  ) :

■ برای یک لایه پر، یعنی تمام لایه های الکترونی پرمانند  $s^2$  ،  $p^6$  ،  $d^{10}$  ،  $f^{14}$  طبق اصل طرد پاولی

■  $M_s = \sum m_s = 0$  و  $S = 0$  است و  $M_l = \sum m_l = 0$  و  $L = 0$  است پس همگی آنها دارای یک حالت انرژی بوده و جمله طیفی همگی آنها  $1S_J$  خواهد بود.

## (c) آرایشهای دو الکترونی

■ برای آرایشهای دو الکترونی ، این سه عدد کوانتومی  $S$  عدد کوانتومی اسپین کل و  $L$  عدد کوانتومی ممان زاویه‌ای کل الکترون و  $J$  عدد کوانتومی ممان زاویه‌ای کل به شرح زیر محاسبه می‌گردد:

1- دو الکترون در اثر اندرکنش اسپینی دارای دو مقدار  $S = 0$  و  $S = 1$  خواهد بود زیرا

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

2 - بطریق مشابه بالا در اثر جفت شدن ممان زاویه‌ای اربیتال دو الکترون با یکدیگر ، ممان زاویه‌ای اربیتالی کل بدست می‌آید

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

■ 3 - در اثر جفت شدن ممان زاویه اربیتالی با ممان زاویه  
ای اسپینی که به نام جفت شدن راسل - ساندرز ( L-S )  
معروف است ، ممان زاویه‌ای کل J بدست می‌آید

$$J = L + S, L + S - 1, \dots |L - S|$$

## تعیین ترم های اتمی یا حالت های طیفی به شرح ذیل می باشد:

- الف) -ممان زاویه ای اوربیتالی و ممان زاویه ای اسپینی را بر حسب اصل طرد پاولی بنویسید.
- ب) - مقادیر  $M_L$  و  $M_S$  را برای هریک از ترکیبات بدست آمده بالا را بنویسید.
- ج) - بزرگترین مقدار  $M_L$  و  $M_S$  یعنی  $L=M_L$ ,  $S=M_S$  را انتخاب نمایید و از آنجا با استفاده از مقادیر  $S$  و  $L$  بدست آمده جمله های طیفی را با استفاده از  $L^{2s+1}$  تعیین نمایید.
- د) - پس از تعیین جمله طیفی در مرحله (ج) کلیه مقادیر  $M_L$  و  $M_S$  ناشی از ترم بدست آمده حذف نمایید.
- ه) - سپس مراحل (ج) و (د) را با دومین مقدار ماکزیمم باقیمانده از اعداد  $M_L$  و  $M_S$  تکرار نمایید و ترم ها را بدست آورید و بهمین ترتیب انجام عمل را تا حذف کلیه مقادیر  $M_L$  و  $M_S$  ادامه دهید.



## آرایش های دو الکترونی ناهم ارز

- الکترون ناهم ارز، الکترونهايي هستند که به اربیتالهاي مختلفي متصل مي باشند. بعنوان مثال آرایش الکترونی  $n^2p^1$ ,  $n^1p^1$ ,  $p^1d^1$  و ... ، دراین حالت، اصل طرد پاولی خودبخود تبعیت نشده و کلیه ترکیبهاي L و S امکانپذیر است.

## آرایشهای دو الکترونی هم ارز

■ الکترونهاي هم ارز، الکترونهاي هستند که به اربیتالهای یکسانی متعلق می‌باشند، بعنوان مثال  $np^2$  ,  $nd^2$  و...، البته تعداد کل همترازی حالات ریز يك آرایش الکترونی معین از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$T.D = \frac{(4l+2)!}{(4l+2-N)!(N!)} \quad \blacksquare$$

N تعداد کل الکترونها و l عدد کوانتومی سمتی می باشد.

# تعیین ترتیب نسبی حالت‌های انرژی (جمله‌های طیفی)

- 1- جمله طیفی که بالاترین چندگانگی اسپینی را دارد در سطح انرژی پایین تر قرار می‌گیرد.
- 2- چنانچه دو جمله طیفی که دارای چندگانگی اسپینی یکسان داشته باشند، آن جمله طیفی که بیشترین مقدار  $L$  را دارد، دارای سطح انرژی پایین تري خواهد بود.
- 3- اگر در آرایش الکترونی، اربیتالها کمتر از نیمه پر اشغال شده باشد، جمله طیفی که کمترین مقدار  $J$  را دارد در سطح انرژی پایین تر قرار می‌گیرد.
- 4- در صورتیکه اربیتالها بیشتر از نیمه پر الکترون داشته باشند آن جمله طیفی که بیشترین مقدار  $J$  را دارد، در سطح انرژی پایین تر قرار می‌گیرد.

# فصل چهارم

پیوند های شیمیایی

■ برای بررسی پیوندهای شیمیایی در مولکول ها و مطالعه اشکال هندسی آنها چندین روش وجود دارد که اهم آنها به شرح زیر است:

■ نظریه ساختار لویس:

■ روش دافعه زوج الکترونیهای لایه والانس (*VSEPR*)

■ روش پیوند ظرفیتی (*VBT*)

■ روش اوربیتال مولکولی (*MOT*)

# روش پیوند ظرفیتی (VBT)

- اساس این روش برانگیخته شدن اتم مرکزی و سپس هیبرید شدن اوربیتالهای لایه ظرفیت می باشد و شکل مولکول و یا یون به طور عمده با توجه به خصلت جهت دار بودن اوربیتالهای هیبریدی قابل پیش بینی می باشد.

# انواع هیبریداسیون

مولکول  $\text{BeCl}_2$

■ هیبرید  $sp$

مولکول  $\text{BH}_3$

■ هیبرید  $sp^2$

مولکول  $\text{CH}_4$

هیبرید  $sp^3$  (چهار وجهی منتظم)

$\text{VCl}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$

هیبرید  $d^3s$  (چهاروجهی)

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  و  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$

هیبرید  $ds^2p$  (مربعی)

مولکول های  $\text{AsCl}_5$ ،  $\text{PCl}_5$ ،  $\text{PF}_5$

هیبرید  $sp^3d$

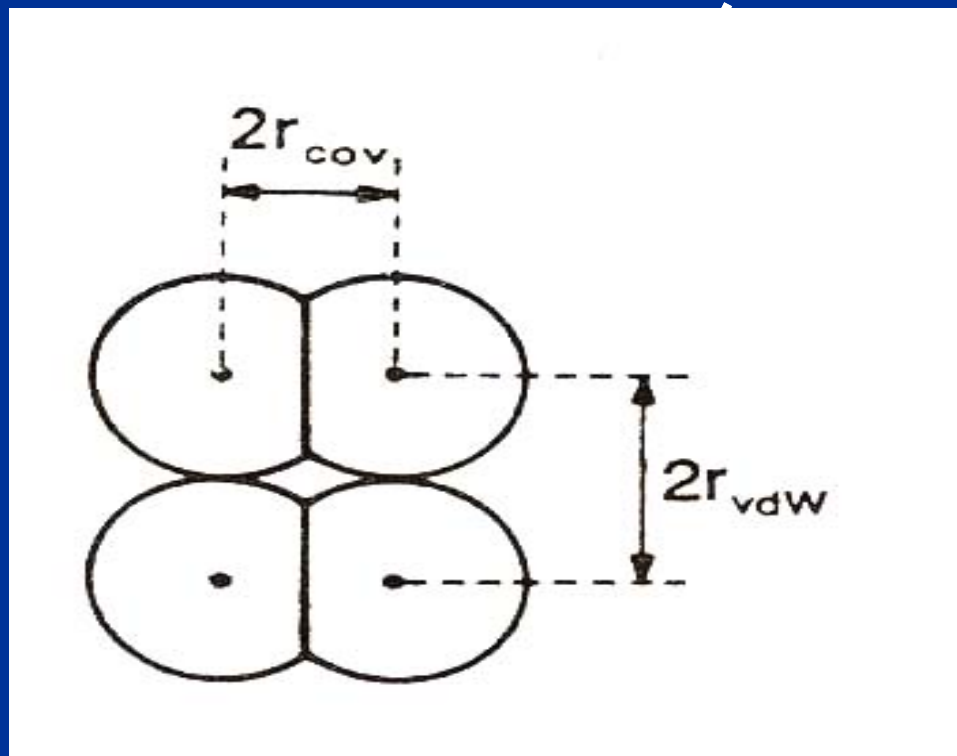
## انرژی هیبریداسیون:

- انرژی هیبرید شدن، نشان دهنده سطح انرژی اربیتالهای هیبریدی می باشد و برابر با متوسط انرژی اربیتالهای اتمی شرکت کننده در تشکیل اربیتالهای هیبریدی مورد نظر می باشد.



طول پیوند کووالانسی- شعاع کووالانسی آنها

■ فاصله تعادلی بین هسته‌های دو اتم تشکیل دهنده هر پیوند کووالانسی را طول آن پیوند می‌نامند. نصف طول پیوند کووالانسی ساده بین دو اتم از هر عنصر شعاع کووالانسی آن اتم نامیده می‌شود.



: نمایش شعاع کووالانسی و شعاع وان‌دروالسی در دو ملکول دو اتمی

# تأثير الكترونغاتيوي بر طول پيوند

■ تفاوت الكترونغاتيوي دو عنصر، موجب قطبي شدن پيوند اتمهاي آنها و ظاهر شدن بارهاي الكتريكي روي اتمها مي‌شود. به علت افزايش جاذبه بين دو اتم طول پيوند بين آنها كاهش مي‌يابد.

■ بين طول پيوند شعاعهاي كووالانسي دو اتم و تفاوت الكترونغاتيوي آنها رابطه زير وجود دارد.

$$1 = r_A + r_B - 0.09 \Delta\chi$$

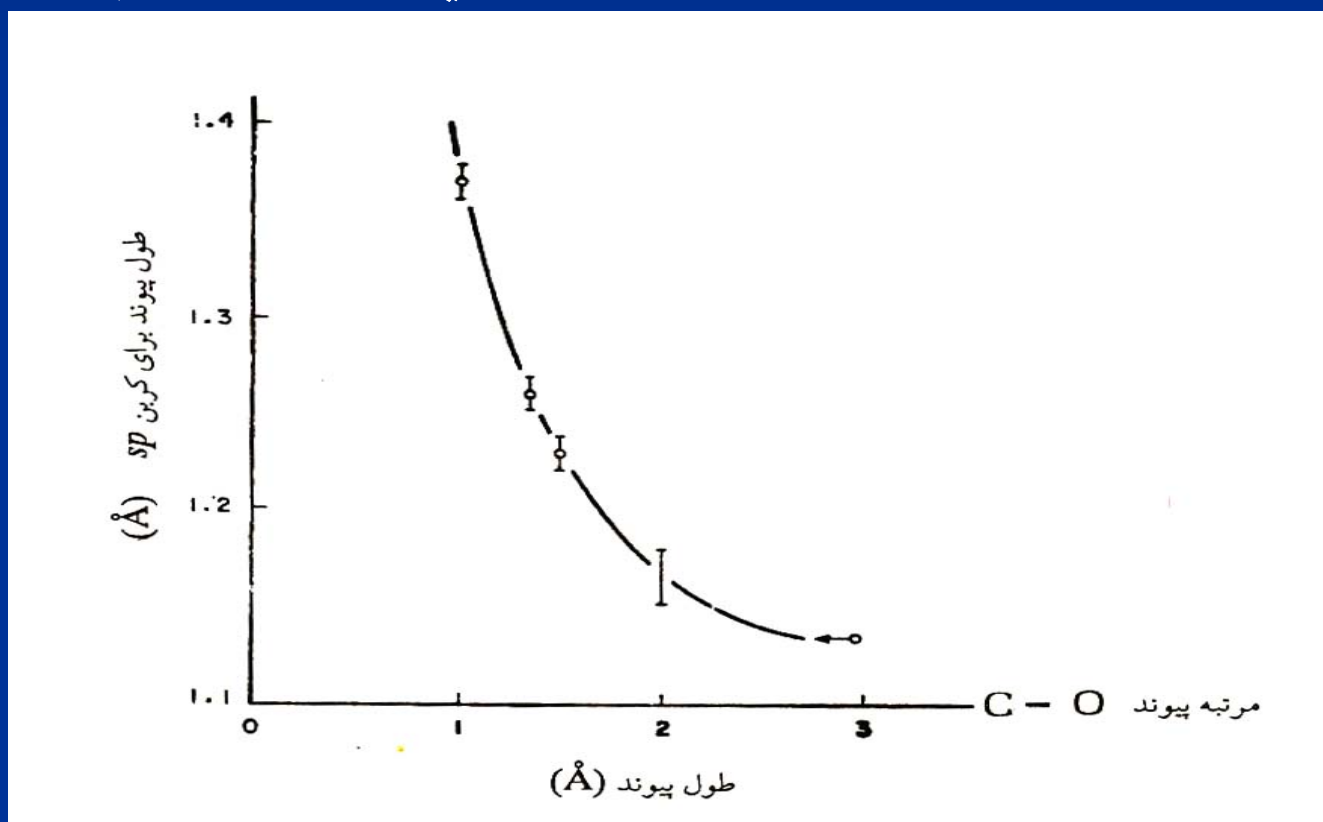
■ در اين رابطه،  $r$  طول پيوند كووالانسي بين دو اتم  $A$  و  $B$  ،  $r$  شعاع كووالانسي اين اتمها و  $\Delta\chi$  تفاوت الكترونغاتيوي آنهاست

# تأثیر هیبرید شدن اوربیتالهای اتم مرکزی در طول پیوند

- هر چه سهم اوربیتال s در هیبرید شدن بیشتر باشد، لایه ظرفیت اتم به هسته نزدیکتر و طول پیوند حاصل کوتاهتر خواهد بود. برای مثال طول پیوند کووالانسی ساده C – C در الماس (با هیبرید شدن  $sp^3$ ) گرافیت (با هیبرید  $sp^2$ ) و سیانوژن،  $N \equiv C - C \equiv N$ ، (با هیبرید شدن sp) به ترتیب برابر 54/1 و 42/1 و 40/1 آنگستروم است.

# تأثیر مرتبه پیوند بین دو اتم در طول پیوند

- هر چه مرتبه پیوند بین دو اتم بیشتر باشد، تراکم ابر الکترونی بین دو هسته و در نتیجه جاذبه بین آنها بیشتر می‌شود و طول پیوند بین دو اتم کمتر می‌گردد.



نمودار تغییر طول پیوند کووالانسی- اکسیژن نسبت به مرتبه این پیوند

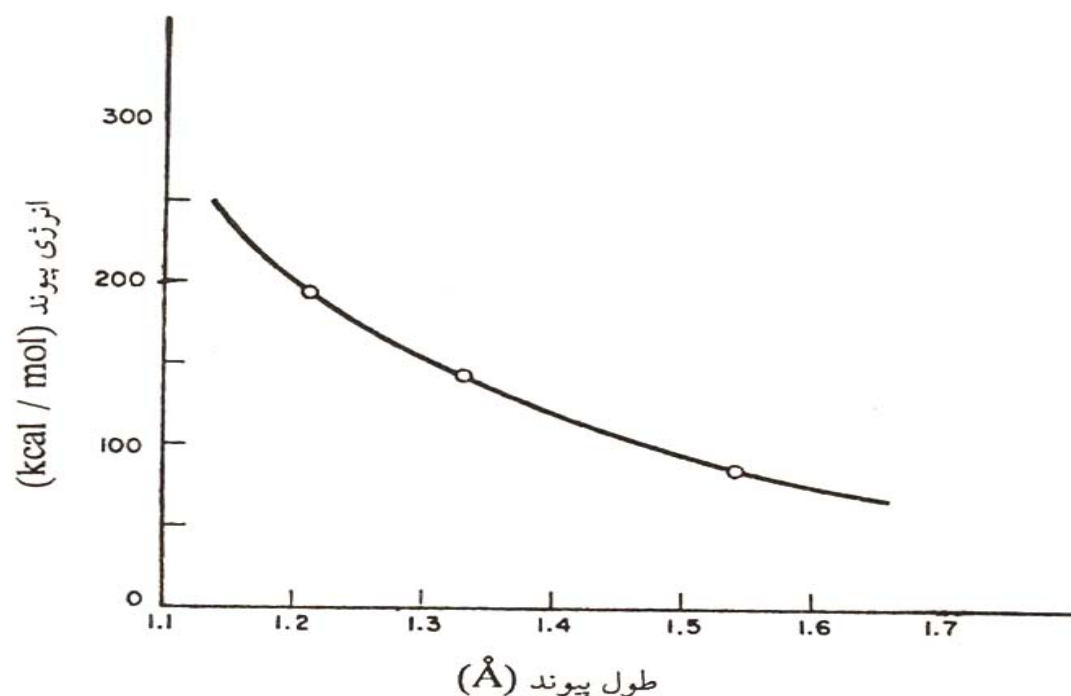
## انرژی پیوند

■ مقدار انرژی لازم برای تفکیک یک مول از یک پیوند و تبدیل آن به اتمهای گازی تشکیل دهنده آن را انرژی آن پیوند گویند.

As – F	116	N – O	39
As – Cl	74	N = O	142
As – Br	61	O – O	34
As – H	71	O = O	119
As – O	79	O – F	51
B – B	79	O – Cl	49
B – F	154	O- H	111
B – Cl	106	P – P	47
B – Br	88	P – F	119

انرژی برخی از پیوندهای کووالانسی یگانه (بر حسب کیلوکالری بر مول)

■ هر عاملی که موجب کوتاه شدن طول پیوند شود، انرژی آن پیوند را افزایش می‌دهد. زیرا با کوتاه‌تر شدن طول پیوند، تراکم الکترونی در فضای بین دو هسته بیشتر می‌شود و سطح انرژی پایین‌تر می‌رود. نمودار تغییر انرژی پیوند C – C نسبت به طول این پیوند برای نمونه در شکل نشان داده شده است.



نمودار تغییر  
انرژی پیوند C –  
C نسبت به طول  
پیوند

## تأثیر هیبرید شدن اوربیتالها در انرژی پیوند

- هیبرید شدن اوربیتالها همواره با شرکت اوربیتال S (که نفوذ بیشتری به سمت هسته دارد) صورت می‌گیرد که سبب تراکم ابر الکترونی در راستای معینی می‌شود. هر چه سهم اوربیتال S در هیبرید شدن بیشتر باشد طول پیوند کوتاهتر و انرژی پیوند بیشتر می‌شود.

ترکیب	نوع هیبرید شدن	طول پیوند C – H (Å)	انرژی پیوند C – H بر حسب kcal/mol
رادیکال CH	(~ p) -	12/1	80
متان	sp <sup>3</sup>	09/1	98
اتیلن	sp <sup>2</sup>	07/1	106
استیلن	sp	06/1	121

تأثیر هیبرید شدن بر طول و انرژی پیوند C – H در چند هیدروکربن:

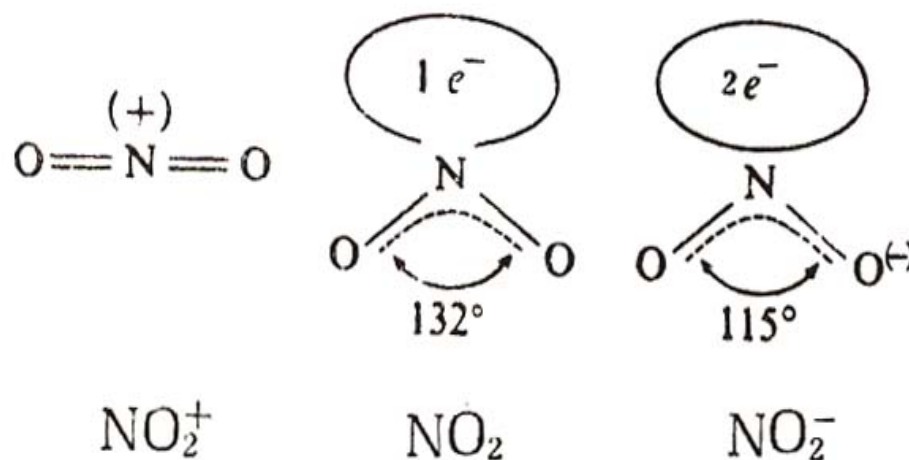
## زاویه پیوندی

- پیوندها از همپوشانی اوربیتالهای اتمی خالص یا هیبریدی تشکیل می‌شوند.
- چون، اوربیتالها در راستای مشخصی با زاویه معینی از یکدیگر قرار دارند، پس بین پیوندهایی که از همپوشانی آنها تشکیل می‌شود، زاویه‌های معینی به وجود می‌آید که زاویه پیوندی نامیده می‌شود.
- برای مثال چون در مولکول  $\text{BeCl}_2$  دو اوربیتال هیبریدی  $sp$  اتم مرکزی در یک راستا قرار دارند، بین دو پیوند زاویه  $180^\circ$  وجود دارد.



# عوامل موثر بر زاویه پیوندی

- الف: الکترونهاي ناپیوندي اتم مركزي
- الکترونهاي ناپیوندي روي اتم مركزي در يك تركيب سبب کاهش اندازه زاویه بين پیوندها می شود (به علت دافعه هاي كه بر الکترونهاي پیوندي اعمال می كند).



## ■ ب: الکترونگاتیوی

■ هر چه الکترونگاتیوی اتم مرکزی در ترکیبی بیشتر باشد، بار جزئی اتمهایی که با آن پیوند دارند، بیشتر می‌شود و دافعه الکتروستاتیک میان آنها افزایش می‌یابد و سبب دورتر شدن آنها و بزرگتر شدن زاویه پیوندی می‌شود.

