



**گروه آموزشی مهندس خلیلی**  
**مرجع تخصصی دانشگاهی**

هر گونه کپی - واگذاری - انتشار این فایل شرعا حرام بوده و مورد رضایت گروه آموزشی ما نیست . تنها کسانی حق استفاده از این فایل را دارند که از سایت ما آنرا خریداری کرده باشند  
هر گونه خرید اشتراکی نیز مورد رضایت ما نیست  
در صورت بروز مشکل مالی با ارائه معرفی نام از کمیته امداد و یا بهزیستی می توانید بورسیه ما شوید

# شیمی معدنی

## فصل اول : تقارن

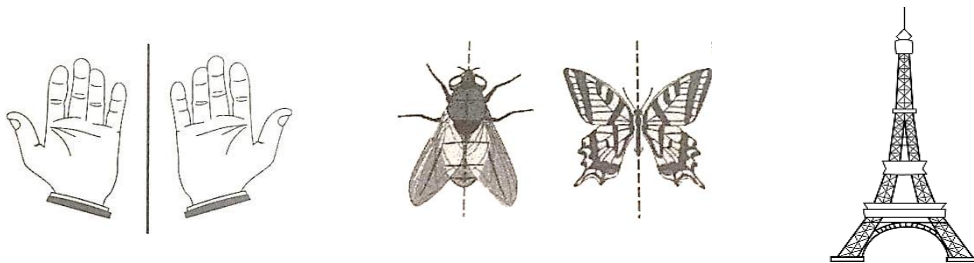
مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

## مقدمه ای بر بررسی تقارن

تقارن (symmetry) در دنیای طبیعی و همین طور در ابداعات بشری پدیده ای آشناست. در طبیعت انواع زیادی از گلها و گیاهان، دانه های برف، حشرات، بعضی میوه ها و سبزی ها، انواع گسترده ای از حیوانات و گیاهان میکروسکوپی تقارن خاص خودشان را به نمایش می گذارند. اساس بسیاری از شاهکارهای مهندسی، درجه ای از تقارن است که جذابیت آنها را افزایش می دهد. تقاطع های اتوبان ها، اهرام باستانی مصر و برج ایفل نمونه ای از آنهاست.



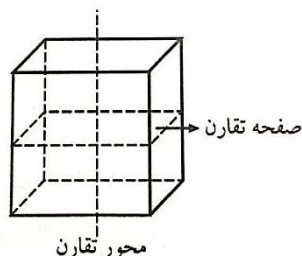
شیمی نوین با مواد مختلفی که ساختارهای هندسی گوناگونی دارند، سروکار دارد. هر مولکول نه تنها از نظر نوع و شمار اتم های تشکیل دهنده ی خود، بلکه از نظر تقارن چارچوب هسته ای (آرایش اتم ها) خود با مولکول دیر ممکن است تفاوت داشته باشد. هرگاه بخواهیم ساختار الکترونی مولکول را در نظر بگیریم، تقارن آن را نیز باید به حساب بیاوریم. مفاهیم تقارن می توانند به مقدار خیلی زیادی در شیمی مفید باشند. از طریق مطالعه، تجزیه و تحلیل خواص تقارنی مولکول ها، می توان ساختار مولکولی، ساختار الکترونی، هیبرید شدن، اوربیتال مولکولی، طیف زیر قرمز و بسیاری از خواص جنبی مولکول ها را پیش بینی کرد.

### ۱-۱- عناصر تقارن و اعمال تقارنی

همه مولکول ها را می توان بر حسب تقارن های آنها تعریف کرد، حتی اگر فقط بگوییم که آنها هیچ تقارنی ندارند. در تقارن از دو مفهوم مختلف به نام عناصر تقارن و اعمال تقارنی که به نحو جدایی ناپذیری به یکدیگر مربوط هستند،

استفاده زیادی می‌شود. عنصر تقارنی (مانند: مرکز تقارن، محور تقارن و صفحه تقارن) یک واقعیت هندسی است.

در صورتیکه عمل تقارن به کاری گفته می‌شود که روی عنصر تقارنی انجام می‌گیرد.

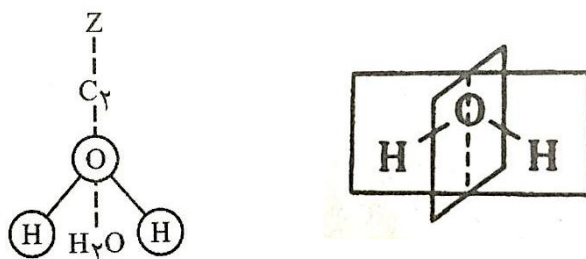


### ۱-۱-۱- عناصر تقارن

برای توصیف تقارن مولکولی، از پنج عنصر تقارن استفاده می‌شود که عبارتند از: صفحه تقارن، مرکز تقارن، محور

چرخشی ساده (محور چرخشی متعارف یا محور چرخشی محض)، محور چرخشی مرکب (محور چرخش - انعکاس

نامتعارف) و عنصر یکسانی، که هر یک از این‌ها در اصل شامل یک یا چند عمل تقارنی هستند.

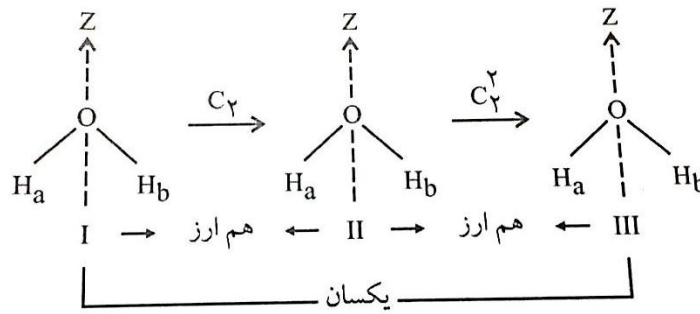


### ۱-۲-۱- اعمال تقارن

هر عمل تقارن یک عمل هندسی است که اگر بر روی گونه‌ای انجام گیرد، آنرا در وضعیتی قرار می‌دهد که با

وضعیت نخست آن قابل تشخیص نیست. یعنی یا مشابه وضعیت نخست است که در این صورت عمل هم‌ارزی

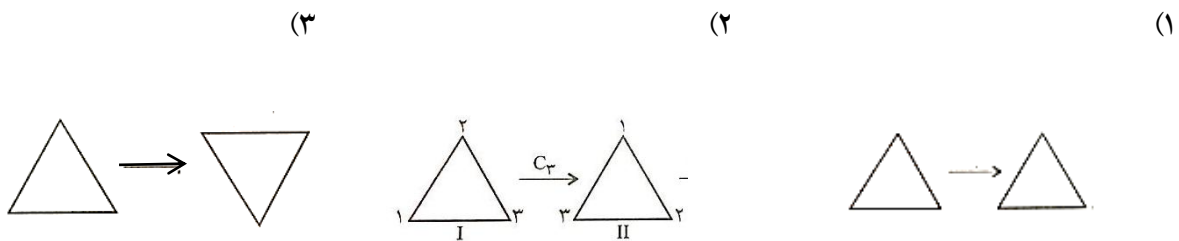
نامیده می‌شود و یا با همان وضعیت نخست است که در این صورت عمل یکسانی گفته می‌شود.



**نکته:** برای اینکه مولکولی عنصر تقارن معینی را داشته باشد، شکل ظاهری آن بعد از عمل تقارن که از زاویه یکسانی از مولکول گرفته شده است باید غیرقابل تشخیص باشند. اگر بعد از انجام یک عمل تقارنی، مولکول حاصل به هر طریقی از مولکول اولیه قابل تشخیص باشد، در آن صورت آن عمل جزو اعمال متقارن مولکول نیست.

مثال:

**سوال:** در کدام گزینه عمل تقارنی انجام نشده است؟



### ۲-۱- محور چرخش ساده یا متعارف یا محض

عمل تقارنی این عنصر، یک حرکت چرخشی است که سیستم را بعد از انجام یک دور کامل ( $360^\circ$ ) به حالت اولیه خود بر می گرداند. علامت محور چرخشی متعارف  $C_n$  (حرف C از لغت cyclic یعنی حلقوی گرفته شده است) است و اندیس n نشان دهنده مرتبه یا درجه محور چرخشی است.

**نکته:** منظور از مرتبه، بالاترین مقدار  $n$  است، هنگامی که چرخش به اندازه  $\frac{360}{n}$  یا  $\frac{2\pi}{n}$  به آرایش شبیه به آرایش

نخست می انجامد.

محورهای  $C_2$ ،  $C_3$ ،  $C_4$ ،  $C_5$  و  $C_6$  به ترتیب نشانگر چرخش به اندازه  $180^\circ$ ،  $120^\circ$ ،  $90^\circ$ ،  $72^\circ$  و  $60^\circ$  است. مثلاً در

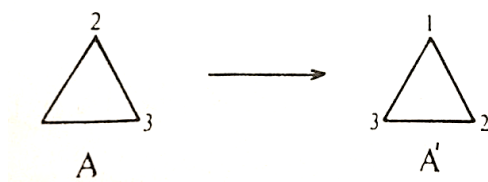
اثر عمل تقارنی محور  $C_2$  مثلث زیر به اندازه  $180^\circ$  چرخیده و به آرایشی که غیر قابل تمیز از آرایش اول است، تبدیل

می شود .



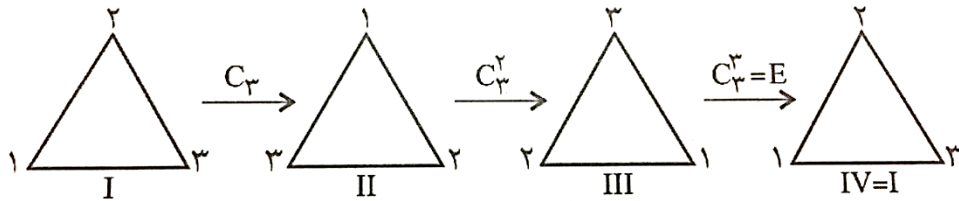
یا در همین مثلث در اثر گردش  $120^\circ$  حول محور  $C_3$ ، شکل مثلث بعد از چرخش  $\frac{360}{3}$  یا  $\frac{2\pi}{3}$  به آرایش معادل با

آرایش نخست تبدیل می گردد.



**سوال:** محورهای چرخشی را در مولکول‌های  $H_2O$ ،  $NH_3$ ،  $BF_3$  و  $PtCl_4^{2-}$  نشان دهید.

از نشانه  $C_n^m$  برای نشان دادن چرخشی به اندازه  $m \times \frac{360}{n}$  یا  $m \times \frac{2\pi}{n}$  استفاده می‌شود و بدین معنی است که  $m$  بار و هر بار به اندازه  $\frac{360}{n}$  یا  $\frac{2\pi}{n}$  پی در پی انجام شود. به عنوان مثال، برای نشان دادن چرخشی به اندازه  $2 \times \frac{2\pi}{3}$  از علامت  $C_3^2$  و برای نشان دادن چرخشی به اندازه  $3 \times \frac{2\pi}{3}$  از علامت  $C_3^3$  استفاده می‌شود.



در صورتیکه  $m = n$  باشد، عمل تقارنی  $C_n^n$  به آرایشی مساوی با آرایش اول تبدیل می‌شود. به عبارت بهتر گردش  $360^\circ$  برابر با یک گردش صفر درجه است و آرایش کاملاً یکسان با حالت اول داریم. بنابراین، می‌توان آنرا بصورت  $C_n^n = E$  نوشت.  $E$  نشان دهنده هر گونه ترکیبی از اعمال تقارن است که مولکول را به آرایشی یکسان با آرایش فضائی اولیه برمی‌گرداند.  $E$  یا هر گونه ترکیبی از اعمال تقارن را که مساوی با  $E$  باشد، عمل تقارن یکسان می‌نامند. به عنصر یکسانی گفته می‌شود. مثال:

**نکته:** در اثر عمل تقارن یکسانی (چرخش  $360^\circ$  حول محور  $Z$ )، در یک مولکول هیچ تغییری نسبت به حالت اولیه آن انجام نمی‌شود.

**سوال:**

**نکته مهم:** تمام مولکول‌ها حتی مولکول‌های نامقارن (مانند  $\text{CHFCIBr}$ ) عنصر یکسانی  $\mathbf{E}$  دارند.

**نکته:** محور چرخشی  $C_n$  برای  $n$ ‌های زوج و فرد مولد  $n$  عمل تقارن هستند. بنابراین محورهای  $C_1$  تا  $C_6$  به ترتیب

مولد ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ عمل تقارن می‌باشند:

$$C_1: C_1^1 = E$$

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

$$C_3: C_3^1, C_3^2, C_3^3 = E$$

$$C_4: C_4^1, C_4^2 = C_2^1, C_4^3, C_4^4 = E$$

$$C_5:$$

$$C_6:$$



با انجام عمل  $C_2$  روی یک نقطه، علامت مختصات دکارتی آن بصورت زیر تغییر می کند:

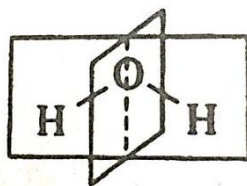
$$C_2(x) [x,y,z] = [x, \bar{y}, \bar{z}]$$

$$C_2(y) [x,y,z] = [\bar{x}, y, \bar{z}]$$

$$C_2(z) [x,y,z] = [\bar{x}, \bar{y}, z]$$

### ۱-۳- صفحه تقارن یا صفحه انعکاس

صفحه‌ای است که مولکول را به دو قسمت تقسیم می کند و قسمتی که در یک طرف این صفحه واقع است، تصویر آینه‌ای طرف دیگر می باشد. صفحه تقارن با حرف یونانی سیگما ( $\sigma$ ) مشخص می شود و عمل تقارنی که ایجاد می کند، عمل انعکاس است. برای مثال مولکول  $H_2O$  دو صفحه تقارن به شکل زیر دارد:



**نکته:** هر مولکول مسطح حداقل دارای یک صفحه تقارن است که همان صفحه مولکول می باشد و کل مولکول را

در بر می گیرد. از جمله:  $CO$ ,  $CO_2$  و غیره. مثال:

**نکته:** در مولکول‌های  $AB_2$  زاویه‌دار (مانند  $H_2O$ ) دو صفحه تقارن، مولکول‌های  $AB_3$  هرمی (مانند  $NH_3$  و

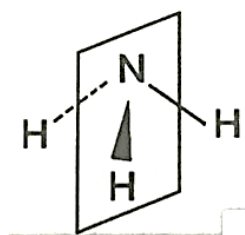
$NF_3$ ) سه صفحه تقارن، در مولکول‌های  $AB_3$  مسطح (مانند  $BF_3$  و  $CO_3^{2-}$ ) چهار صفحه تقارن، مولکول‌های

$AB_4$  مسطح (مانند  $PtCl_4^{2-}$  و  $AuCl_4^-$  و  $Ni(CN)_4^{2-}$ ) پنج صفحه تقارن، مولکول‌های  $AB_4$  چهاروجهی

منتظم (مانند  $CH_4$  و  $P_4$ ) نه صفحه تقارن وجود دارد. در قسمت بعد توضیحات بیشتری گفته شده است:

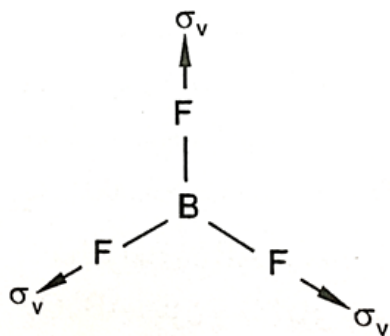
مولکول  $NH_3$ ، سه صفحه تقارن دارد که هر یک از این صفحات، اتم نیتروژن و یک اتم هیدروژن را در بر می

گیرد.



مولکول مسطح مثلثی  $BF_3$ ، چهار صفحه تقارن دارد. یکی همان صفحه مولکول (صفحه کاغذ) است و سه تای

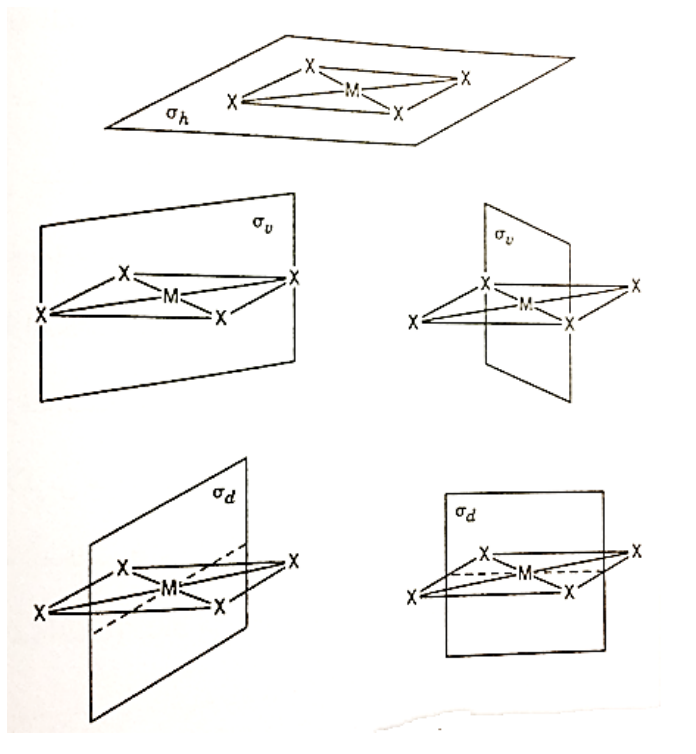
دیگر، هر یک از اتم بور و یکی از اتم‌های فلوئور می‌گذرند.



مولکول مسطح مربعی  $PtCl_4^{2-}$  پنج صفحه تقارن دارد. یکی صفحه مولکول (صفحه کاغذ) است و دو صفحه

تقارن از محورهای  $Cl-Pt-Cl$  می‌گذرند و بر هم عمودند. دو صفحه تقارن دیگر هر یک اتم  $Pt$  را در بر گرفته و

زاویه بین دو محور  $Cl-Pt-Cl$  را نصف می‌کنند، این دو صفحه نیز بر هم عمودند.



مولکول چهار وجهی منتظم متان، شش صفحه تقارن دارد. با شماره گذاری اتم‌های هیدروژن، صفحه‌های تقارن بصورت زیر است: (یعنی صفحه‌ای که از اتم کربن و اتم‌های  $H_1$  و  $H_2$  می‌گذرد):

$\sigma_{H_1 H_2} \rightarrow$

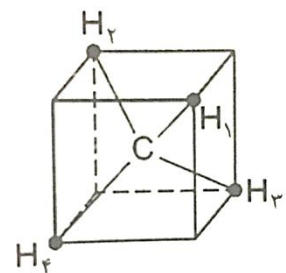
$\sigma_{H_1 H_3} \rightarrow$

$\sigma_{H_1 H_4} \rightarrow$

$\sigma_{H_3 H_4} \rightarrow$

$\sigma_{H_2 H_3} \rightarrow$

$\sigma_{H_4 H_2} \rightarrow$



**سوال:** آیا می‌توان برای ساختار متان صفحه‌ای رسم کرد که فقط اتم کربن را در بر بگیرد و شامل هیچ یک از اتمهای هیدروژن نشود؟

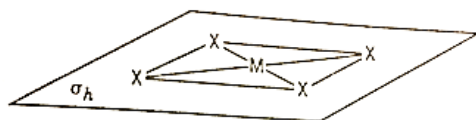
صفحه‌های انعکاسی به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱- صفحه انعکاس افقی که آنرا با علامت  $\sigma_h$  (زیروند  $h$  از لغت *horizontal* یعنی افقی گرفته شده است)

نشان می‌دهند، صفحه‌ای است که محور چرخشی اصلی مولکول با بالاترین مرتبه بر آن عمود باشد.

مثلا برای مولکول  $\text{BF}_3$  یک محور چرخشی اصلی  $C_3$  داریم که بر صفحه  $\sigma_h$  عمود است.

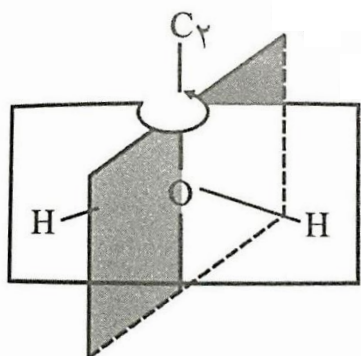
مثال:



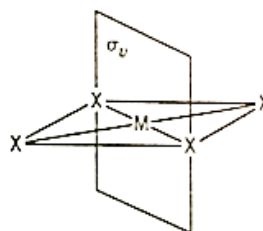
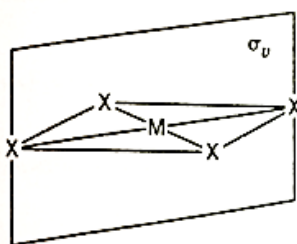
۲- صفحه انعکاس قائم که آنرا با علامت  $\sigma_v$  (زیروند  $v$  از لغت *vertical* یعنی قائم گرفته شده است) نشان

می‌دهند، صفحه‌ای است که محور چرخشی اصلی مولکول با بالاترین مرتبه را در بر داشته باشد. مثلا

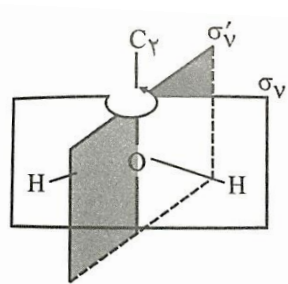
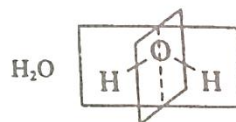
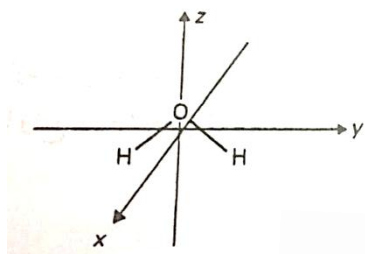
برای مولکول آب دو صفحه انعکاس قائم داریم که محور  $C_2$  را در بر دارد.



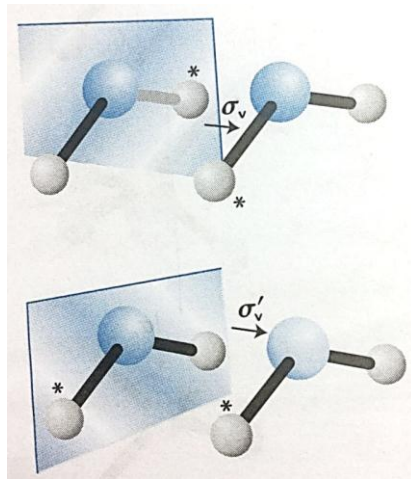
یا مثلاً در  $PtCl_4^{2-}$  این صفحه محور  $C_4$  را در بردارد و در این آنیون دو صفحه عمودی ( $\sigma_v$ ) وجود دارد. هر کدام از این صفحه‌ها یکی از قطرهای مربع را در بر دارد.



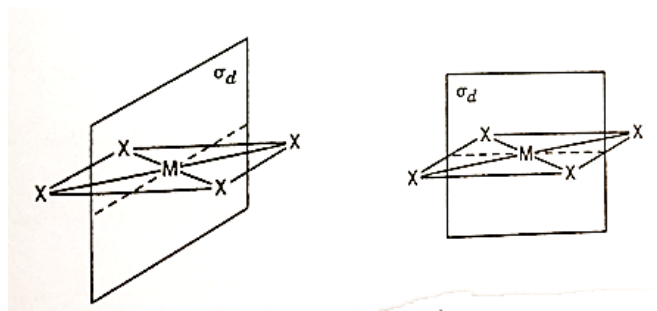
در مولکول‌هایی که بیش از یک صفحه عمودی هستند، برای شناسایی صفحه‌ها از یکدیگر آنها را بصورت  $\sigma'_v$ ،  $\sigma_v$  و  $\sigma''_v$  ... نشان می‌دهند. یا برای این منظور از محورهای دکارتی (x,y,z) استفاده می‌شود.



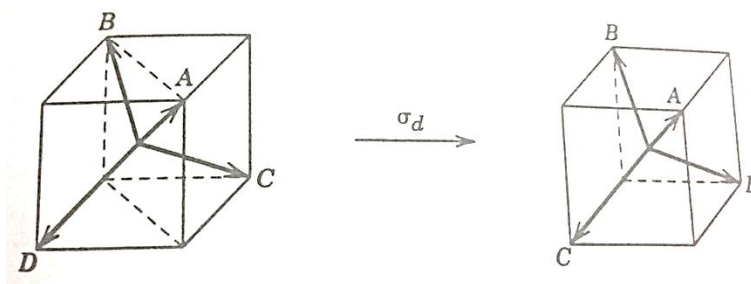
چون هر صفحه دو محور را در بر دارد، از این رو صفحه را به نام این دو محور نامگذاری می کنند. به عنوان مثال اگر صفحه عمودی دو محور X و Z را در بر داشته باشد، آنرا بصورت  $\sigma_{xz}$  نشان می دهند. یا برای نمونه، درباره مولکول آب، صفحه تقارن  $\sigma_{xz}$  که هر سه اتم را در بر می گیرد با نماد  $\sigma_v$  و صفحه تقارن  $\sigma_{yz}$  که تنها از اتم اکسیژن می گذرد با نماد  $\sigma'_v$  مشخص می شود.



۳- صفحه تقارن دو وجهی یا قطری که آنرا با علامت  $\sigma_d$  (زیروند  $d$  از لغت *dihedral* یعنی دو وجهی گرفته شده است) نشان می دهند، صفحه ای است که محور چرخشی  $C_n$  اصلی مولکول با بالاترین مرتبه را در بر دارد و زاویه بین دو صفحه  $\sigma_v$  را نیز نصف می کند. مثلاً در  $\text{PtCl}_4^{2-}$  این صفحه محور  $C_4$  را در بر دارد و زاویه بین دو صفحه  $\sigma_v$  را نیز نصف می کند. هر کدام از این صفحه ها یکی از قطرهای مربع را در بر دارد.

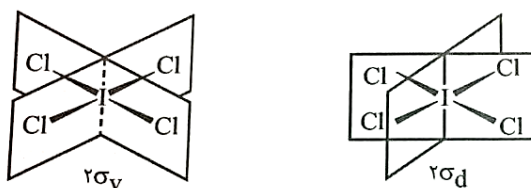


مثال:

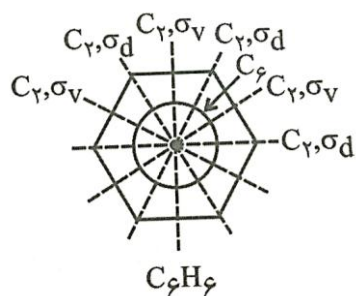


**نکته:** چنانچه در یک مولکول صفحاتی وجود داشته باشند که بتوان آنها را به هر دوی  $\sigma_d$  و  $\sigma_v$  نسبت داد، صفحه

ای که از تعداد اتم‌های بیشتری بگذرد  $\sigma_v$  خواهد بود. مثال:



**سوال:** در مولکول بنزن چه محورها و صفحه‌هایی وجود دارد؟



**سوال:** محورهای چرخشی و صفحه‌های تقارن را در تمام حروف الفبای انگلیسی مشخص کنید؟

**نکته:** چنانچه عمل تقارن مربوط به هر صفحه تقارن چند بار انجام شود دو حالت کلی پیش می‌آید:

**الف:** اگر  $n$  زوج باشد :  $\sigma^n = E$

پس دقیقا به همان آرایش آغازی رسیدیم.

**ب:** اگر  $n$  فرد باشد :  $\sigma^n = \sigma$

پس به آرایشی هم‌ارز با آرایش آغازی رسیدیم.