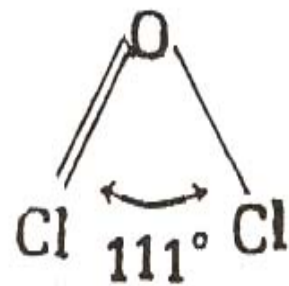
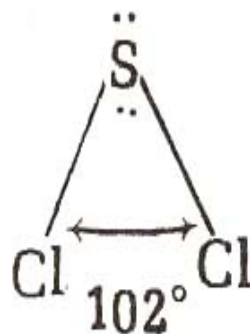
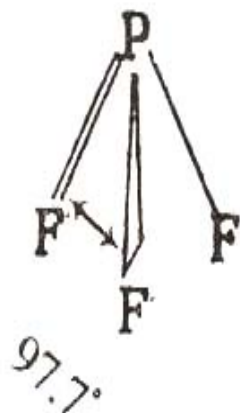
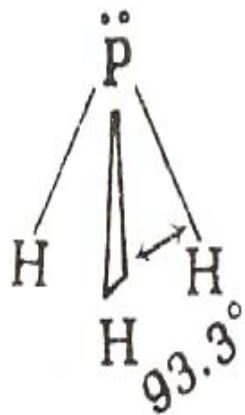
■ همچنین بیشتر شدن الکترونگاتیوی اتم مرکزی سبب نزدیکتر شدن الکترونهاي پیوندی به آن و افزایش یافتن زاویه پیوندی می‌شود.

■ افزون بر این، الکترونهاي ناپیوندی از هسته اتم مرکزی دورتر می‌شوند و میزان دافعه آنها روی الکترونهاي پیوندی کاهش می‌یابد.

■ در نتیجه، جفت الکترونهاي پیوندی به یکدیگر نزدیکتر و زاویه پیوندی بزرگتر می‌شود.

## ج: مرتبه پیوند

- افزایش مرتبه پیوند سبب افزایش تعداد الکترونهاي پیوندي و افزایش دافعه الکتروستاتيك میان آنها و در نتیجه، سبب بزرگتر شدن زاویه‌هاي پیوندي می‌شود.



## د: حجم اتمها و طول پیوند

با افزایش حجم اتمها و افزایش طول پیوند، زاویه پیوندی کوچکتر می‌شود. زاویه‌های پیوندی در مولکولهای  $\text{NH}_3$  ,  $\text{PH}_3$  ,  $\text{AsH}_3$  به ترتیب برابر  $107/3^\circ$  و  $93/3^\circ$  و  $91/8^\circ$  است که می‌توان این کاهش تدریجی زاویه پیوندی از  $\text{NH}_3$  تا  $\text{AsH}_3$  را تا حدی به افزایش تدریجی حجم اتم مرکزی و بیشتر شدن طول پیوند نسبت داد

## ■ ه: هیبرید شدن اوربیتالهای اتم مرکزی

- هر چه امکان هیبرید شدن اوربیتالهای اتم مرکزی در ترکیبی کمتر باشد، اندازه زاویه بین پیوندها در آن کوچکتر و به  $90^\circ$  نزدیکتر می‌شود.
- بر همین اساس در یک سری از مولکولهای مشابه مربوط به عنصرهای یک گروه با افزایش عدد اتمی اتم مرکزی، چون امکان هیبرید شدن اوربیتالهای لایه ظرفیت آن کاهش می‌یابد، زاویه پیوندی به  $90^\circ$  نزدیکتر می‌شود

ارتباط میان زاویه‌های پیوندی و درصد خصلت  $P$  ,  $S$   
اوربیتال‌های هیبریدی پیوندی

$$\frac{S}{S - 1} = \cos \alpha$$

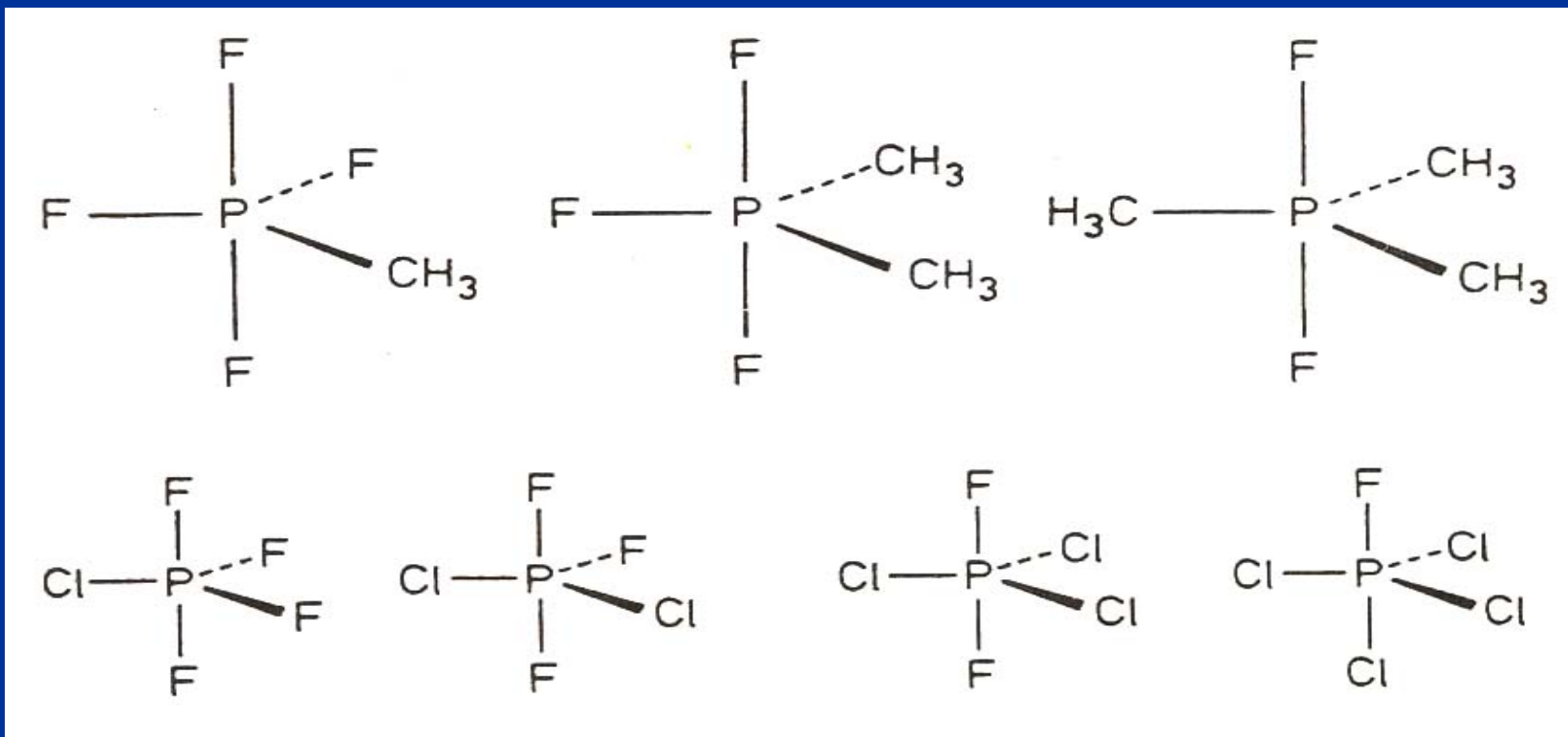
$$\frac{P - 1}{P} = \cos \alpha$$

$P$  ,  $S$  به ترتیب درصد خصلت  $P$  ,  $S$  اوربیتال‌های  
هیبریدی و  $\alpha$  زاویه پیوندی را نشان می‌دهد

## قاعده بنت:

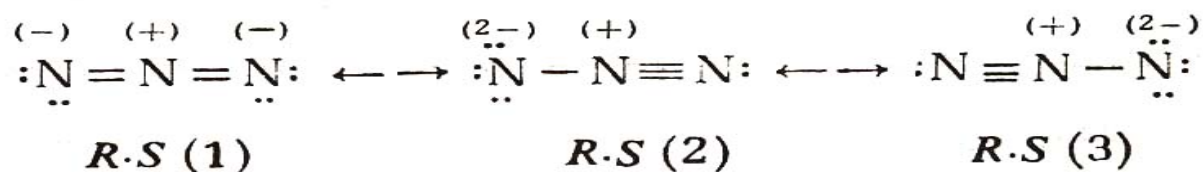
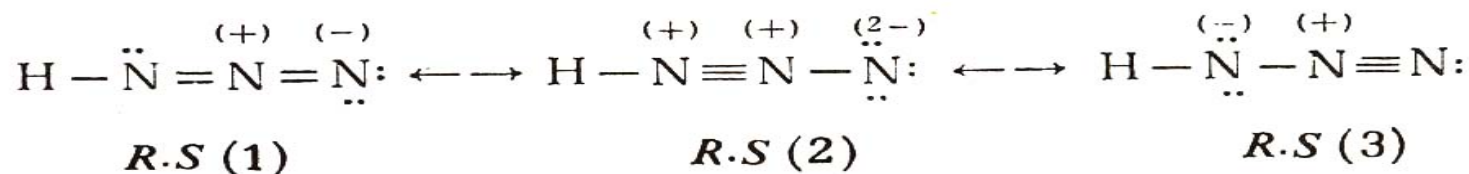
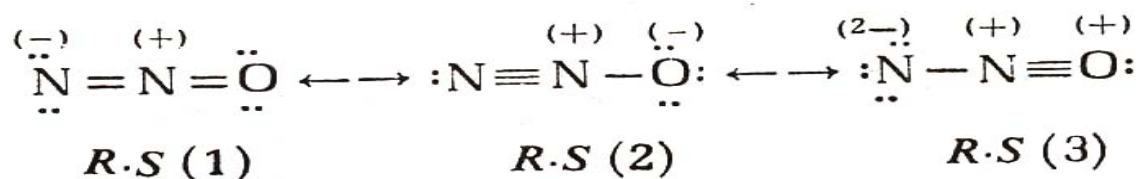
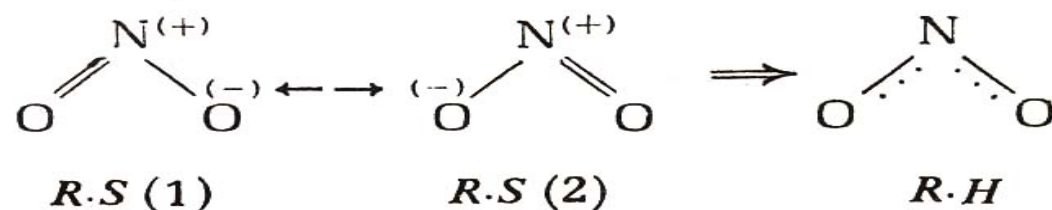
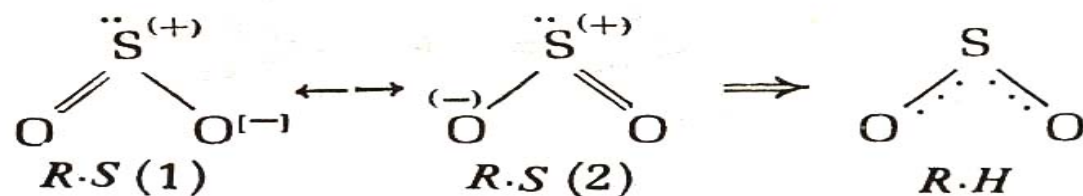
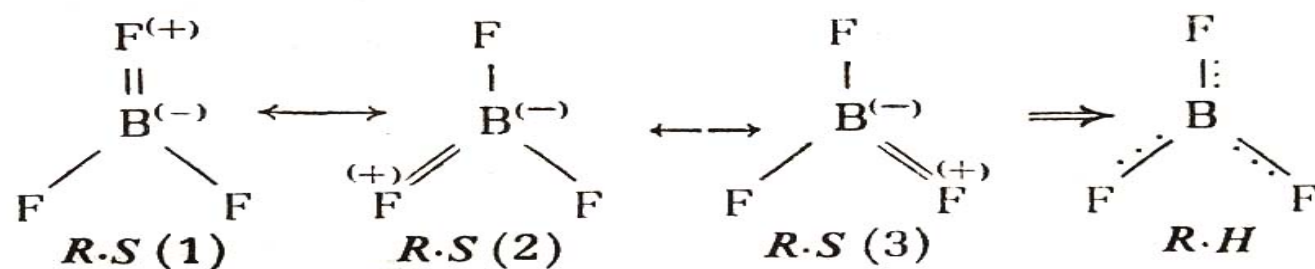
در پیوند  $X-A-X$  هر چه الکترونگاتیوی اتم  $X$  بیشتر باشد، خصلت  $P$  این پیوند بیشتر است و زاویه آن کوچکتر خواهد بود.

در آرایشهایی که اتم مرکزی دارای اوربیتالهای هیبریدی ناهم‌ارز است (برای مثال در هیبرید شدن  $SP^3d$  در آرایش دو هرمی مثلثی) اتمها یا گروههایی که الکترونگاتیوی بیشتری دارند، تمایل به تشکیل پیوند با اوربیتالهای هیبریدی که خصلت  $S$  کمتری دارند از خود نشان می‌دهند



## رزونانس (عدم استقرار الکترونیهای پیوند $\pi$ )

- ، مفهوم رزونانس این است که الکترونیهای تشکیل دهنده پیوند  $\pi$  در این نوع ترکیبها غیر مستقر است و میتواند بین همه پیوندهای سیگمای مولکول به طور یکسان توزیع شود و مولکول دارای ساختار رزونانس باشد.
- هیچ يك از این ساختارهای رزونانسی، به تنهایی تمام خواص مولکول را توصیف نمیکند.
- اما ترکیبی از این ساختارها میتواند نشانگر ساختار واقعی مولکول باشد که در اصطلاح هیبرید رزونانس نامیده میشود





چند قاعده در مورد تعیین ساختارهای رزونانسی و پایداری نسبی آنها

- 1- اتمهای نافلزی دوره دوم به بعد، به طور معمول از «قاعده هشتایی» پیروی می‌کند.
- 2- در بین ساختارهای رزونانسی ساختاری پایدارتر است که در آن اتمها بار قراردادی نداشته باشند.
- 3- در بین ساختارهای رزونانسی، ساختاری پایدارتر است که بار قراردادی منفی به اتم الکترون‌گاتیوتر تعلق داشته، توزیع الکترونها با آرایش الکترونی اتمها سازگاری بیشتری داشته باشد.
- 4- در نوشتن ساختار رزونانسی وضعیت نسبی اتم مرکزی و تعداد پیوندها نباید تغییر کند.
- 5- تعداد جفت الکترونهای ناپیوندی تمام ساختارهای رزونانسی باید با هم برابر باشد.
- 6- ساختاری که در آن بار الکتریکی روی یکی از اتمها تمرکز داشته باشد، ناپایدار است.

# رزونانس یونی- کووالانسی

■ این نوع رزونانس در مولکولهایی که پیوند قطبی دارند، مشاهده می‌شود. به علت پیدایش کسری از بار الکتریکی ( $\pm\delta$ ) روی دو اتم، جاذبه بین آنها بیشتر، طول پیوند کوتاهتر و انرژی پیوند بیشتر می‌شود. میزان این افزایش انرژی تابعی از توان دوم تفاوت الکترونگاتیوی ( $\Delta\chi^2$ ) دو اتم است.



*I*



*II*



*III*

## بار قراردادي

- براي مشخص کردن پيوند داتیو در ساختارهاي رزونانسي براي اتم دهنده علامت (+) و براي اتم پذيرنده علامت (-) را در نظر مي گیرند که بار قراردادي اين اتمها ناميده مي شود. يعني پيوند داتیو بين دو اتم B (دهنده) و A (گیرنده) را به صورت  $B^+ - A^-$  نشان مي دهند.

$$q = n_V - \left( n_N + \frac{1}{2} n_B \right)$$

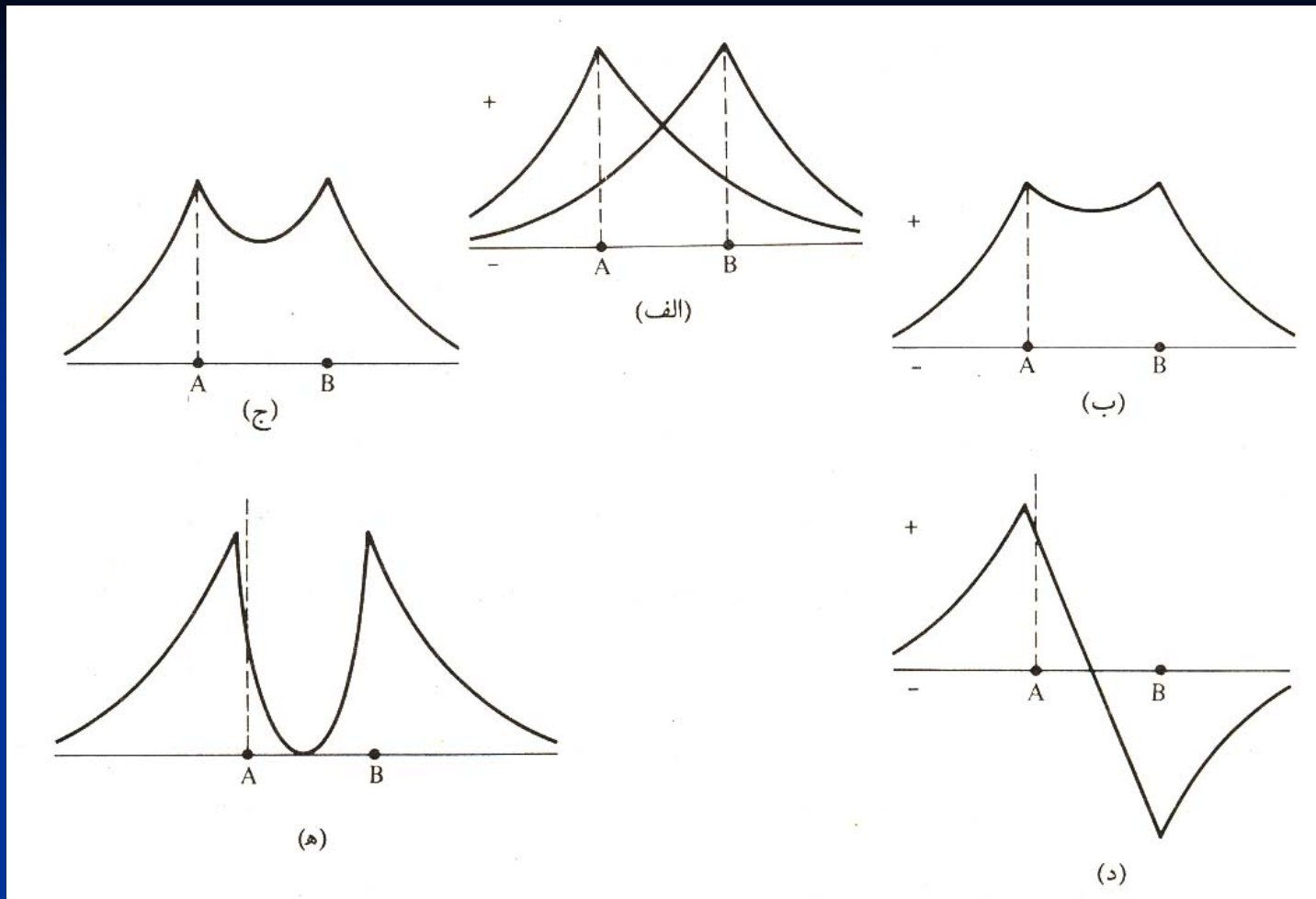
$q$  بار قراردادي اتم  $n_V$  تعداد الكترونهاي لایه ظرفیت،  $n_N$  تعداد الكترونهاي ناپیوندي و  $n_B$  تعداد الكترونهاي پیوندي آن اتم در ترکیب مورد نظر است.

## نظریه اوربیتال مولکولی

با توجه به روش ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی ، چنانچه در یک مولکول دو اتمی ، دو اتم با نمادهای  $A$  و  $B$  و اوربیتالهای اتمی آن ها به ترتیب با نمادهای  $\phi_A$  و  $\phi_B$  نشان داده شوند، برای به دست آوردن دو اوربیتال مولکولی، این اوربیتالهای اتمی را با هم ترکیب می کنیم

$$\psi_b = \phi_A + \phi_B$$

$$\psi_a = \phi_A - \phi_B$$



الف)  $\phi_A$  و  $\phi_B$  برای هر یک از اتمهای هیدروژن (ب)  $\psi_b = \phi_A + \phi_B$

(ج) تابع احتمال اوربیتال پیوندی  $\psi_b^2$  (د)  $\psi_a = \phi_A - \phi_B$

(هـ) تابع احتمال اوربیتال ضد پیوندی  $\psi_a^2$

# نرمال کردن

- مکان الکترون را میتوان به وسیله یک تابع احتمال تعریف کرد. این تابع به طور معمول  $\rho$  نامیده می شود و متناسب با مجذور توابع موج  $[\psi^2$  یا  $\phi^2]$  است . چنانچه حجم کوچکی از فضا را بر حسب فواصل بسیار جزئی در امتداد سه محور  $x$  ،  $y$  و  $z$  به صورت  $d_x d_y d_z = dt$  ، تعریف کنیم، در آن صورت برابر با احتمال یافتن الکترون در آن حجم کوچک  $dt$  است..

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho dx dy dz = \int \rho dt = \int (N\phi)^2 dt = 1$$

$N$  ثابت نرمال کردن

■ وقتی مجذور یک تابع موج، که روی تمامی فضا انتگرال گیری شود، برابر واحد باشد، این بدین معنی است که

$$\int \phi^2 dt = 1$$

■ در چنین حالتی گفته می شود که تابع موج نرمال شده است.