**نکته:** با انجام عمل انعکاس روی یک نقطه، علامت مختصات دکارتی آن بصورت زیر تغییر می‌کند:

$$\sigma(xy) [x,y,z] = [x,y,\bar{z}]$$

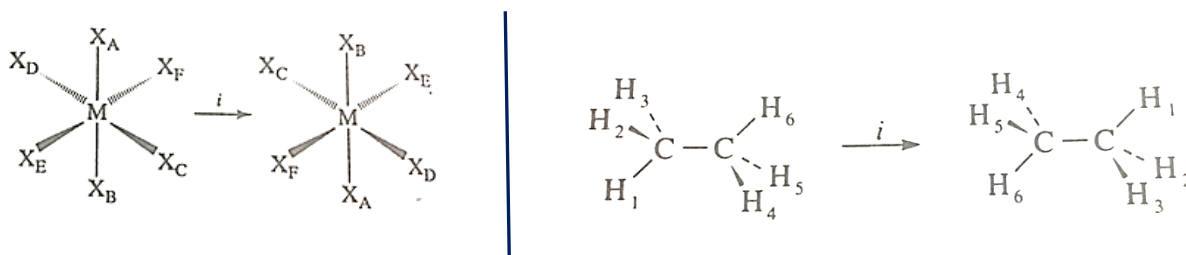
$$\sigma(xz) [x,y,z] = [x,\bar{y},z]$$

$$\sigma(yz) [x,y,z] = [\bar{x},y,z]$$

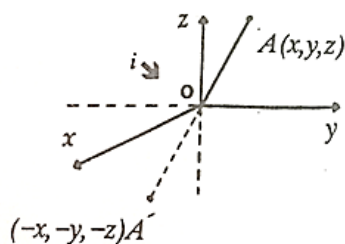


### ۴-۱- مرکز تقارن یا مرکز وارونگی

اگر خط مستقیمی از نقطه‌ای از مولکول به مرکز مولکول وصل کرده و آن را در همان راستا و به همان اندازه امتداد دهیم و به وضعیت مشابهی برخورد کنیم، مولکول دارای مرکز تقارن خواهد بود. مرکز تقارن و عمل وارونگی با علامت  $i$  (از لغت inversion یعنی وارونگی گرفته شده است) مشخص می‌شود.



در اثر اعمال عمل تقارن وارونگی، مختصات  $A$  از  $(x,y,z)$  به  $(-x,-y,-z)$  تبدیل می‌شود:



نشان دادن این عملیات از طریق مختصات دکارتی بصورت زیر است:

$$i [x,y,z] = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$$

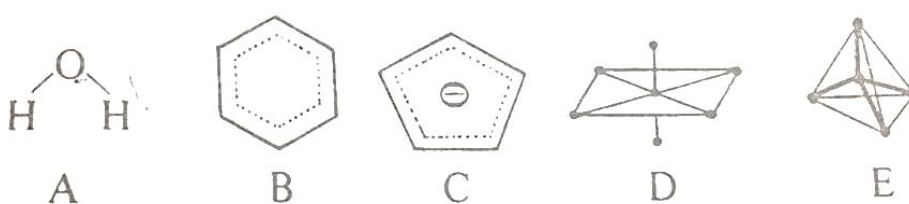
**نکته مهم:** باید توجه داشت که مرکز وارونگی همواره مرکز هندسی مولکول است. اما عکس آن ممکن است درست نباشد. یعنی مرکز هندسی مولکول ممکن است مرکز وارونگی آن نباشد. به عنوان مثال، یک گونه مسطح مثلثی  $AB_3$  و یا یک گونه چهاروجهی منتظم  $AB_4$  دارای مرکز هندسی (مرکز مثلث یا مرکز چهاروجهی) است اما این گونه‌ها دارای مرکز وارونگی نیستند.



سوال: کدامیک از ترکیبات زیر دارای مرکز وارونگی هستند؟

$trans-AB_2C_2$	$trans-AB_4CD$
$cis-AB_2CD$	$cis-AB_4C_2$

سوال: کدامیک از تصاویر زیر دارای مرکز وارونگی است؟



نکته: اثر اجرای  $n$  بار عمل تقارن را می توان بصورت  $i^n$  نمایش داد که منجر به ایجاد دو حالت زیر می گردد:

$$i^n = E \quad -1 \text{ اگر } n \text{ زوج باشد}$$

۲- اگر  $n$  فرد باشد :  $i^n = i$

**نکته:** بعضی از اعمال تقارن، مثل چرخش‌های ساده یا متعارف، تنها از یک عمل تقارنی درست شده‌اند. در صورتیکه برخی دیگر از اعمال تقارنی، مثل عمل وارونگی، مرکب از دو عمل تقارن پی در پی هستند. در عمل تقارن وارونگی، ابتدا نقطه مورد مطالعه حول محور  $C_2$  چرخش  $180^\circ$  نموده و سپس نسبت به صفحه افقی  $(\sigma_h)$  منعکس می‌شود، در نتیجه عمل تقارن  $i$  را می‌توان معادل انجام پشت سر هم دو عمل تقارنی متفاوت  $C_2$  و  $\sigma_h$  دانست:

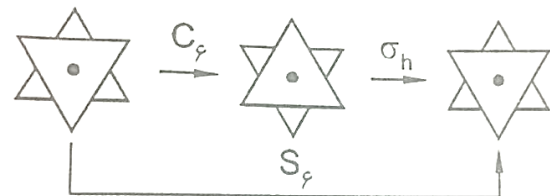
$$(x, y, z) \xrightarrow{C_2} (-x, -y, z) \xrightarrow{\sigma_h} (-x, -y, -z)$$

### ۱-۵- محور چرخش مرکب یا محور نامتعارف (محور چرخش-انعکاس) و چرخش نامتعارف

محور چرخش مرکب ترکیبی از دو عمل تقارن است که عبارتند از چرخش محض  $(C_n)$  و انعکاس در صفحه عمود

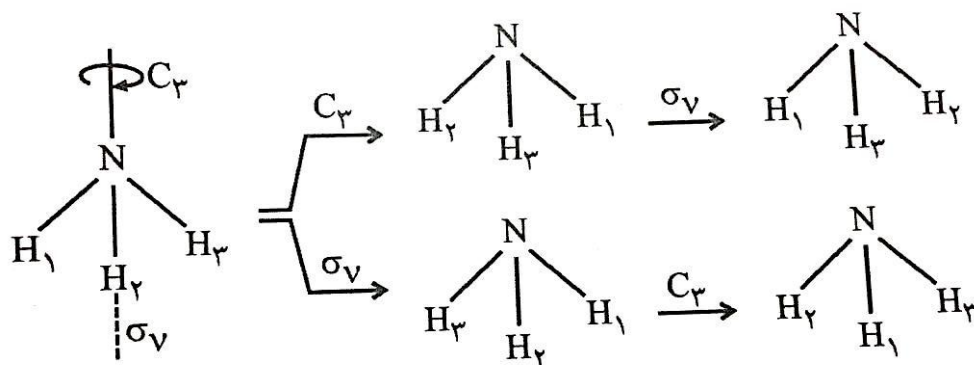
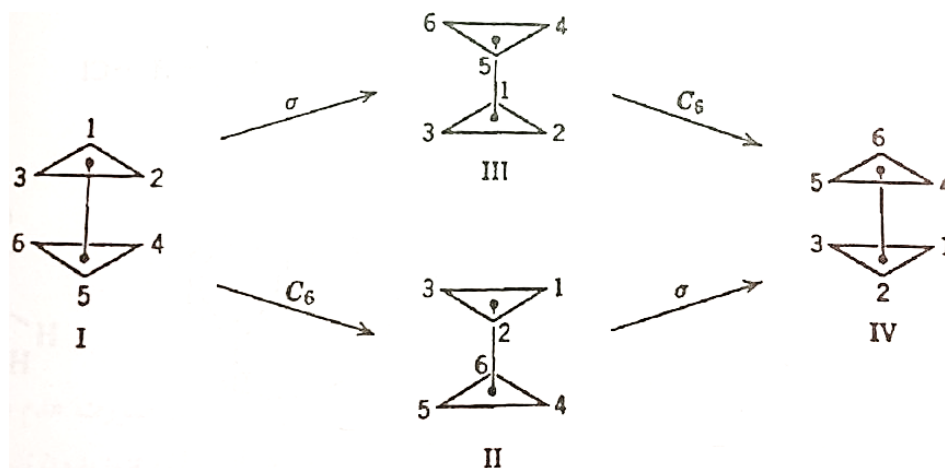
بر محور چرخشی  $(\sigma_h)$ . عمل چرخش مرکب به اندازه  $\frac{360}{n}$  یا  $\frac{2\pi}{n}$  درجه با نشانه  $S_n$  مشخص می‌شود.

$$S_n = \sigma_h \cdot C_n = C_n \cdot \sigma_h$$



**نکته مهم:** در  $S_n$  حاصلضرب دو عمل تقارنی تعویض پذیر می باشد اما این موضوع در حاصلضرب های تقارنی

عمومیت ندارد.

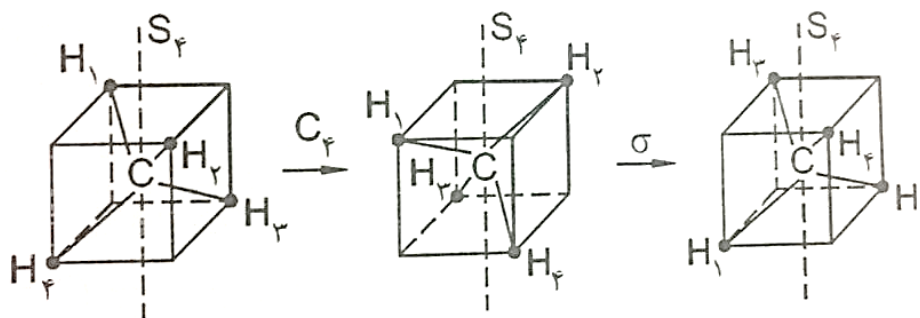


چرخشی را که  $m$  بار و هر بار به اندازه  $\frac{360}{n}$  یا  $\frac{2\pi}{n}$  پی در پی انجام شود، با علامت  $S_n^m$  مشخص می کنند.

$$S_n^m = \sigma_h^m \cdot C_n^m = C_n^m \cdot \sigma_h^m$$

به عنوان مثال، در شکل زیر در مولکول چهارجهی  $CH_4$  یک چرخش  $90^\circ$  و به دنبال آن یک عمل انعکاس نسبت

به صفحه افقی  $(\sigma_h)$ ، بیانگر یک عمل تقارن  $S_4^1$  می باشد:



**نکته مهم:** چنانچه مولکولی محور چرخشی  $C_n$  و صفحه  $\sigma_h$  عمود بر آنرا داشته باشد، محور چرخشی مرکب  $S_n$  را هم خواهد داشت. برای مثال، مولکول  $PtCl_4^{2-}$  که محور  $C_4$  و صفحه  $\sigma_h$  دارد، محور چرخشی مرکب  $S_4$  را نیز دارد و به همین ترتیب مولکول بنزن محور  $S_6$  و مولکول  $BF_3$  محور  $S_3$  دارند.

**نکته بسیار مهم:** اما در مواردی با وجود نداشتن محور چرخشی  $C_n$  و صفحه  $\sigma_h$  عمود بر آن، محور چرخشی مرکب  $S_n$  را دارد. برای مثال، در یک هشت وجهی منتظم (مانند  $SF_6$ ) و یا در مولکول اتان نامتقابل محور چرخشی  $C_6$  و صفحه  $\sigma_h$  عمود بر آن وجود ندارد ولی ترکیب آن دو که  $S_6$  نامیده می شود، مولکول را از وضع آغازی آن قابل تمیز می سازد. مولکول چهاروجهی منتظم نیز با وجود داشتن محور چرخشی  $C_4$  و صفحه  $\sigma_h$  عمود بر آن، دارای محور چرخشی مرکب  $S_4$  است (مولکول  $SF_6$  محور چرخشی  $S_4$  هم دارد و بطور کلی در مواردی که محور  $C_n$  وجود دارد باید وجود محور  $S_{2n}$  را نیز بررسی کرد).

**نکته مهم:** محور چرخشی مرکب  $S_n$ ، چنانچه  $n$  زوج باشد مولد  $n$  عمل تقارن و اگر  $n$  فرد باشد مولد  $2n$  عمل تقارن

می باشد. بدین ترتیب محورهای چرخشی مرکب  $S_3$ ،  $S_4$ ،  $S_5$  و  $S_6$  به ترتیب مولد ۶، ۴، ۱۰ و ۶ عمل تقارنی

هستند.

**سوال:** مجموعه اعمال تقارن محور  $S_3$  را بطور کامل بنویسید.

**پاسخ:** چون ۳ عددی فرد است پس ۶ عمل تقارنی داریم که بصورت زیر نوشته می شود:

$$S_3^1 = \sigma_h^1 \cdot C_3^1 = S_3^1$$

$$S_3^2 = \sigma_h^2 \cdot C_3^2 = E \cdot C_3^2 = C_3^2$$

$$S_3^3 = \sigma_h^3 \cdot C_3^3 = \sigma_h \cdot E = \sigma_h$$

$$S_3^4 = \sigma_h^4 \cdot C_3^4 = E \cdot C_3^4 = C_3^3 \cdot C_3^1 = E \cdot C_3^1 = C_3^1$$

$$S_3^5 = \sigma_h^5 \cdot C_3^5 = \sigma_h \cdot C_3^3 \cdot C_3^2 = \sigma_h \cdot E \cdot C_3^2 = \sigma_h \cdot C_3^2 = S_3^2$$

$$S_3^6 = \sigma_h^6 \cdot C_3^6 = E \cdot C_3^6 = C_3^3 \cdot C_3^3 = E \cdot E = E$$

$$S_3 \text{ مجموعه اعمال تقارن محور } S_3 : (E, C_3^1, C_3^2, S_3^1, S_3^2, \sigma_h)$$

**نکته مهم:** همیشه نوشتن اعمال تقارنی را تا جایی ادامه می دهیم که به عنصر یکسانی  $E$  برسیم.

**سوال:** مجموعه اعمال تقارنی محور  $S_4$  را بنویسید.

**تست:** کدامیک از محورهای تقارنی زیر بیشترین عمل تقارن را ایجاد می کند؟

$C_5$  (۴)

$S_3$  (۳)

$S_4$  (۲)

$C_4$  (۱)

پاسخ:

نکته بسیار مهم:

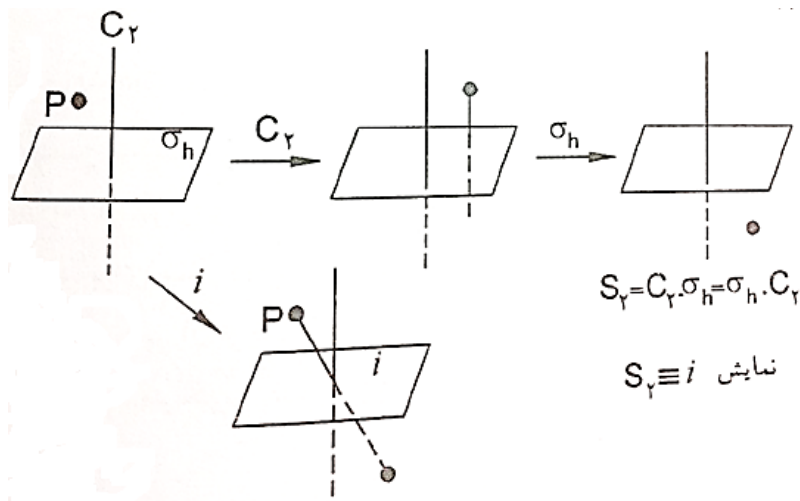
$$S_n^n = \sigma_h^n \cdot C_n^n = E \cdot E = E \quad \text{اگر } n \text{ زوج باشد}$$

$$S_n^n = \sigma_h^n \cdot C_n^n = \sigma_h \cdot E = \sigma_h \quad \text{اگر } n \text{ فرد باشد}$$

نکته بسیار مهم: عمل تقارن  $S_1$  معادل عمل انعکاس و عمل تقارن  $S_2$  معادل عمل وارونگی می باشد.

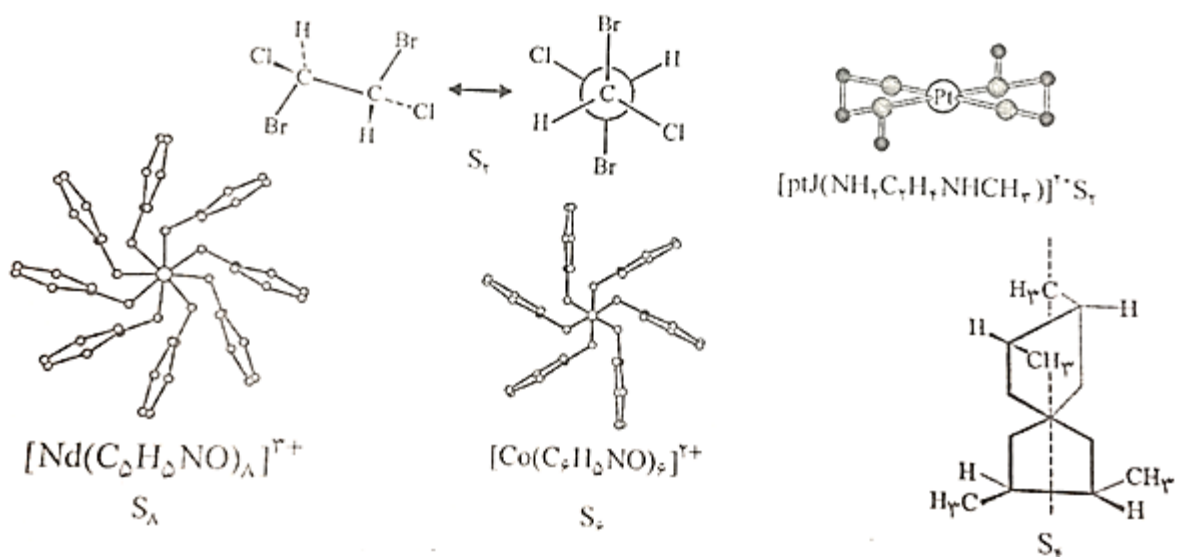
$$S_1 = \sigma_h^1 \cdot C_1^1 = \sigma_h E = \sigma_h$$

$$S_2 = \sigma_h^1 \cdot C_2^1 = i$$



سوال: اعمال تقارنی بدست آمده از محور  $S_8$  را بنویسید.

مثال:



### ۱-۶- ترکیب یا حاصلضرب اعمال تقارنی

نتیجه اجرای متوالی اعمال تقارنی A و B، عمل تقارن منحصر به فردی مانند C است که اجرای آن در یک مرحله برابر با تاثیر اجرای دو عمل فوق می باشد. این رابطه بطور خلاصه و به شکلی قراردادی به صورت زیر نشان داده می -

شود:

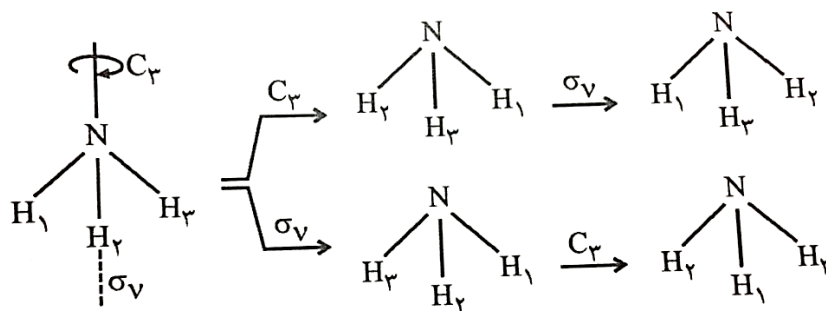
$$AB = C$$



**نکته مهم:** طبق قرارداد، عمل تقارنی که در سمت راست نوشته می شود، اول صورت می گیرد (عمل تقارن B) و

سپس عمل تقارن بعدی (در صورت بیشتر بودن اعمال تقارنی به ترتیب از راست به چپ) انجام می شوند.

به تفاوت در اجرای اعمال تقارنی در مولکول  $\text{NH}_3$  دقت کنید:



**نکته:** در بعضی مواقع ترتیب اعمال تقارنی تاثیری در نتیجه حاصل ضرب اعمال تقارن ندارد (یعنی  $AB = BA$ ). در

این شرایط اعمال تقارن A و B تعویض پذیر هستند و به این گروه ها گروه های آبل می گویند. مثلاً ترتیب متفاوت

اعمال تقارنی بر روی مولکول آب را ببینید:

## ۱-۷- مفهوم گروه:

گروه به مجموعه ای از اعمال تقارن که با توجه به قواعد معینی با هم ارتباط دارند، گفته می شود. لازمه تشکیل یک

گروه این است که شرایط چهارگانه زیر بر اعضای آن برقرار باشد:

۱- بسته بودن: نتیجه ترکیب شدن هر دو عنصری از گروه، عنصر دیگری از آن گروه باشد یعنی چنانچه یک

گروه  $G(A, B, C, D)$  داشته باشیم، A و B عضو یک گروه باشند و  $AB = C$  باشد، C نیز باید عضو

گروه باشد.

**نکته:** منظور از ضرب و یا حاصلضرب الزاما معانی متداول خود در جبر و یا حساب معمولی را ندارد و منظور اعمال عناصر تقارنی است.

۲- **شرکت پذیر بودن:** قانون شرکت پذیری ضرب در حاصلضرب عناصر گروه حاکم باشد. یعنی اگر  $A$ ،  $B$  و  $C$  سه عنصر دلخواه روه باشند، در مورد ضرب آنها در یکدیگر داریم:

$$(AB) C = A (BC)$$

به عبارت بهتر، چنانچه در ابتدا  $B$  را در  $A$  و سپس نتیجه را در  $C$  ضرب کنیم و یا ابتدا  $B$  را در  $C$  و سپس نتیجه را در  $A$  ضرب کنیم، هیچ تاثیری در نتیجه نداشته باشد. یعنی:

$$(AB) C = A (BC) = ABC$$

۳- **یکسانی:** یک گروه باید دارای عنصر ویژه  $E$  (همان عنصر یکسانی) باشد بطوریکه نتیجه ضرب آن در هر عنصر دلخواه آن گروه، همان عنصر باشد و علاوه بر آن حاصلضرب این عنصر با سایر عناصر گروه تعویض پذیر باشد.

$$AE = EA = A$$

۴- **وارونه داشتن:** هر عنصری از گروه باید وارونه خود را نیز در گروه داشته باشد.

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

$A^{-1}$  و  $A$  وارون یکدیگر هستند و ضرب آنها تعویض پذیر است.

در بحث تقارن، اعمال تقارنی در واقع عناصر تشکیل دهنده گروه‌های نقطه‌ای هستند.

اگر تعداد اعضای گروه مشخص باشد، آن گروه را گروه محدود و تعداد اعمال تقارنی آن را مرتبه گروه می‌گویند و با علامت  $h$  مشخص می‌شود. به استثنای مولکول‌های خطی، تمام گروه‌هایی که بحث می‌شود از نوع گروه‌های

محدود هستند ( $h \neq \infty$ ). اما مولکول‌های خطی مانند: HCN و  $\text{CO}_2$  که به ترتیب بدون مرکز تقارن و دارای مرکز تقارن هستند، گروه‌های نامتناهی را تشکیل می‌دهند ( $h = \infty$ ).

### ۸-۱- گروه‌های نقطه‌ای

۱- چنانچه مولکول خطی باشد به گروه نقطه‌ای  $D_{\infty h}$  یا  $C_{\infty v}$  تعلق دارد. در صورت وجود مرکز تقارن  $i$  و یا صفحه تقارن  $\sigma_h$ ، مولکول خطی به گروه نقطه‌ای  $D_{\infty h}$  و در غیر اینصورت به گروه نقطه‌ای  $C_{\infty v}$  تعلق دارد.

۲- در صورتیکه مولکول غیر خطی باشد و چندین محور مرتبه بالا داشته باشد، به گروه‌های نقطه‌ای  $T_h$ ،  $T_d$ ،  $T$ ،  $I_h$  و  $I$ ،  $O_h$ ،  $O$  تعلق دارد.

گروه‌های نقطه‌ای که در دو قسمت ۱ و ۲ در بالا بررسی شدند، به دلیل داشتن چندین محور چرخشی از مرتبه بالا و اعمال تقارنی زیاد به گروه‌های ویژه موسومند.

۳- در صورتیکه مولکولی به هیچ یک از گروه‌های ویژه (قسمت ۱ و ۲) تعلق نداشته باشد به یکی از گروه‌های:

$C_1$ ,  $C_i$ ,  $C_s$ ,  $C_n$ ,  $S_{2n}$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $D_n$ ,  $D_{nd}$ ,  $D_{nh}$

تعلق خواهد داشت.

**نکته جالب:** علت استفاده کلمه نقطه در گروه نقطه‌ای این است که تمام عناصر تقارن در یک مولکول معیت یکدیگر را در نقطه‌ای مشترک قطع می‌کنند و هیچ عمل تقارنی این نقطه را جابجا نمی‌کند.

### ۹-۱- بررسی گروه‌های نقطه‌ای

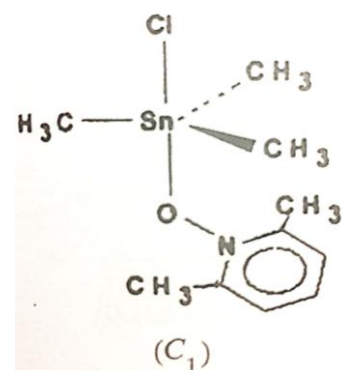
با پیدا کردن عناصر تقارنی شاخص در یک مولکول، براحتی می‌توانیم گروه نقطه‌ای آنرا مشخص کنیم.

**نکته:** گروههای نقطه ای ممکن است تعداد عناصر تقارنی بیشتری داشته باشند اما ساده تر آن است که برای تعیین گروههای نقطه ای به دنبال عناصر تقارنی شاخص در مولکولها بگردیم.

**نکته بسیار مهم:** تمام گروههای نقطه ای عنصر یکسانی را دارند.

$C_1$ : ساده ترین گروه تقارن، گروه نقطه ای  $C_1$  تنها دارای محور چرخشی مرتبه یک یا عنصر یکسانی است. یعنی تنها بر اثر چرخش  $360^\circ$  دور هر محوری که از آن بگذرد، به وضعیت اولیه خود برمی گردد. تقارن  $C_1$  به بی تقارن نیز معروف است.

$C_1 : (E)$

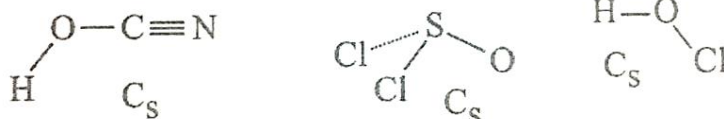


**نکته:** مولکولهای این گروه نقطه ای مسطح نیستند و هیچ محور چرخشی یا صفحه ای ندارند.

**نکته بسیار مهم:** این نوع مولکولهایی که هیچ تقارنی ندارند، بر نور قطبیده مسطح موثرند و دارای همپارهای نوری راست گردان و چپ گردان هستند.

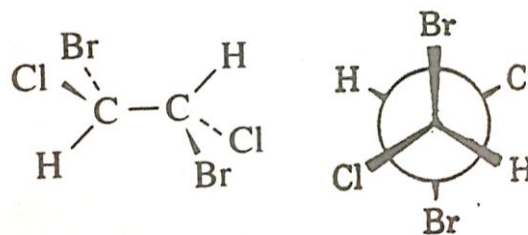
**C<sub>s</sub>** : گروه نقطه‌ای **C<sub>s</sub>** فقط شامل یک صفحه تقارن  $\sigma$  است و چون  $\sigma$  مولد عنصر یکسانی می‌باشد، بنابراین این گروه شامل دو عنصر تقارنی **E** و  $\sigma$  می‌باشد.

**C<sub>s</sub> : (E,  $\sigma$ )**



**C<sub>i</sub>** : این گروه شامل مرکز تقارن **i** است و چون **i** مولد عنصر یکسانی است، بنابراین این گروه شامل دو عنصر تقارن **E** و **i** می‌باشد.

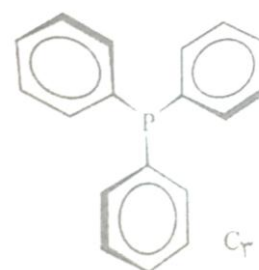
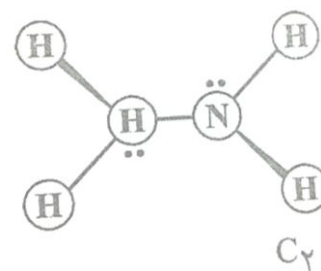
**C<sub>i</sub> : (E, i)**



**C<sub>n</sub>** : این گروه نقطه‌ای تنها یک محور چرخشی محض **C<sub>n</sub>** دارد.

**C<sub>n</sub> : (E, C<sub>n</sub>)**

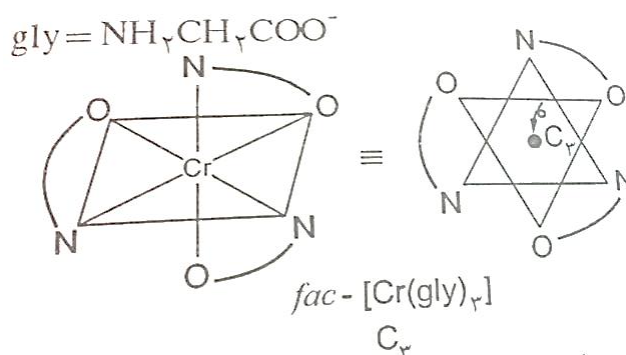
**نکته:** این گروه نقطه‌ای مولد **n** عمل تقارنی است.



**نکته:** مولکول  $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$  دارای دو ایزومر است:

۱- ایزومر  $\text{fac-} [\text{Cr}(\text{gly})_3]$ : این ایزومر تنها یک محور چرخشی  $C_3$  دارد که از مرکز دو وجه مثلثی

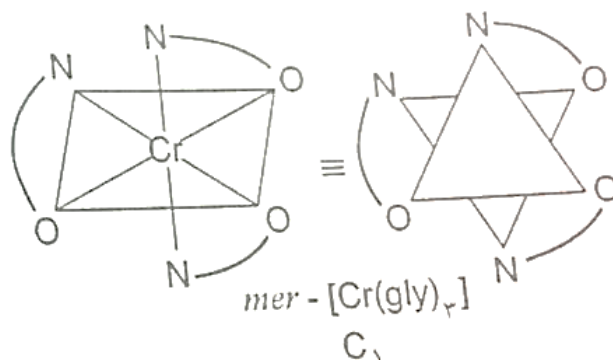
متقابل هشت وجهی می گذرد و به گروه نقطه ای  $C_3$  تعلق دارد.



**نکته:**  $\text{fac}$  مخفف کلمه  $\text{facial}$  است و به آن ایزومر وجهی گفته می شود. در این ایزومری هیچ دو اتم

یکسانی در مقابل هم قرار نمی گیرند و اتم‌های یکسان در وجه‌ها قرار دارند و به شکل یه مثلث هستند:

۲- ایزومر mer-  $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$  : این ایزومر به گروه نقطه ای  $C_1$  تعلق دارد.



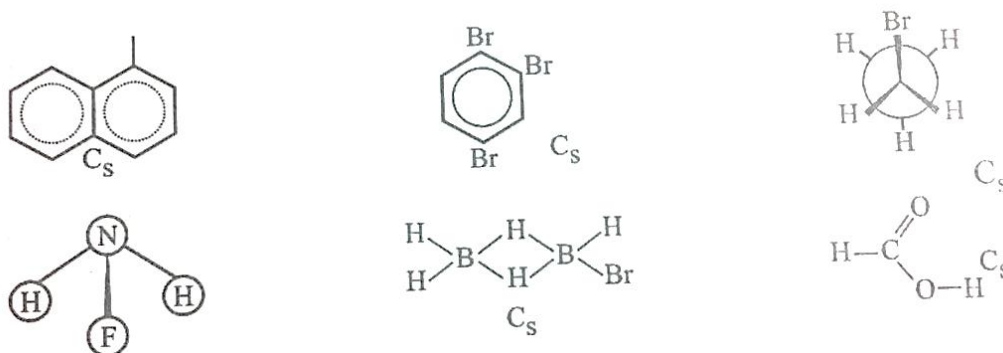
**نکته:** mer مخفف کلمه meridional است و ایزومر کمربندی یا نصف النهاری گفته می شود. در این

ایزومری دو تا از اتم های یکسان در مقابل هم قرار می گیرند:

$C_{nh}$  : این گروه نقطه ای شامل یک محور چرخشی محض  $C_n$  و صفحه  $\sigma_h$  عمود بر آن است.

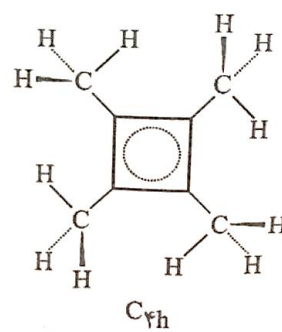
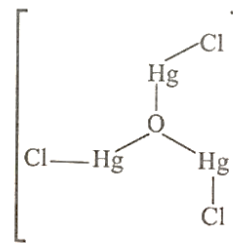
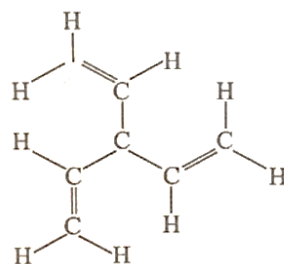
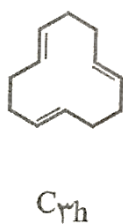
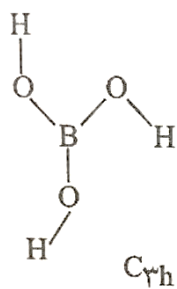
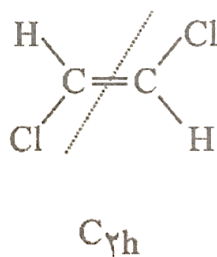
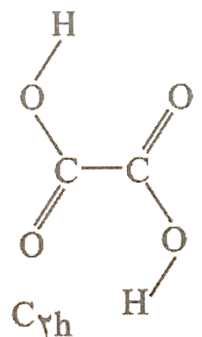
$C_{nh} : (E, C_n, \sigma_h)$

**نکته مهم:** گروه نقطه ای  $C_{1h}$  از ساده ترین این گروه است که آنرا با نماد  $C_s$  هم نشان می دهند.



**نکته بسیار مهم:** چنانچه  $n$  زوج باشد، مرکز وارونگی  $i$  نیز خواهد داشت.

**نکته مهم:** گروه نقطه ای  $C_{nh}$  مولد  $2n$  عمل تقارنی است.





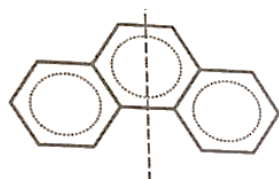
$C_{nv}$ : این گروه نقطه ای شامل یک محور چرخشی محض  $C_n$  و  $n$  صفحه تقارن  $\sigma_v$  است که محور  $C_n$  را در بر گرفته است.

$$C_{nv} : (E, C_n, n\sigma_v)$$

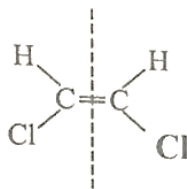
**نکته:** در این گروه نقطه ای محور  $C_n$  در راستای ارتفاع هرم در گونه های هرمی شکل قرار دارد.

**نکته مهم:** در گروه نقطه ای  $C_{nv}$ ، چنانچه  $n$  زوج باشد، علاوه بر محور  $C_n$ ، محور  $C_2$  نیز خواهیم داشت. به

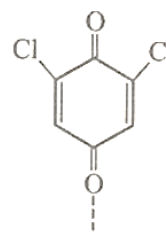
عنوان مثال:  $C_4^2 = C_2$  یا  $C_6^3 = C_2$  و غیره.



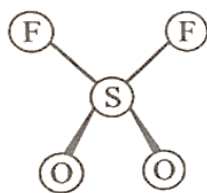
$C_{2v}$



$C_{2v}$



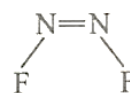
$C_{2v}$



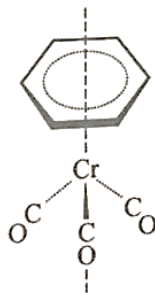
$C_{2v}$



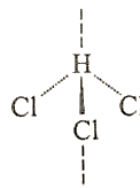
$C_{2v}$



$C_{2v}$



$C_{2v}$



$C_{2v}$

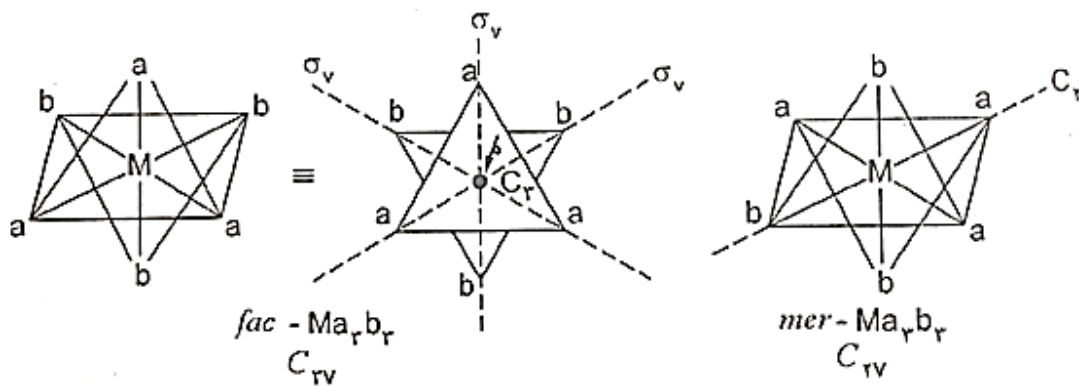
**نکته:** در گروه نقطه ای  $C_{nv}$ ، چنانچه  $n$  زوج باشد و  $n \geq 4$  باشد، به تعداد  $\frac{n}{2}$  صفحه  $\sigma_v$  و به تعداد  $\frac{n}{2}$  صفحه  $\sigma'_v$

خواهیم داشت.

**نکته:** گروه نقطه ای  $C_{nv}$  مولد  $2n$  عمل تقارنی است.

**نکته مهم:** مولکول  $Ma_3b_3$  در ایزومر وجهی دارای گروه نقطه ای  $C_{3v}$  است و در ایزومر کمربندی دارای گروه

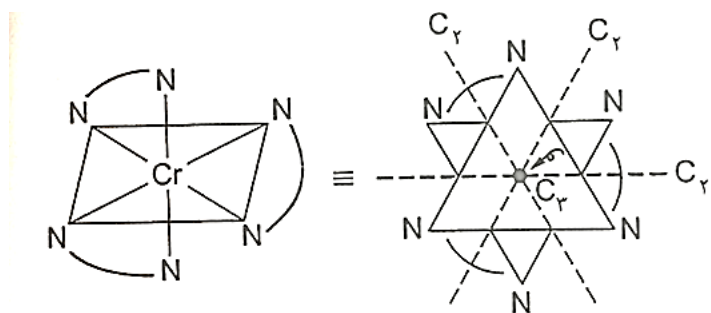
نقطه ای  $C_{2v}$  است.



$D_n$ : این گروه نقطه ای شامل یک محور چرخشی محض  $C_n$  و  $n$  محور چرخشی  $C_2$  عمود بر محور چرخشی

$C_n$  می باشد.

$$D_n : (E, C_n, nC_2 \perp C_n)$$



سوال: پاسخ دو عمل تقارنی زیر را نوشته و نتیجه گیری کنید.

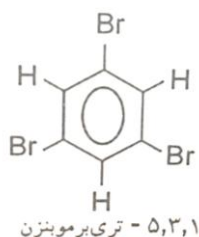
$$C_2(x) \cdot C_2(y) = ?$$

$D_{nh}$ : این گروه نقطه ای شامل یک محور چرخشی محض  $C_n$ ،  $n$  محور چرخشی  $C_2$  عمود بر محور چرخشی

$C_n$  و صفحه  $\sigma_h$  عمود بر  $C_n$  می باشد.

$$D_{nh} : (E, C_n, nC_2 \perp C_n, \sigma_h)$$

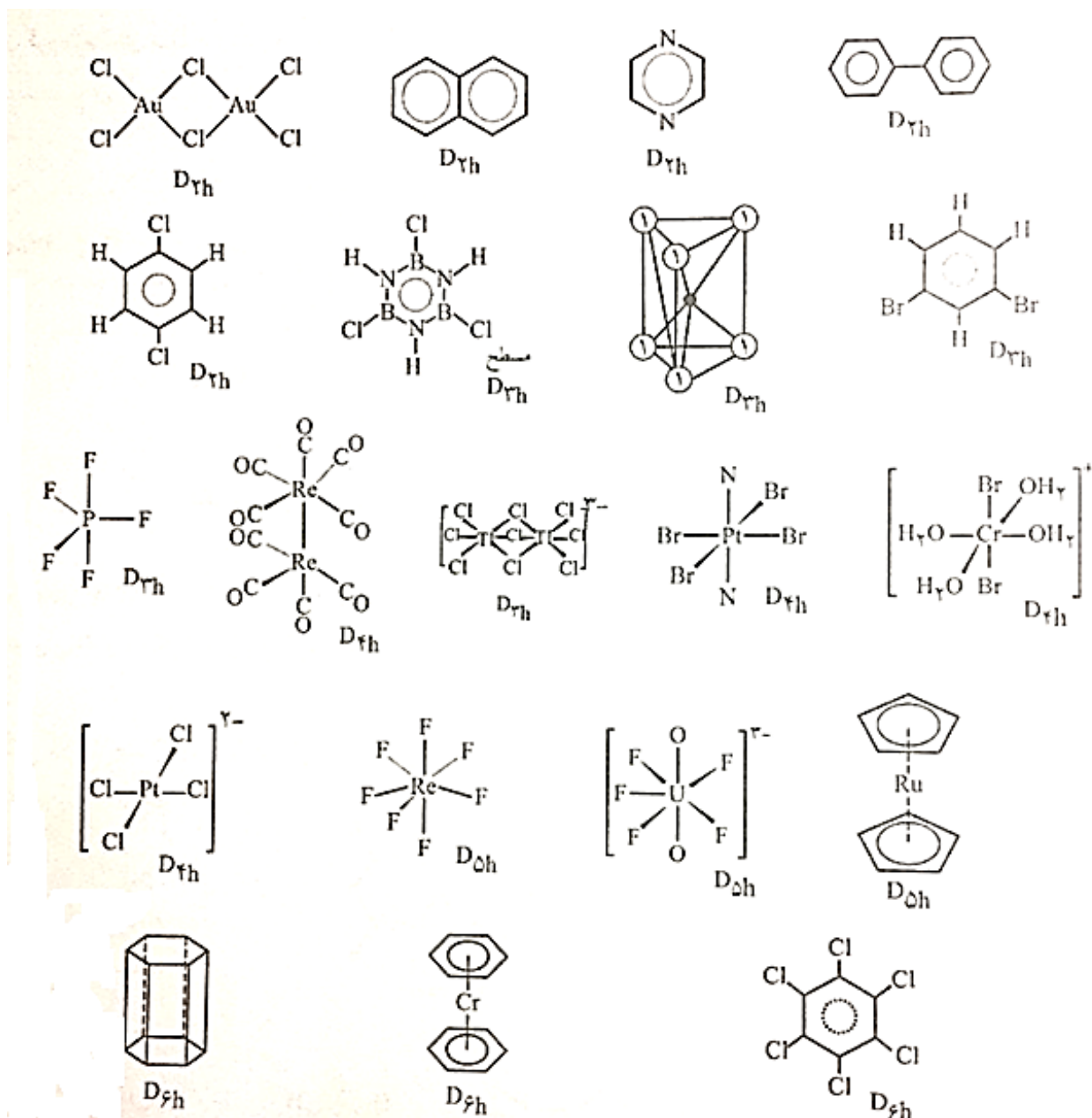
نکته: در مولکولهای مسطح، صفحه  $\sigma_h$  همان صفحه مولکول است.



**نکته مهم:** در گروه نقطه ای  $D_{nh}$ ، زمانیکه  $n$  زوج باشد، مرکز وارونگی  $i$  نیز دارند.

**نکته مهم:** در گروه نقطه ای  $D_{nh}$ ، زمانیکه  $n$  زوج باشد، به تعداد  $\frac{n}{2}$  صفحه  $\sigma_v$  و به تعداد  $\frac{n}{2}$  صفحه  $\sigma_d$  خواهیم

داشت.



**نکته:** گروه نقطه‌ای  $D_{nh}$  مولد  $4n$  عمل تقارنی است.

**توجه:** در بین گروه‌های نقطه‌ای  $D_{nh}$ ، گروه نقطه‌ای  $D_{4h}$  در شیمی معدنی کاربرد ویژه‌ای دارد و در ترکیب‌های کمپلکس بسیار متداول است. این گروه نقطه‌ای بیشتر در کمپلکس‌های مربع مسطح با فرمول  $Ma_4$  و یا کمپلکس‌های هشت وجهی  $trans-Ma_4b_2$  دیده می‌شود.

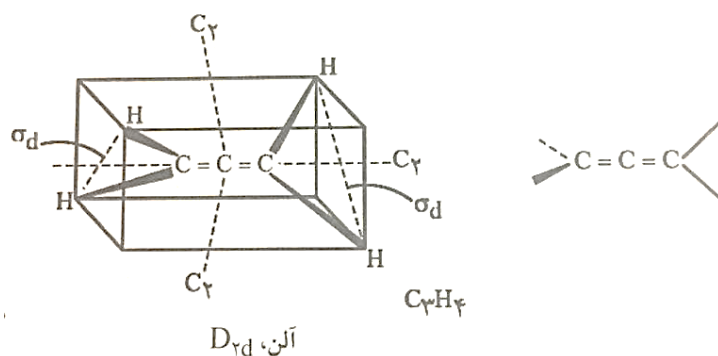
**نکته مهم:** از ضرب کردن عمل  $\sigma_h$  در عمل‌های تقارن گروه  $C_{nv}$ ، عمل‌های تقارن گروه  $D_{nh}$  بدست می‌آید.

$D_{nd}$ : این گروه نقطه‌ای شامل یک محور چرخشی محض  $C_n$ ،  $n$  محور چرخشی  $C_2$  عمود بر محور چرخشی  $C_n$  و  $n$  صفحه  $\sigma_d$  که محور  $C_n$  را در بر می‌گیرد، می‌باشد. به عبارت دیگر، هرگاه به گروه نقطه‌ای  $D_n$ ،  $n$  صفحه تقارن به گونه‌ای اضافه شود که هر یک از آنها محور اصلی مولکول را در برداشته باشد و به صورت نیمساز

زاویه بین دو محور  $C_2$  مجاور را نصف کند، گروه نقطه‌ای جدید بدست می‌آید که فاقد صفحه است و آن را با علامت  $D_{nd}$  مشخص می‌کنند.

$$D_{nd} : (E, C_n, nC_2 \perp C_n, n\sigma_d)$$

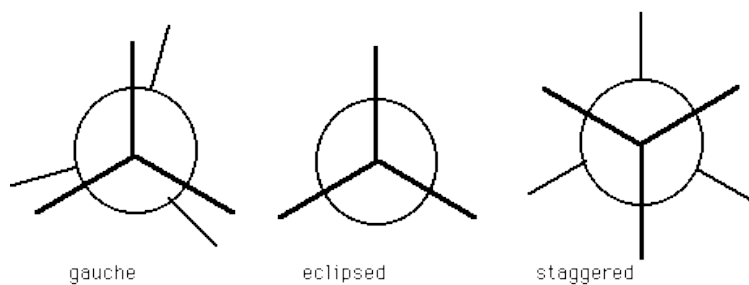
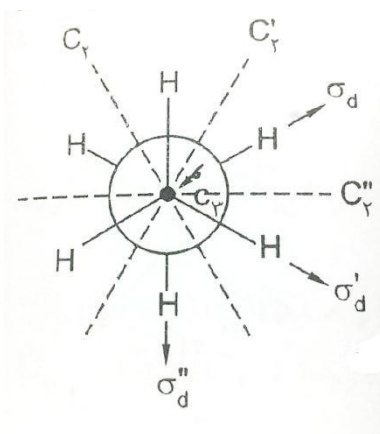
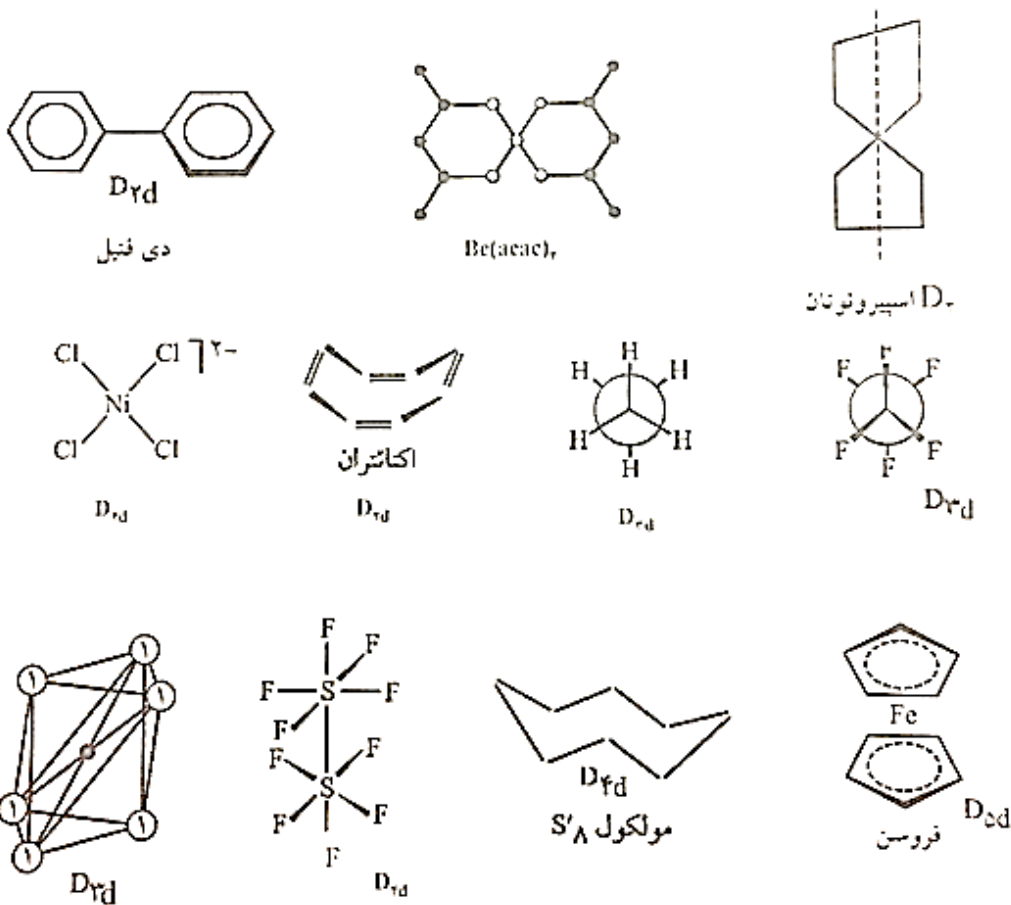
در گروه نقطه‌ای  $D_{2d}$  هر مولکول از دو قسمت مساوی تشکیل شده است. به طوری که نیمی از مولکول نسبت به نیم دیگر آن دقیقاً به اندازه  $90^\circ$  درجه چرخیده است و یا به عبارتی دیگر دو قسمت مولکول بر یکدیگر عمودند. در این گروه نقطه‌ای، هر مولکول دارای دو صفحه انعکاسی است که یکی از آنها منطبق بر صفحه کاغذ و دومی در محل محور اصلی مولکول ( $C_2$ ) بر صفحه کاغذ عمود است. در این گروه نقطه‌ای هر یک از محورهای  $C_2$  و  $C'_2$  به صورت نیمساز زاویه بین دو صفحه  $\sigma_d$  مجاور را نصف می‌کند.

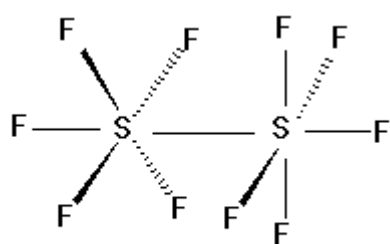


**نکته:** بطور معمول آرایش‌های نامتقابل به این گروه نقطه‌ای تعلق دارند.

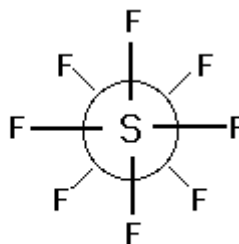
**نکته:** گروه نقطه‌ای  $D_{nd}$  مولد  $4n$  عمل تقارنی است.