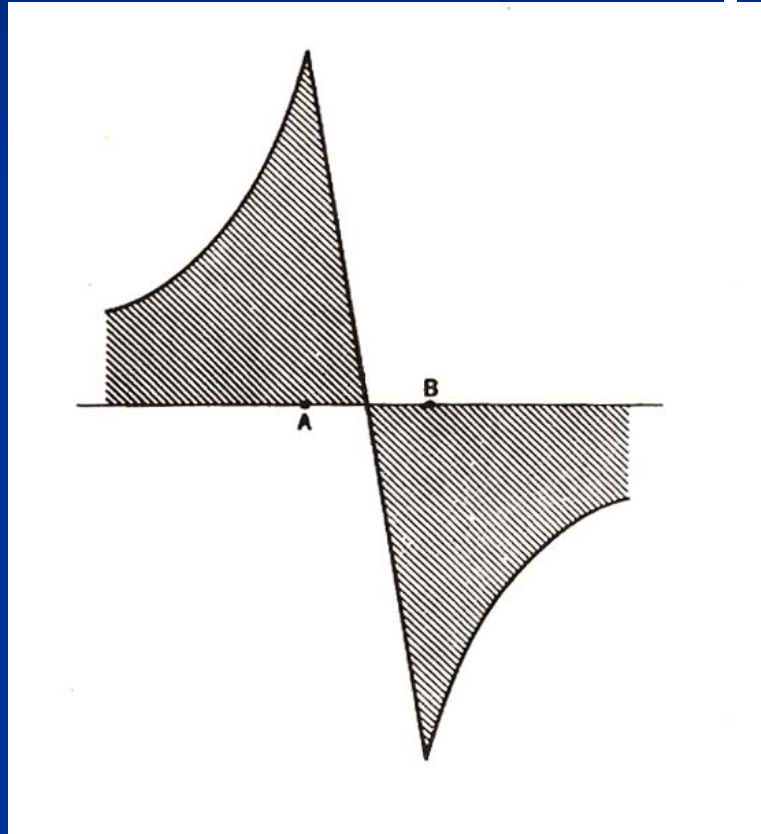
## - متعامد بودن

■ مطابق با مکانیک کوانتومی، شرط لازم برای این که دو تابع موج مولکولی تابعهای خاص یک سیستم باشند، متعامد بودن آنهاست. شرط متعامد بودن از نظر ریاضی این است که حاصلضرب دو تابع موج که روی تمامی فضا انتگرال گیری شده برابر صفر شود، یعنی داشته باشیم:

$$\int \Psi_b \Psi_a d\tau = 0$$



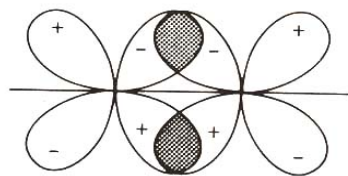
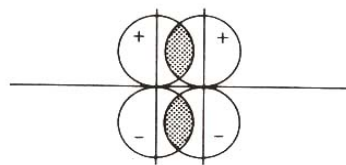
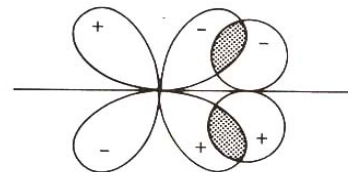
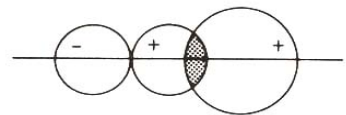
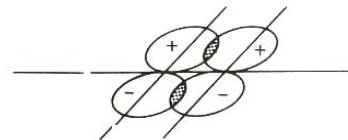
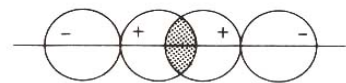
■ سرانجام باید به این نکته اشاره کنیم که آن دسته از توابع موج را که هم متعامد و هم نرمال شده‌اند، توابع اورتونرمال می‌نامند.



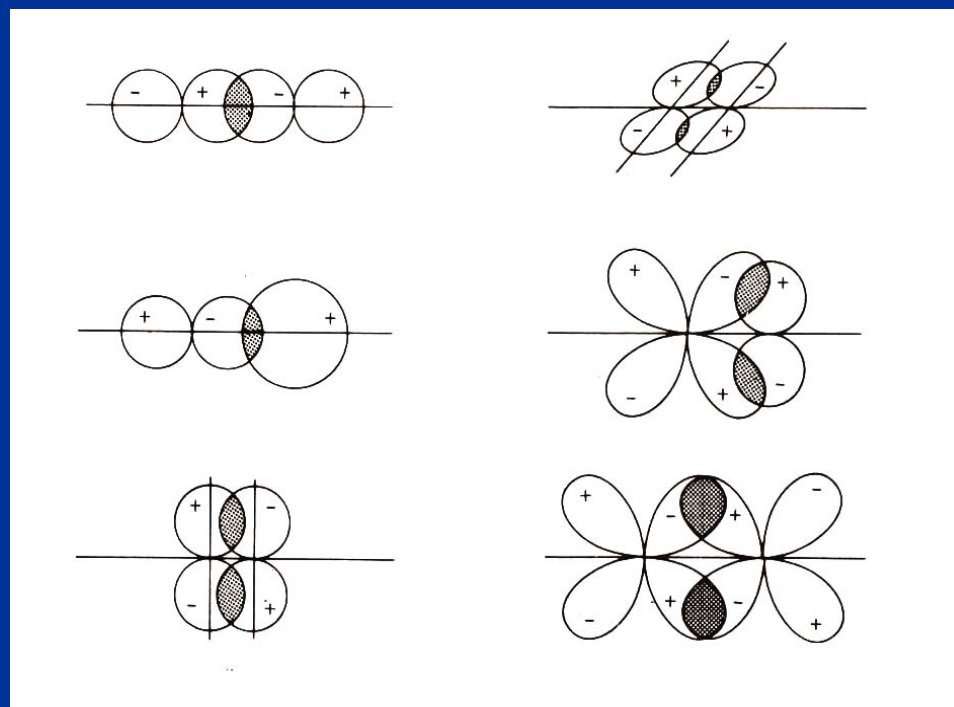
نمودار حاصلضرب  $\Psi_b \Psi_a = (\Phi_A + \Phi_B)(\Phi_A - \Phi_B)$

# انواع همپوشانی اوربیتالهای اتمی و ارتباط آنها با انواع اوربیتالهای مولکولی

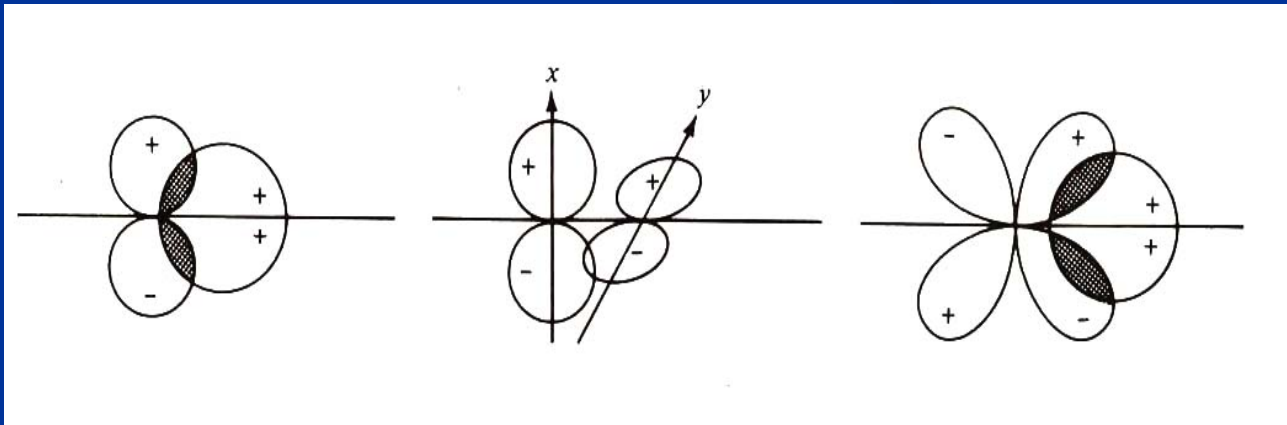
■ الف: همپوشانی مثبت: هر گاه اوربیتالهای دو اتم به وسیله لپهای همنام خود با یکدیگر همپوشانی را مثبت می‌نامند. این نوع همپوشانی به تشکیل اوربیتالهای مولکولی پیوندی منتهی می‌شود.



■ ب: همپوشانی منفی: هرگاه دو اتم به وسیله لپهای ناهمنام اوربیتالهای خود با یکدیگر همپوشانی کنند، این نوع همپوشانی را منفی می‌نامند که به تشکیل اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی منتهی می‌شود.



■ ج: همپوشانی صفر: دو اتم نتوانند به روشی به هم نزدیک شوند که امکان همپوشانی اوربیتالهای آنها به وجود آید و یا اینکه ضمن همپوشانی اوربیتالهای آنها امکان همپوشانی مثبت و منفی به یک اندازه وجود داشته باشد، بین اوربیتالها همپوشانی صورت نمی‌گیرد. در نتیجه اوربیتالهای اتمی به صورت ناپیوندی در مولکول باقی خواهند ماند.

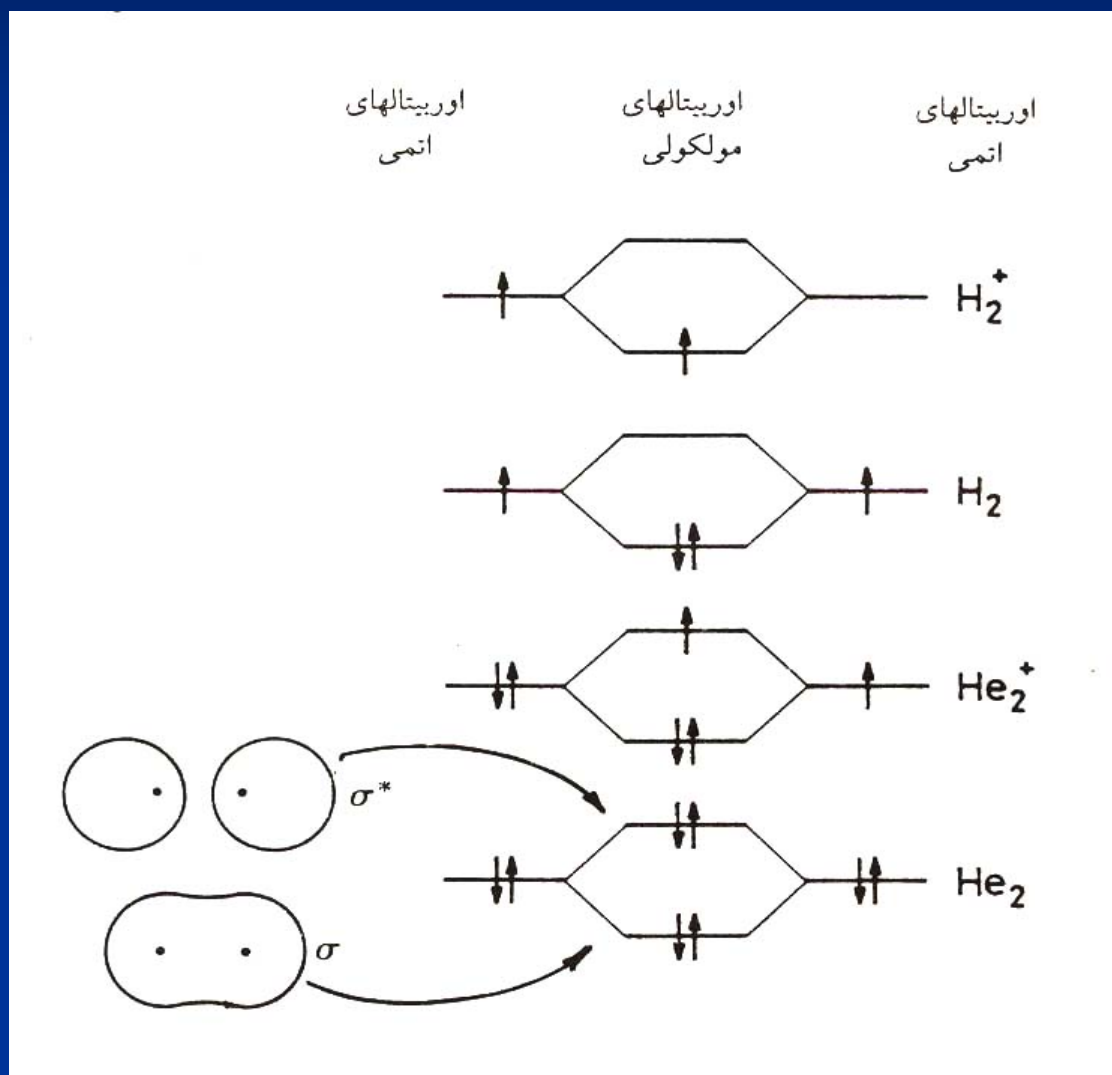


## شرایط همپوشانی اوربیتالها

■ الف: شرط تقارن: فقط اوربیتالهایی می‌توانند با یکدیگر همپوشانی کنند که نسبت به محور اصلی مولکول تقارن یکسانی داشته باشند. (همپوشانی محوری).

■ ب: شرط انرژی: فقط اوربیتالهایی می‌توانند با یکدیگر همپوشانی کنند که در یک سطح انرژی قرار داشته و یا سطوح انرژی آنها به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک باشد.

# نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای یونهای $\text{He}_2$ , $\text{He}_2^+$ , $\text{H}_2$ , $\text{H}_2^+$



نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی عنصرهای دوره  
دوم

■ الف: مولکولهای دو اتمی با هسته‌های جور

دسته اول - از لیتیم تا نیتروژن

در مورد این عنصرها ترازهای  $s$  ,  $p$  لایه ظرفیت به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک‌اند، به طوری که امکان همپوشانی و یا هیبرید شدن بین اوربیتالهای این دو تراز وجود دارد. در نتیجه سطح انرژی اوربیتالهای مولکولی  $\sigma$  ,  $\pi$  پایینتر از سطح انرژی اوربیتال مولکولی  $\sigma$  (که از همپوشانی محوری اوربیتالهای هیبریدی  $sp$  حاصل می‌شود) ولی نمودار تراز انرژی همواره وضعیت مقارنی خواهد داشت.

دسته دوم- اکسیژن، فلوئور و نئون

■ در مورد این عناصرها ترازهای  $s$  ,  $p$  لایه ظرفیت به اندازه کافی از یکدیگر فاصله دارند و تأثیرهای متقابل بر یکدیگر اعمال نمی‌کنند و امکان همپوشانی بین اوربیتالهای این دو تراز وجود ندارد.

■ در نتیجه اوربیتال مولکولی پیوندی  $\sigma_{2p}$ ، نسبت به اوربیتالهای مولکولی پیوندی  $\pi_{2p}$  در سطح انرژی پایینتری قرار می‌گیرد. (برعکس عناصر دسته اول).



$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$$

مولکول  $\text{Li}_2$

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$$

مولکول  $\text{Be}_2$

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2px})^1(\pi_{2py})^1$$

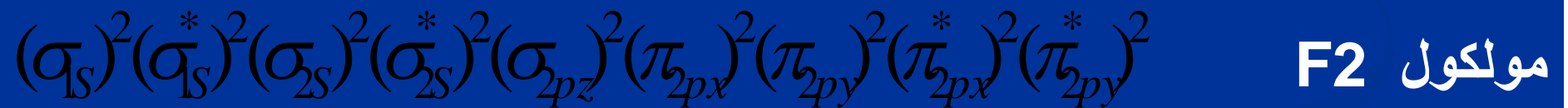
مولکول  $\text{B}_2$

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2$$

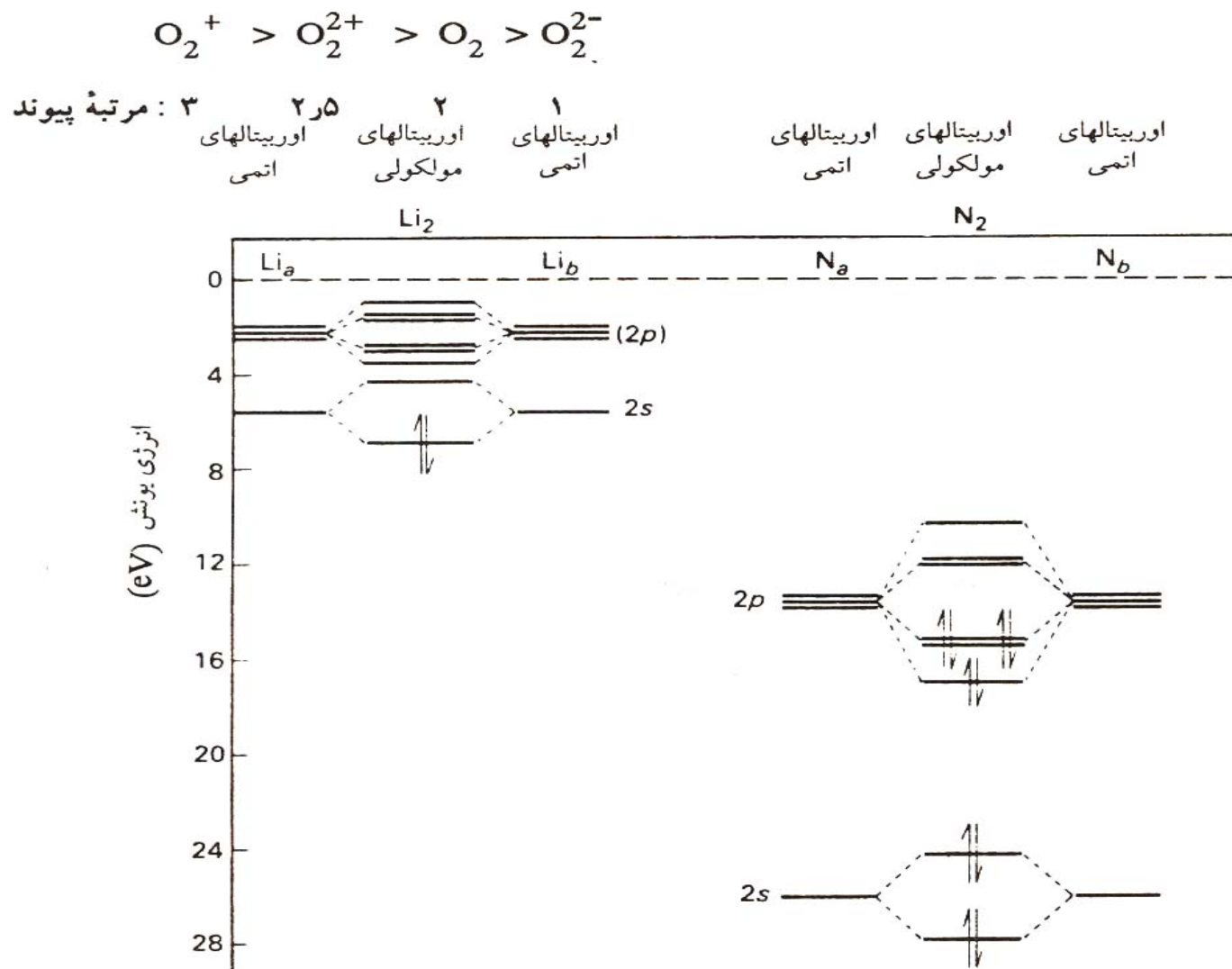
مولکول  $\text{C}_2$

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2pz})^2$$

مولکول  $\text{N}_2$

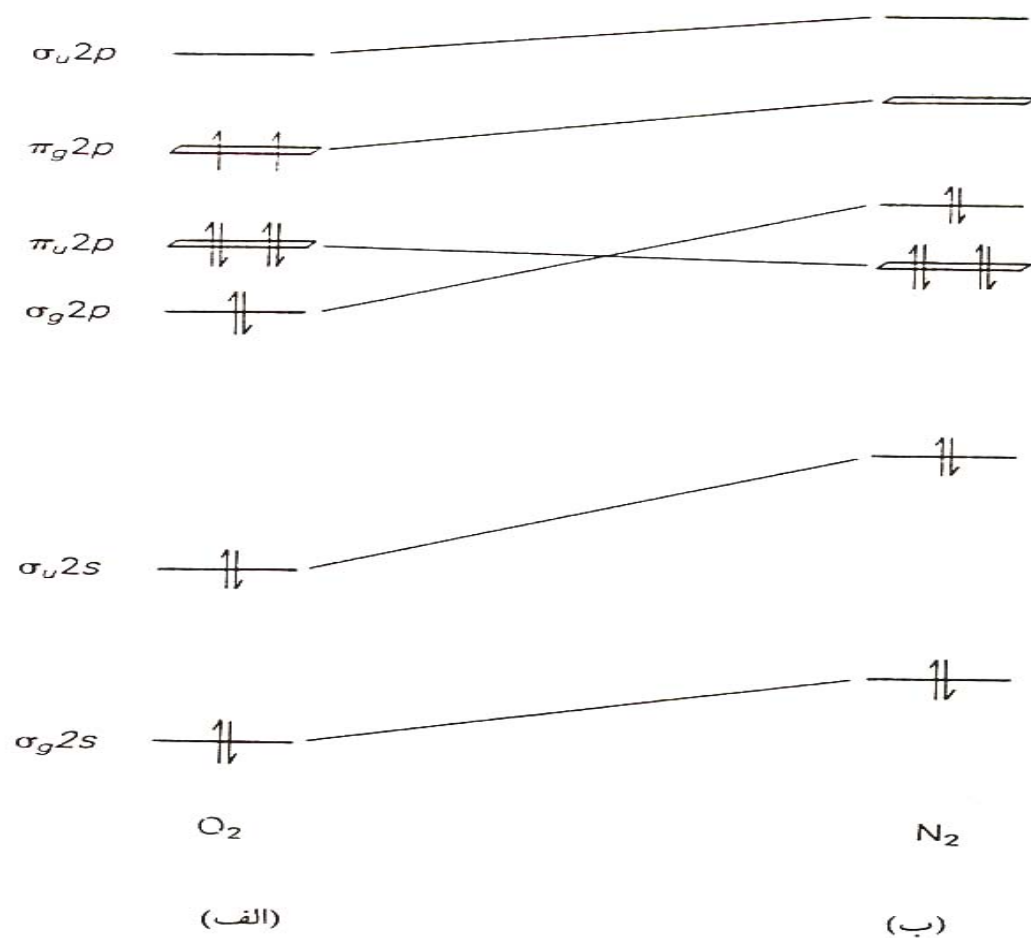


# نمودارهای تراز انرژی مولکولهای $N_2$ , $Li_2$



شکل ۷-۱۵ نمودارهای تراز انرژی مولکولهای  $N_2$  و  $Li_2$

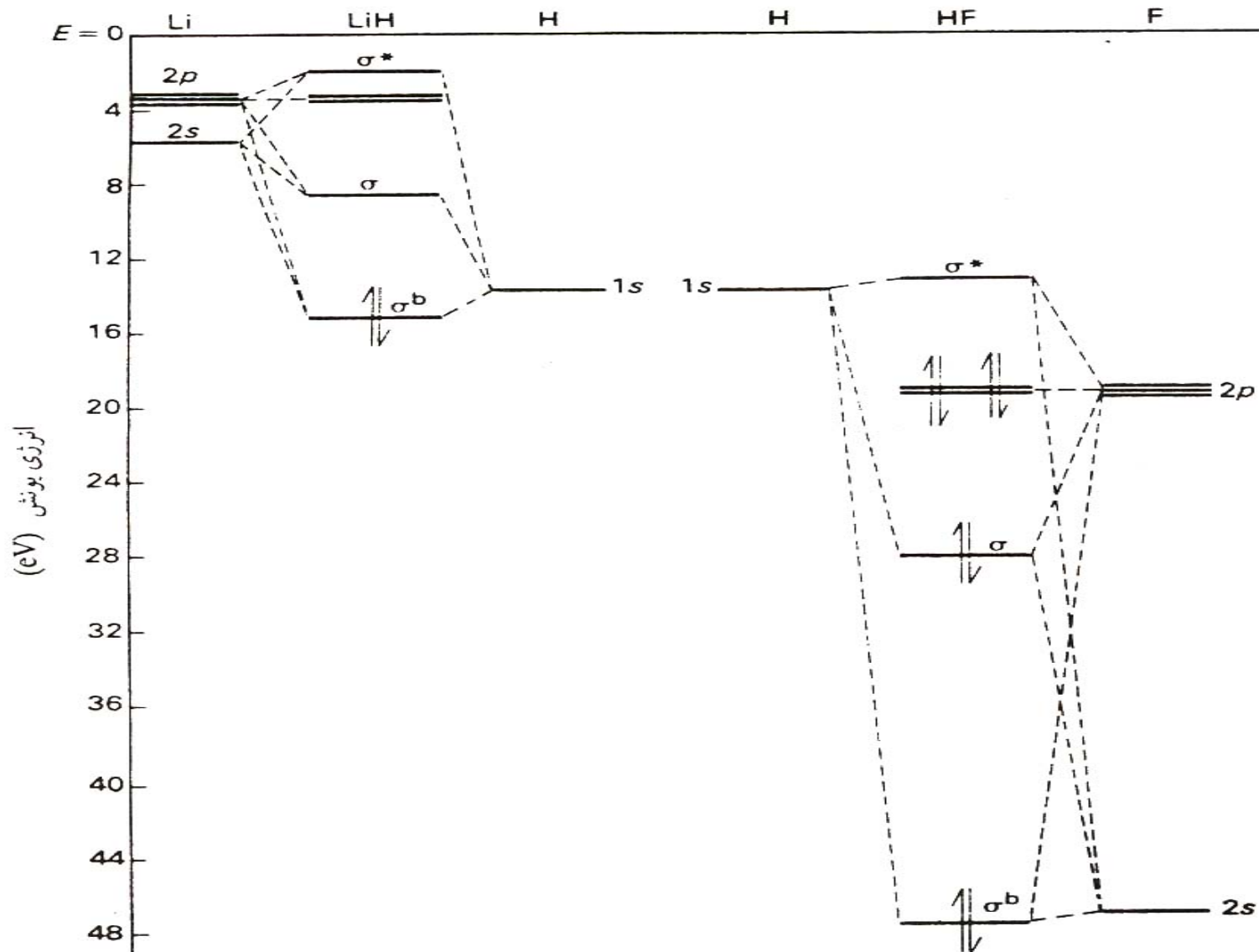
# نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی لایه ظرفیت (الف) $O_2$ و (ب) $N_2$



ب: مولکولهای دو اتمی ناجور هسته (AB)

■ در مورد این نوع مولکولها (و به طور کلی مولکولهای ناجور هسته) به علت تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر، ترازهای انرژی دو اتم تشکیل دهنده پیوند در یک سطح قرار ندارند.

# نمودارهای تراز انرژی مولکولی تقریبی HF, LiH



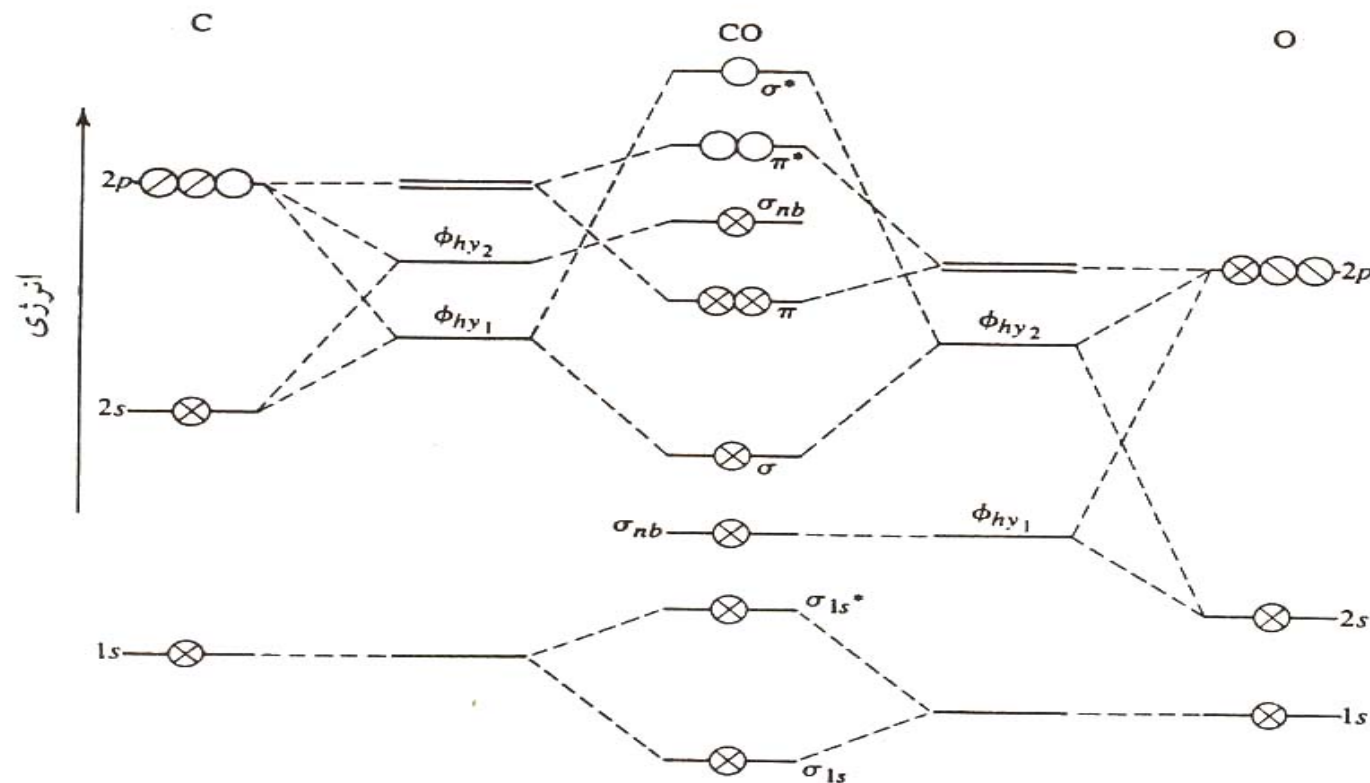
# مولکول NO

$(\sigma 1s)^2(\sigma 1s^*)^2(\sigma 2s)^2(\sigma 2s^*)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_x^*, \pi 2p_y^*)^1$  ■

# مولکول CO

$(\sigma 1s)^2(\sigma 1s^*)^2(\sigma nb)^2(\sigma)^2(\pi)^4(\sigma nb)^2$

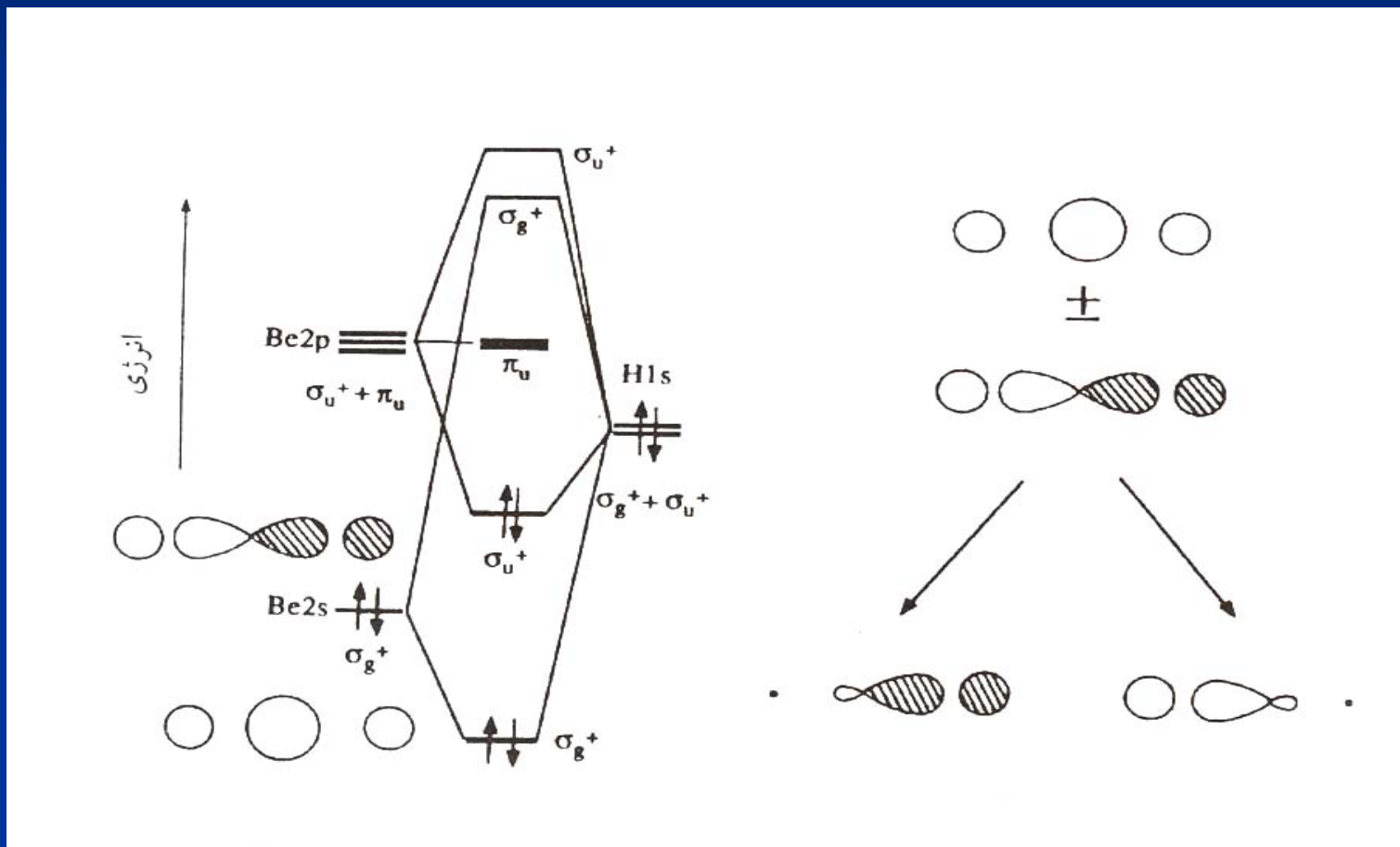
$M \leftarrow :C \equiv O:$



ج: مولکولهای سه اتمی (AB<sub>2</sub>) خطی بدون پیوند  $\pi$



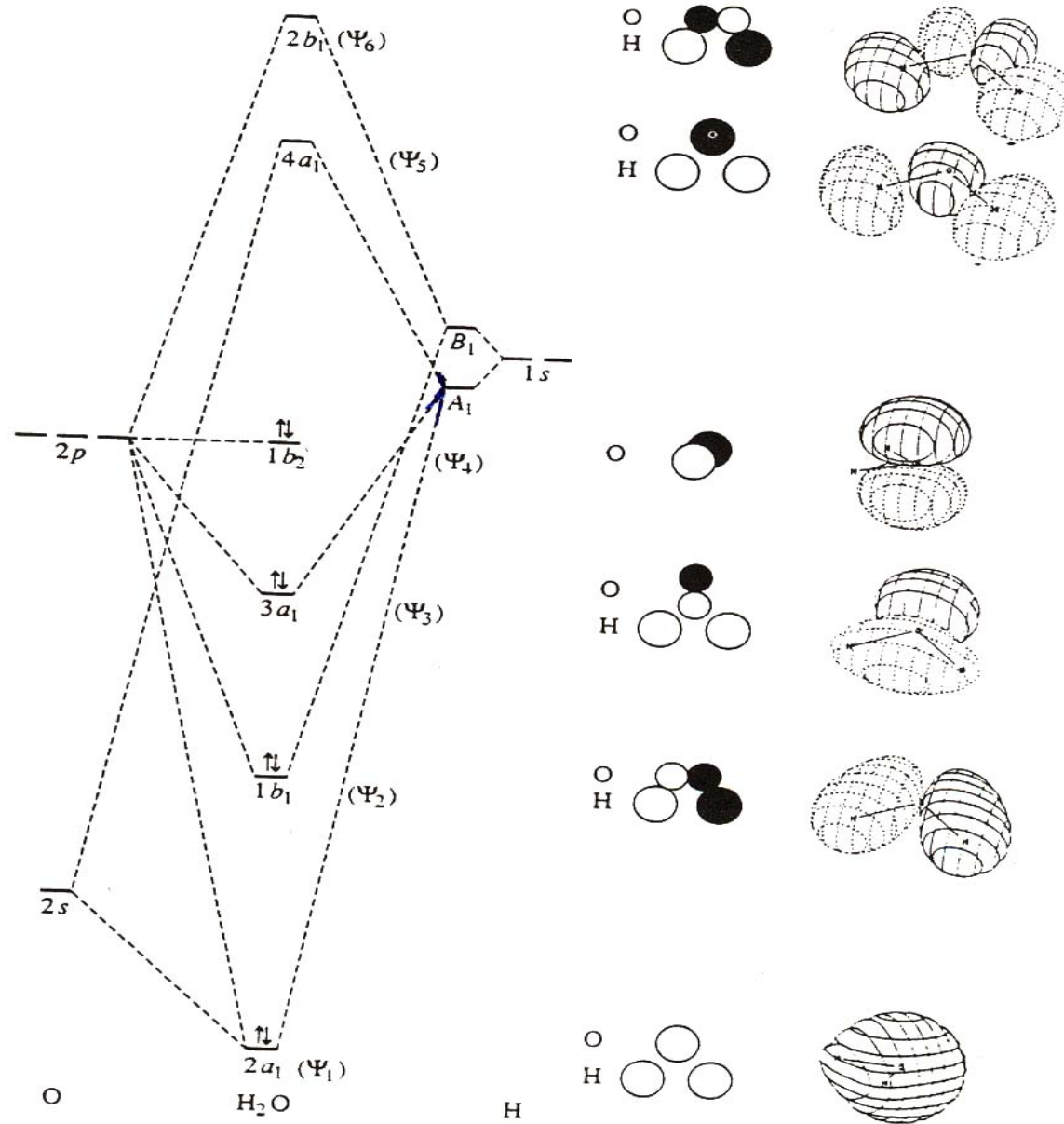
■ مولکول BeH<sub>2</sub>



نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BeH<sub>2</sub>



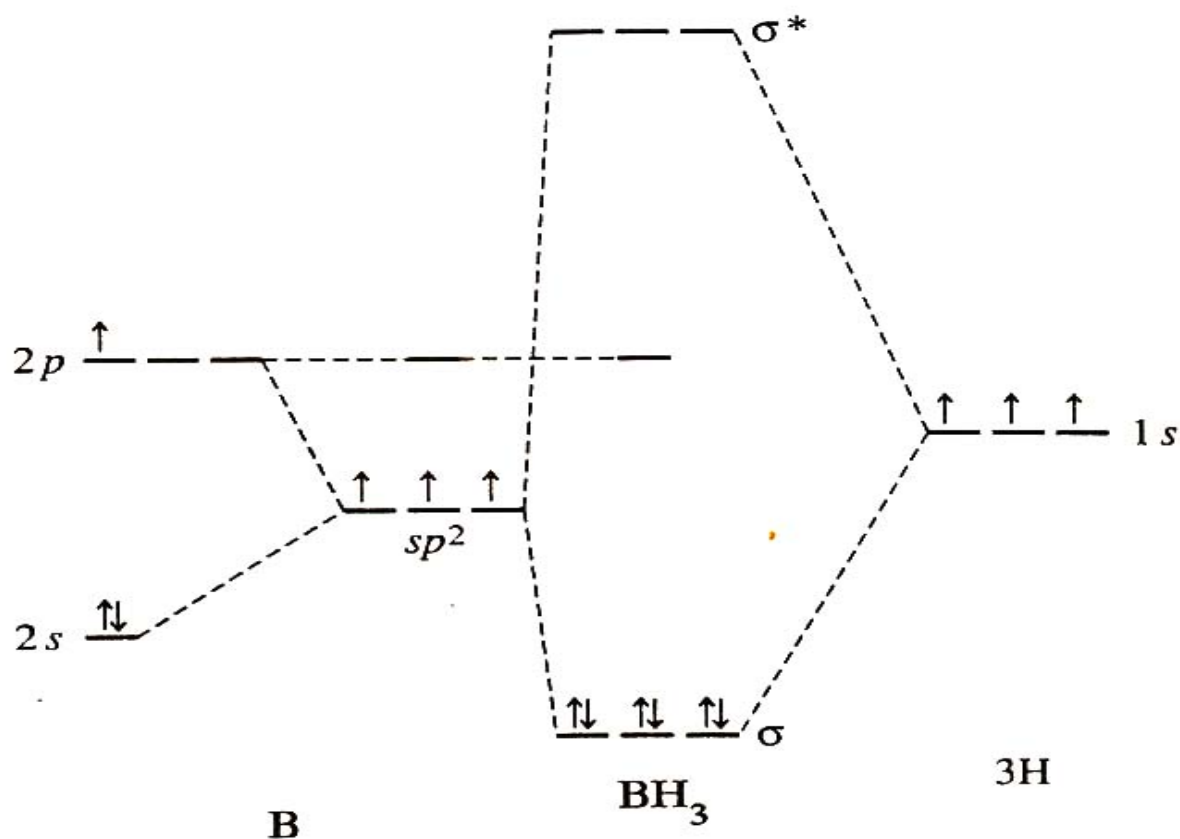
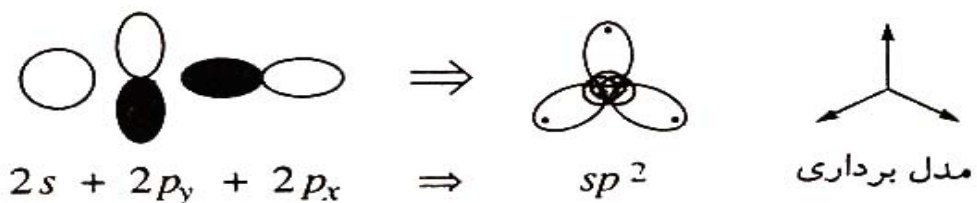
د: مولکول سه اتمي خميده (غير خطي) بدون پيوند  $\pi$



■ مولکول H<sub>2</sub>O

نمودار تراز  
انرژي  
اوربیتالهاي  
مولکولي همراه  
با نمودار  
کانتور H<sub>2</sub>O