**نکته بسیار مهم:** در گروه نقطه‌ای  $D_{nd}$ ، چنانچه  $n$  فرد باشد، مرکز وارونگی  $i$  نیز دارند.



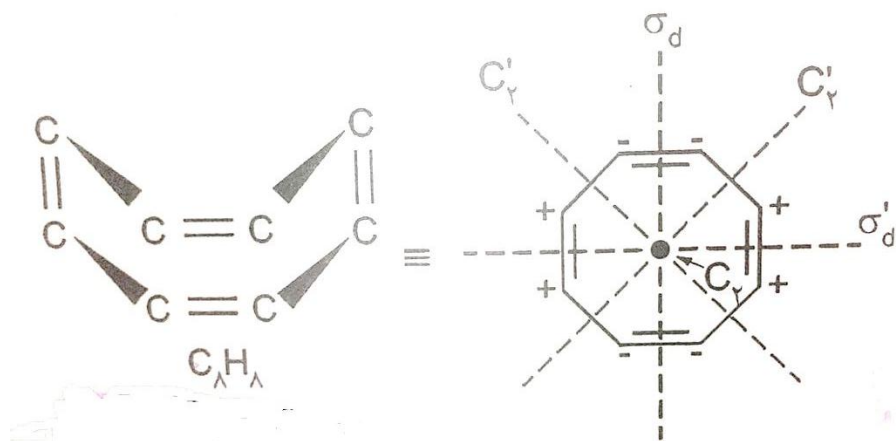
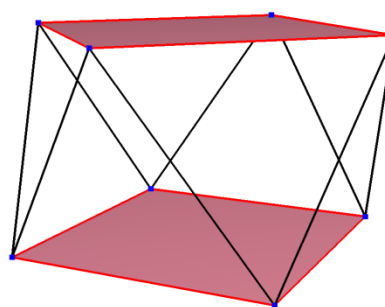
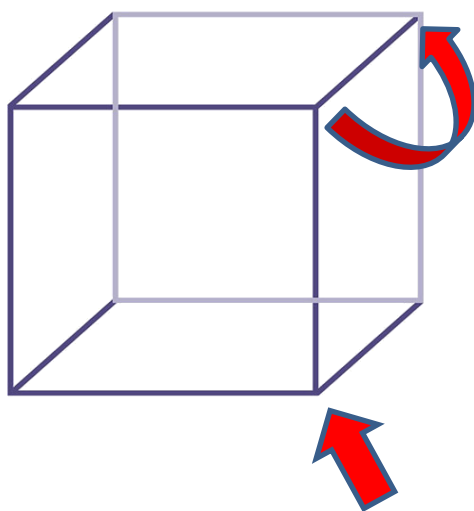


Side View

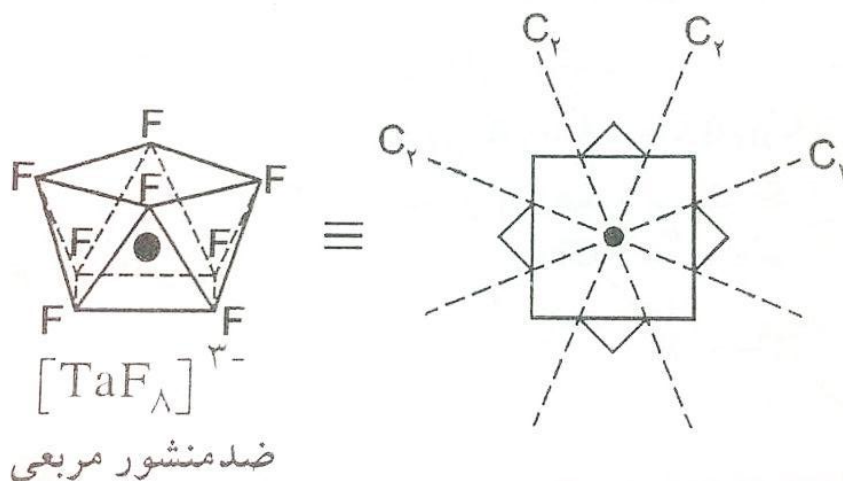
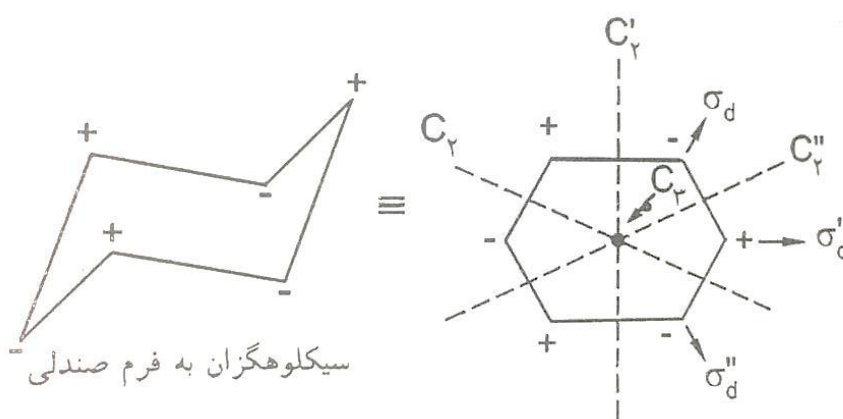
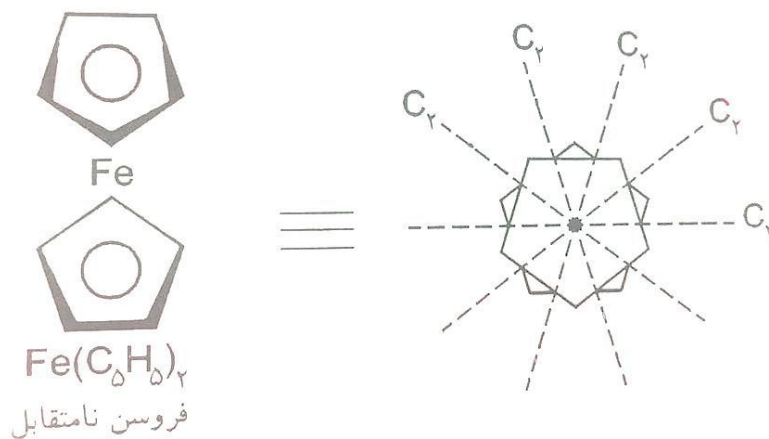


Newman Projection

ساختار مکعبی (سمت چپ) و ساختار ضد منشور مربعی (سمت راست)







$S_n$  و  $S_{2n}$ : مولکولهایی که عنصر تقارن آنها تنها یک محور نامتعارف  $S_n$  است، متعلق به گروه نقطه ای  $S_n$  می باشند. در صورتیکه  $n$  فرد باشد، اعمال تقارن محور  $S_n$  همان هایی خواهد بود که در گروه  $C_{nh}$  وجود دارند. به عنوان مثال، اعمال تقارنی محور  $S_3$  معادل اعمال تقارنی گروه همریخت خود، یعنی  $C_{3h}$  هستند. به همین دلیل، گروه  $S_3$  به عنوان یک گروه جدید در نظر گرفته نمی شود. وقتی گروه  $S_n$  وجود دارد که  $n$  عدد زوجی باشد؛ مانند: گروه های  $S_4$ ،  $S_6$  ( $S_6 = C_3 \times i$ ) و  $S_8$  یک گروه جدید در نظر گرفته نمی شود؛ زیرا عمل تقارن این محور معادل عمل وارون سازی است.

**نکته:** گروه نقطه ای  $S_2$ ، از ساده ترین این گروه است. چون عمل  $S_2$  ترکیبی از عمل های تقارنی  $E$  و  $i$  است، از این رو گروه نقطه ای  $S_2$  را گروه نقطه ای  $C_i$  نیز می نامند.

### گروه های خطی $D_{\infty h}$ و $C_{\infty v}$ :

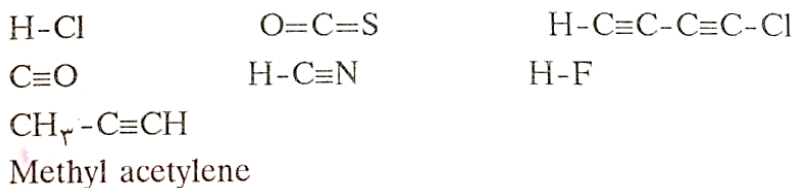
مولکولهای خطی را می توان به دو گروه تقسیم بندی کرد:

۱- مولکولهایی که مرکز تقارن ندارند، مثل  $CO$ ،  $HCl$  و غیره. این نوع مولکولها یک محور چرخشی مرتبه بی

نهایت ( $C_{\infty}$ ) دارند که بی نهایت صفحه تقارن  $\sigma_v$  آنها در بر گرفته است. این دسته از مولکولها به گروه

نقطه ای  $C_{\infty v}$  با مرتبه بی نهایت ( $h = \infty$ ) تعلق دارند.

$$C_{\infty v} : (E, C_{\infty}, \infty \sigma_v)$$

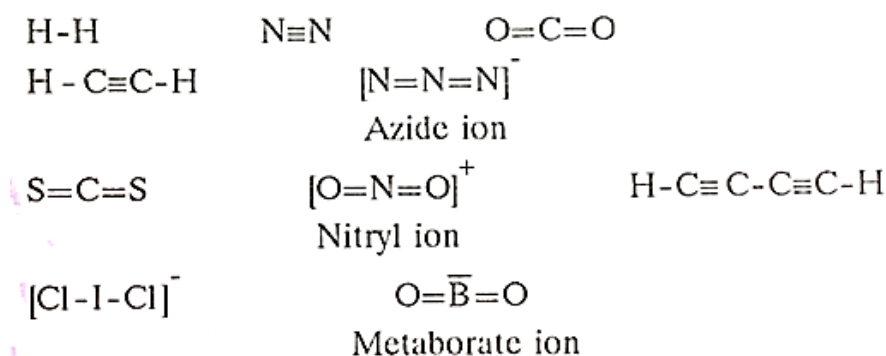
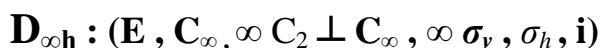


۱- مولکولهایی که مرکز تقارن دارند، مثل CO<sub>2</sub>، Cl<sub>2</sub> و غیره. این نوع مولکولها یک محور چرخشی مرتبه بی

نهایت (C<sub>∞</sub>) دارند که بی نهایت صفحه تقارن σ<sub>v</sub> آنرا در بر گرفته است و بی نهایت محور چرخشی مرتبه

۲ (C<sub>2</sub>) نیز بر آن عمودند. علاوه بر این، یک صفحه σ<sub>h</sub> عمود بر محور C<sub>∞</sub> نیز وجود دارد. این دسته از

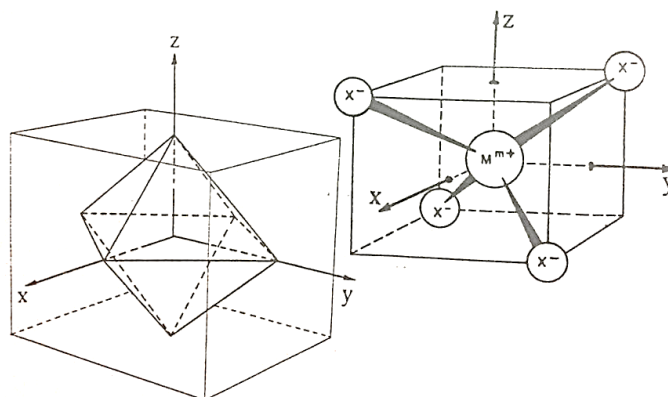
مولکولها به گروه نقطه ای D<sub>∞h</sub> با مرتبه بی نهایت (h = ∞) تعلق دارند.



### گروههای مکعبی O<sub>h</sub>، O، T<sub>h</sub>، T<sub>d</sub>، T

آرایش های هشت وجهی و چهار وجهی، مهمترین گروه ها از تقارن مکعبی هستند. با قرار دادن آنها در یک مکعب

به خوبی می توان آنها را بررسی کرد.



### آرایش چهار وجهی ( $T_d$ ):

در این گروه عناصر تقارن زیر وجود دارد:

۱- محور  $S_4$ : این محورها در مولکول چهاروجهی  $MX_4$ ، بر محورهای  $X, Y, Z$  منطبق هستند. هر یک از آنها

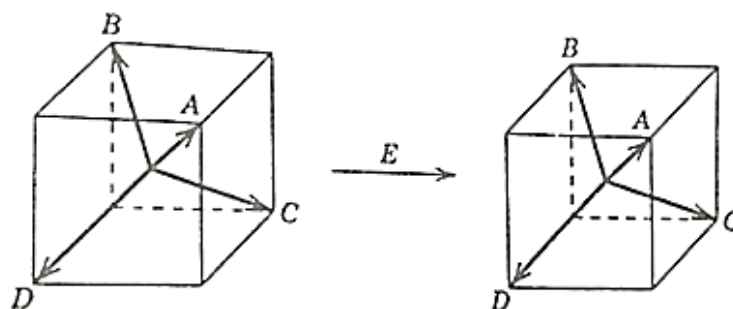
از مرکز وجه های مقابل یک مکعب عبور می کند و بصورت نیمساز زاویه  $X-M-X$  را نصف می کند.

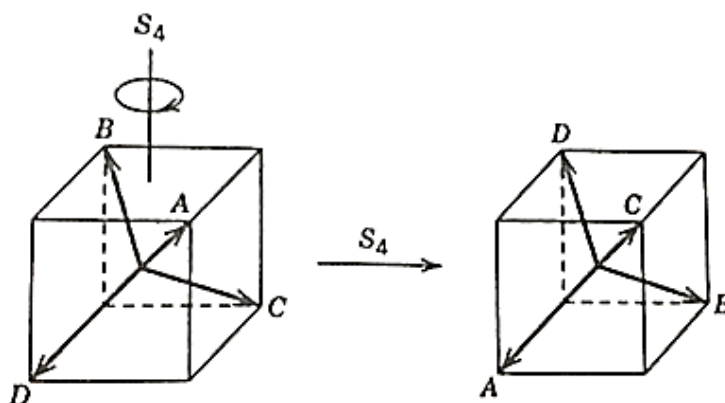
چرخش حول هر یک از آنها اعمال تقارن  $S_4^3$ ،  $S_4^2 (= C_2)$  و  $S_4^1$  را انجام می دهد.

**نکته:** چون باید هر یک از اعمال تقارنی  $S_4^3$ ،  $S_4^2 (= C_2)$  و  $S_4^1$  را در سه راستای محور  $X, Y, Z$  انجام

دهیم پس  $3 \times 3 = 9$  عمل تقارنی داریم (عنصر یکسانی  $S_4^4 = E$  را در نظر نمی گیریم چون برای تمام

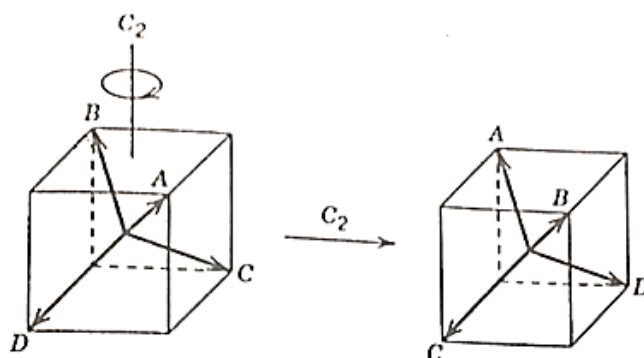
مولکولها عنصر یکسانی در نظر گرفته می شود).





نکته بسیار مهم: از ۹ عمل تقارنی بالا، شش عمل مربوط به  $S_4^1$  و  $S_4^3$  در سه راستای محور  $X, Y, Z$  است و سه تا از آنها مربوط به  $S_4^2 (= C_2)$  هستند. در نتیجه آنها را بصورت مجزا و محور  $C_2$  در نظر می گیریم.

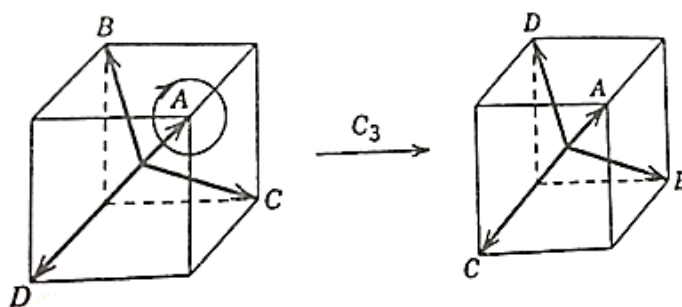
۲- محور  $C_2$ : این محورها منطبق بر محورهای  $X, Y, Z$  هستند. چرخش حول هر یک از آنها، یک عمل تقارن را تولید می کند. پس در کل سه محور  $C_2$  در سه راستای محور  $X, Y, Z$  خواهیم داشت.  
نکته: این محورهای  $C_2$ ، همان محورهای  $S_4^2 (= C_2)$  هستند.



۳- محور  $C_3$ : هر کدام از این محورها از میان یک راس و مرکز وجه مقابل آن عبور می کند، بطوریکه در مولکول چهاروجهی  $MX_4$ ، هر محور  $C_3$  بر یک پیوند  $M-X$  منطبق می باشد. هر یک از این محورها اعمال تقارنی  $C_3^1$ ،  $C_3^2$  و  $C_3^3 (= E)$  را انجام می دهد (عنصر یکسانی  $C_3^3 = E$  را در نظر نمی گیریم)

چون برای تمام مولکولها عنصر یکسانی در نظر گرفته می شود). پس چون چهار پیوند M-X داریم، در اثر

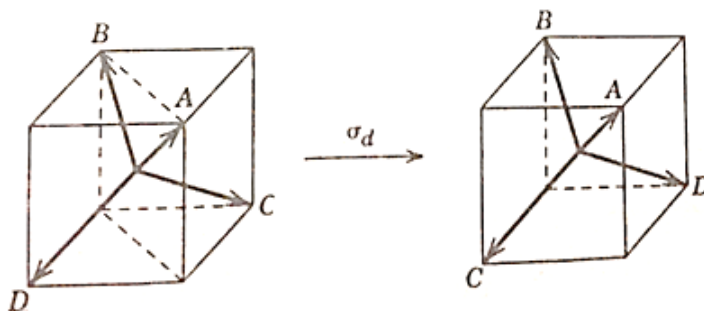
اعمال  $C_3$  بر هر یک از این پیوندها در کل ( $4 \times 2 = 8$ ) عمل تقارنی داریم.



۴- صفحه تقارن دووجهی ( $\sigma_d$ ): چون در مکعب شش وجه داریم، پس صفحه تقارنی  $\sigma_d$  بر هر یک از وجوه

اعمال می شود و در واقع هر صفحه  $\sigma_d$  دو راس آرایش چهاروجهی را در بر دارد و خطی که دو راس دیگر

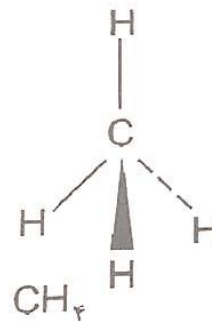
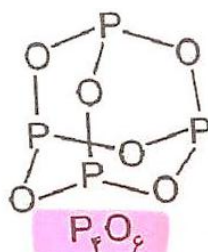
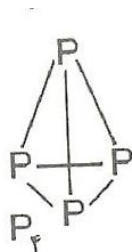
آرایش چهاروجهی را به هم وصل می نماید، قطع می کند.



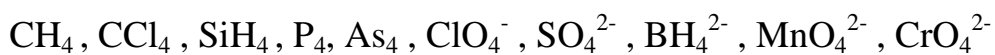
بنابراین مجموعه کامل اعمال تقارنی چهاروجهی ( $T_d$ ) که از ۲۴ عضو ( $h = 24$ ) و پنج طبقه تشکیل شده است،

بصورت زیر نشان داده می شود:

$$T_d : E, 8C_3 (4 C_3^2, 4 C_3^1), 3C_2, 6S_4 (3 S_4^1, 3 S_4^3), 6 \sigma_d$$



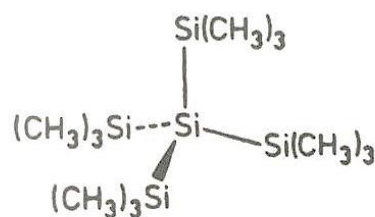
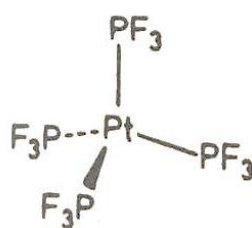
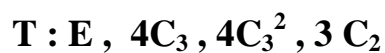
**نکته:** مولکولهای چهاروجهی منتظم مانند:



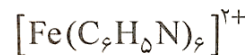
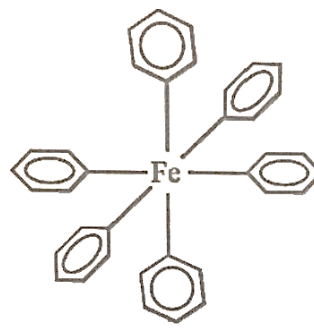
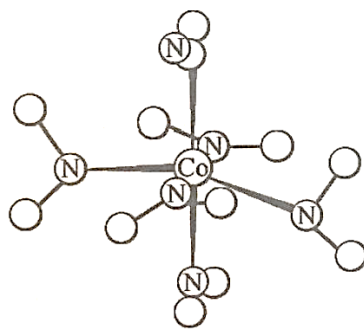
به گروه نقطه ای  $T_d$  تعلق دارند.

**نکته:** اگر صفحه تقارن را از گروه نقطه ای  $T_d$  حذف کنیم، به گروه نقطه ای  $T$  تبدیل می شود و تنها دارای

محورهای چرخشی  $C_3$  و  $C_2$  است و دارای ۱۲ عمل تقارن ( $h = 12$ ) و چهار طبقه است:



**نکته:** اگر به گروه نقطه ای T، مرکز وارونگی اضافه شود، به گروه نقطه ای  $T_h$  تبدیل می شود. این گروه نقطه ای دارای محوره‌های چرخشی محض  $C_3$  و  $C_2$ ، محوره‌های  $S_6$ ، مرکز وارونگی و صفحه تقارن  $\sigma_h$  است. این گروه نقطه ای T دارای ۲۴ عضو ( $h = 24$ ) و در هشت طبقه تشکیل شده است، بصورت زیر نشان داده می شود:



### آرایش هشت وجهی ( $O_h$ ):

در این گروه عناصر تقارن زیر وجود دارد:

۱- محور  $S_4$ : هر محور  $S_4$  دو راس متقابل آرایش هشت وجهی را در بر می گیرد. هر یک از این محورها

اعمال تقارن  $S_4^3$ ،  $S_4^2 (= C_2)$  و  $S_4^1$  را انجام می دهد.

**نکته:** چون باید هر یک از اعمال تقارنی  $S_4^3$ ،  $S_4^2 (= C_2)$  و  $S_4^1$  را در سه راستای محور X, Y, Z انجام

شود، پس  $3 \times 3 = 9$  عمل تقارنی داریم (عنصر یکسانی  $S_4^4 = E$  را در نظر نمی گیریم چون برای تمام

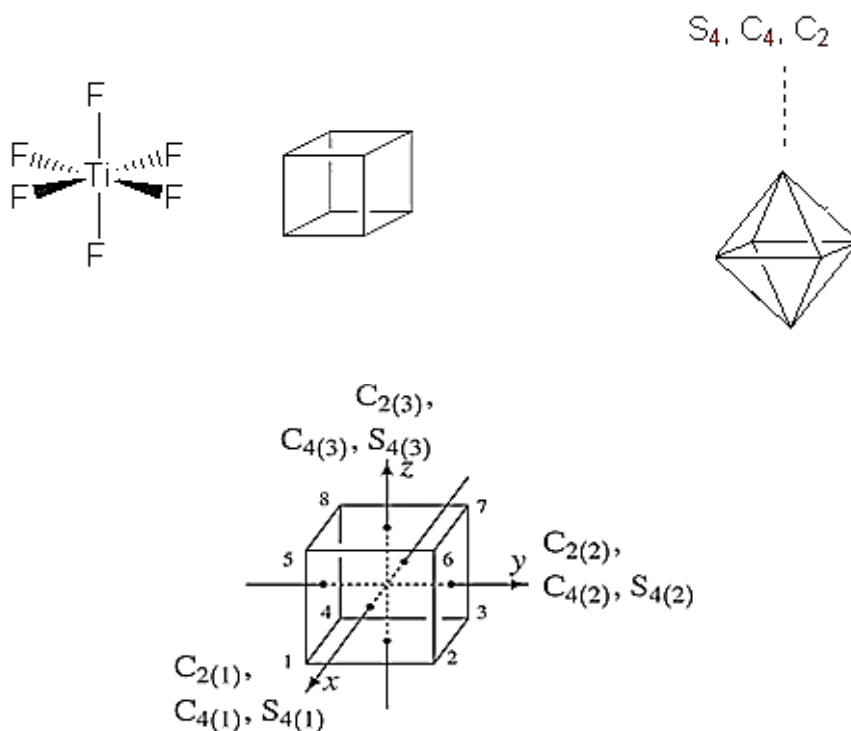
مولکولها عنصر یکسانی در نظر گرفته می شود).



نکته بسیار مهم: از ۹ عمل تقارنی بالا، شش عمل مربوط به  $S_4^1$  و  $S_4^3$  در سه راستای محور  $X, Y, Z$

است و سه تا از آنها مربوط به  $S_4^2 (= C_2)$  هستند. در نتیجه آنها را بصورت مجزا و محور  $C_2$  در نظر می

گیریم.



۲- محور  $C_2$ : این محورها منطبق بر محورهای  $X, Y, Z$  هستند. چرخش حول هر یک از آنها، یک عمل تقارن

را تولید می کند. پس در کل سه محور  $C_2$  در سه راستای محور  $X, Y, Z$  خواهیم داشت (شکل بالا).

نکته: این محورهای  $C_2$ ، همان محورهای  $S_4^2 (= C_2)$  هستند.

۳- محور  $C_4$ : منطبق بر محورهای  $S_4$  و  $C_2$ ، هر یک از این محورها اعمال تقارن  $C_4^1$ ،  $C_4^2 (= C_2)$ ،  $C_4^3$

و  $C_4^4 (= E)$  را تولید می کند (شکل بالا). پس  $۲ \times ۳ = ۶$  عمل تقارنی داریم ( $C_4^1$  و  $C_4^3$  در سه

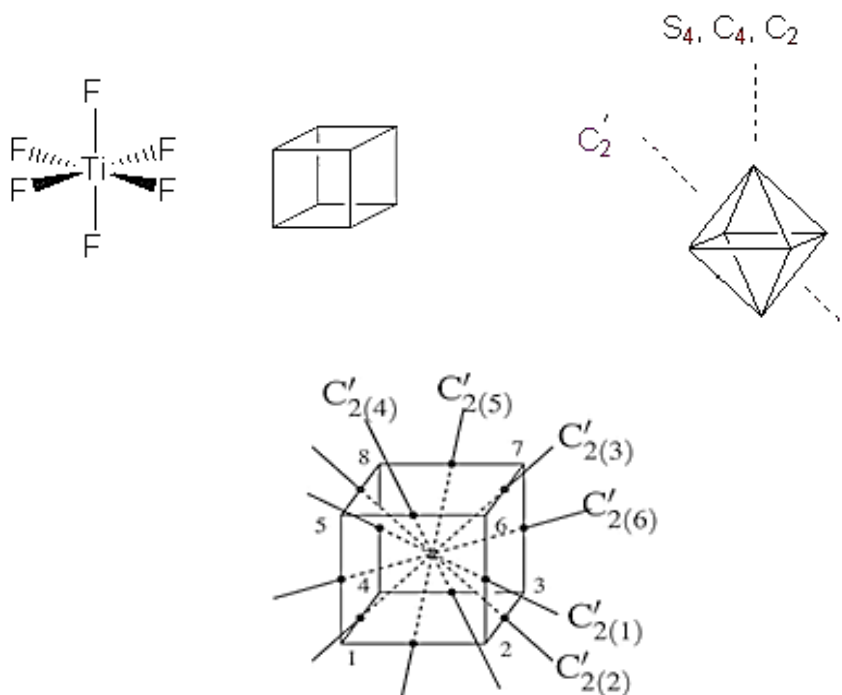
راستای محور  $X, Y, Z$ )

**نکته:** عمل تقارن  $C_4^2 (= C_2)$  قبلا در رابطه با محورهای  $S_4$  در نظر گرفته شده است.

۴- محور  $C'_2$  : هر کدام از این محورها اضلاع متقابل یک آرایش هشت وجهی را قطع می کند. صرف نظر

از عمل تقارنی یکسانی، هر یک از این محورها یک عمل تقارنی را تولید می کند. پس کلا ۶ عمل تقارنی

داریم:



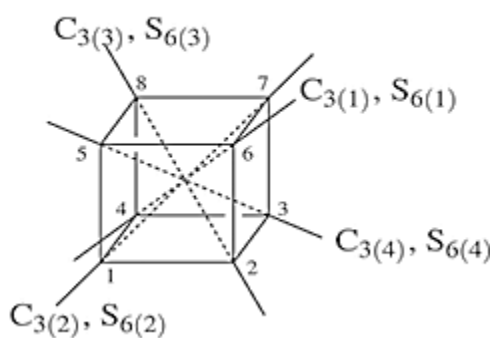
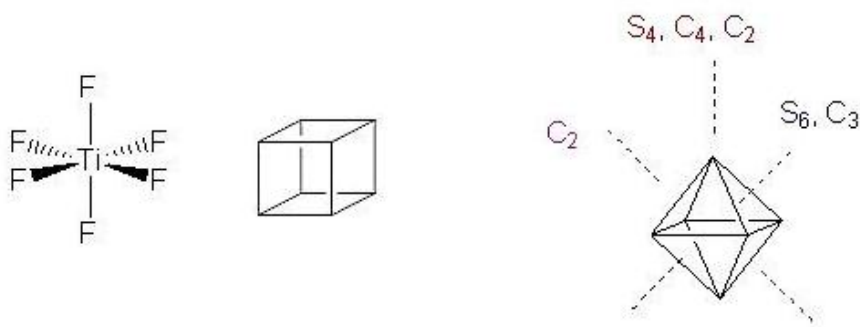
۵- محور  $S_6$  : هر یک از این محورها از مراکز دو مثلث متقابل آرایش هشت وجهی عبور می نماید. این

محورها دقیقا از راس های مکعب عبور می کند و مجموعه ای از اعمال تقارن زیر را تولید می کند:

$$S_6^1, S_6^2 (=C_3^1), S_6^3 (=i), S_6^4 (=C_3^2), S_6^5$$

**نکته:** از محورهای بالا، اعمال دو عمل تقارنی  $S_6^1$  و  $S_6^5$  در چهار راس مکعب، منجر به انجام هشت

عمل تقارنی  $S_6$  می شود.