هـ: مولکولهای چهار اتمی مسطح مثلثی ( $AB_3$ ) بدون پیوند  $\pi$

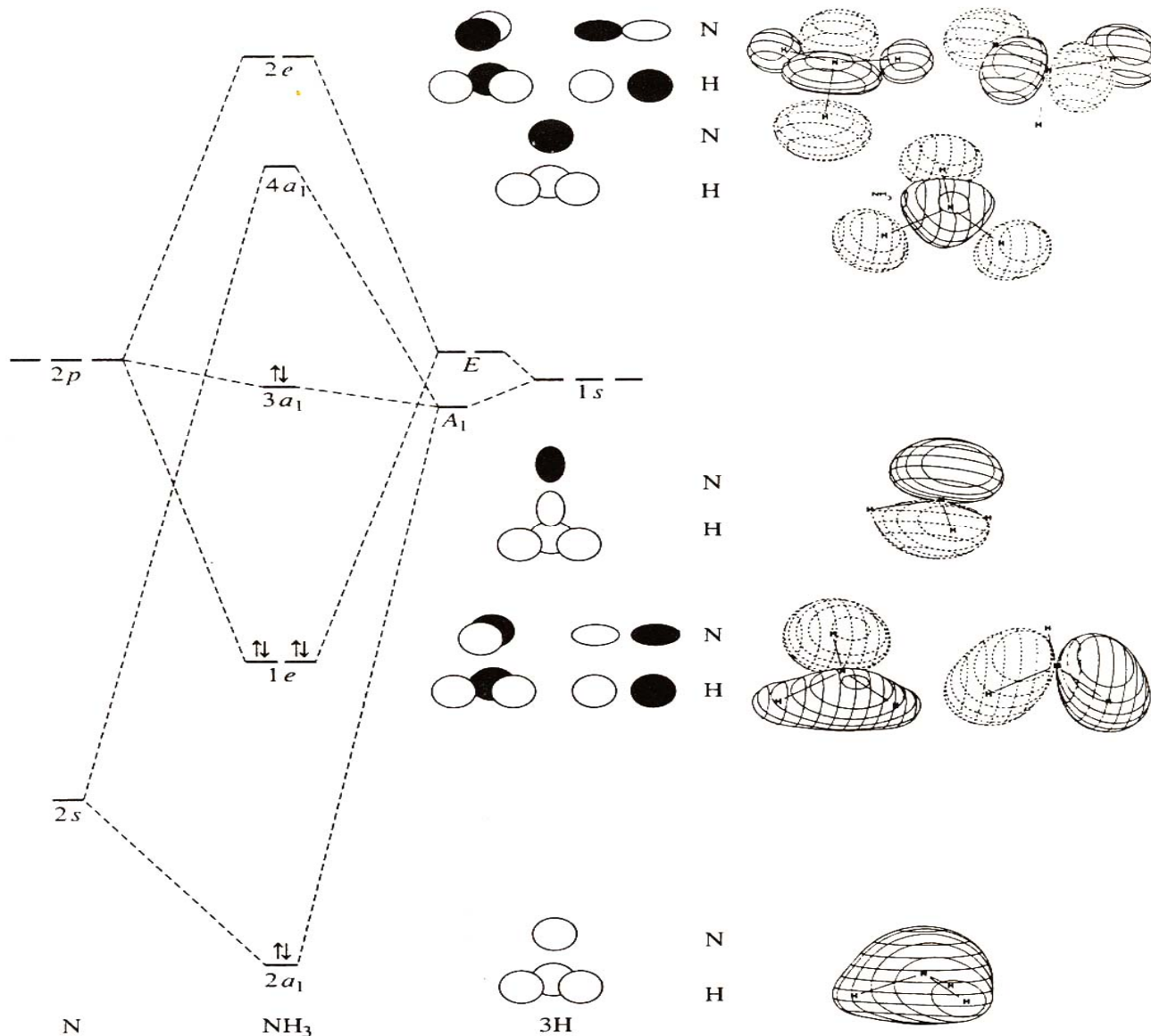


■ مولکول  $BH_3$

نمودار تراز انرژی  
اوربیتالهای  
مولکولی  $BH_3$

# و: مولکولهای چهار اتمی هرمی شکل $AB_3$

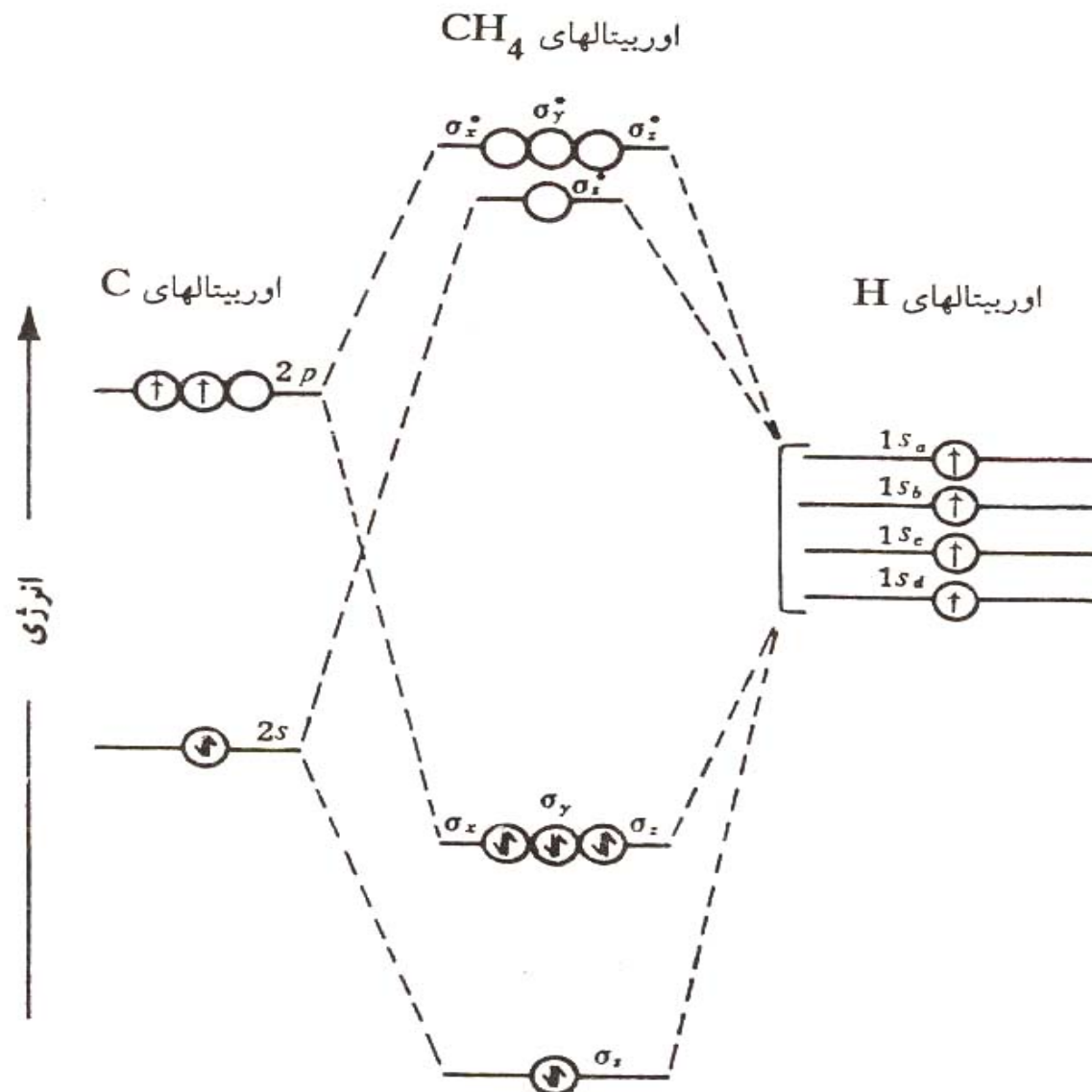
## ■ مولکول $NH_3$



نمودار ترازهای  
انرژی  
اوربیتالهای  
مولکولی همراه  
با نمودارهای  
کانتور  $NH_3$

# ز: مولکولهای پنج اتمی چهار وجهی $AB_4$

## ■ مولکول $CH_4$



نمودار تراز  
انرژی  
اوربیتالهای  
مولکولی  
 $CH_4$  بدون در  
نظر گرفتن  
هیبرید شدن

# فصل پنجم

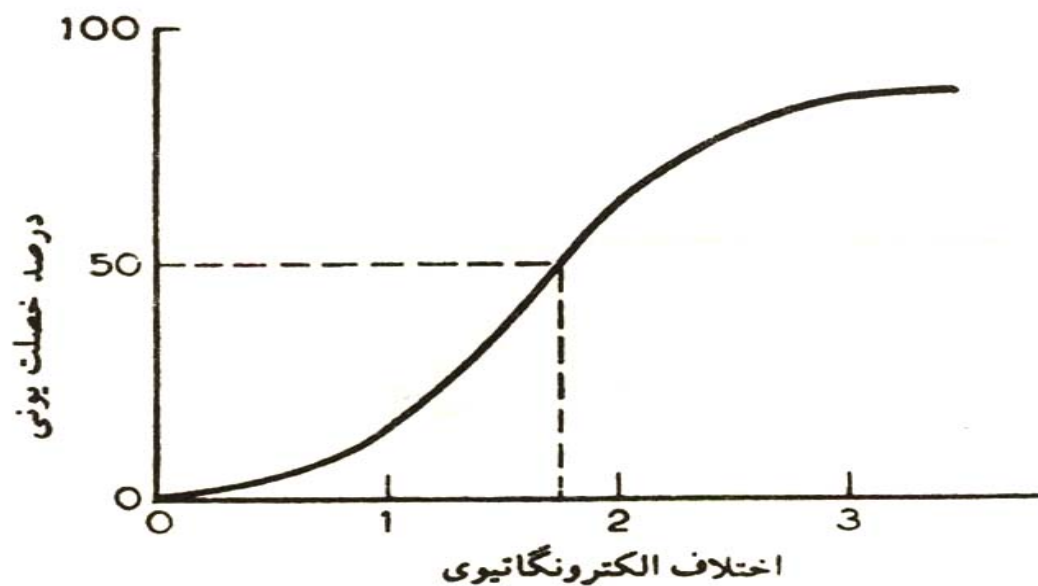
## جامدات یونی

## ساختمان جامدات یونی

- ترکیبات یونی شامل نمکها، اکسیدها، هیدروکسیدها، سولفیدها و تعداد زیادی از ترکیبات معدنی می‌باشند.
- به طور کلی پیوند یونی بین فلزات فعالی که دارای انرژی یونش پایین (عناصر الکتروپوزیتیو) هستند وجود دارد.

■ اگر اختلاف الکترونگاتیوی بین فلز و نافلز  $7/1$  باشد، پیوند  $50\%$  خصلت یونی و  $50\%$  خصلت کووالانسی دارد

■ در صورتی که اختلاف الکترونگاتیوی از این مقدار بیشتر باشد، خصلت یونی پیوند بیش از خصلت کووالانسی آن خواهد بود.



■ برای طبقه‌بندی ترکیبات یونی از عدد کوئوردیناسیون استفاده می‌شود.

■ طبق تعریف عدد کوئوردیناسیون  $A^+$  در شبکه بلوری  $AX$  عبارت است از تعداد یونهای  $X^-$  که در فاصله‌ای برابر با طول پیوند در اطراف  $A^-$  یون قرار دارند.

■ بر عکس، تنها یونهای  $A^+$  که در فاصله‌ای برابر با طول پیوند، در اطراف یون  $X^-$  قرار دارند، بیان‌کننده عدد کوئوردیناسیون  $X^-$  است.



- . در شبکه‌های یونی با توجه به کروی بودن یونها
- نیروهای کوئنی جهت بخصوصی ندارند، یعنی در تمام جهات موثرند، بنابراین اندازه شعاع یونهاست که نقش مهم و اساسی را در تعیین ساختمان هندسی بلورها بازی می‌کند.

- شکل هندسی بلور بیشتر بر اساس نسبت شعاع  $A^+(r^+)$  به شعاع  $A^-(r^-)$  یعنی  $\frac{r^+}{r^-}$  و یا  $\frac{r^-}{r^+}$  تعیین می‌شود.

محاسبه مقادير حد نسبت شعاع  $\frac{r^+}{r^-}$  براي چند شبکه بلور

■ الف: عدد کوئوردیناسیون 3 (مثلثی مسطح):

با توجه به مثلث متساوی الاضلاع ABC می توان نوشت:

$$AB = BC = AC = 2r^-$$

$$BD = r^- + r^+$$

$$BE = r^-$$

چون اندازه هر يك از زوایای داخلی مثلث ABC برابر  $60^\circ$  است، پس زاویه  $\angle DBE = 30^\circ$  خواهد شد.

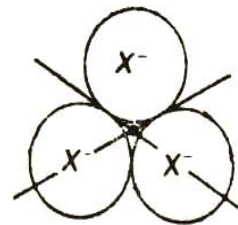
لذا می توان نوشت:

$$\cos 30^\circ = \frac{BE}{BD} = \frac{r^-}{r^- + r^+} = 0.866$$

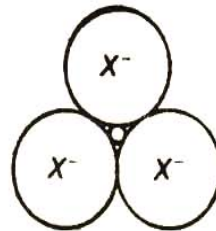
$$(1 - 0.866)r^- = 0.866r^+$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{0.134}{0.866} = 0.155$$

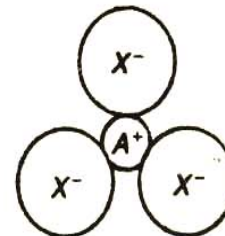
بنابراین:



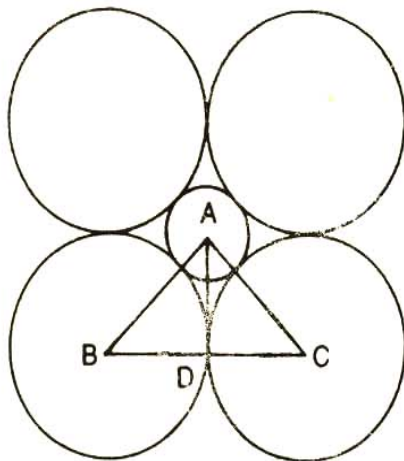
(ج)



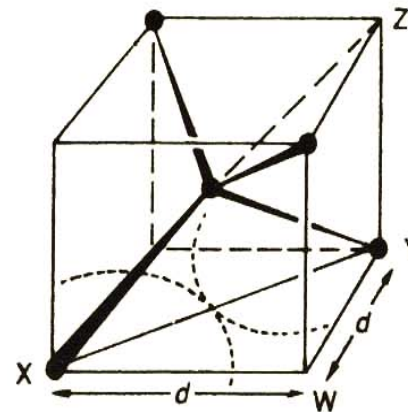
(ب)



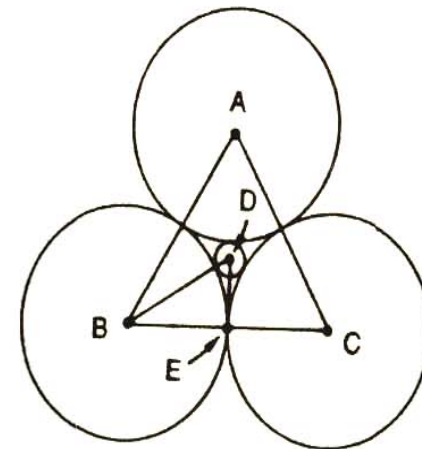
(الف)



(و)



(هـ)



(د)

ساختمان هندسی برای محاسبه مقادیر حد نسبت شعاع  $\frac{r_+}{r_-}$  برای آرایشهای (الف) و (ب و ج و د) مثلثی مسطح، (هـ) چهار وجهی و (و) هشت وجهی.

عدد کوئوردیناسیون 6 (هشت وجهی)

■ در مثلث قائم الزاویه ABC، چون  $\overline{BD} = r^-$ ,  $\overline{AB} = \overline{AC} = r^+ + r^-$

■ و زاویه  $ABC = 45^\circ$  است، پس می توان نوشت:

$$\cos 45^\circ = \frac{r^-}{r^+ + r^-} = 0.707$$

$$(1 - 0.707)r^- = 0.707r^+$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{0.293}{0.707} = 0.414$$

عدد کوئوردیناسیون 8 (مکعبی):

■ در مثلث قائم الزاویه CDE با استفاده از رابطه فیثاغورث خواهیم داشت:

$$\overline{EC}^2 = \overline{DE}^2 + \overline{DC}^2 = (2r^-)^2 + (2r^-)^2 = 8(r^-)^2$$

■ در مثلث قائم الزاویه ECB چون قطر  $EB = 2(r^+ + r^-)$  است، پس با استفاده از رابطه فیثاغورث می توان نوشت:

$$\overline{EB}^2 = \overline{EC}^2 + \overline{BC}^2$$

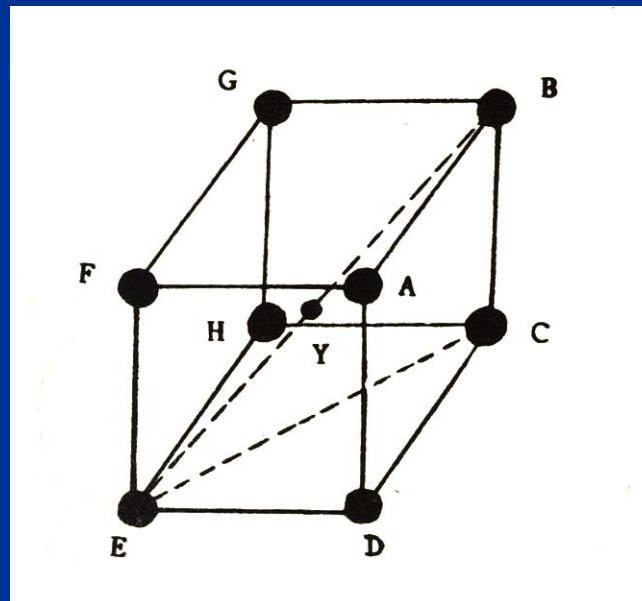
$$4(r^+ + r^-)^2 = 8(r^-)^2 + 4(r^-)^2 = 12(r^-)^2$$

$$(r^+ + r^-)^2 = 3(r^-)^2$$

$$r^+ + r^- = 1.732r^-$$

$$\frac{r^+}{r^-} = 0.732$$

# ساختمان هندسي براي محاسبه مقادير حد نسبت شعاع $\frac{r^+}{r^-}$ براي آرايش مكعبي



## ساختمان فشرده کره‌ها:

- ساختمان فشرده، به ساختمانی اطلاق می‌شود که اتمها یا یونهای کروی با شعاعهای یکسان به نحوی کنار یکدیگر قرار گیرند که فضاي خالي به حداقل برسد.
- در این ترکیبات می‌توان فرض کرد کاتیونهای کوچک، منافذ موجود در يك آرایش انباشته آنیونهای کروي بزرگتر را اشغال می‌کنند و در فلزات که آرایش فشرده یونهای فلز در يك ابر الکتروني غير مستقر که آنها را به هم پیوند می‌دهد غوطه‌ور است دیده می‌شود.

■ برای ایجاد ساختمان فشرده يك شبکه در سه بعد، تنها به دو طریق می‌توان اتمها و یونهای کروی را در کنار یکدیگر قرار داد، به طوری که در هر يك از این حالات 74 درصد فضا به وسیله گویه‌های کروی اشغال می‌شود و در 26 درصد فضاي باقی‌مانده حفره‌های چهاروجهی و هشت وجهی که از خصوصیات ساختمانهای فشرده می‌باشند تشکیل می‌شود.

■ گویه‌های کروی را می‌توان به دو روش کنار یکدیگر قرار داد:

■ آرایش شش گوشه‌ای فشرده (hcp)

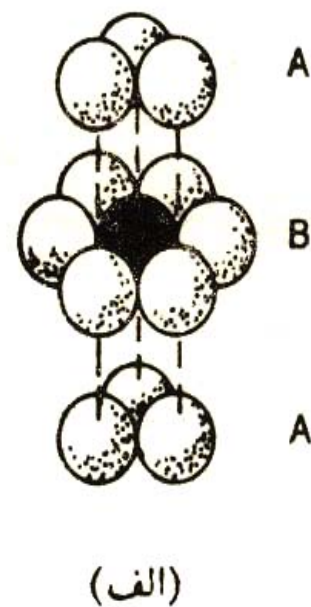
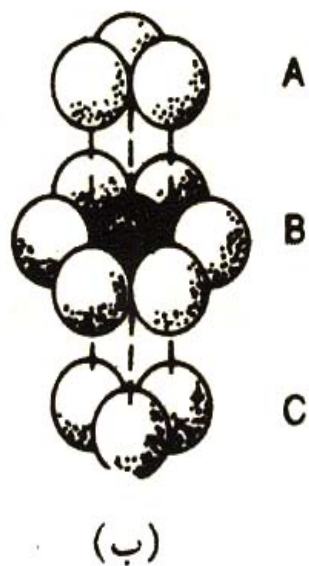
■ آرایش مکعب فشرده (ccp)



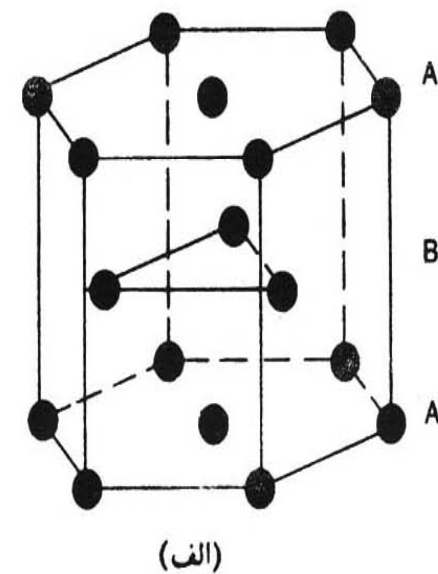
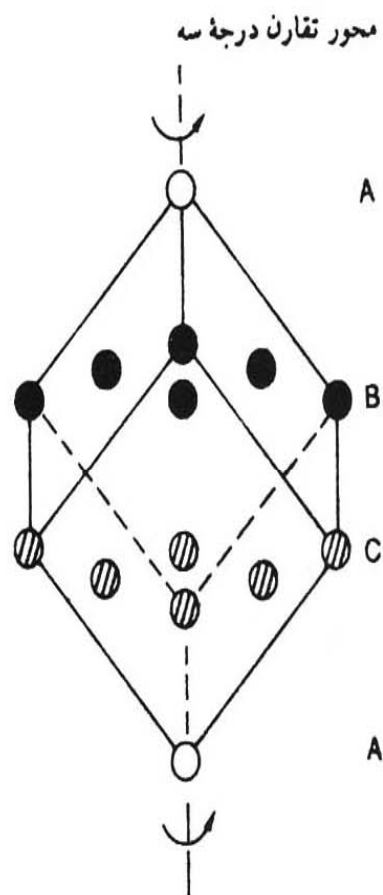
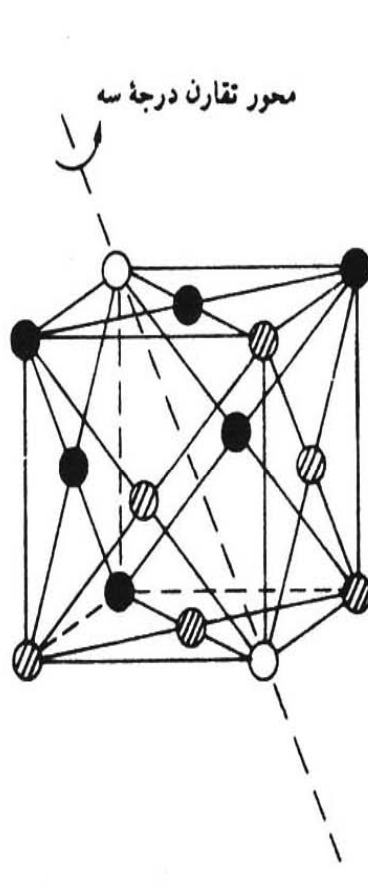
■ در هر يك از اين دو ساختمان عدد كوئوردیناسیون هر گوي برابر دوازده مي‌باشد. يعني هر گوي با دوازده گوي ديگر در تماس مستقيم است كه شش فقره از آن در يك صفحه به دور كره اصلي سه فقره ديگر در صفحه بالا و سه عدد ديگر در صفحه پايين قرار دارند.

تفاوت اين دو تنها در لايه سوم است. در رايش شش گوشه‌اي فشرده، كره‌هاي لايه سوم مستقيماً در روي كره‌هاي لايه اول قرار مي‌گيرند و ترتيب لايه‌ها را مي‌توان به صورت  $ABABAB...$  نشان داد. در اين رايش لايه‌ها به طور يك در ميان با هم يكسان هستند.

در ساختمان مكعب فشرده (مكعب مراكز وجوه پر) لايه‌هاي مختلف كره‌ها چنان بر روي يكديگر قرار مي‌گيرند كه لايه‌ها دو در ميان با هم برابرند، يعني لايه‌ها به ترتيب  $ABCABC...$  تکرار مي‌گردند.



ترتیب لایه‌ها در ساختمانهای (الف) آرایش شش گوشه‌ای فشرده  
(ب) آرایش مکعب فشرده



الف- نمایش لایه‌های **ABAB...** در آرایش شش گوشه‌ای فشرده  
 ب- نمایش لایه‌های **ABCABC...** در آرایش مکعب فشرده.

در ساختمانهای فشرده دو نوع حفره وجود دارد

■ 1-حفره چهار وجهی ( $T_h$ ) که توسط چهار کره احاطه می‌شود،

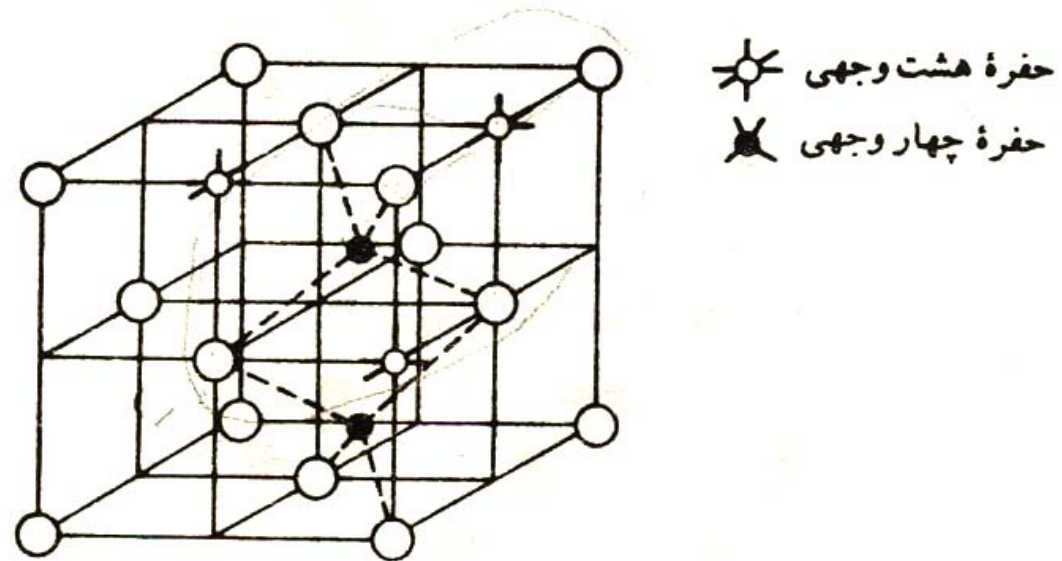
■ بنابراین عدد کوئوردیناسیون اتم یا یونی که در آن قرار دارد برابر با چهار است.

■ 2-حفره هشت وجهی ( $O_h$ ) که توسط شش کره احاطه می‌شود؛

■ بنابراین عدد کوئوردیناسیون اتم یا یونی که در آن قرار دارد برابر با شش است

■ حفره‌های هشت وجهی از حفره‌های چهاروجهی بزرگترند و می‌توانند کاتیونهای بزرگتری را در خود جای دهند.

■ تعداد حفره‌های هشت وجهی برابر با تعداد کره‌ها و تعداد حفره‌های چهاروجهی دو برابر تعداد کره‌ها است.



آرایش مکعب فشرده که در آن حفره‌های  $T_d$  ,  $O_h$  نشان داده شده است.

# طبقه‌بندی جامدات یونی

■ الف: جامدات یونی نوع AX ( $\text{CsCl}$  ,  $\text{NaCl}$  ,  $\text{ZnS}$ ):

## 1- ساختمان سولفور روی (ZnS):

با توجه به نسبت شعاع  $r^+ = 0.4$  آرایش یونها در این شبکه به صورت چهاروجهی است. هر یون فلزی ( $Zn^{+2}$ ) به وسیله چهار آنیون ( $S^{-2}$ ) و هر یون منفی ( $S^{-2}$ ) به وسیله چهار کاتیون ( $Zn^{+2}$ ) محاصره می‌شود، در نتیجه، این ترکیب دارای آرایش 4:4 است.

سولفور روی در دو شبکه مختلف (ورتزیت و بلاندروی) متبلور می‌شود.

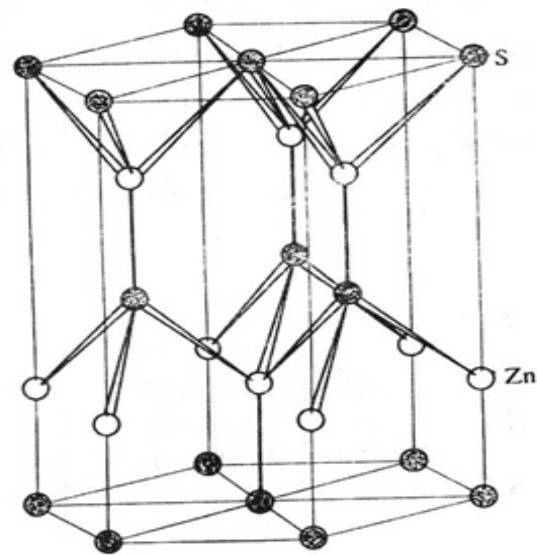
ساختمان فشرده در هر دو بلور به وسیله یونهای  $S^{-2}$  تشکیل می‌شود و یونهای  $Zn^{+2}$  حفره‌های چهار وجهی را اشغال می‌کنند.

تفاوت این دو شبکه آن است که در شبکه بلاندروی سلول واحد مکعب مراکز وجوه پر (fcc) است. در صورتی که سلول واحد در ورتزیت شش گوشه‌ای (hcp) است.

## 2- ساختمان سدیم کلرید (NaCl)

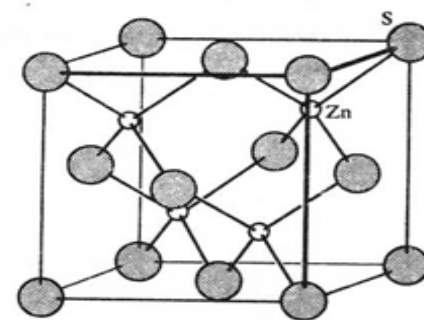
- در این شبکه چون نسبت  $\frac{r^+}{r^-} = 0.52$  است، پس عدد کوئوردیناسیون برای هر یک از یونها ( $\text{Na}^+$  و یا  $\text{Cl}^-$ ) شش می باشد.
- در نتیجه هر یون با شش یون مخالف خود تشکیل آرایش هشت وجهی می دهد.
- در شبکه سدیم کلرید سلول واحد به شکل مکعب مراکز وجوه پر (fcc) می باشد که به وسیله یونهای  $\text{Cl}^-$  در یک ساختمان فشرده ccp درست می شود و یونهای  $\text{Na}^+$  حفره های هشت وجهی آن را پر می کنند.
- آرایش یونهای سدیم در شبکه سدیم کلرید نیز به شکل مکعب مراکز وجوه پر می باشد.



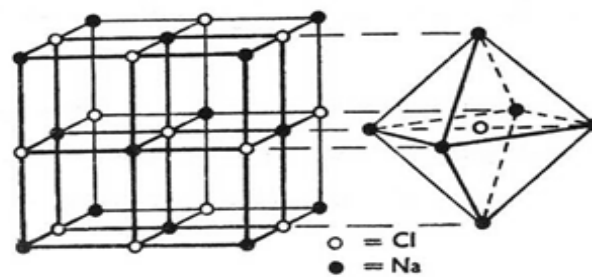


(ب)

• = گوگرد  
○ = روی



(الف)



○ = Cl  
● = Na

ب: جامدات یونی نوع  $AX_2$  ,  $A_2X$  ,  $(Na_2O , CaF_2 , TiO_2 , SiO_2)$

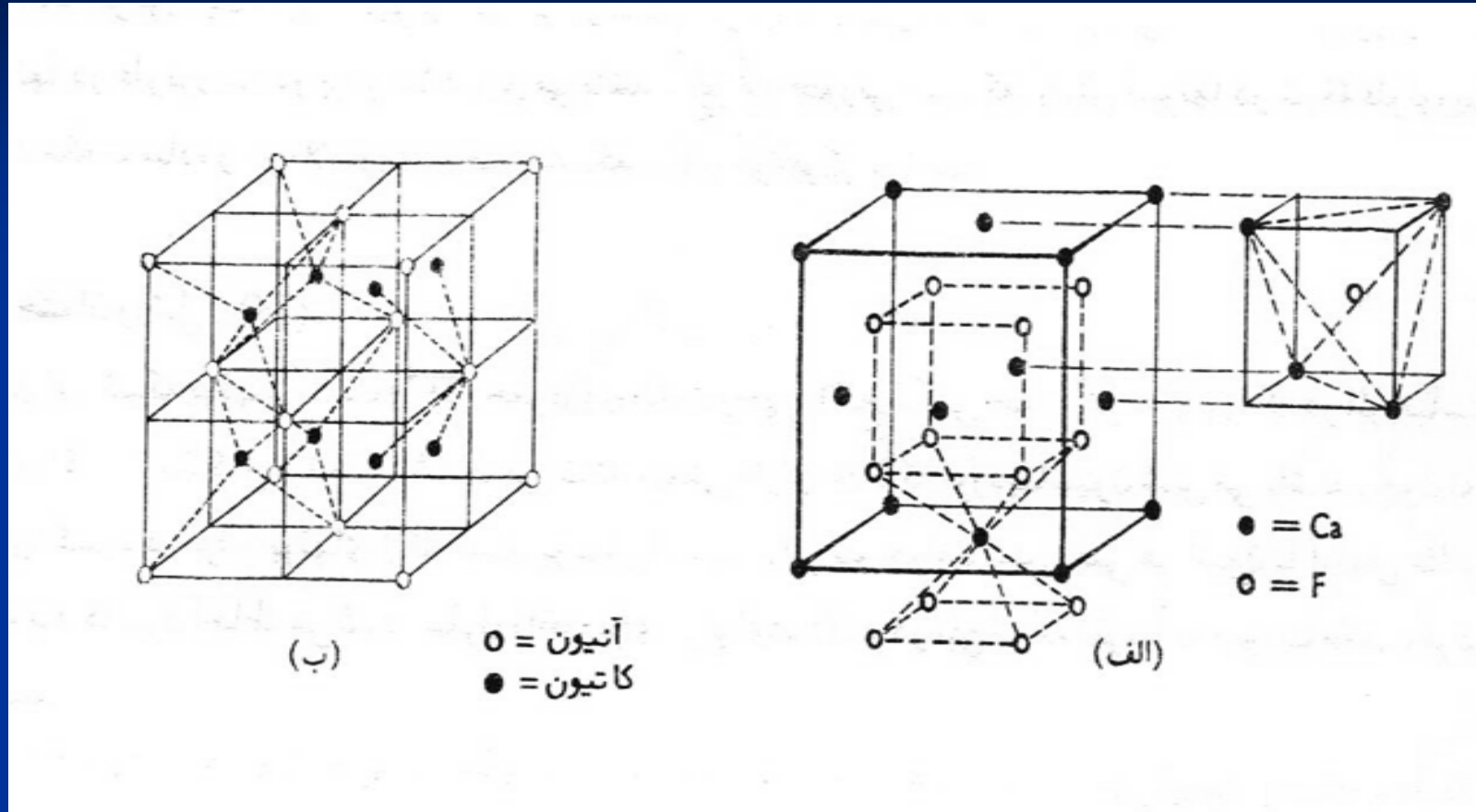
## ■ 1- ساختمان کلسیم فلوئورید (فلوئوریت)

در این شبکه دو نوع کوئوردیناسیون مشاهده می‌شود.  
الف- یون کلسیم که دارای عدد کوئوردیناسیون هشت است، در نتیجه به وسیله هشت یون فلوئور که گوشه‌های یک مکعب قرار گرفته‌اند محاصره می‌شود.

آرایش یونهای کلسیم در این شبکه به صورت مکعب مراکز وجوه پر می‌باشد.

ب- هر یون فلوئور به صورت چهاروجهی به وسیله چهار یون کلسیم محاصره می‌شود.

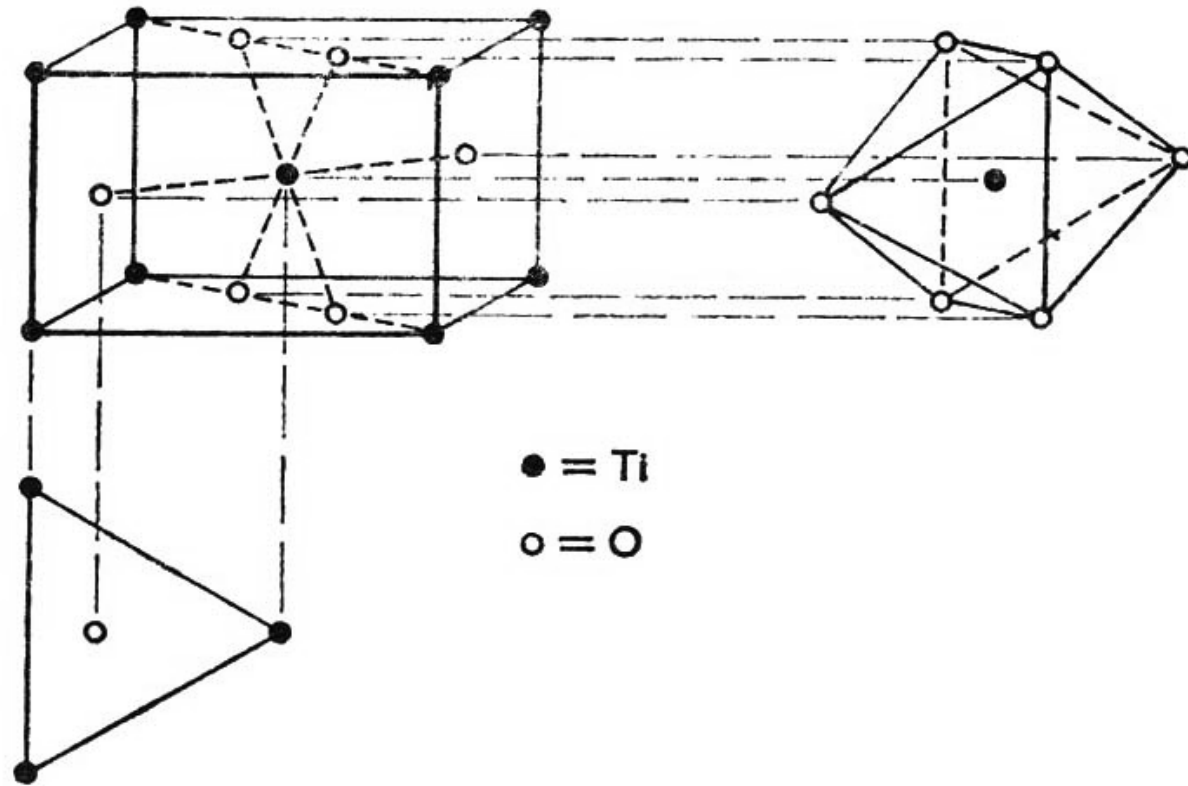
آرایش آنیونهای فلوئور در این شبکه به صورت مکعب ساده است.



الف: ساختمان شبکه فلوریت    ب: سلول واحد شبکه آنتی فلوریت

## 2- ساختمان روتیل ( $\text{TiO}_2$ )

- در این شبکه یونهای مثبت ( $\text{Ti}^{+4}$ ) حفره‌های هشت وجهی (کج شکلی چهارگوشه‌ای) را که در اثر انباشتگی یونهای اکسید تشکیل شده‌اند اشغال می‌کنند، یعنی دارای عدد کوئوردیناسیون شش می‌باشند.
- چون تعداد یونهای اکسید دو برابر یونهای  $\text{Ti}^{+4}$  است، یونهای اکسید برابر سه خواهد شد. یعنی هر آنیون با آرایش مثلی به وسیله سه کاتیون احاطه می‌شود.
- سلول واحد برای یونهای تیتانیوم در این شبکه تقریباً به صورت مکعب مرکز پر می‌باشد.



ساختمان روتیل ( $\text{TiO}_2$ )

## ساختار سلول واحد در شبکه‌های یونی:

- برای آشنایی با نحوه تعیین تعداد اتمها یا یونهای که در ساختار يك سلول واحد شرکت دارند، از قواعد زیر استفاده می‌شود.
- الف: تعداد اتمهایی که در ساختن سلول واحد مکعبی شرکت دارند به صورت زیر محاسبه می‌شوند:
  - 1- هر يك از اتمها که در داخل مکعب قرار دارد، معادل يك اتم محاسبه می‌شود.
  - 2- هر يك از اتمها که در مرکز وجه مکعب قرار دارد، چون بین دو سلول واحد مشترك است معادل  $\frac{1}{2}$  اتم محاسبه می‌شود.
  - 3- هر يك از اتمها که در یال مکعب قرار دارد، چون بین چهار سلول واحد مشترك است، معادل  $\frac{1}{4}$  اتم محاسبه می‌شود

■ ب: تعداد اتمهایی که در ساختن سلول واحد آرایش شش گوشه‌ای فشرده شرکت دارند، به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

■ 1- هر يك از اتمها که در داخل سلول واحد قرار دارد، معادل يك اتم محاسبه می‌شود.

■ 2- هر يك از اتمها که در مرکز قاعده سلول واحد قرار دارد، چون بین دو سلول واحد مشترك است، معادل  $\frac{1}{2}$  اتم محاسبه می‌شود.

■ 3- هر يك از اتمها که در یال سلول واحد قرار دارد، چون بین سه سلول واحد مشترك است، معادل  $\frac{1}{3}$  اتم محاسبه می‌شود.

■ 4- اتم واقع در هر گوشه، چون بین شش سلول واحد مشترك است، معادل  $\frac{1}{6}$  اتم محاسبه می‌شود.

## ساختمان بلور اکسیدهای فلزي مختلط:

- اکسیدهای مختلط به اکسیدهایی گفته می‌شود که در ساختمان بلور آنها دو یا تعداد بیشتری کاتیون مختلف شرکت دارند. در اینجا به چند نمونه از این نوع اکسیدها اشاره خواهد شد.



## 1- ساختمان ایلمنیت ( $\text{FeTiO}_3$ ):

■ در ایلمنیت 1 حفره‌های هشت وجهی به وسیله یونهای  $\text{Fe}^{+2}$  و 2 دیگر به وسیله یونهای  $\text{Ti}^{+4}$  پر شده‌اند.

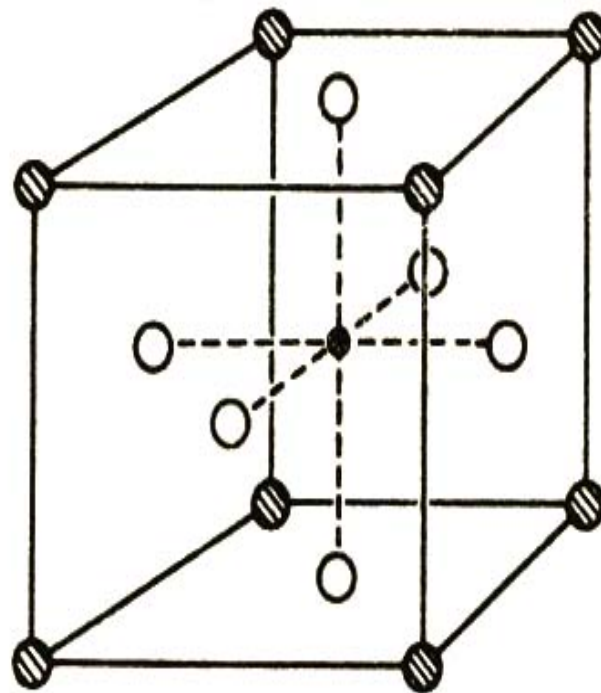
■ این ساختمان به وسیله اکسیدهای  $\text{ABO}_3$  وقتی که اندازه‌های دو کاتیون A , B تقریباً یکسان است، اختیار می‌شود.

■ در اینجا ضروری نیست که بار این دو کاتیون یکسان باشد، ولی مجموع بار آنها باید +6 باشد.

## 2- ساختمان پروسکیت ( $\text{CaTiO}_3$ ) :

- در اکسیدهای مختلط  $\text{MTiO}_3$  ( $M^{+2} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) که اندازه  $M^{+2}$  به مراتب بزرگتر از  $\text{Ti}^{+4}$  است، ترکیب در شبکه پروسکیت متبلور می‌شود.
- در این ساختمان یونهای اکسید و کاتیون بزرگتر ( $M^{+2}$ ) یک شبکه ccp تشکیل می‌دهند و کاتیون کوچکتر ( $\text{Ti}^{+4}$ ) حفره‌های هشت وجهی را اشغال می‌کنند.
- در شبکه پروسکیت اگر آنیون یک ظرفیتی باشد، مثل  $\text{KMgF}_3$  فرمول عمومی ساختمان به صورت  $M^{+1}M^{+2}X_3$  نوشته می‌شود.
- این کاتیون ( $M^{+2}$ ) حفره‌های هشت وجهی را اشغال می‌کند.
- در ساختمان پروسکیت عدد کوئوردیناسیون کاتیون بزرگتر دوازده و کاتیون کوچکتر شش می‌باشد.