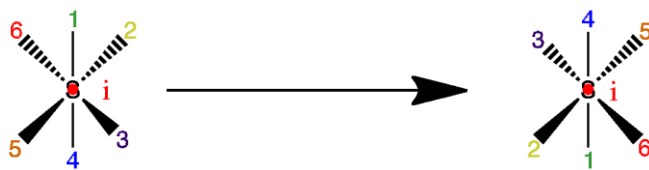
۶- محور  $C_3$  : این محور دو عمل تقارنی  $C_3^1$  و  $C_3^2$  را ایجاد می کند که قبلا توسط محوره های  $S_6^2$

$(=C_3^1)$  و  $S_6^4 (=C_3^2)$  تولید شده اند. پس با اعمال دو عمل  $C_3^1$  و  $C_3^2$  از چهار راس مکعب، در

کل هشت عمل تقارنی  $C_3$  خواهیم داشت (شکل بالا).

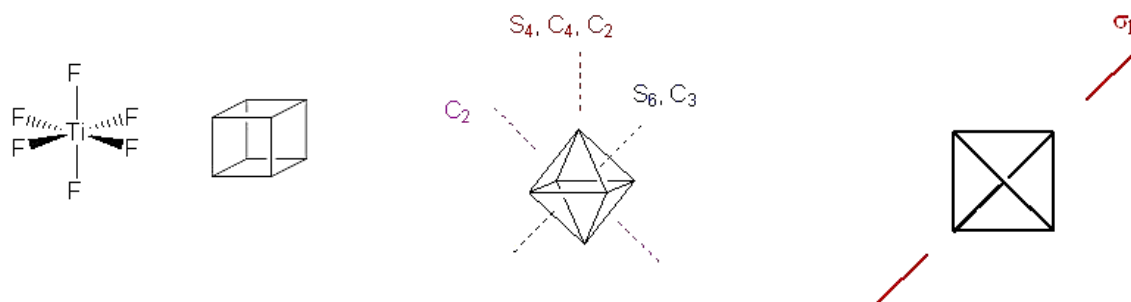
۷- مرکز تقارن: در اثر اعمال محوره های  $S_6$ ، محور  $S_6^3 (=i)$  را داریم که منجر به ایجاد عمل وارونگی یا مرکز

تقارن می شود.



۸- صفحه تقارن افقی ( $\sigma_h$ ) : این صفحه ها هر کدام چهار راس از شش راس آرایش هشت وجهی را در بر می

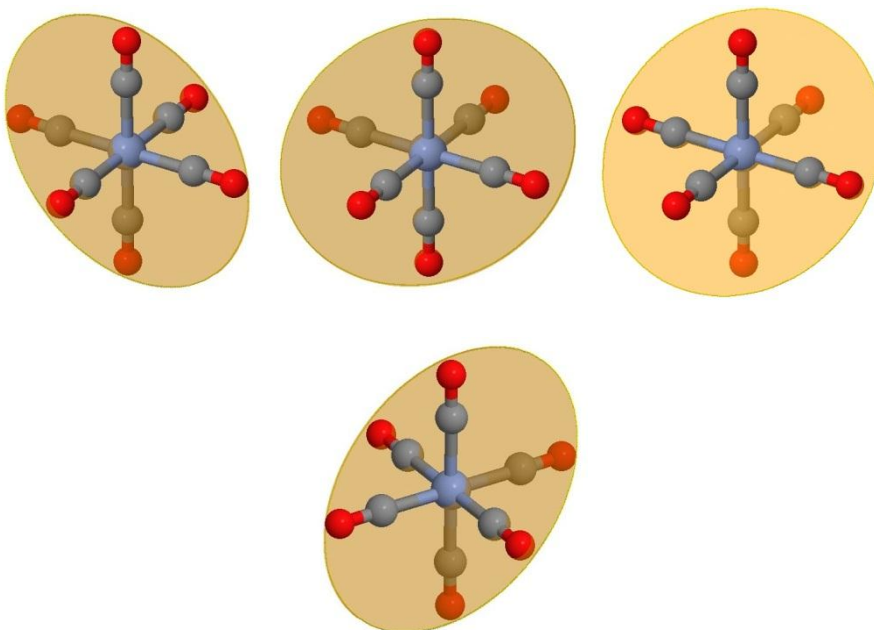
گیرد. پس در کل سه صفحه تقارن افقی داریم:



۹- صفحه تقارن دو وجهی ( $\sigma_d$ ) : این صفحه ها هر کدام دو راس آرایش هشت وجهی را در بر دارد و دو ضلع

متقابل را نصف می کند (از وسط دو یال موازی می گذرد). پس اعمال دو صفحه تقارنی  $\sigma_d$  در سه

راستای X, Y, Z، منجر به ایجاد شش عمل تقارنی می شود.



بنابراین مجموعه کامل اعمال تقارنی هشت وجهی ( $O_h$ ) که از ۴۸ عضو ( $h = 48$ ) و ده طبقه تشکیل شده است، بصورت زیر نشان داده می شود:

$$O_h : E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2 (=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$$



**نکته:** چنانچه  $\sigma_h$  را از گروه نقطه ای  $O_h$  حذف کنیم، به گروه نقطه ای  $O$  تبدیل می شود و دارای محورهای چرخشی محض  $C_2, C_3, C_4$  است و دارای ۲۴ عمل تقارن ( $h = 24$ ) است و پنج طبقه تشکیل شده است، بصورت زیر نشان داده می شود:

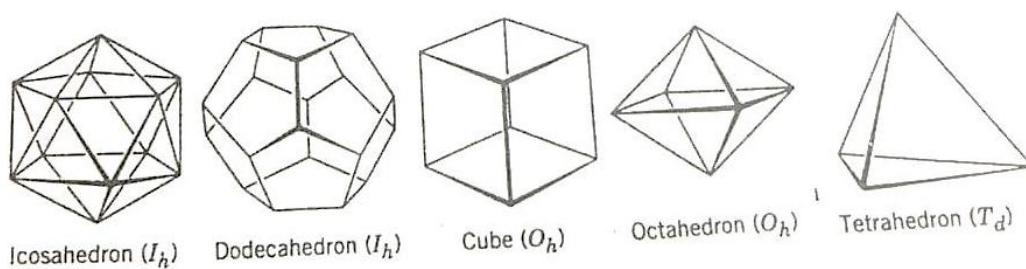
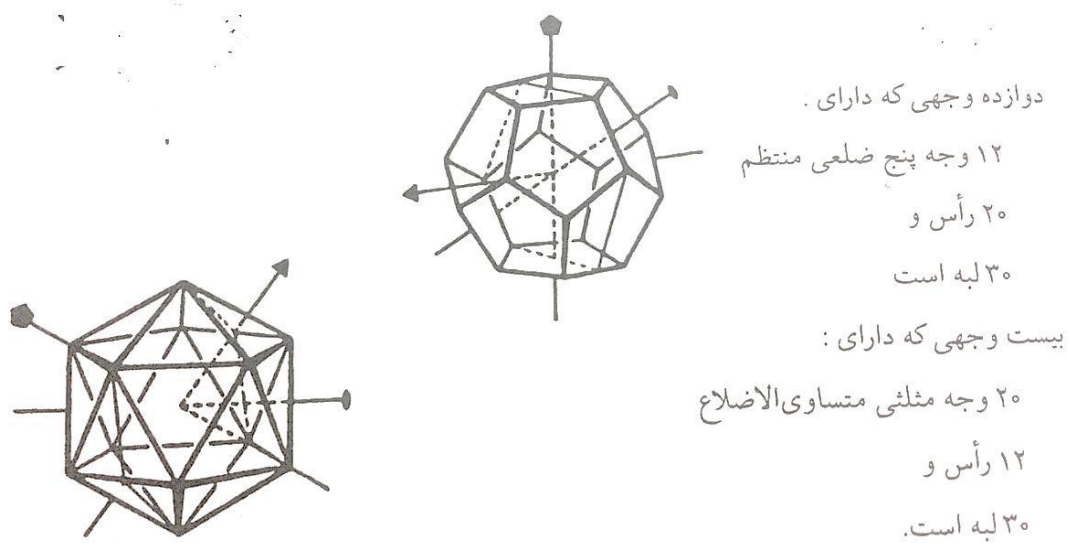
$$O : E, 6C_4, 3C_2 (=C_4^2), 8C_3, 6C_2$$

### گروههای نقطه ای $I_h$ و $I$ :

گروه نقطه ای  $I$  با داشتن چندین محور  $C_2, C_3, C_5$  دارای مرتبه ۶۰ است ( $h = 60$ ). با اضافه شدن مرکز تقارن به این گروه نقطه ای، گروه نقطه ای  $I_h$  با مرتبه ۱۲۰ ( $h = 120$ ) تشکیل می شود.

**نکته:** مرکز تقارن در  $I_h$  در مرکز آن قرار دارد.

**نکته:** بدون در نظر گرفتن  $D_{\infty h}$  و  $C_{\infty v}$ ، دارای بالاترین درجه تقارن ( $h = 120$ ) است.

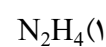
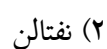
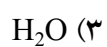
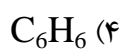


### گروه آبلی:

گروهی که در آن کلیه عمل های ضرب عناصر تعویض پذیر باشند ( $AB = BA$ )، گروه آبلی نامیده می شود.

**نکته مهم:** گروه های نقطه ای  $C_n$ ،  $S_n$ ،  $C_{nh}$ ،  $D_2$ ،  $D_{2h}$  و  $C_{2v}$  آبلی هستند.

**تست:** کدام ترکیب به عنوان گروه آبلی (تعویض پذیر) محسوب نمی شود؟



**گروه حلقوی:**

گروه حلقوی گروهی است که از عنصر  $X$  به همراه کلیه توانهای آن تا  $X^h = E$  تشکیل شده باشد ( $h$  مرتبه گروه است).

**نکته مهم:** گروههای نقطه ای  $C_n$  و  $S_n$  حلقوی هستند.

**نکته:** از آنجا که ضرب عناصر در گروه های حلقوی تعویض پذیر است، هر گروه حلقوی یک گروه آبدلی نیز می باشد.

**تست:** کدام ترکیب زیر گروه حلقوی است؟

**گروه چرخشی:**

گروههای نقطه ای  $C_n$ ،  $D_n$ ،  $T$  و  $O$  چرخشی نام دارند. این گروه ها همگی فعال نوری هستند.

**فعالیت نوری:**

بطور کلی هر مولکولی که فاقد محور چرخشی مرکب  $S_n$  (صفحه تقارن  $\sigma$  و  $i$ ) باشد، فعال نوری است و ایزومر نوری دارد.

تست: کدام ترکیب زیر دارای فعالیت نوری است؟



### دوقطبی دائمی:

مولکولهایی که ممان دوقطبی دائمی دارند و در IR فعال هستند به گروه های نقطه ای C<sub>1</sub>، C<sub>s</sub>، C<sub>n</sub> و C<sub>nv</sub> تعلق دارند.

### قطبی و فعال نوری:

مولکول هایی که به گروه نقطه ای C<sub>n</sub> تعلق دارند، قطبی و فعال نوری هستند.

تست: کدام ترکیب قطبی و فعال نوری است؟



### خلاصه نکات گروه ها:

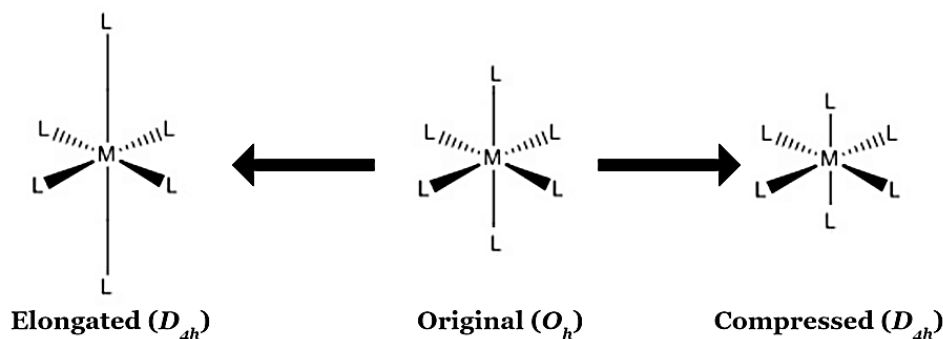
- ✓ تعداد کل عناصر تشکیل دهنده یک گروه معین، مرتبه گروه نام دارد.
- ✓ عناصر تشکیل دهنده گروه های نقطه ای، اعمال تقارن هستند.
- ✓ گروه نقطه ای C<sub>n</sub> مولد n عمل تقارن است.
- ✓ گروه نقطه ای S<sub>n</sub> چنانچه n زوج باشد مولد n عمل تقارن و اگر n فرد باشد مولد 2n عمل تقارن است.
- ✓ گروههای نقطه ای C<sub>nh</sub>، C<sub>nv</sub> و D<sub>n</sub> مولد 2n عمل تقارن هستند.



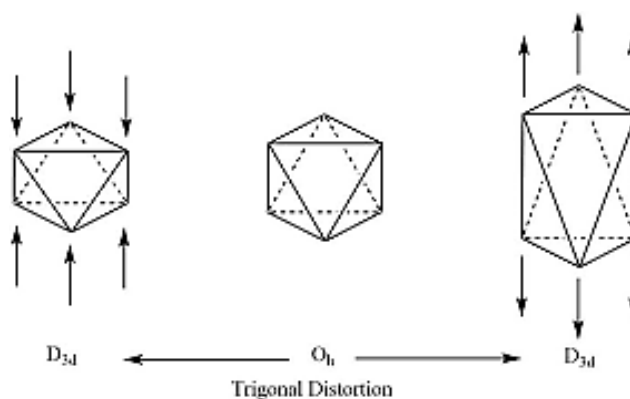
- ✓ گروه‌های نقطه ای  $D_{nh}$  و  $D_{nd}$  مولد  $4n$  عمل تقارن هستند.
- ✓ گروه نقطه ای  $T$  مولد  $12$  عمل تقارن است.
- ✓ گروه‌های نقطه ای  $T_d$ ،  $T_h$  و  $O$  مولد  $24$  عمل تقارن هستند.
- ✓ گروه نقطه ای  $O_h$  مولد  $48$  عمل تقارن است.
- ✓ گروه نقطه ای  $I$  مولد  $60$  عمل تقارن و گروه نقطه ای  $I_h$  مولد  $120$  عمل تقارن است.
- ✓ گروه نقطه ای  $C_{nv}$  محور چرخشی  $S_n$  ندارد و بدلیل داشتن صفحه تقارن فعال نوری نیست.
- ✓ گروه نقطه ای  $D_{nh}$  محور چرخشی  $S_n$  و گروه نقطه ای  $D_{nd}$  محور چرخشی  $S_{2n}$  دارد.
- ✓ گروه‌های نقطه ای  $D_{nh}$  با  $n$  زوج و  $D_{nd}$  با  $n$  فرد مرکز تقارن دارند.

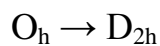
نکته مهم: در  $O_h$  سه نوع واپیچش داریم:

۱- واپیچش تراگونالی (چهارگوشه):  $O_h \rightarrow D_{4h}$

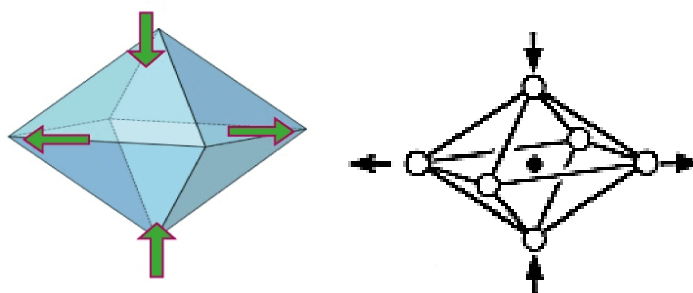


۲- واپیچش تری گونالی (مثلی):  $O_h \rightarrow D_{3d}$



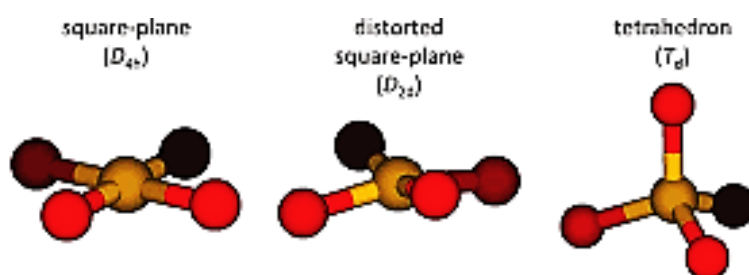


۳- واپیچش رومییک:



**نکته مهم:** واپیچش در چهاروجهی نیز وجود دارد و منجر به کاهش تقارن از  $T_d$  به  $D_{2d}$  می شود. نکته قابل توجه

اینجاست که تقارن  $D_{2d}$  حدواسط بین ساختارهای چهاروجهی و مربع مسطح است.



**نکته:** هر یک اعمال تقارنی را می توان بصورت یک ماتریس نمایش داد:

$$C_n: \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad S_n: \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

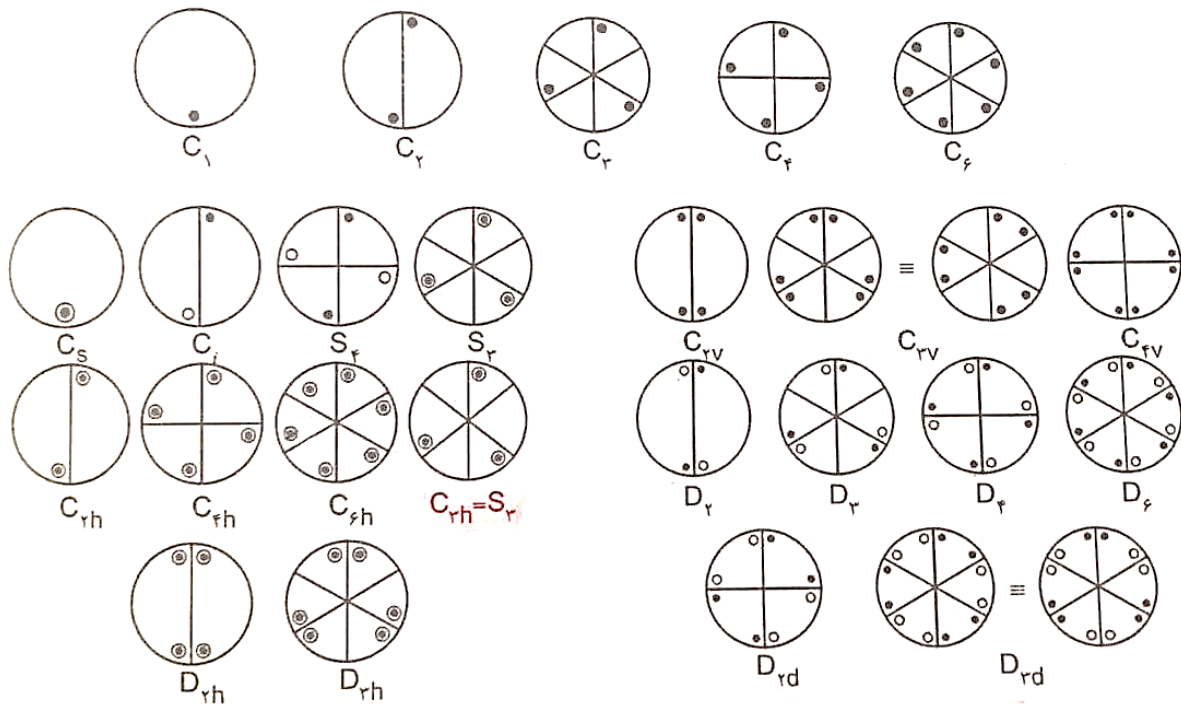
$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad i: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xy} : \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_{yz} : \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_{xz} : \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

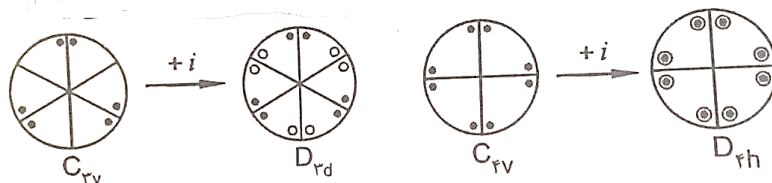
**تصاویر برجسته نما:**

برای تجسم و درک عمل تقارن روی مولکولها و بلورها از تصاویر برجسته نما استفاده می شود. در این تصاویر، اعمال تقارنی را روی صفحه xy تصور می کنند.

**نکته:** نقطه توپر ● در نیمکره +z و نقطه توخالی ○ در نیمکره -z قرار دارد.



**سوال:** در صورتیکه به گروه نقطه ای  $T_d$  و  $C_{4v}$  مرکز تقارن اضافه کنیم کدام گروههای نقطه ای بدست می آیند؟



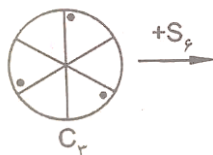
تست: با افزودن عمل تقارن  $S_6$  به گروه نقطه ای  $C_3$ ، کدام گروه نقطه ای بدست می آید؟

$C_{3v}$  (۴)

$C_{3h}$  (۳)

$D_{3h}$  (۲)

$S_6$  (۱)



سوال: پاسخ سوالات زیر را بنویسید:

$T_d + i \rightarrow$

$T + \sigma_h \rightarrow$

$O + (i \text{ or } \sigma_h) \rightarrow$

$D_{6h} - i \rightarrow$

$D_{4h} - i \rightarrow$

### جدول ضرب گروه

- جدول ضرب یک گروه معین از مرتبه  $h$ ، از  $h$  ردیف و  $h$  ستون و  $h^2$  حاصلضرب ممکن تشکیل می شود ( $h$  مرتبه گروه است).
  - در جدول ضرب گروه ترتیب اعضا در هیچکدام از ردیف ها و ستونها تکراری نخواهد بود ضمن اینکه هر عضو گروه فقط یکبار در هر ردیف و یا ستون ظاهر می شود.
  - در محل تقاطع ستونی با عنصر سرستون  $X$  و سطری با عنصر سر سطر  $Y$  حاصلضرب  $XY$  قرار می گیرد.
  - اعضا تشکیل دهنده گروههای نقطه ای، اعمال تقارن هستند و در جدول ضرب گروههای نقطه ای، حاصلضرب  $h$  عمل تقارن در یکدیگر را داریم.
- برای مثال، به گروههای زیر و جدول ضرب آنها دقت کنید:

$G_2$	E	A
E	E	A
A	A	E

$$AA=E$$

(A وارون خودش است)

$G_3$	E	A	B		
E	E	A	B	$AA=B$	
A	A	B	E	$BB=A$	
B	B	E	A	$AB=BA=E$ (A, B وارون هم هستند)	
$C_3$	E	$C_3^1$	$C_3^2$	$X=C_3^1$ (گروه حلقوی)	
E	E	$C_3^1$	$C_3^2$	$X^2=C_3^2$	
$C_3^1$	$C_3^1$	$C_3^2$	E	$X^3=C_3^1C_3^2=C_3^2=C_3^1=E$	
$C_3^2$	$C_3^2$	E	$C_3^1$	$X^4=C_3^2C_3^1=C_3^1=C_3^2$	
$C_4$	E	$C_4^1$	$C_4^2$	$C_4^3$	$X=C_4^1$
E	E	$C_4^1$	$C_4^2$	$C_4^3$	$X^2=C_4^1C_4^1=C_4^2$
$C_4^1$	$C_4^1$	$C_4^2$	$C_4^3$	E	$X^3=C_4^1C_4^2=C_4^3$
$C_4^2$	$C_4^2$	$C_4^3$	E	$C_4^1$	$X^4=C_4^2C_4^3=C_4^1C_4^2=C_4^3=E$
$C_4^3$	$C_4^3$	E	$C_4^1$	$C_4^2$	$X^5=C_4^3C_4^1=C_4^2$
					$X^6=C_4^3C_4^2=C_4^1$

در این گروهها هر عنصر وارون خودش است.

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$
E	E	$C_2$	i	$\sigma_h$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_h$	i
i	i	$\sigma_h$	E	$C_2$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	i	$C_2$	E

### طبقات اعمال تقارن

اگر A و B دو عنصر از یک گروه باشند و حاصلضرب  $X^{-1}AX = B$  باشد ( $X^{-1}$  وارون X است)، B نیز عضوی از گروه خواهد بود. این رابطه تبدیل تشابهی نام دارد و در اینصورت می گوئیم A و B مزدوج هم هستند. خصوصیات مهم عناصر مزدوج عبارتند از:

❖ هر عنصری مزدوج خودش است. بدین معنی که حداقل یک عنصر مانند  $X$  در گروه یافت می شود:

$$X^{-1}AX = A$$

❖ اگر  $A$  مزدوج  $B$  باشد و  $X^{-1}BX = A$ ، در اینصورت  $B$  نیز مزدوج  $A$  است و باید عنصری مانند  $Y$  در گروه

$$Y^{-1}AY = B \quad \text{وجود داشته باشد بطوریکه:}$$

❖ اگر  $A$  با  $B$  و  $C$  مزدوج باشد، در اینصورت  $B$  و  $C$  هم با یکدیگر مزدوج خواهند بود.

**نکته مهم:** عناصر یک گروه که مزدوج یکدیگر هستند در یک طبقه یا کلاس قرار می گیرند.

برای بدست آوردن جدول کاراکتر برای یک گروه نقطه ای معین لازم است پس از تعیین  $h$  عمل تقارن گروه، آنها را طبقه بندی کنیم.

✓ در تمام گروههای نقطه ای عنصر یکسانی  $E$  و مرکز وارونگی  $i$  هر کدام بطور جداگانه در یک طبقه از مرتبه یک قرار می گیرند.

✓ عنصر  $E$  با هیچیک از عناصر دیگر گروه مزدوج نیست:

$$A^{-1}EA = A^{-1}AE = EE = E$$

$$B^{-1}EB = B^{-1}BE = EE = E$$

برای مثال در زیر تبدیلات تشابهی عمل  $C_3^1$  در گروه نقطه ای  $C_{3v}$  آمده است:

$$E^{-1}C_3^1E = EEC_3^1 = C_3^1$$

$$C_3^{-1}C_3^1C_3^1 = C_3^2C_3^1C_3^1 = C_3^2C_3^2 = C_3^1$$

$$C_3^{-2}C_3^1C_3^2 = C_3^1C_3^1C_3^2 = C_3^1E = C_3^1$$

$$\sigma_V^{-1}C_3^1\sigma_V = \sigma_V C_3^1\sigma_V = \sigma_V\sigma_V'' = C_3^2$$

$$\sigma_V' - {}^1C_3 \sigma_V' = \sigma_V' C_3 \sigma_V' = \sigma_V' \sigma_V = C_3^2$$

$$\sigma_V'' - {}^1C_3 \sigma_V'' = \sigma_V'' C_3 \sigma_V'' = \sigma_V'' \sigma_V' = C_3^2$$

همانطور که مشخص است  $C_3^1$  و  $C_3^2$  و ارون یکدیگرند پس مزدوج یکدیگر هستند و در یک طبقه قرار می گیرند.