## ■ : ساختمان پروسکیت



- کاتیون کوچک
- کاتیون بزرگ
- یون اکسید یا هالید

## انرژی شبکه:

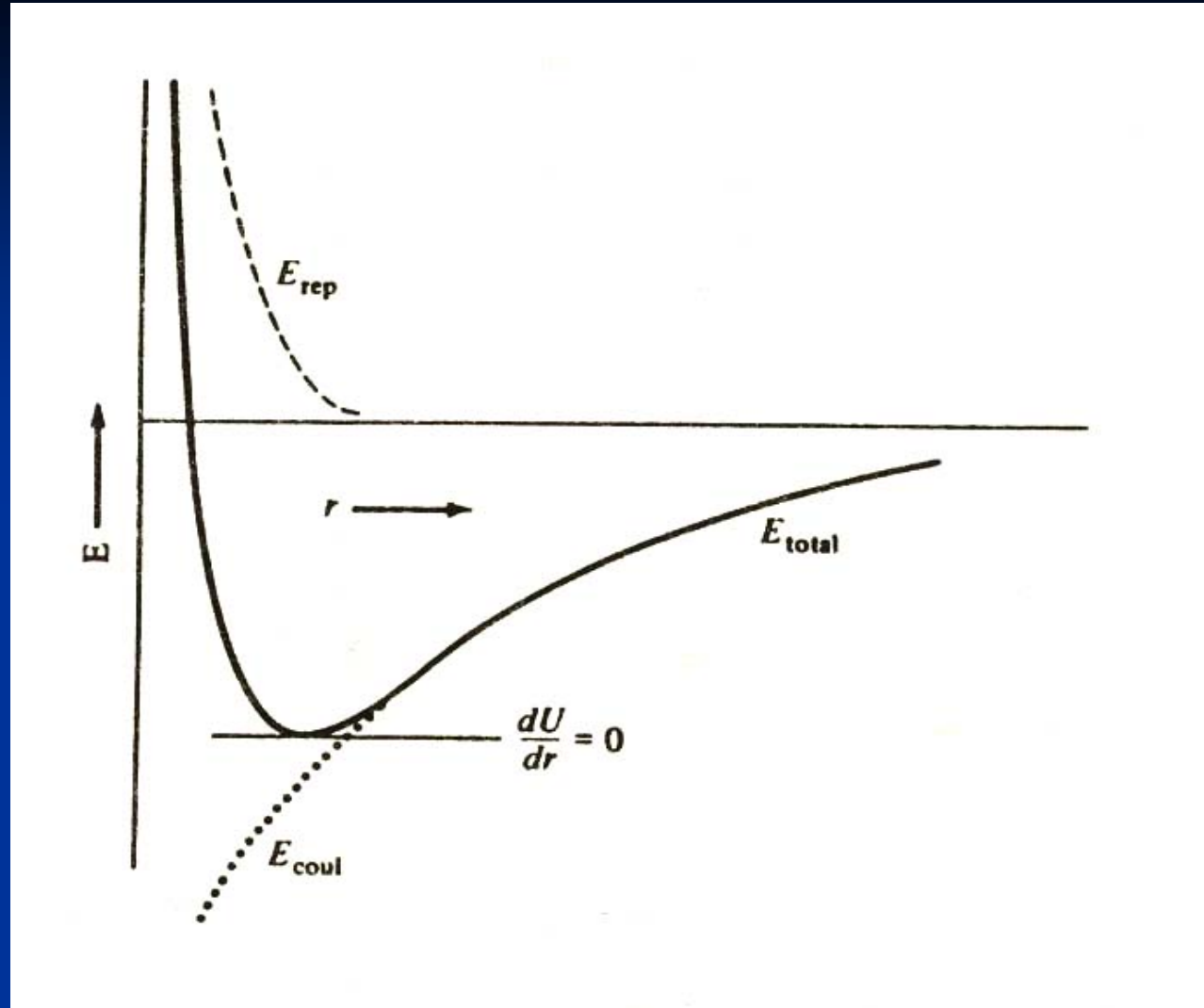
- انرژی آزاد شده برای تشکیل یک مول بلور جامد از یونهای گازی شکل را انرژی شبکه (U) می‌نامند.
- به طور کلی انرژی شبکه را می‌توان با در نظر گرفتن شکل هندسی ساختمان بلور و پاره‌ای از خواص یونها محاسبه کرد
- برای تشکیل پیوند یونی لازم است که فاصله بین دو یون  $M^{+z}$ ,  $X^{-z}$  از  $\infty$  به  $r$  کاهش یابد. در این حالت انرژی آزاد شده از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon \cdot r^2} dr$$

- از محاسبه انتگرال نتیجه می‌شود که:

$$E = - \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon \cdot r}$$

- انرژی معادله از آن جهت منفی است که نیروی کوئنی ربایشی است؛ حرکت دادن الکترون علیه این نیرو از  $r$  تا بی‌نهایت مستلزم انجام کار است.



تغییرات انرژی پتانسیل شبکه بلور (U) بر حسب فاصله بین یونها

به کمک که به معادله بورن – لاند معروف است،  
می‌توان انرژی شبکه ترکیبات یونی را محاسبه کرد

$$U_{\bullet} = -\frac{ANZ^{+}Z^{-}e^2}{4\pi\epsilon_{\bullet}r_{\bullet}} + \frac{ANZ^{+}Z^{-}e^2}{14\pi\epsilon_{\bullet}nr_{\bullet}}$$

$$U_{\bullet} = -\frac{ANZ^{+}Z^{-}e^2}{4\pi\epsilon_{\bullet}r_{\bullet}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

در معادله بورن- لاند نکات مهمی وجود دارد که در زیر به چند نمونه از آنها اشاره می‌شود

■ 1- چون انرژی شبکه با طول پیوند نسبت عکس دارد، بنابراین با کاهش مقدار  $r$  انرژی شبکه بلور افزایش یافته در نتیجه ساختمان بلور پایدارتر می‌شود.

■ 2- بار یونها ( $Z^+$  ,  $Z^-$ ) اثر بار یونها در انرژی شبکه به مراتب از اثر ثابت مدلانگ بیشتر است.

■ 3- با توجه به بند 1 و 2 می‌توان گفت که هر چه مقدار  $r$  کوچکتر و بار یونها بیشتر باشد، انرژی شبکه ترکیب یونی بیشتر خواهد شد، در نتیجه نقطه ذوب و سختی آن نیز افزایش می‌یابد

## چرخه بورن- هابر

- این چرخه که انرژی شبکه بلور را به سایر اطلاعات ترمودینامیکی ساختمان یونی مربوط می‌سازد، در سال 1919 میلادی توسط بورن و هابر بر اساس قانون هس ارائه شده است.
- با توجه به قانون هس انرژی یک واکنش شیمیایی تنها به انرژی مواد و اکشن دهنده و انرژی محصولات واکنش بستگی دارد و هیچگونه ارتباطی به مکانیسم واکنش یعنی مراحل که مواد اولیه را به محصول واکنش تبدیل می‌کنند ندارد.
- به همین دلیل ترکیب یونی از هر راهی که تولید شود، آنتالپی تشکیل آن مقداری است ثابت، خواه واکنش در یک مرحله و خواه در چند مرحله صورت گیرد.



## رابطه بین اثر قطبی‌کنندگی کاتیون و میزان خصلت کووالانسی پیوند- قواعد فاجانس

■ در ترکیبات مختلف سه نوع پیوند تشکیل می‌شود:

■ الف: پیوند یونی مثل  $\text{NaCl}$

■ ب: پیوند کووالانسی نظیر  $\text{H} - \text{H}$

■ ج: پیوند قطبی مانند  $\text{H} - \text{Cl}$  که دارای درصدی خصلت یونی و درصدی خصلت کووالانسی است.

برای پیدا کردن عواملی که خصلت قطبی بودن پیوند را تعیین می‌کنند  
از قواعد تجربی فاجانس (1924 میلادی) استفاده می‌شود

■ 1- هر چه بار کاتیون بیشتر شود شعاع آن کوچکتر شده، در نتیجه خصلت قطبی کنندگی آن بیشتر خواهد شد و با قدرت بیشتری بار منفی آنیون را به طرف خود کشیده در نتیجه خصلت کووالانسی پیوند را افزایش می‌دهد.

■ هر چه پتانسیل یونی [طبق تعریف، نسبت بار کاتیون به شعاع آن را اصطلاحاً پتانسیل یونی می‌گویند.] بالا رود، خصلت قطبی کنندگی کاتیون نیز بیشتر خواهد شد.

■ 2- هر چه بار آنیون بیشتر شود، شعاع آن بزرگتر می‌گردد و در نتیجه آمادگی آن برای تغییر شکل یافتن زیادتیر می‌شود. به همین دلیل میزان قطبش پذیری آنیونهای  $I^-$  ,  $H^-$  ,  $N^{3-}$  زیاد می‌باشد.

■ 3- آرایش الکترونی کاتیون در قطبی کردن پیوند نقش اساسی دارد.

## اثر قطبیت پذیری در خواص ترکیبات یونی:

- 1- اثر قطبیت در حلالیت: ترکیبات یونی در آب که یک حلال قطبی است حل می‌شوند، در صورتی که ترکیبات کووالانسی در آب غیر محلول هستند.
- بنابراین با افزایش خصلت کووالانسی پیوند، حلالیت ترکیب در آب کاهش می‌یابد.

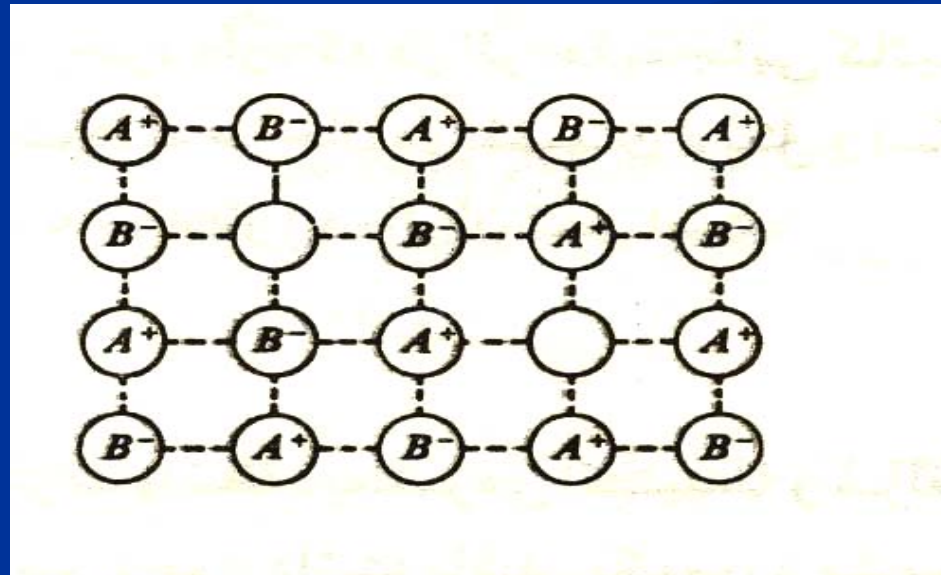
2- نقطه ذوب و جوش در ترکیبات یونی به دلیل وجود نیروهای جاذبه الکتروستاتیکی قوی بین یونها بالا می‌باشد. هر چه قدرت قطبی‌کنندگی کاتیون بیشتر شود، چون خصلت کووالانسی پیوند افزایش می‌یابد، پس نقطه ذوب ترکیب نیز کاهش می‌یابد.

3- تأثیر قطبیت پیوند در دمای تجزیه: در اثر حرارت، کربنات‌ها به  $\text{CO}_2$  و اکسید مربوطه تجزیه می‌شوند. در اینجا هر چه قدرت قطبی‌کنندگی کاتیون بیشتر باشد، بهتر می‌تواند زوج الکترونها را پیوندی اکسیژن را به طرف خود کشیده، باعث تضعیف پیوند  $\text{C} - \text{O}$  و کاهش دمای تجزیه کربنات شود.

## انواع نقص‌های بلوری:

الف: نقص اسکاتکی: نقص اسکاتکی شامل خالی بودن جای کاتیون و آنیون در شبکه‌های کاملاً یونی است که در آنها اندازه کاتیون تقریباً مشابه آنیون است و عدد کوئوردیناسیون در آنها نیز بالا می‌باشد.

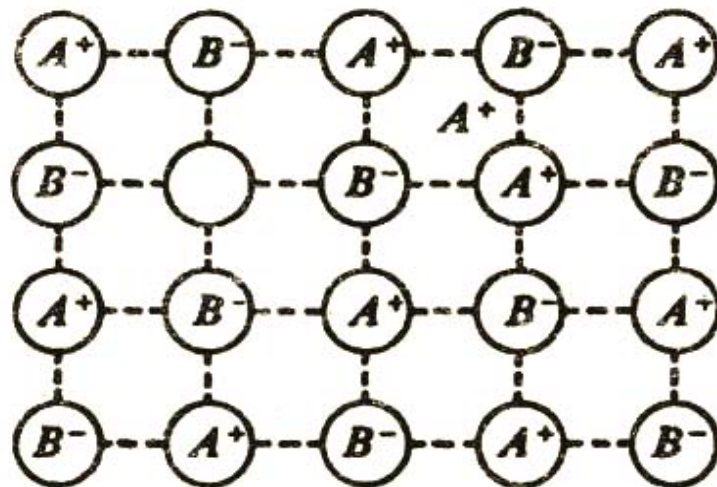
نظیر  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{KCl}$ . در صورت وجود نقص اسکاتکی در بلور  $\text{AB}$  به ازای هر  $\text{A}^+$  حذف شده، یک حفره خالی برای  $\text{B}^-$  وجود دارد و یا در  $\text{AB}_2$  به ازای هر  $\text{A}^{2+}$  حذف شده دو حفره خالی برای دو آنیون ( $\text{B}^-$ ) موجود است.



## ب: نقص فرنكل:

■ نقص فرنكل در بلورهایی متداول است که اندازه کاتیون در آنها به مراتب کوچکتر از آنیون است و عدد کوئوردیناسیون در آنها نیز پایین می‌باشد. مثل  $\text{AgBr}$  ,  $\text{AgCl}$  ,  $\text{AgI}$  ,  $\text{ZnS}$ .

در نقص فرنكل تنها يك حفره وجود دارد كه در اثر جابه‌جایی کاتیون از محل اصلی خود و انتقال به حفره‌های درون شبکه‌ای تشکیل می‌شود.

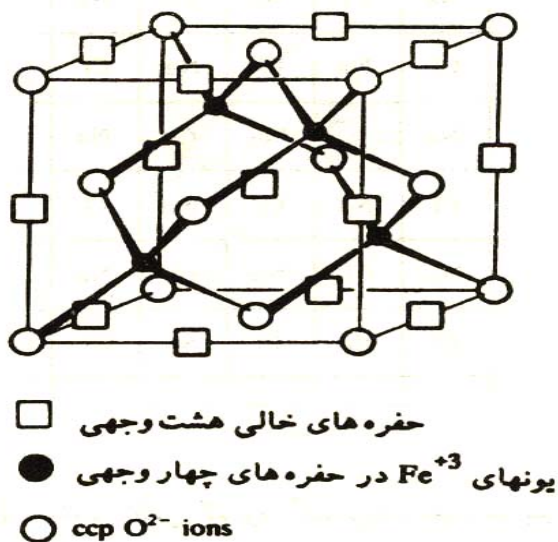


## ج: نقص استوکیومتری کاتیونی:

این نقص بیشتر در ترکیبات فلزات واسطه، به خصوص اکسیدها مانند  $\text{FeO}$  که در آن یونهای اکسید دارای آرایش  $\text{ccp}$  می‌باشند.

در ساختمان نقص‌دار این اکسید مثل  $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$  تعدادی از حفره‌های هشت وجهی خالی می‌باشند، در مقابل در مواضع چهاروجهی عده‌ای از یونها به صورت  $\text{Fe}^{+3}$  هستند تا شبکه یونی از نظر بار الکتریکی خنثی باشد.

به طور کلی به ازای خالی بودن یک حفره هشت وجهی، دو حفره چهار وجهی به وسیله دو یون  $\text{Fe}^{+3}$  اشغال می‌شوند.



هـ : نقص استوکیومتری آنیونی:

- اگر بلور NaCl در مجاورت بخار سدیم حرارت داده این بلور بخارات سدیم را جذب کرده  $\text{Na}_{1+y}\text{Cl}$  را تشکیل می‌دهد.
- در این حالت کاتیون  $\text{Na}^+$  جذب شده از بخار سدیم به طور عادی محل یک کاتیون در شبکه را اشغال می‌کند.
- در صورتی که الکترون آزاد شده از یونش سدیم، حفره خالی یک یون کلر را اشغال می‌کند.

Na	Cl	Na	Cl	Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl
Na	e <sup>-</sup>	Na	Cl	Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl
Na	Cl	Na	Cl	Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl

# فصل ششم

## شیمی اسید و باز



## شیمی اسید – باز

■ نخستین شناسایی ترکیبات به عنوان اسیدها و بازها بر مبنای مزه، احساس یا میزان خطرناکی آنها بود. اسیدها ترش و بازها حالت صابونی داشتند، امروزه بالاترین تولید ماده شیمیایی مربوط به اسید سولفوریک است و بازهای آمونیاک و آهک در جایگاه پنجم و ششم از لحاظ تولید هستند.

# تعاریف متفاوت از اسیدها و بازها

## ■ 1- تعریف برونشتد - لوری :

اسیدها دهنده پروتون و بازها گیرنده پروتون هستند. به عنوان مثال HF یک اسید برونشتد است که می تواند یک پروتون به مولکول دیگر مانند  $H_2O$  هنگامی که در آن حل می شود، بدهد.



و  $NH_3$  می تواند به عنوان باز برونشتد در نظر گرفت که در واکنش زیر گیرنده پروتون است.



## 2-تعریف آرنوس:

- اسیدها ترکیباتی هستند که در محیط ، تولید  $\text{H}_3\text{O}^+$  می کنند و بازها ترکیباتی هستند که در محیط تولید یون  $\text{OH}^-$  می کنند .
- این تعریف در محیط غیر آبی، گازی و جامد کارایی ندارند

### 3-تعریف لاکس – فلود

- این نظریه مخصوص سیستم های دی اکسیدی است.
- بر طبق این تعریف باز به ماده ای گفته می شود که دهنده یون  $O^{2-}$  باشد و اسید ماده ای است که پذیرنده  $O^{2-}$  باشد.

## 4-تعریف لوییس:

■ بر اساس این نظریه اسید لوییس به ماده ای گفته می شود که گیرنده جفت الکترون آزاد می باشد و باز لوییس ماده ای است که به عنوان دهنده زوج الکترون آزاد عمل می کند. واکنش اساسی میان بازها و اسیدهای لوییس واکنش های تشکیل کمپلکس است.

## نمونه هایی از اسید لوئیس به قرار زیر تعریف می شوند:

- 1- یک کاتیون فلزی که در یک ترکیب کئوردیناسیون می تواند به یک زوج الکترون متصل شود.
- 2- یک مولکول که دارای اکتت غیر کامل است و بنابراین می تواند با پذیرش الکترون، اکتت خود را کامل کند.
- 3- مولکول یا یونی با اکتت کامل می تواند الکترونهای والانس خود را باز آرای می کند تا زوج الکترون اضافی را دریافت کند.
- 4- مولکول یا یونی که به اندازه ای بزرگ است که می تواند بیش از یک اکتت الکترون دریافت کند.
- این نوع اسیدیته لوئیس برای هالیدهای عناصر سنگین تر مانند PX5 و ASX3 و SiX4 کاملاً متداول است .
- 5- مولکولی با قشر بسته می تواند یکی از اوربیتال های ملکولی ضد پیوندی خود را جهت ورود زوج الکترون استفاده کند.

## ترکیب آمفی پروتیک

- ترکیباتی که می توانند در یک واکنش هم نقش اسید برونشتد و هم نقش باز برونشتد را ایفا کنند، آب نمونه ای از این ترکیبات است که می تواند به عنوان اسید و باز برونشتد عمل کند.

## اسیدهای چند پروتونی (پلی پروتیک)

- اسیدهای چند پروتونی ترکیباتی هستند که می توانند بیش از یک پروتون در محیط آزاد کنند. برای این اسیدها دومین ثابت اسیدی ( $K_{a2}$ ) همیشه کوچکتر از اولین ثابت اسیدی ( $K_{a1}$ ) است بنابراین  $PK_{a2}$  به طور کلی بزرگتر از  $PK_{a1}$  است.



# اثر همتراز کنندگی حلال

■ اسیدهایی که در آب ضعیف هستند ممکن است در یک حلال بازی، قوی به نظر آیند و بنابراین غیرممکن است که آنها را بر حسب قدرت اسیدیشان مرتب کرد زیرا همه آنها به طور کامل دیپروتونه خواهند شد، به عبارتی پروتون خود را از دست خواهند داد.

■ بازهایی که در آب ضعیف هستند ممکن است در یک حلال اسیدی، قوی عمل کنند و نتوان آنها را بر حسب قدرتشان مرتب کرد زیرا همه آنها به طور کامل پروتونه می شوند.

■ به این ترتیب ثابت اتوپروتولیز حلال نقش مهمی در تعیین دامنه ای از قدرت های دی اسیدی یا بازی قابل تمایز، برای گونه هایی که در آن حل شده اند، ایفا می کند.

## تمایز در حلال های غیر آبی

- دامنه ای که در آن قدرتهای اسیدی و بازی در یک حلال معین قابل تمایز است به ثابت یونیزاسیون خودی (اتوپروتولیز) حلال بستگی دارد. برای آب  $pK_w = 14$  و دامنه تشخیص به اندازه 14 واحد است.

# قواعد پاولینگ

■ 1- فرمول کلی برای محاسبه  $PK_a$  و مقایسه قدرت اسیدی بصورت زیر است :

■  $n =$  تعداد گروه های اکسو  $PK_a = 8 - 5n$

■ 2- مقادیر  $PK_a$  متوالی برای اسیدهای پلی پروتیک (آلهایی با  $q > 1$ ) ، به اندازه 5 واحد برای انتقال هر پروتون افزایش می یابد یعنی :

$$PK_2 = PK_1 + 5$$

این قواعد را به طریق دیگری می توانیم بیان کنیم:

- 1- اگر  $a = b$  باشد  $PK_{a1} \cong 7$ ، اسید بسیار ضعیف خواهد بود مانند  $H_3BO_3$  با  $PK_{a1} = 9.24$
- 2- اگر  $a = b - 1$  باشد  $PK_{a1} \cong 2$ ، اسید ضعیف خواهد بود مانند  $H_3PO_4$  با  $PK_{a1} = 2.12$
- 3- اگر  $a = b - 2$  باشد  $PK_1 \cong -3$ ، اسید بسیار قوی خواهد بود مانند  $H_2SO_4$   
■  $PK_2 = 1.9$  و  $PK1 = 3$
- 4- اگر  $a = b - 3$  باشد  $PK_1 = -8$ ، اسید بسیار قوی خواهد بود مانند  $HClO_4$

## تعریف کلی برای اسید – باز

■ قدرت اسیدی به خصلت مثبت یک گونه شیمیایی است که بر اثر واکنش با یک باز کاهش می یابد و به طریق مشابه قدرت بازی به عنوان خصلت منفی یک گونه شیمیایی است که بر اثر واکنش با یک اسید کاهش پیدا می کند.