✓ پس مجموعه اعمال تقارن گروه نقطه ای  $C_{3v}$  را می توان بصورت زیر طبقه بندی کرد:

$$E \quad C_3^1 \quad C_3^2 \quad \sigma_V \quad \sigma_V' \quad \sigma_V''$$

$$E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_V$$

✓ برای گروه نقطه ای  $D_{3h}$  خواهیم داشت (سه صفحه  $\sigma_V$  معادلند اما با  $\sigma_h$  متفاوتند):

$$E \quad C_3^1 \quad C_3^2 \quad C_2 \quad C_2' \quad C_2'' \quad \sigma_h \quad S_3^1 \quad S_3^5 \quad \sigma_V \quad \sigma_V' \quad \sigma_V''$$

$$E \quad 2C_3 \quad 3C_2 \quad \sigma_h \quad 2S_3 \quad 3\sigma_V$$

### ماتریس‌ها

ماتریس آرایشی مستطیلی شکل از اعداد و یا علائمی از اعداد است. یک ماتریس با ابعاد  $m \times n$  شامل  $m$  سطر و  $n$  ستون می‌باشد.  $a_{ij}$  معرف یک عنصر از ماتریس است که در  $i$ مین سطر و  $j$ مین ستون قرار دارد. برای مثال عنصر  $a_{۱۳}$  در سطر اول و ستون سوم قرار گرفته است.

$$\begin{bmatrix} a_{۱۱} & a_{۱۲} & a_{۱۳} & \dots & \dots & \dots & a_{۱n} \\ a_{۲۱} & a_{۲۲} & a_{۲۳} & \dots & \dots & \dots & a_{۲n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m۱} & a_{m۲} & a_{m۳} & \dots & \dots & \dots & a_{mn} \end{bmatrix} \quad m \times n$$

چنانچه تعداد سطرها و ستونها در یک ماتریس با هم برابر باشند ( $m=n$ ) ماتریس مربع نامیده می‌شود. در یک ماتریس مربع عناصری که در آنها شماره سطر و ستون یکی است (یعنی عناصر  $a_{۱۱}, a_{۲۲}, \dots, a_{mm}$ ) و بطور کلی  $a_{ii}$  که در آن  $i=j$  است) عناصر قطری نامیده می‌شوند. ماتریسی که تمام عناصر آن بجز عناصر قطری صفر باشند ماتریس قطری نام دارد و ماتریس قطری که در آن عناصر قطری برابر یک باشد، ماتریس واحد نامیده می‌شود.

### تساوی، جمع و تفریق ماتریس‌ها

دو ماتریس  $A$  و  $B$  در صورتی با هم برابرند که ابعاد یکسانی داشته باشند و عناصر متناظر آنها یکسان باشند  $a_{ij} = b_{ij}$ . جمع و تفریق ماتریس‌ها در صورتی انجام پذیر است که ماتریس‌ها ابعاد یکسان داشته باشند. در اینصورت جمع و تفریق دو ماتریس شامل جمع یا تفریق همه عناصر نظیر هم خواهد بود. بنابراین برای بدست آوردن ماتریس  $C$  از جمع یا تفریق دو ماتریس  $A$  و  $B$  از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$A \pm B = C \quad a_{ij} \pm b_{ij} = c_{ij}$$

برای مثال

$$\begin{bmatrix} ۵ & ۲ \\ ۳ & ۰ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} ۶ & ۱ \\ ۴ & ۷ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ۱۱ & ۳ \\ ۷ & ۷ \end{bmatrix}$$

### ضرب ماتریس‌ها

ماتریس‌ها را می‌توان در اعداد یا ماتریسهای دیگر ضرب کرد. ضرب ماتریس  $[a_{ij}]$  در یک عدد بصورت زیر انجام می‌شود:

$$K [a_{ij}] = [K a_{ij}]$$

ضرب دو ماتریس در یکدیگر زمانی انجام پذیر است که دو ماتریس بر یکدیگر قابل انطباق باشند یعنی تعداد ستونهای یکی برابر تعداد سطرهای دیگری باشد. اگر ماتریس  $A$  از مرتبه  $(n \times h)$  و ماتریس  $B$  از مرتبه  $(h \times m)$  باشد می‌توانیم عمل ضرب  $AB = C$  را انجام دهیم که ماتریس  $C$  از مرتبه  $(n \times m)$  خواهد بود. عناصر ماتریس  $C$  از رابطه زیر بدست می‌آیند:

$$C_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj} \Rightarrow C_{ij} = a_{i1} b_{1j} + a_{i2} b_{2j} + \dots + a_{ih} b_{hj}$$

برای مثال به نحوه ضرب یک ماتریس  $۳ \times ۲$  در یک ماتریس  $۲ \times ۴$  توجه کنید:

$$\begin{bmatrix} a_{۱۱} & a_{۱۲} \\ a_{۲۱} & a_{۲۲} \\ a_{۳۱} & a_{۳۲} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{۱۱} & b_{۱۲} & b_{۱۳} & b_{۱۴} \\ b_{۲۱} & b_{۲۲} & b_{۲۳} & b_{۲۴} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{۱۱} & c_{۱۲} & c_{۱۳} & c_{۱۴} \\ c_{۲۱} & c_{۲۲} & c_{۲۳} & c_{۲۴} \\ c_{۳۱} & c_{۳۲} & c_{۳۳} & c_{۳۴} \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} c_{۱۱} &= a_{۱۱}b_{۱۱} + a_{۱۲}b_{۲۱} & c_{۲۱} &= a_{۲۱}b_{۱۱} + a_{۲۲}b_{۲۱} & c_{۳۱} &= a_{۳۱}b_{۱۱} + a_{۳۲}b_{۲۱} \\ c_{۱۲} &= a_{۱۱}b_{۱۲} + a_{۱۲}b_{۲۲} & c_{۲۲} &= a_{۲۱}b_{۱۲} + a_{۲۲}b_{۲۲} & c_{۳۲} &= a_{۳۱}b_{۱۲} + a_{۳۲}b_{۲۲} \\ c_{۱۳} &= a_{۱۱}b_{۱۳} + a_{۱۲}b_{۲۳} & c_{۲۳} &= a_{۲۱}b_{۱۳} + a_{۲۲}b_{۲۳} & c_{۳۳} &= a_{۳۱}b_{۱۳} + a_{۳۲}b_{۲۳} \\ c_{۱۴} &= a_{۱۱}b_{۱۴} + a_{۱۲}b_{۲۴} & c_{۲۴} &= a_{۲۱}b_{۱۴} + a_{۲۲}b_{۲۴} & c_{۳۴} &= a_{۳۱}b_{۱۴} + a_{۳۲}b_{۲۴} \end{aligned}$$

عمل ضرب در ماتریس‌ها عموماً تعویض پذیر نیست، زیرا اگر دو ماتریس  $A$  و  $B$  در جهت  $AB$  بر هم منطبق باشند ممکن است در جهت  $BA$  بر یکدیگر منطبق نشوند. تنها ماتریس‌های مربع در هر دو جهت شرط انطباق پذیری را



دارند که حتی در اینحالت نیز تعویض پذیری عموماً صادق نیست برای مثال:

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & 3 \\ 6 & 2 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 6 \\ 3 & 5 \end{bmatrix}$$

ضرب هر ماتریس در ماتریس واحد (E) با ابعاد معین تغییری در ماتریس ایجاد نمی‌کند:  
 $AE=A$   
 $AA^{-1}=E$  ماتریسهای مربعی می‌توانند معکوس داشته باشند. اگر  $A^{-1}$  معکوس A باشد خواهیم داشت:

### کاراکتر ماتریس

کاراکتر ماتریس برای ماتریسهای مربع تعریف می‌شود و حاوی کلیه اطلاعات ضروری موجود در ماتریس است. کاراکتر هر ماتریس مربع از جمع عناصر قطری آن بدست می‌آید و با علامت  $\chi$  (به زبان یونانی کای) نشان داده می‌شود:

$$\chi = a_{11} + a_{22} + a_{33} + \dots + a_{mm} = \sum_{i=1}^m a_{ii}$$

اگر  $AB=C$  و  $BA=D$  باشد در اینصورت کاراکترهای دو ماتریس C و D با یکدیگر برابرند برای مثال:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 5 & 2 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 5 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 2 & 9 \end{bmatrix} \quad \chi_{(C)} = 3 + 9 = 12$$

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 5 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & 2 \\ 11 & 7 \end{bmatrix} \quad \chi_{(D)} = 5 + 7 = 12$$

ماتریسهای مزدوج دارای کاراکترهای یکسان می‌باشند. ماتریسهای مزدوج مانند عناصر مزدوج یک گروه توسط عمل تبدیل تشابهی با هم در ارتباط هستند و روابط تبدیل تشابهی تغییری در کاراکتر ماتریس ایجاد نمی‌کند.

نکته: یک ماتریس مربعی با ابعاد  $m \times m$  را در نظر بگیرید:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & & a_{mm} \end{bmatrix}$$

اگر در این ماتریس عناصر غیر صفر وجود داشته باشد بطور اتفاقی در اطراف قطر ماتریس پخش خواهند شد چنانچه ماتریس به نمایش کاهش پذیر متعلق باشد می‌توان آن را به گونه‌ای نوآرایی کرد که عناصر صفر در اطراف قطر ماتریس، بطور متقارن پخش شوند. برای مثال یک ماتریس  $3 \times 3$  را در نظر بگیرید:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & 0 \\ b_{21} & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{bmatrix}$$

در این حالت این ماتریس به دو ماتریس کوچکتر با ابعاد  $2 \times 2$  و  $1 \times 1$  کاهش داده شده است. دو ماتریس حاصل از این نوآرایی به نمایشهای کاهش‌ناپذیر تعلق دارند و نمی‌توان آنها را به اندازه‌های کوچکتری کاهش داد (چگونگی این نوآرایی در کتابهای نظریه گروه توضیح داده شده است).

بنابراین فرایند کاهش هر ماتریسی که به نمایش کاهش‌پذیر متعلق باشد را می‌توان بصورت زیر نشان داد:

$$A \xrightarrow{\text{کاهش}} B$$

### استفاده از ماتریسها در نمایش اعمال تقارن

هر یک از پنج عمل تقارن یکسانی (E)، انعکاس ( $\sigma$ )، وارونگی (i)، چرخشی محض ( $C_n$ ) و چرخشی مرکب\* ( $S_n$ ) را می‌توان توسط یک ماتریس بیان کرد. برای اینکار یک نقطه در فضای سه بعدی با مختصات X و Y و Z را

بعنوان پایه انتخاب کرده و تأثیر اعمال تقارن بر روی آن را بوسیله ماتریس نشان می‌دهیم.

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

عمل یکسانی تغییری در مختصات نقطه ایجاد نمی‌کند:

$$\sigma_{xy}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ \bar{Z} \end{bmatrix}$$

انعکاس نسبت به صفحه  $\sigma_{xy}$  تنها مختصه  $Z$  را منفی می‌کند:

و به همین ترتیب برای صفحات  $\sigma_{yz}$  و  $\sigma_{xz}$  خواهیم داشت:

$$\sigma_{xz}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ \bar{Y} \\ Z \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{yz}: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{X} \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

عمل وارونگی نسبت به مرکز  $i$  هر سه مختصه را منفی می‌کند:

$$i: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{X} \\ \bar{Y} \\ \bar{Z} \end{bmatrix}$$

با انتخاب محور  $Z$  به‌عنوان محور چرخشی، مختصه  $Z$  بدنبال چرخش حول این محور بدون تغییر باقی می‌ماند  $Z_2 = Z_1$  و برای تبدیلات  $X$  و  $Y$  نیز داریم:  $Y_2 = X_1 \sin \theta + Y_1 \cos \theta$   $X_2 = X_1 \cos \theta - Y_1 \sin \theta$   
 $Z_1, Y_1, X_1$  مختصات اولیه،  $Z_2, Y_2, X_2$  مختصات نهایی و  $\theta$  زاویه چرخش است. این نتیجه برای یک حرکت چرخشی در جهت مثلثاتی یعنی در خلاف جهت عقربه‌های ساعت می‌باشد.

بنابراین ماتریس عمل چرخش به اندازه  $\theta$  درجه حول محور  $Z$  و در جهت عقربه‌های ساعت بصورت زیر است:

$$C_n: \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_2 \\ Y_2 \\ Z_2 \end{bmatrix}$$

$$\chi_{(C_n)} = \gamma \cos \theta + 1$$

برای محور  $C_2$  و چرخش  $180^\circ$  بدور محور  $Z$  و در جهت عقربه‌های ساعت، بجای زاویه  $\theta$  مقدار  $180^\circ$  را قرار

می‌دهیم زیرا طبق قراردادهای مثلثاتی زاویه منفی با چرخشی در جهت حرکت عقربه‌های ساعت مطابقت دارد.

چرخش مرکب حول محور  $Z$  و به اندازه زاویه  $\theta$  در جهت عقربه‌های ساعت، علامت مختصه  $Z$  را تغییر داده و همان تبدیلات  $X$  و  $Y$  بوسیله چرخش محض را ایجاد می‌کند. بنابراین ماتریس آن بصورت زیر خواهد بود:

$$S_n: \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_2 \\ Y_2 \\ Z_2 \end{bmatrix}$$

$$\chi_{(S_n)} = \gamma \cos \theta - 1$$

عموماً می‌توان با ضرب ماتریس‌هایی که اعمال تقارنی را بیان می‌کنند، ماتریس حاصلضرب جدیدی بدست آورد که خود نشان دهنده یک عمل تقارنی (اغلب یک عمل تقارنی دیگر) است. برای مثال حاصلضرب دو عمل تقارنی

$$\sigma_{xy} \cdot C_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = i$$

$(S_2 = \sigma_{xy} \cdot C_2)$  برابر عمل تقارنی  $i$  است.

**نکته مهم:** ماتریس های تبدیل همگی مربعی هستند چون تعداد بردارها و یا توابع بوسیله هیچ عمل تقارنی تغییر نمی کند.

- ❖ یک نمایش کاهش پذیر از ثبت کاراکتر ماتریس هایی بدست می آید که می توان آنها را به دو یا چند ماتریس دیگر با ابعاد کوچکتر کاهش داد.
- ❖ یک نمایش کاهش ناپذیر مجموعه ای متشکل از کاراکتر ماتریس های کاهش ناپذیر است.
- ❖ تعداد نمایش های کاهش ناپذیر برای هر گروه با تعداد طبقه های موجود در آن گروه برابر است. برای مثال گروه نقطه ای  $C_{2v}$  چهار طبقه مرتبه یک شامل اعمال تقارنی  $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$  و چهار نمایش کاهش ناپذیر با نمادهای تقارنی  $B_2, B_1, A_2, A_1$  دارد.

### جدول کاراکتر

در این قسمت به مفهوم جدول کاراکتر و اطلاعاتی که می توان از آن استخراج کرد می پردازیم. در همه حالت ها هر جدول کاراکتری از شش بخش (a-f) تشکیل شده است.

(a)	(b)		
(f)	(c)	(d)	(e)

- ❖ **(a)** نماد شون فلیز (schoen flies) را برای گروه نقطه ای ارائه می دهد مانند:  $C_{2h}, D_{2d}$  و ...
- ❖ **(b)** اعمال تقارنی گروه را بصورت طبقات و با ذکر تعداد اعضای موجود در هر طبقه نشان می دهد.
- ❖ **(c)** کاراکترها را برای کلیه نمایش های کاهش ناپذیر از هر طبقه اعمال تقارن فهرست می کند.
- ❖ **(d)** این ستون حاوی نمادهای تک بعدی  $R_z, R_y, R_x, Z, Y, X$  است که پایه هایی برای تشکیل نمایش های کاهش ناپذیر هستند.  $Z, Y, X$  به ترتیب به بردارهای انتقالی  $T_z, T_y, T_x$  و یا اوربیتال های  $p_z, p_y, p_x$  هستند و  $R_z, R_y, R_x$  بردارهای چرخشی حول محورهای  $Z, Y, X$  می باشند. این ستون دارای اطلاعات ویژه ای جهت تفسیر طیف های IR است.

❖ (e) این ستون نشان می دهد که چگونه توابعی که از اختلاط دوتایی  $x, y, z$  (مثلا  $xz$  یا  $yz$ ) تشکیل شده اند پایه هایی برای نمایش کاهش ناپذیر بوجود می آورند. ضمن اینکه نشان دهنده تقارن اوربیتالهای  $d$  نیز می باشند. این ستون دارای اطلاعات مهمی در بحث طیف رامان است.

❖ (f) در این قسمت نمادهای تقارنی مناسب برای نمایش های کاهش ناپذیر نشان داده شده است. این نمادها به نمادهای مولیکن مشهور هستند و بصورت زیر تعیین می شوند:

- کلیه نمایش های کاهش ناپذیر یک بعدی (که کاراکتر عمل تقارنی E در آنها ۱ است) را با نمادهای A و B، نمایش های دو بعدی (که کاراکتر عمل تقارنی E در آنها ۲ است) را با نماد E (با عمل یکسانی اشتباه نشود) و نمایش های سه بعدی را با نماد T در بعضی منابع با F نشان می دهند.
- یک نمایش کاهش ناپذیر تک بعدی اگر نسبت به چرخش حول محور با بالاترین درجه  $C_n$  متقارن باشد، با نماد A و اگر نسبت به آن عمل ضدمتقارن باشد با نماد B نشان داده می شود.
- اغلب نماد مولیکن علاوه بر یک حرف، دارای زیروند و بالوندهایی هستند:

۱- برای گروههای که مرکز وارونگی دارند زیروندهای  $g$  (زوج) و  $u$  (فرد) بکار می روند. این زیروندها نشان می دهد که نمایش کاهش ناپذیر به ترتیب نسبت به عمل وارونگی در یک مرکز تقارن، متقارن (+) و ضدمتقارن (-) است.

۲- در نمایش های A و B زیروندهای ۱ و ۲ نشان می دهند که نمایش کاهش ناپذیر نسبت به عمل تقارن  $C_2$  عمود بر  $C_n$  (و یا در صورت نداشتن این محور نسبت به عمل تقارن انعکاس  $\sigma_v$ ) به ترتیب متقارن و ضدمتقارن است.

۳- اگر نمایش کاهش ناپذیر نسبت به انعکاس در صفحه  $\sigma_h$  متقارن باشد (+) با بالوند ' و چنانچه ضدمتقارن باشد (-) با بالوند '' نشان داده می شود.

### نمایش کاهش ناپذیر گروه نقطه ای $C_{2v}$

در زیر جدول کاراکتر مربوط به گروه نقطه ای  $C_{2v}$  با داشتن چهار طبقه و چهار نمایش کاهش ناپذیر آمده است:

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$	مبناهای خطی	مبناهای توان دوم	مبناهای توان سوم
$A_1$	۱	۱	۱	۱	$T_z$	$x^2, y^2, z^2$	$z^3, z(x^2 - y^2)$
$A_2$	۱	۱	-۱	-۱	$R_z$	xy	xyz
$B_1$	۱	-۱	۱	-۱	$T_x, R_y$	xz	$xz^2, x(x^2 - 3y^2)$
$B_2$	۱	-۱	-۱	۱	$T_y, R_x$	yz	$yz^2, y(3x^2 - y^2)$

❖ برای بدست آوردن نمایش های عددی، لازم است پایه هایی را در مولکول انتخاب کرده و اثرات اعمال تقارنی بر روی آنها را بصورت عددی نشان دهیم. این پایه ها می توانند بردارهای انتقالی  $T_x, T_y, T_z$ ، بردارهای چرخشی  $R_x, R_y, R_z$  و یا بردارهای ارتعاشی باشند.

❖ چنانچه جهت بردار (و یا علامت اوربیتال) در اثر انجام عمل تقارن تغییر نکند، تاثیر عمل تقارن را با عدد +۱ و در صورت معکوس شدن جهت بردار (و یا تغییر علامت اوربیتال) با عدد -۱ نمایش می دهیم.

❖ در بعضی از جداول x, y, z در ستون یک بعدی نوشته شده است که بیانگر بردارهای  $T_x$  و  $T_y$  و  $T_z$  و یا اوربیتالهای  $p_x, p_y, p_z$  هستند. ضمن اینکه نمایش های عددی اعمال تقارن برای اوربیتالهای  $p_x$  با بردار  $T_x, p_y$  با  $T_y$  و  $p_z$  با  $T_z$  یکسان است.

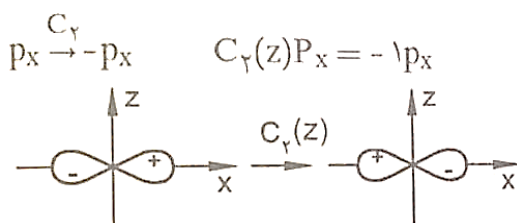
اکنون اثر اعمال تقارن گروه  $C_{2v}$  را روی اوربیتالهای p در نظر می گیریم:  $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$

• با انجام عمل یکسانی تغییری در اوربیتال  $p_x$  ایجاد نمی شود. بنابراین نمایش عددی تاثیر عمل تقارن E، +۱ است.

$$p_x \xrightarrow{E} p_x$$

$$E p_x = + 1 p_x$$

• چرخش  $C_2$  حول محور z علامت اوربیتال  $p_x$  را تغییر می دهد. عدد -۱ نشان دهنده تاثیر عمل تقارن  $C_2$  است.



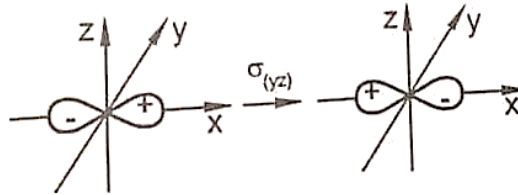
- با انجام عمل تقارن  $\sigma_{xz}$  تغییر در این اوربیتال انجام نمی شود بنابراین عمل تقارن با عدد +1 نشان داده می شود.

$$p_x \xrightarrow{\sigma_{xz}} p_x \quad \sigma_{xz} p_x = +1 p_x$$

- برای انعکاس در صفحه  $\sigma_{yz}$  نیز داریم:

$$p_x \xrightarrow{\sigma_{yz}} -p_x$$

$$\sigma_{yz} p_x = -1 p_x$$



پس اوربیتال  $p_x$  (و یا بردار  $T_x$ ) نسب به  $E$  و  $\sigma_{xy}$  متقارن و نسبت به  $C_2(z)$  و  $\sigma_{yz}$  ضدمتقارن است.

چهار نمایش عددی بدست آمده تشکیل یک نمایش کاهش ناپذیر در گروه نقطه ای  $C_{2v}$  را می دهند (زیرا اثر هر عمل تقارنی بوسیله یک ماتریس کاهش ناپذیر با ابعاد  $1 \times 1$  نشان داده شده است).

این نمایش کاهش ناپذیر به نماد  $B_1$  تعلق دارد.

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$B_1$	1	-1	1	-1	$T_x$

$$E p_y = p_y$$

این بار تاثیر اعمال تقارن گروه را روی اوربیتال های  $p_z$  و  $p_y$  بررسی می کنیم:

$$C_2(z) p_y = -p_y$$

$$\sigma_{xz} p_y = -p_y$$

$$\sigma_{yz} p_y = p_y$$

که بدین ترتیب نمایش  $B_2$  گروه  $C_{2v}$  را تشکیل می دهند.

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y$

اوربیتال  $p_y$  (و یا بردار  $T_y$ ) نسب به  $E$  و  $\sigma_{yz}$  متقارن و نسبت به  $C_2(z)$  و  $\sigma_{xz}$  ضدمتقارن است.

تمام اعمال تقارن گروه  $C_{2v}$  اوربیتال  $p_z$  را بدون تغییر باقی می گذارند.

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$A_1$	۱	۱	۱	۱	$T_z$

این نمایش کاهش ناپذیر به نماد تقارنی  $A_1$  تعلق دارد و متقارن تام نامیده می شود (تمام گروههای نقطه ای متقارن تام دارند).

بدین ترتیب سه نمایش کاهش ناپذیر گروه نقطه ای  $C_{2v}$  معلوم شدند. برای نمای چهارم اوربیتالهای s و d را به عنوان پایه اختیار می کنیم:

هر سه اوربیتال s،  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  در گروه  $C_{2v}$  متقارن تام هستند.

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$A_1$	۱	۱	۱	۱	$T_z   z^2, x^2-y^2$

اوربیتال  $d_{xy}$  به نمایش  $A_2$  تعلق دارد:

$$E d_{xy} = d_{xy}$$

$$C_2 d_{xy} = d_{xy}$$

$$\sigma_{xz} d_{xy} = -d_{xy}$$

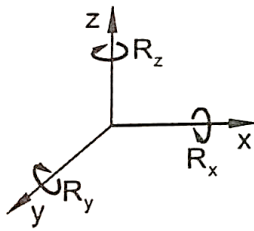
$$\sigma_{yz} d_{xy} = -d_{xy}$$

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$A_2$	۱	۱	-۱	-۱	$xy$

اوربیتال  $d_{xz}$  به نمایش  $B_1$  و اوربیتال  $d_{yz}$  به نمایش  $B_2$  تعلق دارد.

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$B_1$	۱	-۱	۱	-۱	$xz$
$B_2$	۱	-۱	-۱	۱	$yz$

حالا به بررسی بردارهای چرخشی می پردازیم تا ببینیم هر یک به کدامیک از چهار نمایش کاهش ناپذیر و نماد تقارنی آنها تعلق دارد.



جهت چرخش در جهت عقربه‌های ساعت است

با انجام عمل چرخش  $C_2$  حول محور  $z$  و انعکاس  $\sigma_{xz}$  جهت چرخش بردار  $R_x$  تغییر می کند اما اعمال  $E$  و  $\sigma_{yz}$

تغییری در جهت چرخش ایجاد نمی کنند. پس:

$$ER_x = R_x \quad C_2(z)R_x = -R_x$$

بردار چرخشی  $R_x$  به نماد تقارنی  $B_2$  در گروه  $C_{2v}$  تعلق دارد.

$$\sigma_{xz} R_x = -R_x \quad \sigma_{yz} R_x = R_x$$

برای  $R_y$  و  $R_z$  نیز داریم:

$$\begin{array}{llll} ER_y = R_y & C_2(z)R_y = -R_y & C_2(z)R_z = R_z & ER_z = R_z \\ \sigma_{xz} R_y = -R_y & \sigma_{yz} R_y = -R_y & \sigma_{xz} R_z = -R_z & \sigma_{yz} R_z = -R_z \end{array}$$

بردار چرخشی  $R_z$  به نماد تقارنی  $A_2$  و بردار چرخشی  $R_y$  به نماد تقارنی  $B_1$  تعلق دارد.

چنانچه نقطه ای با مختصات  $[x,y,z]$  را در گروه نقطه ای  $C_{2v}$  بعنوان پایه انتخاب کنیم، ماتریس های زیر برای

اعمال تقارن گروه بدست می آیند:

$$\begin{array}{ll} E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \chi_{(E)} = 3 & C_2(z): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \chi_{(C_2)} = -1 \\ \sigma_v = \sigma_{xz}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \chi_{(\sigma_v)} = 1 & \sigma'_v = \sigma_{yz}: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \chi_{(\sigma'_v)} = 1 \end{array}$$

نمایش عددی بدست آمده (یعنی 1، 1، -1 و 3) یک نمایش کاهش پذیر است زیرا هر یک از ماتریس های بالا را

می توان به سه ماتریس با ابعاد  $1 \times 1$  کاهش داده و به سه نمایش کاهش ناپذیر دست یافت.

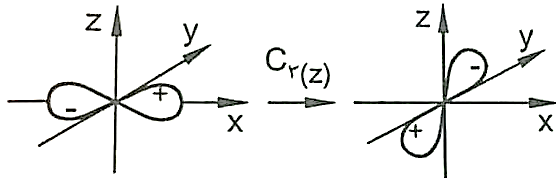


$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$\Gamma$	۳	-۱	۱	۱

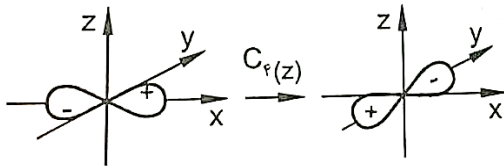
نمایش کاهش پذیر

به شکل های زیر دقت کنید:

با انجام چرخش  $C_3$  به دور محور z اوربیتال  $p_x$  بین محورهای x و y قرار می گیرد.



اوربیتال  $p_x$  با انجام چرخش  $C_4$  حول محور z به  $p_y$  تبدیل می شود.



**نکته:** در گروه های نقطه ای که در آنها بردارها (و یا اوربیتالها) با انجام اعمال تقارنی گروه به یکدیگر تبدیل می شوند و یا تحت روابطی با یکدیگر مرتبط هستند باید آن بردارها را همزمان بعنوان پایه برای بدست آوردن نمایش های کاهش ناپذیر در نظر بگیریم.

به عنوان مثال، در گروه های نقطه ای  $C_{3v}$  و  $C_{4v}$  بردارهای  $(T_x, T_y)$  و  $(R_x, R_y)$  همزمان بعنوان پایه انتخاب می شوند.

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix}, \chi(E) = 2$$

$$C_2: \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -T_y \\ T_x \end{bmatrix}, \chi(C_2) = 0 \quad C_2 = C_2^2: \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -T_x \\ -T_y \end{bmatrix}, \chi(C_2) = -2$$

$$\sigma_v = \sigma_{xz}: \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_x \\ -T_y \end{bmatrix}, \chi(\sigma_v) = 0 \quad \sigma'_v = \sigma_{yz}: \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -T_x \\ T_y \end{bmatrix}$$

$$\sigma_d: \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_y \\ T_x \end{bmatrix}, \chi(\sigma_d) = 0 \quad \sigma'_d: \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -T_y \\ -T_x \end{bmatrix}$$

$C_{2v}$	E	$2C_2$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$(T_x, T_y)$
E	۲	۰	-۲	۰	۰	

بنابراین  $(T_x, T_y)$  در گروه نقطه ای  $C_{4v}$  یک نمایش کاهش ناپذیر با نماد تقارنی E را ایجاد می کنند. در این گروه  $(R_x, R_y)$  نیز به همین نماد تقارنی تعلق دارند.

بردارها (و یا اوربیتالهایی) که همزمان به عنوان پایه انتخاب می شوند با یکدیگر هم انرژی هستند، برای مثال در گروه  $C_{4v}$  اوربیتال  $p_x$  با  $p_y$  و اوربیتال  $d_{xz}$  با  $d_{yz}$  هم انرژی هستند.

برای یک نمایش دو بعدی و مبنای  $(T_x, T_y)$  داریم:

$$C_n \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} \Rightarrow \chi_{(C_n)} = 2\cos\theta \quad (C_n \text{ منطبق بر محور } Z \text{ است})$$

$$S_n \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} \Rightarrow \chi_{(S_n)} = 2\cos\theta$$

در نتیجه ماتریس عمل تقارنی C3 در گروه نقطه ای C3v برای پایه  $(T_x, T_y)$  بصورت زیر خواهد بود:

$$\theta = -120^\circ$$

$$C_3: \begin{bmatrix} \cos(-120^\circ) & \sin(-120^\circ) \\ -\sin(-120^\circ) & \cos(-120^\circ) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\chi_{(C_3)} = 2\cos 120^\circ = -1$$

### تبدیل نمایش های کاهش پذیر

برای اینکه بدانیم یک نمایش کاهش ناپذیر چند بار در نمایش کاهش پذیر تکرار می شود از رابطه عمومی زیر استفاده می کنیم:

$$a_p = \frac{1}{h} \sum_g n_g \chi_R \chi_p$$

$a_p$ : تعداد دفعات تکرار نمایش کاهش ناپذیر p در نمایش کاهش پذیر  
 $h$ : مرتبه گروه

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3C_2$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0
$\Gamma_a$	5	2	-1
$\Gamma_b$	7	1	-3

$n_g$ : تعداد اعمال تقارن موجود در طبقه مورد نظر

$\chi_R$ : کاراکتر نمایش کاهش پذیر برای عملهای تقارن طبقه مورد نظر

$\chi_p$ : کاراکتر نمایش کاهش ناپذیر برای عملهای تقارن طبقه مورد نظر

این جمع شامل کلیه طبقات گروه خواهد بود.

به عنوان مثال، برای کاهش نمایش کاهش پذیر  $\Gamma_a$  به اجزا کاهش ناپذیر خود از فرمول کاهش استفاده می کنیم):

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{A_1} &= \frac{1}{6} [(1 \times 5 \times 1) + (2 \times 2 \times 1) + (3 \times -1 \times 1)] = 1 \\ \alpha_{A_2} &= \frac{1}{6} [(1 \times 5 \times 1) + (2 \times 2 \times 1) + (3 \times -1 \times -1)] = 2 \\ \alpha_E &= \frac{1}{6} [(1 \times 5 \times 2) + (2 \times 2 \times -1) + (3 \times -1 \times 0)] = 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Gamma_a = A_1 + 2A_2 + E$$

برای سادگی می توان از ترتیب زیر استفاده کرد:

کاراکتر نمایش کاهش پذیر \* کاراکتر نمایش گاه ناپذیر \* تعداد اعمال طبقه

برای نمایش  $\Gamma_b$  داریم:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{A_1} &= \frac{1}{6} [(7 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 2) + (-3 \times 1 \times 3)] = 0 \\ \alpha_{A_2} &= \frac{1}{6} [(7 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 2) + (-3 \times -1 \times 3)] = 3 \\ \alpha_E &= \frac{1}{6} [(7 \times 2 \times 1) + (1 \times -1 \times 2) + (-3 \times 0 \times 3)] = 2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Gamma_b = 3A_2 + 2E$$

**مثال:** نمایش های کاهش پذیر زیر را به اجزای کاهش ناپذیر آنها تبدیل کنید:

$C_{\Gamma_V}$	E	$2C_2$	$C_2$	$2\sigma_V$	$2\sigma_d$	(ب)	$C_{\Gamma_H}$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$	(الف)
$\Gamma_2$	6	0	2	0	0		$\Gamma_1$	2	0	-2	0	

پاسخ: الف)

$$\alpha_{A_g} = \frac{1}{4} [(2 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 1) + (-2 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 1)] = 0$$

$$\alpha_{B_g} = \frac{1}{4} [(2 \times 1 \times 1) + (0 \times -1 \times 1) + (-2 \times 1 \times 1) + (0 \times -1 \times 1)] = 0$$

$$\alpha_{A_u} = \frac{1}{4} [(2 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 1) + (-2 \times -1 \times 1) + (0 \times -1 \times 1)] = 1$$

$$\alpha_{B_u} = \frac{1}{4} [(2 \times 1 \times 1) + (0 \times -1 \times 1) + (-2 \times -1 \times 1) + (0 \times 1 \times 1)] = 1$$

$$\Gamma_1 = A_u + B_u$$

$$\alpha_{A_1} = \frac{1}{\lambda} [(6 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 2) + (2 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 2) + (0 \times 1 \times 2)] = 1 \quad (\text{ب})$$

$$\alpha_{A_2} = \frac{1}{\lambda} [(6 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 2) + (2 \times 1 \times 1) + (0 \times -1 \times 2) + (0 \times -1 \times 2)] = 1$$

$$\alpha_{B_1} = \frac{1}{\lambda} [(6 \times 1 \times 1) + (0 \times -1 \times 2) + (2 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 2) + (0 \times -1 \times 2)] = 1$$

$$\alpha_{B_2} = \frac{1}{\lambda} [(6 \times 1 \times 1) + (0 \times -1 \times 2) + (2 \times 1 \times 1) + (0 \times -1 \times 2) + (0 \times 1 \times 2)] = 1$$

$$\alpha_E = \frac{1}{\lambda} [(6 \times 2 \times 1) + (0 \times 0 \times 2) + (2 \times -2 \times 1) + (0 \times 0 \times 2) + (0 \times 0 \times 2)] = 1$$

$$\Rightarrow \Gamma_T = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + E$$

اکنون به تعدادی از روابط مهم کاراکتر ماتریس نمایش های کاهش ناپذیر که در تمام گروههای نقطه ای باید برقرار باشند اشاره می کنیم:

(i) مجموع مربعات کاراکترهای هر نمایش کاهش ناپذیر باید با تعداد اعمال تقارنی گروه (h) برابر باشد:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

در این رابطه h مرتبه گروه، R هر عمل تقارنی گروه و  $\chi_i(R)$  کاراکتر عمل تقارنی R در نمایش کاهش ناپذیر i است. این جمع باید روی تمام اعمال تقارنی گروه اجرا شود. برای مثال نمایش  $A_2$  در گروه نقطه ای  $C_{3v}$  را در نظر بگیرید:

$$[k(E)]^2 + 2[k(C_3)]^2 + 3[k(\sigma_v)]^2 = (1)^2 + 2(1)^2 + 3(-1)^2 = 6$$

و برای نمایش  $B_1$  در گروه نقطه ای  $D_4$  داریم:

$$[k(E)]^2 + 2[k(C_4)]^2 + [k(C_2)]^2 + 2[k(C_2')]^2 + 2[k(C_2'')]^2 =$$

$$(1)^2 + 2(-1)^2 + (1)^2 + 2(1)^2 + 2(-1)^2 = 8$$

(ii) هر دو نمایش کاهش ناپذیر در یک گروه نقطه‌ای باید نسبت به هم متعامد باشند و رابطه زیر بین کاراکترهای آنها برقرار باشد (I و J دو نمایش کاهش ناپذیر متفاوت هستند):

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$$

برای مثال در مورد دو نمایش  $A_1$  و  $E$  در گروه  $C_{3v}$  داریم:

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij}$$

$\delta_{ij} = 1$      $i=j$   
 $\delta_{ij} = 0$      $i \neq j$

$\delta_{ij}$  نشانه دلتای کرونکر است وقتی  $i=j$  است مقدار آن 1 و هنگامی که  $i \neq j$  است برابر صفر است. از روابط ذکر شده می‌توان در بدست آوردن جداول کاراکتر و یا بررسی آنها استفاده نمود (با در نظر گرفتن اینکه هر گروه نقطه‌ای نمایش متقارن تام را که در آن تمام کاراکترها برابر (+1) هستند دارد و تعداد نمایش‌های کاهش ناپذیر باید با تعداد طبقات یکسان باشد بطریق ریاضی و با استفاده از روابط بالا می‌توان جدول کاراکتر را بدست آورد).  
\* حال با ذکر چند مثال نکاتی را برایتان توضیح می‌دهیم:

با استفاده از جدول کاراکتر برای هر یک از گروه‌های نقطه‌ای  $D_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{2h}, T_d$  و  $O_h$  نماد تقارنی هر یک از اوربیتالهای  $p$  و  $d$  را مشخص کنید.

**پاسخ:** در مورد اوربیتالها نمادهای تقارنی با حروف کوچک نشان داده می‌شوند.

اوربیتال  $p_z$  در گروه نقطه‌ای  $D_3$  به نماد تقارنی  $a_1$  تعلق دارد (و یا دارای تقارن  $a_1$  است).

$$D_3: p_z(a_1), (p_x, p_y)(e), d_{z^2}(a_1), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})(e), (d_{yz}, d_{xz})(e)$$

$$C_{3v}: p_z(a_1), (p_x, p_y)(e), d_{z^2}(a_1), d_{x^2-y^2}(b_1), d_{xy}(b_2), (d_{xz}, d_{yz})(e)$$

$$D_{2h}: p_z(a_{2u}), (p_x, p_y)(e_u), d_{z^2}(a_{1g}), d_{x^2-y^2}(b_{1g}), d_{xy}(b_{2g}), (d_{xz}, d_{yz})(e_g)$$

$$T_d: (p_z, p_x, p_y)(t_2), (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})(e), (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})(t_2)$$

همانطور که ملاحظه می‌شود در گروه نقطه‌ای  $T_d$  اوربیتالهای  $p$  و اوربیتالهای  $d$  بین محوری تقارن یکسانی دارند.

$$O_h: (p_z, p_x, p_y)(t_{1u}), (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})(e_g), (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})(t_{2g})$$

هر چه تقارن مولکول بیشتر شود، تعداد اوربیتالهای همتراز افزایش می‌یابد بگونه‌ای که در گروه نقطه‌ای  $I_h$  هر پنج اوربیتال  $d$  با یکدیگر هم انرژی هستند.

**مثال ۱۴:** کاراکترهای نمایش‌های ضربی مستقیم زیر را برای گروه  $D_{3d}$  پیدا کنید و نمایش‌های کاهش ناپذیر

$$A_{2g} \times A_{2u} \qquad E_g \times E_u$$

مربوط را بنویسید.

**پاسخ:** برای این کار باید کاراکترهای نمایش‌های داده شده را در یکدیگر ضرب کنیم و چنانچه نمایش بدست آمده یک نمایش کاهش پذیر بود آن را با استفاده از فرمول کاهش به اجزای کاهش ناپذیر خود کاهش دهیم.

$D_{3d}$	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	نمایش کاهش ناپذیر $=A_{1u}$
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	
$A_{2g} \times A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	

با مراجعه به جدول کاراکتر گروه  $D_{3d}$  ملاحظه می کنیم که نمایش بدست آمده کاهش ناپذیر است و به گونه تقارنی  $A_{1u}$  تعلق دارد.

$D_{3d}$	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0
$E_g \times E_u$	4	1	0	-4	-1	0

نمایش کاهش پذیر

$$\alpha_{A_{1g}} = \frac{1}{12} [4 + 2 + 0 - 4 - 2 + 0] = 0$$

$$\alpha_{A_{2g}} = \frac{1}{12} [4 + 2 + 0 - 4 - 2 + 0] = 0$$

$$\alpha_{E_g} = \frac{1}{12} [8 - 2 + 0 - 8 + 2 + 0] = 0$$

$$\alpha_{A_{1u}} = \frac{1}{12} [4 + 2 + 0 + 4 + 2 + 0] = 1$$

$$\alpha_{A_{2u}} = \frac{1}{12} [4 + 2 + 0 + 4 + 2 + 0] = 1$$

$$\alpha_{E_u} = \frac{1}{12} [8 - 2 + 0 + 8 - 2 + 0] = 1$$

$$\Rightarrow E_g \times E_u = A_{1u} + A_{2u} + E_u$$

برخی از قواعد مربوط به ارزیابی ضرب مستقیم در گروههای تقارن بصورت زیر است:

$A \times A = A$	$B \times A = B$	$g \times g = g$	پریمها	زیروندا
$A \times B = B$	$B \times B = A$	$g \times u = u$	'x' = '	$1 \times 1 = 1$
$A \times E = E$	$B \times E = E$	$u \times g = u$	'x' = "	$1 \times 2 = 2$
$A \times T = T$	$B \times T = T$	$u \times u = g$	"x' = "	$2 \times 1 = 2$
			"x" = '	$2 \times 2 = 1$

مثال ۱۵: در مولکولهای  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $BF_3$ ,  $\Gamma_\sigma$  را نوشته و نشان دهید پیوندهای سیگما به کدام نمادهای تقارنی تعلق دارند؟

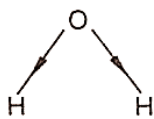
**پاسخ:** پیوندهای سیگما (و یا پی) را می توان مانند بردارها بعنوان پایه ای برای نمایش های عددی انتخاب کرد. در این حالت بردارهایی که تحت عمل تقارنی R جابجا نشوند دارای سهم +1 در  $\chi_{(R)}$  هستند و بردارهایی که تحت عمل تقارنی با یکدیگر جابه جا شوند دارای سهم صفر در  $\chi_{(R)}$  می باشند.

در مولکول  $H_2O$  صفحه مولکول را صفحه yz در نظر گرفته و محور x را عمود بر آن رسم می کنیم. در این حالت دو پیوند سیگما تحت اعمال تقارنی E و  $\sigma_{yz}$  هیچگونه تغییری نمی کنند و سهم هر کدام +1 است و  $\chi_{(E)}$  و  $\chi_{(\sigma_{yz})}$  برابر ۲ خواهد بود. اما اعمال تقارنی  $C_2(z)$  و  $\sigma_{xz}$  باعث جابجایی دو بردار شده و کاراکتر ماتریس آنها صفر می باشد.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\Gamma_\sigma$	2	0	0	2

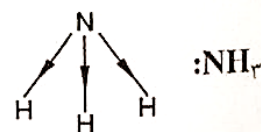
با استفاده از فرمول کاهش  $= A_1 + B_2$

بنابراین پیوندهای سیگما در مولکول  $H_2O$  دارای تقارن  $A_1$  و  $B_2$  می باشند (و اوربیتالهایی که در پیوندها شرکت می کنند باید از نظر تقارنی همانند تقارن پیوندها باشند).



$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\sigma$	3	0	1

$= A_1 + E$

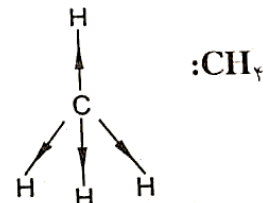


پیوندهای سیگما در مولکول  $NH_3$  (تقارن  $C_{3v}$ ) به نمایشهای  $A_1$  و B تعلق دارند (با استفاده از جدول کاراکتر

خواهیم دید که اوربیتالهای  $p_y, p_x, s$  اتم نیتروژن برای همپوشانی با اوربیتالهای هیدروژنها مناسبند).

$T_d$	E	$1C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_\sigma$	4	1	0	0	2

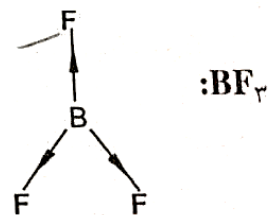
$$=A_1 + T_2$$



در مولکول متان (تقارن  $T_d$ ) پیوندهای سیگما دارای تقارن  $A_1 + T_2$  می باشند (اوربیتالهای  $s$  و  $p$  اتم کربن برای همپوشانی و ایجاد پیوند مناسبند. البته اوربیتالهای  $d$  بین محوری نیز تقارن  $t_2$  داشته و مثلاً در ترکیبی مانند  $MnO_4^-$  که هیبرید  $sd^3$  دارد استفاده می شوند).

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\sigma$	3	0	1	3	0	1

$$=A'_1 + E'$$



از تقارنهای پیوندهای سیگما در تعیین هیبریداسیون اتم مرکزی و اوربیتالهای شرکت کننده در پیوند می توان استفاده نمود.

# شیمی معدنی

## فصل دوم :

### بررسی خواص بنیادی اتم و آرایش الکترونی اتمها

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

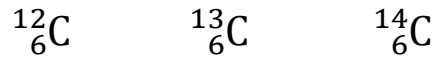
[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)



## ۱- انواع ISO در جدول تناوبی:

۱- ایزوتوپ: نوکلیدهایی که تعداد پروتون (Z) یکسان اما تعداد نوترون متفاوتی دارند.

$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X \quad A = Z + N$$



۲- ایزوتون: نوکلیدهایی که نوترون یکسان دارند.



۳- ایزوبار: نوکلیدهایی که عدد جرمی (A) یکسان دارند.



۴- ایزوفر (ایزودیافر): نوکلیدهایی که تفاضل N-Z یکسان دارند.



تست ۱: رابطه بین A و Z برای ایزودیافرها کدام است؟

$$A+Z \text{ (۴)}$$

$$A-Z \text{ (۳)}$$

$$A+2Z \text{ (۲)}$$

$$A-2Z \text{ (۱)}$$

تست ۲: کدام دو نوکلید نسبت به هم ایزوتون هستند؟



## ۲- نظریه های اتمی

نظریه های اتمی بنیان ساختار شیمی جدید است و هر یک از این نظریه ها در زمان خود بسیار ارزشمند بودند و در طی سالها تحقیق و بررسی، این نظریه ها جامع تر شدند و درک دقیق تری از ساختار اتم ها بدست آمد.

### نظریه دادرفورد:

بر اساس این نظریه بار مثبت اتم در هسته متمرکز است و الکترونها در مسیری دایره ای دور هسته می چرخند و ضمن چرخش در هر دور مقداری از انرژی خود را بصورت تابش الکترومغناطیسی نشر میدهند.

### نظریه بوهر:

بر اساس نظریه رادرفورد و با استفاده از نظریه کوانتومی تابش های الکترومغناطیسی، دو اصل مهم را برای توجیه ساختار اتم ارائه داد:

۱- هسته اتم هیدروژن بار  $+e$  دارد و یک الکترون با بار  $-e$  روی مسیری دایره ای دور هسته می چرخد که این مسیر فاصله معینی از هسته دارد و سطح انرژی آن مشخص و ثابت است. با چرخش روی این مدار هیچ انرژی تابشی نشر یا جذب نمی شود. بر اساس نظریه کوانتوم، فاصله مدارهای مجاز تا هسته

به گونه ای است که اندازه حرکت زاویه ای الکترون روی هر کدام از آنها مضرب صحیحی از  $\frac{h}{2\pi}$  است:

$$l = mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

در این رابطه  $l$  اندازه حرکت زاویه ای الکترون،  $m$ ،  $v$  و  $r$  به ترتیب: جرم الکترون، سرعت الکترون شعاع مدار مجاز می باشند.  $h$  ثابت پلانک و  $n$  عدد کوانتومی اصلی است و مقادیر درست ۱، ۲، ۳ و ... را شامل می شود.

۲- مقدار جذب انرژی برابر با فاصله بین ترازها است و هر اتم می تواند انرژی به اندازه اختلاف فاصله ترازهای معین جذب و یا نشر کند. شعاع بوهر از رابطه زیر بدست می آید:

$$r(n) = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

در این رابطه  $r$  فاصله الکترون تا هسته (شعاع مدار مجاز)،  $m$  جرم الکترون و  $e$  بار الکترون است.

مقدار انرژی الکترون در هر مدار مجاز اتم هیدروژن از رابطه زیر بدست می آید:

$$E(n) = - \frac{2\pi^2 m e^2}{n^2 h^2}$$

با بکار بردن جرم کاهش یافته ( $\mu$ ) بجای جرم الکترون و بار موثر هسته ( $Z^*$ ) بجای عدد اتمی و استفاده از روابط

زیر می توان نظریه بوهر را برای اتم های چند الکترونی مورد استفاده قرار داد:

$$r(n) = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z^*}$$

$$E(n) = - \frac{2\pi^2 \mu e^2 Z^{*2}}{n^2 h^2}$$

**نکته:**  $\mu$  جرم کاهش یافته الکترون - هسته است و مقدار آن برابر با  $\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$  است.

**تست ۳:** در مدل اتمی بوهر به کدام مورد توجه شده است؟

(۱) تاثیر میدان مغناطیسی ضعیف بر طیف نشری اتم هیدروژن

(۲) خصلت دوگانگی موج-ذره ای الکترون

(۳) نظریه کوانتومی تابش های الکترومغناطیسی

(۴) عمومیت دادن این مدل به تمام اتمها و یونها

### ۳- انرژی خطوط طیفی اتم هیدروژن (طیف نشری)

طول موج خط طیفی نشری اتم هیدروژن از رابطه زیر بدست می آید:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1} \text{ ثابت ریدبرگ}$$

در رابطه بالا  $n$  عدد کوانتومی اصلی است،  $n_1$  مربوط به حالت پایه و  $n_2$  مربوط به حالت برانگیخته می باشد.

$n_1 = 1$	$n_2 = 2, 3, \dots$	سری لیمان
$n_1 = 2$	$n_2 = 3, 4, \dots$	سری بالمر
$n_1 = 3$	$n_2 = 4, 5, \dots$	سری پاشن
$n_1 = 4$	$n_2 = 5, 6, \dots$	سری براکت
$n_1 = 5$	$n_2 = 6, 7, \dots$	سری پفاند

**تست ۴:** براساس رابطه  $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 109677 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ، اگر در اتم هیدروژن الکترون از تراز دوم به تراز اول سقوط کند، طول موج تابشی که نشر می‌دهد چند آنگستروم است؟ (۷۳-۷۶)

(۱) ۶۵۶/۳ (۲) ۹۵۴/۶ (۳) ۱۲۰۶/۵ (۴) ۱۲۱۵/۷

#### ۴- مدل موجی اتم

معادله موج الکترون را می‌توان بصورت حاصلضرب سه جز بصورت زیر در نظر گرفت:

$$\Psi_{(r,\theta,\varphi)} = R_{(r)} \cdot \Theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\varphi)}$$

$R(r)$  تابع موج شعاعی الکترون است و به اعداد کوانتومی  $n$  و  $l$  بستگی دارد و نشان دهنده چگونگی وابستگی  $\Psi$  به فاصله الکترون از هسته است.

$\Theta(\theta)$  و  $\Phi(\varphi)$  توابع موج زاویه ای هستند و چگونگی توزیع ابر الکترونی در اطراف هسته را نشان می‌دهد.

#### نمودارهای توابع شعاعی:

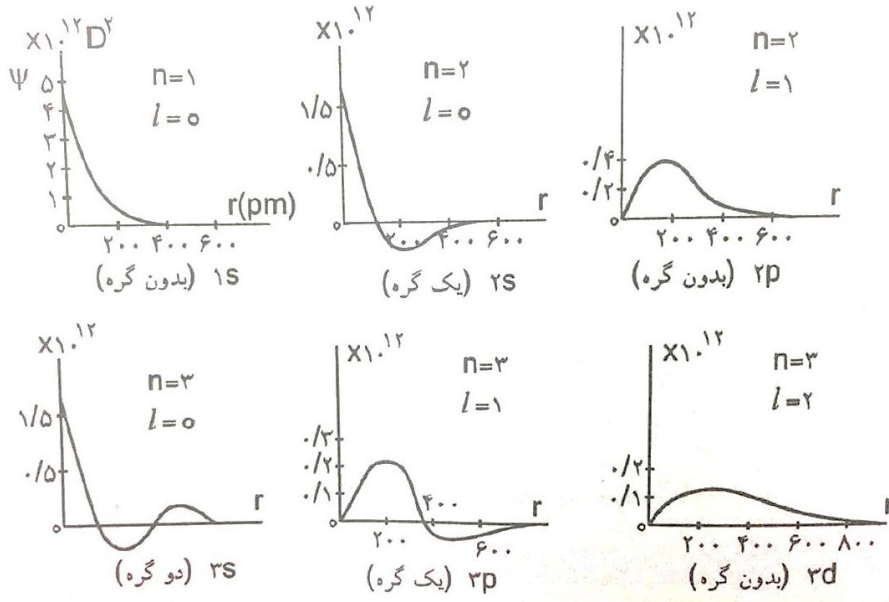
توابع موج شعاعی پیوسته هستند و مقدار آنها در  $r = 0$  و  $r = \infty$  به صفر می‌رسد.

**تعریف گره:** گره محل صفر شدن تابع  $\Psi$  است.

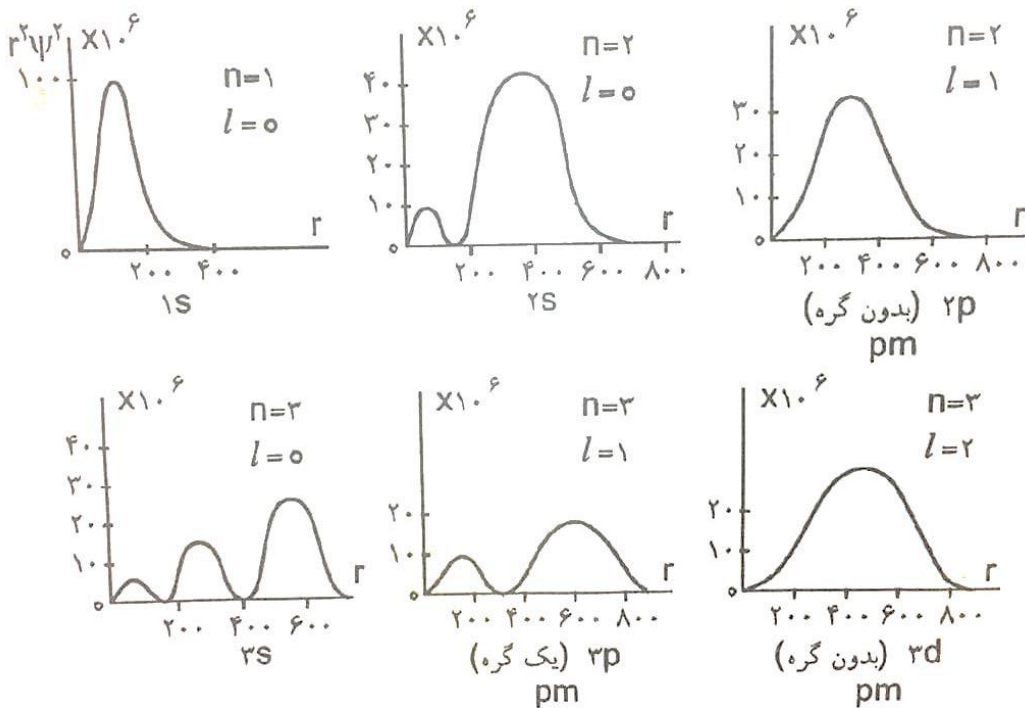
برای بدست آوردن موقعیت گره ها در یک تابع موج شعاعی باید آن را ( $\Psi$ ) برابر با صفر قرار داده و موقعیت گره ها را تعیین کنیم.