قدرتهای نسبی اسید – باز و فاکتورهای موثر بر آن

## 1- اثر در القایی:

اثر القایی مشابه اثرات گروه های الکترون دهنده و الکترون گیرنده در شیمی آلی می باشد.

## 2- اثرهای حلال پوش:

که در فاز گازی، اثرات القایی گروه های استخلافی آلکیل، موجب افزایش دانسیته الکترونی بر روی اتم نیتروژن و افزایش خصلت منفی آن و در نتیجه افزایش قدرت بازی می شود. در فاز محلول، این روند درست معکوس می شود،

■ ترتیب انرژی حلال پوشان برای آمین های استخلافی به صورت زیر است:



تأثیر حلال روی قدرت های نسبی اسیدی آب و الکل های استخلافی می باشد. در فاز گازی قدرت اسیدی به ترتیب :



# اسیدها و بازهای سخت و نرم

■ مفهوم اسیدها و بازهای سخت (HSAB) توسط رالف پیرسون (Ralph Pearson) گسترش یافت. در بررسی ثابت های پایداری برخی از کمپلکس های فلزی نظام های معینی مشاهده می شود یکی از این ارتباطات توسط سری اروینگ - ویلیامز نشان داده می شود.

■ برای یک لیگاند معین، پایداری کمپلکس های تشکیل شده با یون های دو ظرفیتی فلزی به قرار می باشد:



■ در بررسی برهم کنش اسیدها و بازها، می توان آنها را به دو گروه اصلی تقسیم نمود. این دو گروه همان اسیدها و بازهای نرم و سخت هستند.



■ تفاوت بین سخت و نرم بودن به قطبش پذیری، میزان سهولت انحراف مولکول یا یون در اثر برهمکنش با مولکول دیگر بستگی دارد .

-اسیدها و بازهای سخت نسبتاً کوچک، متراکم و قطبش ناپذیراند برعکس اسیدها و بازهای نرم، بزرگتر و قطبش پذیری بیشتری دارند.

-اسیدهای نرم ترکیباتی هستند که الکترونها یا اوربیتال های آنها برای تشکیل پیوند( $\pi$ ) به راحتی قابل دسترس می باشند

-هر کاتیونی با بار مثبت بزرگ ( $3^+$  یا بزرگتر) هر کاتیونی که الکترونها یا اوربیتال های آن برای تشکیل پیوند( $\pi$ ) نسبتاً غیر قابل دسترس هستند، جزو اسیدهای سخت می باشند.

## تفسیر سختی

■ پیوند میان بازها و اسیدهای سخت برحسب برهمکنش های دی پل - دی پل یا یونی قابل تفسیر است.

■ اسیدها و بازهای نرم بیشتر از اسیدها و بازهای سخت قطبش پذیر هستند و خصلت کووالان بیشتری از خود نشان می دهند.

# قدرت اسید – باز و سختی و نرمی

- مفهوم سختی و نرمی اشاره به پایداری ویژه برهمکنش های نرم – نرم و سخت – سخت دارد و باید از قدرت اسید یا بازی ذاتی تشخیص داده شود.
- یک اسید یا باز می تواند سخت یا نرم و از طرفی قوی یا ضعیف باشد. قدرت اسید یا باز ممکن است از ویژگی های سختی – نرمی آن مهمتر باشد اما هر دو عامل را باید به طور همزمان در نظر گرفت.
- اگر دو باز نرم برای یک اسید در رقابت باشند، بازی که قدرت بازی ذاتی آن بیشتر باشد ممکن است ترجیح داده شود مگر اینکه میزان نرمی آنها به طور چشمگیری تفاوت داشته باشد.

# الکترونگاتیوی و سختی و نرمی

■ معمولاً گونه هایی که الکترونگاتیوی نسبتاً زیادی دارند سخت و آنهایی که الکترونگاتیوی کمی دارند نرم هستند ، برای این مقایسه مناسب تر است که یون ها در نظر گرفته شوند .

■ به عنوان مثال  $\text{Li}$ ، الکترونگاتیوی کمی دارد ولی یون  $\text{Li}^+$  الکترونگاتیوی نسبتاً زیادی دارد و بنابراین به عنوان سخت طبقه بندی می شود.

■ بر عکس فلزات واسطه در حالت اکسایش پایین (  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Ag}^+$  ) انرژی یونش و الکترونگاتیوی کمی دارند و رفتار نرم از خود بروز می دهند.

## جمع بندی کلی در مورد اسیدها و بازهای سخت و نرم

- اسید سخت به اسیدی گفته می شود که عدد اکسایش و الکترونگاتیوی بالا، حجم و شعاع کوچک داشته باشد.
- اسید سخت، یک اسید قوی و اسید نرم که خصوصیات عکس اسید سخت را دارد یک اسید ضعیف است.
- عنوان باز سخت به بازی اطلاق می شود که الکترونگاتیوی بالا، قطبش پذیری و عدد اکسایش پایین و شعاع کوچکی داشته باشد، لذا باز سخت یک باز ضعیف بوده و باز نرم که قطبش پذیری و عدد اکسایش بالا دارد، یک باز قوی است.

■ مطابق تئوری اسید و باز سخت و نرم،

■ یک اسید و یک باز زمانی با هم

■ بهترین برهمکنش را دارند که

■ هر دو نرم یا هر دو سخت باشند.

## پارامترهای ترمودینامیکی اسیدیته

- برای ارزیابی برهمکنش های اسید - باز، از پارامترهایی که به طور تجربی تعیین می شوند می توان استفاده کرد. برای مثال آنتالپی واکنش زیر،



- برای مجموعه ای از اسیدها و بازها تعیین می شوند و در معادله دراگو که بعداً به آن خواهیم پرداخت، با پارامترهای متعلق به اسیدها و بازها ارتباط داده می شوند.

# معادله دراگو

■ . با معادله مذکور، واکنش اسید و باز را می توان بدست آورد:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad \Delta H^0 \text{ ( KJ. Mol-1 )}$$

" E " پارامتر کووالانسی و " C " پارامتر الکتروستاتیکی اسید و باز می باشند.

در واقع دراگو آنتالپی را به دو مؤلفه جدا کرد که در آن " E " میزان ظرفیت بر هم کنش های الکتروستاتیک و " C " میزان تمایل برای تشکیل پیوندهای کووالانسی است.



## مقایسه HSAB و E ، C

- سیستم دراگو بر دو عامل مؤثر در قدرت اسید - باز
- ( الکتروستاتیکی و کووالانسی ) در دو جمله معادله خود برای
- آنتالپی واکنش تأکید می کند، در حالیکه پیرسون تأکید آشکارتری
- روی عامل " کووالانسی " دارد.

- پیرسون معادله  $\text{Log}K = S_A S_B + \delta_A \delta_B$  را
- پیشنهاد می کند که در آن قدرت ذاتی " S " با عامل نرمی "  $\delta$  " تصحیح می شود.



## سوپر اسیدها

■ به هر محلولی که خصلت اسیدی آن بیش از اسید سولفوریک غلیظ باشد، اصطلاحاً سوپر اسید گویند.

■ چون در سیستم آبی قویترین اسید  $H_3O^+$  ( $PH=0$ ) می باشد، الزاماً سوپر اسید در محیط های غیرآبی می باشند و چون  $PH$  منفی معمول نیست، برای این سیستم ها، فاکتور  $H_0$  (Hammett) استفاده می شود.

■ بنابراین قدرت اسیدی سوپراسیدها اغلب تابع قدرت اسیدی هامت (Hammet acidity function) اندازه گیری می گردد.

$$H_0 = PK_B H^+ - \text{Log} \frac{[BH^+]}{[B]}$$

# فصل هفتم

شیمی توصیفی عناصر اصلی

# شیمی توصیفی عناصر

■ در این فصل برخی از مهمترین داده های فیزیکی و شیمیایی مربوط به عناصر گروه های اصلی ارائه می شود.

# هیدروژن:

خواص	$^1_1\text{H(H)}$	$^2_1\text{H(D)}$	$^3_1\text{H(T)}$
جرم اتمی نسبی	۱۰۰۰۷۸۲۵	۲۰۱۴۱۰۲	۳۰۱۶۰۴۹
عدد کوآنتومی اسپین هسته	$\frac{1}{2}$	۱	$\frac{1}{2}$
اندازه حرکت مغناطیسی هسته	۲۷۹۲۷۰	۰۸۵۷۳۸	۲۹۷۸۸
فرکانس تشدید مغناطیسی هسته	۱۰۰۵۶	۱۵۳۶۰	۱۰۴۶۸
در (2.35 tesla/MHz)			
حساسیت نسبی NMR در میدان ثابت	۱۰۰۰	۰۰۰۹۶۴	۱۲۱
اندازه حرکت چهار قطبی هسته‌ای	۰	$۲۷۶۶ \times 10^{-3}$	۰
در ( $10^{-28} \text{ m}^2$ )			
پایداری رادیو اکتیوی	پایدار	پایدار	سال ۱۲۳۵، $\beta^-$ و $\alpha_{1,2}$

خواص	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>
دمای ذوب (K)	۱۳٫۹۵۷	۱۸٫۷۳	۲۰٫۶۲
دمای جوش (K)	۲۰٫۳۹	۲۳٫۶۷	۲۵٫۰۴
گرمای ذوب (kJ.mol <sup>-1</sup> )	۰٫۱۱۷	۰٫۱۹۷	۰٫۲۵۰
گرمای تبخیر (kJ.mol <sup>-1</sup> )	۰٫۹۰۴	۱٫۲۲۶	۱٫۳۹۳
دمای بحرانی (K)	۳۳٫۱۹	۳۸٫۳۵	(۴۰٫۶)*
فشار بحرانی (atm)	۱۲٫۹۸	۱۶٫۴۳	(۱۸٫۱)*
گرمای تفکیک	۴۳۵٫۸۸	۴۴۳٫۲۵	۴۴۶٫۹
(kJ.mol <sup>-1</sup> و ۲۹۸٫۲K)			
انرژی نقطه صفر (kJ.mol <sup>-1</sup> )	۲۵٫۹	۱۸٫۵	۱۵٫۱
فاصله بین هسته‌ای (pm)	۷۴٫۱۴	۷۴٫۱۴	(۷۴٫۱۴)*

# خواص شیمیایی هیدروژن :

■ 1) هیدروژن می تواند با گرفتن یک الکترون و تشکیل یون هیدرید

2- اتم هیدروژن می تواند با از دست دادن یک الکترون به پروتون  $H^+$  ، تبدیل شود.

3- اتم هیدروژن می تواند در واکنش های شیمیایی یک الکترون به اشتراک گذارد و یک پیوند کووالانسی تشکیل دهد.



# گروه اول (IA) فلزهای قلیایی

خواص	${}^3\text{Li}$	${}^{11}\text{Na}$	${}^{19}\text{K}$	${}^{37}\text{Rb}$	${}^{55}\text{Cs}$	${}^{87}\text{Fr}$
تعداد ایزوتوپهای طبیعی	۲	۱	$۲ + ۱^a$	$۱ + ۱^a$	۱	$۱^*$
وزن اتمی	$۶۹۴۱(\pm ۳)$	۲۲۹۸۹۷۷	۳۹۰۹۸۳	$۸۵۴۶۷۸(\pm ۳)$	۱۳۲۹۰۴۵	(۲۲۳)
آرایش الکترونی اتم	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	$[\text{Xe}]6s^1$	$[\text{Rn}]7s^1$
انرژی یونش ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	۵۲۰٫۱	۴۹۵٫۷	۴۱۸٫۶	۴۰۲٫۹	۳۷۵٫۶	~۳۷۵
$(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, M_2) \Delta H_{\text{dis}}$	۱۰۷٫۸	۷۳٫۳	۴۹٫۹	۴۷٫۳	۴۳٫۶	—
شعاع فلزی (pm)	۱۵۲	۱۸۶	۲۲۷	۲۴۸	۲۵۶	—
شعاع یونی (pm)، در ترکیبات	۷۶	۱۰۲	۱۳۸	۱۵۲	۱۶۷	(۱۸۰)
۶ کوئوردیناسیونی	—	—	—	—	—	—
$\varepsilon^+(M^+_{(\text{aq})}/M_{(\text{s})})$ (ولت)	-۳٫۰۳	-۲٫۷۱۳	-۲٫۹۲۵	-۲٫۹۳	-۲٫۹۲	—

# گروه دوم (IIA) فلزات قلیایی خاکی

عنصر	انرژی یونش ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	الکترون خواهی ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )	الکترونگاتیوی (پولینگ)	$M^{2+} + 2e^{-} \xrightarrow{\epsilon^{\circ}} M$ الف (V)
Be	۸۹۹	-۵۰	۱۲۸۷	۲۵۰۰ <sup>ب</sup>	۱٫۵۷	-۱٫۹۷
Mg	۷۳۸	-۴۰	۶۴۹	۱۱۰۵	۱٫۳۱	-۲٫۳۶
Ca	۵۹۰	-۳۰	۸۳۹	۱۴۹۴	۱٫۰۰	-۲٫۸۴
Sr	۵۴۹	-۳۰	۷۶۸	۱۳۸۱	۰٫۹۵	-۲٫۸۹
Ba	۵۰۳	-۳۰	۷۲۷	۱۸۵۰ <sup>ب</sup>	۰٫۸۹	-۲٫۹۲
Ra	۵۰۹	-۳۰	۷۰۰ <sup>ب</sup>	۱۷۰۰ <sup>ب</sup>	۰٫۹ <sup>ب</sup>	-۲٫۹۲

## گروه سوم (IIIA) ، خانواده بور

عنصر	انرژی یونش ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	الکترون خواهی ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )	الکترونگاتیوی (پولینگ)
B	۸۰۱	۲۷	۲۱۸۰	۳۶۵۰ <sup>ب</sup>	۲٫۰۴
Al	۵۷۸	۴۳	۶۶۰	۲۴۶۷	۱٫۶۱
Ga	۵۷۹	الف ۳	۲۹٫۸	۲۴۰۳	۱٫۸۱
In	۵۵۸	الف ۳	۱۵۷	۲۰۸۰	۱٫۷۸
Te	۵۸۹	الف ۲	۳۰۴	۱۴۵۷	۲٫۰۴ <sup>ب</sup>

## شیمی بور

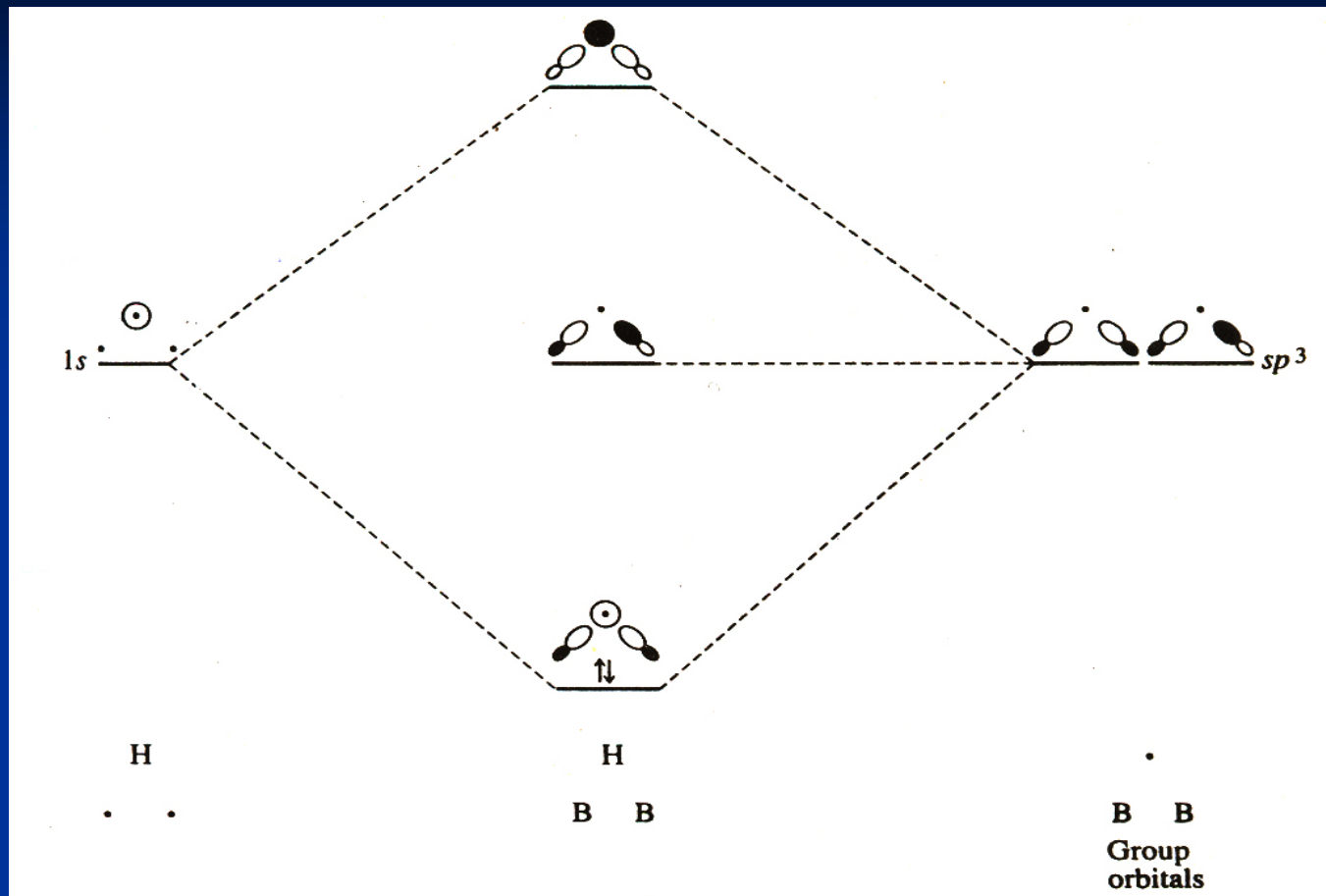
■ عنصر بور با دیگر عناصر کمی متفاوت است. علت این تفاوت شعاع نسبتاً کوچک و پتانسیل یونی بسیار زیاد آن است. این عنصر تمایل زیادی به تشکیل پیوند کووالانسی دارد.

■ از لحاظ شیمیایی بور غیرفلز است و از نظر تمایل به تشکیل پیوند کووالانسی شباهت زیادی به کربن و سیلیسیم دارد تا به آلومینیوم و دیگر عناصر این گروه ؛ بنابراین مانند کربن هیدریدهای زیادی تشکیل می دهد و مانند سیلیسیم و کانیهای اکسیژن دار با ساختار کمپلکس ایجاد می کند.



■ بورانها دارای فرمول کلی  $B_nH_{(n+4)}$  هستند مانند بوران  $B_2H_6$  ، یا  $B_nH_{(n+6)}$  مانند تترا بوران  $B_4H_{10}$  . دی بوران را می توان از واکنش  $BF_3$  با هیدرید لیتیم تهیه کرد.

در ترکیبات بورهیدریدی که بورانها نامیده می شوند، هیدروژن اغلب به عنوان پل بین اتم های بور عمل می کند



برهمکنش ممکن بین اوربیتال های هیبریدی و هیدروژن های پلساز



# گروه چهارم (IVA)، خانواده کربن

عنصر	انرژی یونش ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	الکترون خواهی ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )	الکترونگاتیوی (پولینگ)
C	۱۰۸۶	۱۲۲۰	۴۱۰۰	الف	۲٫۵۵
Si	۷۸۶	۱۳۴	۱۴۲۰	۳۲۸۰٫۳	۱٫۹۰
Ge	۷۶۲	۱۲۰	۹۴۵	۲۸۵۰	۲٫۱
Sn	۷۰۹	۱۲۰	۲۳۲	۲۶۲۳	۱٫۹۶۴
Pb	۷۱۶	۳۵	۳۲۷	۱۷۵۱	۲٫۳۳

## گروه پنجم (V) خانواده نیترोजن

عنصر	انرژی یونش ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	الکترون خواهی ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )	الکترونگاتیوی (پولینگ)
N	۱۴۰۲	-۷	-۲۱۰	-۱۹۵٫۸	۳٫۰۴
P	۱۰۱۲	۷۲	۴۴ <sup>الف</sup>	۲۸۰٫۵	۲٫۱۹
As	۹۴۷	۷۸	ب	ب	۲٫۱۸
Sb	۸۳۴	۱۰۳	۶۳۱	۱۵۸۷	۲٫۰۲
Bi	۷۰۳	۹۱	۲۷۱	۱۵۶۴	۲٫۰۲



## گروه ششم (VI) خانواده گروه اکسیژن

■ پارامغناطیس و  $O_3$  دیامغناطیس است. همان طور که در فصل 5 شرح داده شد، پارامغناطیس بودن  $O_2$  در نتیجه اشغال اوربیتالهای  $\pi(2P)$  به وسیله دو الکترون با اسپینهای موازی می باشد.

برای گوگرد بیش از هر عنصر دیگری آلوتروپ شناخته شده است، و پایدارترین شکل آن در دمای اطاق (اورتورومبیک  $\alpha - S_8$ ) دارای هشت اتم گوگرد در آرایش حلقوی جمع شده می باشد.

## گروه 17 (VIIA): هالوژنها

- شیمی هالوژنها به مقدار زیادی تحت تأثیر تمایل آنها برای گرفتن يك الكترون و رسیدن به آرایش گاز بی اثر است. در نتیجه، هالوژنها عوامل اکسنده بسیار خوبی هستند

## گروه 18 (VIII A) گازهای نجیب

- عناصر گروه 18 (VIII A) مدتها گازهای بی‌اثر یا نادر نامیده شده‌اند ولی دیگر این نامگذاری در موردشان مصداق ندارد. آنها اکنون شیمی جالبی هر چند نسبتاً محدود دارند، و تقریباً فراوان هستند.
- برای مثال هلیوم دومین عنصر از نظر فراوانی در جهان است و در هوای خشک آرگون سومین عنصر از نظر فراوانی است، تقریباً فراوانی حجمی آن 30 برابر کربن دیوکسید است.