**نکته مهم:** تعداد گره ها در توابع موج شعاعی از رابطه  $n-l-1$  بدست می‌آید.

در شکل زیر نمودارهای تغییرات جز شعاعی توابع اتم هیدروژن نسبت به فاصله الکترون از هسته ( $r$ ) نشان داده شده است:



با مجذور کردن تابع موج، تابع احتمالی شعاعی  $R^2(r)$  بدست می آید. نمودارهای تابع های احتمال شعاعی اوربیتال های اتم هیدروژن بصورت زیر است:



**نکته:** هر چقدر که این قله به هسته نزدیکتر باشد انرژی اوربیتال کمتر است یعنی پایداری بیشتری دارد.

**نکته مهم:** تعداد گره توابع شعاعی با احتمال شعاعی برابر است.

**تست ۵:**

اوربیتال S در اتمها دارای کدام ویژگی است؟ (۷۲-۷۳)

(۱) به  $\sin\theta$  و  $\cos\phi$  بستگی دارد.

(۲) به  $\sin\theta$  بستگی دارد.

(۳) به  $\cos\theta$  بستگی دارد.

(۴) مستقل از زاویه  $\theta$  و  $\phi$  است.

**تست ۶:** احتمال حضور الکترون در گره ها چند درصد است؟

(۱) ۱۰۰

(۲) ۵۰

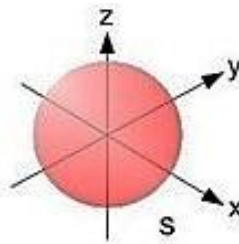
(۳) ۰

(۴) نمی توان مشخص کرد

**نمودارهای توابع موج زاویه ای:**

✓ نمودارهای تابع موج زاویه ای در اوربیتال های S به مقدار  $\theta$  بستگی ندارد و مقدار آن ثابت و همواره مثبت است و

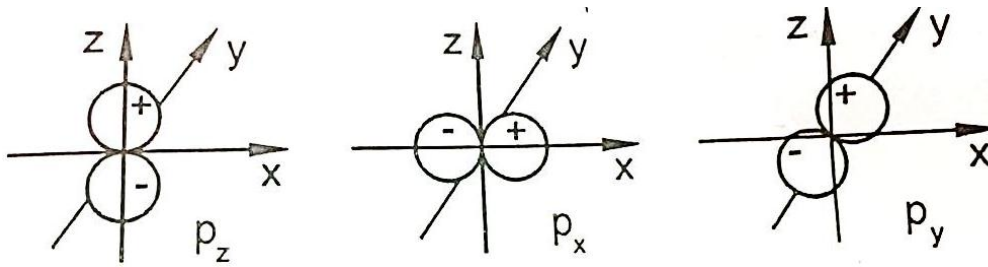
نمودار دو بعدی آن بصورت دایره است:



✓ در اوربیتال های P، نمودار تابع موج زاویه ای به مقدار زوایای  $\theta$  و  $\phi$  بستگی دارد و نمودار دوبعدی آن بصورت دو

دایره مماس بر هم است.

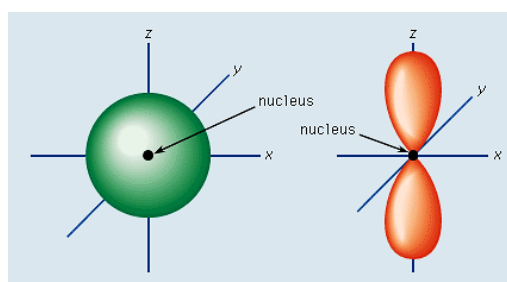
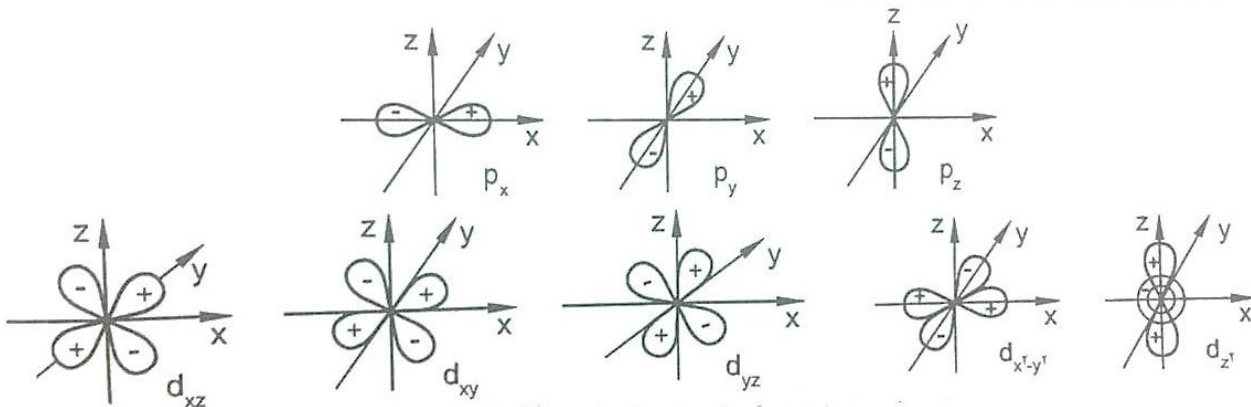
**نکته مهم:** دو لپ اوربیتال P هم علامت نیستند:



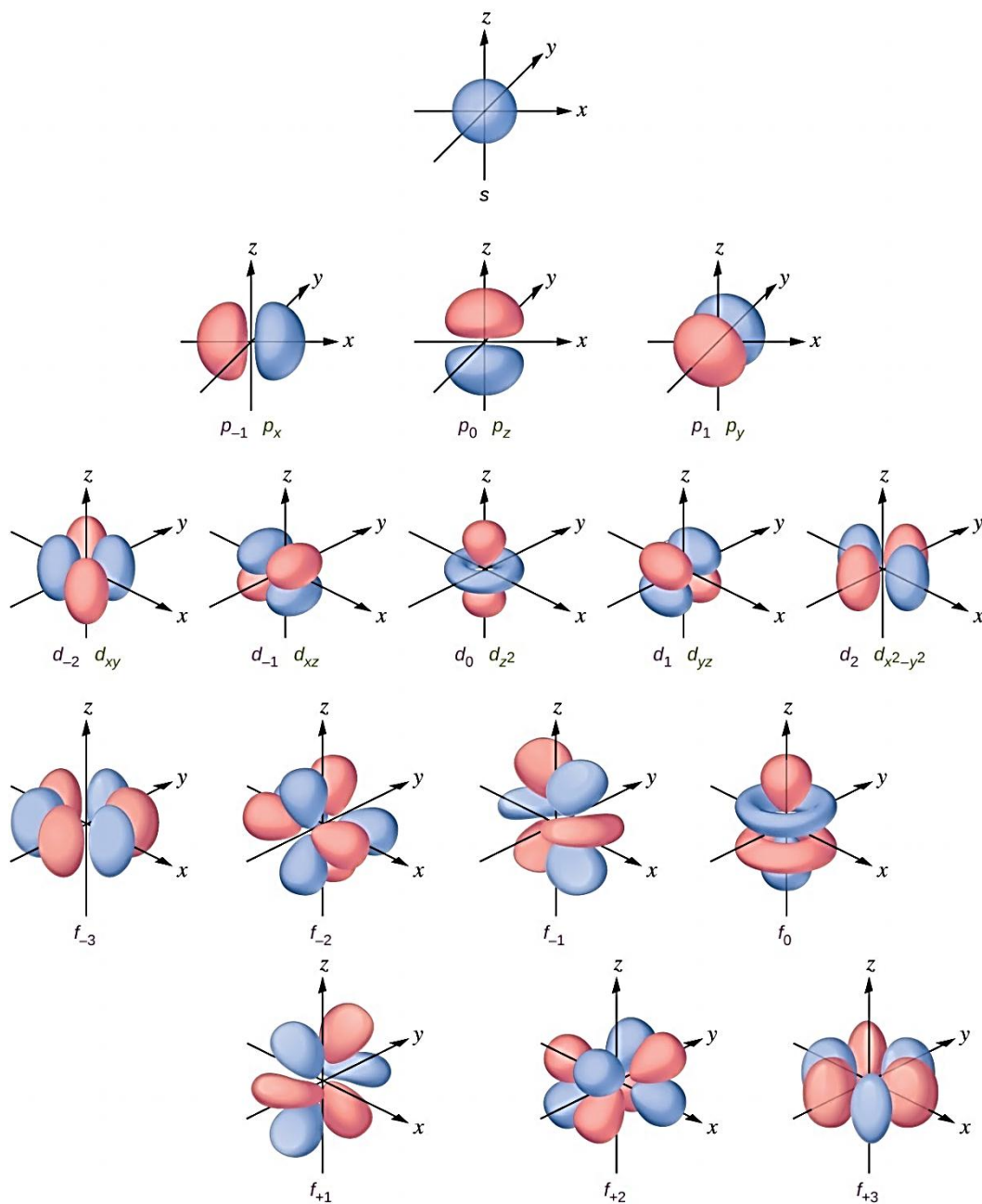
نکته: مجذور تابع موج زاویه ای بیانگر شکل اوربیتال است.

بدین ترتیب اوربیتال s بصورت کره (سه بعدی)، اوربیتال های p دمبلی شکل و برای اوربیتالهای d بصورت چهار

لپی و اوربیتال های f بصورت شش لپی هستند.







**توجه:** دانسیته الکترونی اوربیتال  $d_z^2$  روی محور  $z$ ،  $\frac{2}{3}$  دانسیته الکترونی کل و در صفحه  $xy$  (قسمت دوناتی

شکل) برابر با  $\frac{1}{3}$  دانسیته الکترونی کل است.

### نکات مهم:

۱- در یک اتم معین، هر چه  $n$  پایین تر باشد انرژی اوربیتال مربوطه پایین تر است.

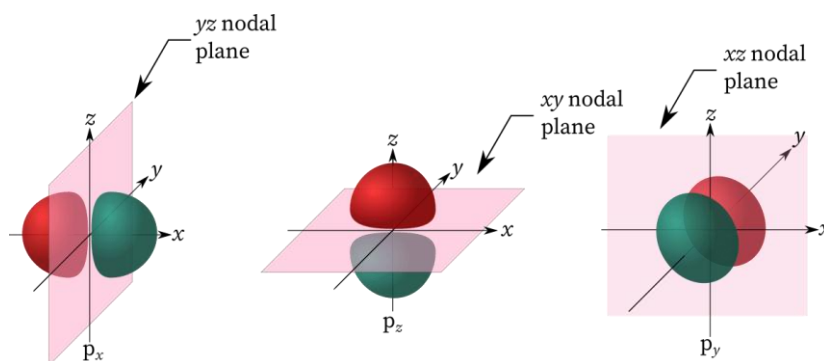
۲- در  $n$  امین سطح انرژی،  $n$  نوع اوربیتال وجود دارد.

۳- در هر مجموعه اوربیتال یا قشر فرعی، تعداد  $2l+1$  از هر نوع وجود دارد.

۴- تعداد  $n-1-1$  گره در توابع توزیع شعاعی کلیه اوربیتال ها وجود دارد.

۵- تعداد  $l$  صفحه گرهی در توابع زاویه ای اوربیتال وجود دارد.

$$(s \rightarrow 0, p \rightarrow 1, d \rightarrow 2)$$



تست ۷: در اوربیتال های  $5p$  چند گره شعاعی وجود دارد؟

۲ (۴)

۵ (۳)

۳ (۲)

۴ (۱)

تست ۸: در کدام گزینه تعداد گره و صفحات گرهی در توابع توزیع شعاعی و زاویه ای به ترتیب از چپ به راست

یکسان است؟

4d,3d (۴)

4d,4s (۳)

3d,3s (۲)

5d,5p (۱)

## ۵- مفهوم آرایش الکترونی اتم

برای تعیین توزیع الکترون ها در قشرهای مختلف می بایست قواعدی را در نظر گرفت که خلاصه آنها در زیر بیان

شده است:

## اصل آفبا یا اصل بناگذاری:

بر اساس این اصل، در اتمهای چند الکترونی، ابتدا ترازوی که در سطح انرژی پایین تری قرار دارد و پایدارتر است از الکترون پر می شود و پس از پر شدن آنها، الکترون ها به تراز پایدارتر بعدی وارد می شوند.

**تست ۹:** کدامیک از اوربیتال های زیر دیرتر پر می شود؟

4d (۱)      3d (۲)      4s (۳)      3p (۴)

## اصل طرد پائولی:

برای توصیف کامل یک الکترون در یک اتم چهار عدد کوانتومی ( $n, l, m_l, m_s$ ) نیاز است. طبق اصل طرد پائولی دو الکترونی که یک اوربیتال را اشغال می کنند نمی توانند چهار عدد کوانتومی یکسان داشته باشند.

✓  $n$  عدد کوانتومی اصلی است که فاصله تراز انرژی تا هسته را مشخص می کند و از یک شروع می شود.

✓  $l$  عدد کوانتومی فرعی است که نقوذ تراز فرعی را مشخص می کند. مقادیر  $l$  برای اوربیتال های  $s, p, d$  و  $f$  به ترتیب:  $0, 1, 2$  و  $3$  است.

**نکته:** برای هر  $l$  به تعداد  $2l+1$  اوربیتال داریم. مثلاً برای  $l = 1$  به تعداد  $3$  تا اوربیتال  $p$  داریم.

✓  $m_l$  عدد کوانتومی مغناطیسی است و به ازای هر مقدار  $l$  بصورت:  $+1, 0, -1, \dots$  تعریف می شود.

✓  $m_s$  عدد کوانتومی اسپینی است و بصورت  $+\frac{1}{2}$  و  $-\frac{1}{2}$  است.

**تست ۱۰:** برای کدام حالت تعداد اوربیتال برابر داریم؟

5d, 5p (۱)      3d, 3s (۲)      4d, 4s (۳)      4d, 3d (۴)

**قاعده کلچکوسکی:**

این قاعده برای تعیین پایداری نسبی ترازهای انرژی بکار می رود. بدین صورت که تراز  $n+l$  که مجموع  $n+l$  در مورد آن کوچکتر باشد پایدارتر است.

بر این اساس تراز فرعی  $4s$  ( $n = 4, l = 0, n+l = 4$ ) از تراز فرعی  $3d$  ( $n = 3, l = 2, n+l = 5$ ) پایدارتر است و الکترون ابتدا وارد تراز  $4s$  می شود.

**نکته بسیار مهم:** دقت داشته باشید که با ورود الکترون به تراز  $3d$  سطح انرژی آن پایینتر از  $4s$  قرار می گیرد و در مسئله یونش الکترون ابتدا از تراز  $4s$  برداشته می شود.

چنانچه در مورد دو تراز مجموع  $n+l$  یکسان باشد، تراز  $n$  که مقدار  $n$  آن کوچکتر است، پایدارتر می باشد به همین دلیل تراز  $3d$  با  $n+l = 5$  از تراز  $4p$  با  $n+l = 5$  پایدارتر است.

**تست ۱۱:** کدام حالت زیر ناپایدارتر است؟

5p (۱)                      3d (۲)                      4s (۳)                      4d (۴)

**قاعده هوند:**

بر اساس قاعده هوند اوربیتال های همتر از ابتدا توسط الکترونها نیمه پر می شوند و سپس جفت شدن الکترون انجام می شود.

**نکته مهم:** آرایش های الکترونی  $nd^4$  و  $nd^9$  بصورت  $nd^5$  و  $nd^{10}$  در می آیند. (این آرایش ها مربوط به دو

گروه از فلزهای واسطه **Cr, Mo, W** و **Cu, Ag, Au** است).

تست ۱۲: کدامیک از فلزهای واسطه تعداد الکترون برابری در اوربیتال d دارند؟

الف) $^{27}\text{Co}$	ب) $^{24}\text{Cr}$	ج) $^{26}\text{Fe}$	د) $^{25}\text{Mn}$
الف و ب	ب و ج	ب و د	الف و د

### ۶- بار موثر هسته اتم

در اتم های چند الکترونی بار منفی هر الکترون مقداری از بار مثبت هسته اتم را خنثی می کند و از تاثیر آن بر الکترونهاي ديگر می كاهد. این اثر را اثر پوششی الکترونها می نامند. مقداری از بار مثبت هسته که پس از تاثیر اثر پوششی الکترونها، از بار هسته اتم ( $Z$ ) برای الکترون مورد نظر باقی می ماند، بار موثر هسته اتم برای آن الکترون نامیده می شود و با  $Z^*$  یا  $Z_{\text{eff}}$  نشان داده می شود.

$$Z^* = Z - S$$

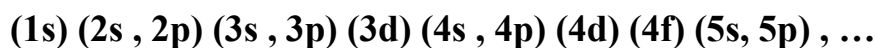
در رابطه بالا  $Z$  عدد اتمی و  $S$  ثابت پوششی کل الکترونها، غیر از الکترون مورد نظر است.

برای محاسبه بار موثر هسته از دو روش اسلیتر و کلماتی - ریموندی استفاده می شود.

### روش اسلیتر

قواعد تعیین  $S$  برای الکترون خاص در روش اسلیتر بصورت زیر است:

۱- ساختار الکترونی اتم را بصورت زیر نمایش می دهیم:



۲- الکترونهاي اوربیتال های سمت راست اثر پوششی روی الکترونهاي اوربیتالهای سمت چپ ندارند.

۳- برای الکترونهاي ظرفیت ( $ns, np$ ):

الف: الکترونیهای موجود در همان تراز به اندازه  $0/35$  اثر پوششی ایجاد می کنند (به غیر از  $1s$  که مقدار  $0/3$  در نظر گرفته شده است).

ب: الکترونیهای موجود در تراز  $n-1$  به اندازه  $0/85$  اثر پوششی ایجاد می کنند.

ج: الکترونیهای موجود در تراز  $n-2$  و پایین تر به اندازه  $1$  اثر پوششی ایجاد می کنند.

۴- برای الکترونیهای ظرفیت  $(nd)$  ,  $(nf)$ :

الف: الکترونیهای موجود در همان تراز به اندازه  $0/35$  اثر پوششی ایجاد می کنند.

ب: الکترونیهایی که در سمت چپ الکترون مورد نظر واقع شده اند، به اندازه  $1$  اثر پوششی ایجاد می کنند.

پس از محاسبه  $S$  که از جمع اثرهای بالا بدست می آید، مقدار بار موثر هسته ( $Z^*$ ) را از رابطه  $Z^* = Z - S$  بدست می آوریم.

سوال ۱: بار موثر هسته برای الکترون والانس اتم اکسیژن چند است؟

$${}_8\text{O} : (1s)^2 (2s, 2p)^6$$

$$S = (5 \times 0/35) + (2 \times 0/85) = 3/45$$

$$Z^* = 8 - 3/45 = 4/55$$

سوال ۲: بار موثر هسته را برای الکترون  $3d$  و  $4s$  اتم نیکل بدست آورید؟

$${}_{28}\text{Ni} : (1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^8 (4s)^2$$

برای الکترون  $3d$ :

$$S = (7 \times 0/35) + (18 \times 1) = 20/54$$

$$Z^* = 28 - 20/54 = 7/55$$

برای الکترون 4s:

$$S = (1 \times 0/35) + (16 \times 0/85) + (10 \times 1) = 23/95$$

$$Z^* = 28 - 23/95 = 4/05$$

تست ۱۳:

با استفاده از قاعده اسلیتر بار مؤثر هسته برای الکترون ظرفیت در اتم Zn ۳ کدام است؟

۴/۳۵ (۴)	۸/۸۵ (۳)	۱۵/۶۵ (۲)	۲۱/۱۵ (۱)
----------	----------	-----------	-----------

تست ۱۴:

کدامیک از داده‌های زیر براساس قاعده اسلیتر برای بار مؤثر هسته روی الکترون والانس در پتاسیم با فرض

این که به ترتیب ۳d و ۴s باشد درست است؟ (۷۱-۷۲)

۱/۲ و ۲ (۴)	۲ و ۱/۲ (۳)	۱ و ۲/۲ (۲)	۲/۲ و ۱ (۱)
-------------	-------------	-------------	-------------

### روش کلماتی - ریموندی

در این روش ترازهای فرعی بصورت کاملاً مجزا در نظر گرفته می شوند و الکترونی‌هایی که بعد از لایه مورد نظر قرار

دارند نیز در ثابت پوششی تاثیر دارند. بر اساس محاسبات مبتنی بر معادله های موج، معادله مجزایی برای محاسبه

ثابت پوششی الکترونها در هر تراز فرعی در این روش پیشنهاد شده است. به عنوان مثال مقدار ثابت پوششی برای

الکترونهاي 4p از رابطه زیر بدست می آید:

$$S_{4p} = 24.7782 + 0.2905 (N_{4p}-1)$$

**نکته:** بطور کلی بار مؤثر هسته در روش کلماتی - ریموندی همواره از مقداری که با روش اسلیتر بدست می آید

بیشتر است.

**نکته:** در هر دوره، فلزهای قلیایی کمترین مقدار و گازهای نجیب بیشترین مقدار بار موثر هسته را نسبت به عناصر اصلی دیگر آن دوره دارند.

**نکته:** در هر گروه با افزایش عدد اتمی، مقدار بار موثر هسته افزایش می یابد.

**نکته:** در مورد عناصر واسطه بدلیل عمقی بودن تراز d (بویژه در سری اول) تغییر بار موثر هسته چندان محسوس نیست.

**تست ۱۵:** کدام عنصر مقدار بیشتری بار موثر هسته بر روی الکترون های لایه ظرفیتش وجود دارد؟



## ۷- بررسی خواص بنیادی اتم

### شعاع اتمی و یونی

یکی از خواص اتمی، شعاع یا اندازه اتم ها و یون هاست.

✓ در یک تناوب از چپ به راست شعاع اتمی کاهش می یابد. زیرا در یک تناوب تعداد تراز اصلی انرژی ثابت است، بار موثر هسته بیشتر شده و در نتیجه شعاع اتمی کوچکتر می شود.

✓ به دلیل اختلاف در اثر پوششی اوربیتال های متفاوت، افزایش بار موثر هسته بطور یکنواخت صورت نمی گیرد بطوری که روند تغییرات بار موثر هسته در هر گروه از فلزات واسطه بخصوص در حین حرکت از دوره پنجم به ششم شدیدتر از فلزات و غیرفلزات هم دوره شان است که علت آن پدیده انقباض لاتتائیدی است. بطوری که با وارد شدن الکترون به اوربیتال f حجم اتم بجای افزایش، کاهش می یابد و این امر منجر به افزایش غیر عادی بار موثر هسته می گردد.



✓ در یک گروه از بالا به پایین شعاع اتمی افزایش می یابد که علت آن افزایش تعداد ترازهای اصلی انرژی می باشد.

✓ در مقایسه شعاع یون ها باید توجه کرد که تمام آنیونها بزرگتر از اتمهای اولیه خود هستند و تمام کاتیون ها کوچکتر.

تست ۱۶: شعاع اتمی کدام بزرگتر است؟

${}_{17}\text{Cl} (۴)$

${}_{9}\text{F} (۳)$

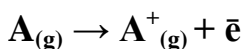
${}_{14}\text{Si} (۲)$

${}_{6}\text{C} (۱)$

انرژی یونش:

حداقل انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون از اتم خنثی گازی در حالت پایه، انرژی یونش نام دارد.

از دیدگاه ترمودینامیک، یونش اتم، نیم واکنش گرماگیر و  $\Delta H$  آن  $(\Delta H_{\text{ion}})$  مثبت است.



نکته: در فرآیند یونش، الکترون از تراز  $n$  خارج می شود که  $n$  بالاتری دارد.

نکته مهم: مقدار انرژی دومین یونش از انرژی اولین یونش بیشتر است زیرا جدا کردن الکترون دوم از یک کاتیون

صورت می پذیرد که انرژی بیشتری دارد.

با دادن انرژی یونش به یک اتم، الکترون از تراز  $n$ ام به تراز بی نهایت رفته و ماکزیمم فاصله را از هسته می گیرند.

انرژی یونش بر اساس تقریب بوهر و بر حسب الکترون-ولت از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$E_{(\text{ion})} = 13.59 \left( \frac{Z^*}{n-\sigma} \right)^2 \quad (\text{eV})$$

در رابطه بالا  $Z^*$  بار موثر هسته،  $n$  عدد کوانتومی اصلی،  $\sigma$  افت کوانتوم و  $n - \sigma$  عدد کوانتومی موثر هستند (اگر  $n = 1, 2, 3$  باشد  $\sigma = 0$  است و چنانچه  $n = 4, 5, 6$  باشد به ترتیب  $\sigma = 0.3, 1, 1.8$  است).

**سوال ۳:** نخستین انرژی یونش اتم لیتیوم بر حسب  $\text{kcal.mol}^{-1}$  چقدر است؟

$$E_{(\text{ion})} = 13.59 \left(\frac{1.27}{2}\right)^2 = 5.48 \text{ (ev)} = 126.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

**سوال ۴:** نخستین انرژی یونش کدامیک از اتمهای نیتروژن و اکسیژن بیشتر است؟

### نکات مهم:

- ✓ با توجه به فرمول بالا، مقدار  $n$  برای تمام عناصری که در دوره از جدول تناوبی قرار دارند ثابت و مشخص است. پس بنابراین در طول یک دوره از چپ به راست با افزایش مقدار  $Z^*$  انرژی نخستین یونش نیز افزایش می یابد.
- ✓ در یک گروه از بالا به پایین با افزایش عدد اتمی مقدار  $n$  نیز افزایش می یابد (افزایش  $Z^*$  موجب افزایش و افزایش  $n$  موجب کاهش  $E_{(\text{ion})}$  می شود) و چون تاثیر  $n$  بیشتر از تاثیر بار موثر هسته ( $Z^*$ ) است بنابراین انرژی نخستین یونش در یک گروه از بالا به پایین کاهش می یابد.
- برای مثال انرژی نخستین یونش  $\text{Na} > \text{Cs}$  است.
- ✓ در هر دوره فلز قلیایی کمترین و گازهای نجیب بیشترین انرژی یونش را دارند. برای مثال انرژی نخستین یونش  $\text{Ar} > \text{Na}$  است.

اما موارد استثناء هم وجود دارد:

۱- انرژی نخستین یونش عنصر هر دوره ششم از انرژی نخستین عنصر هم گروه خود در دوره بیجم به دلیل پدیده

انقباض لانتانیدی بیشتر است.

۲- انرژی نخستین یونش عناصر گروه سوم ( $ns^2 np^1$ ) از عناصر هم دوره خود در گروه دوم ( $ns^2$ ) کمتر است.

۳- انرژی نخستین یونش عناصر گروه پنجم ( $ns^2 np^3$ ) از عناصر هم دوره خود در گروه ششم ( $ns^2 np^4$ ) بیشتر

است.

تست ۱۷:

کدام ترتیب با در نظر گرفتن انرژی نخستین یونش صحیح است؟

(۱)  $F > Ar > Na > Cs$  (۲)  $Ar > F > Na > Cs$  (۳)  $Cs > Na > Ar > F$  (۴)  $Cs > Na > F > Ar$

تست ۱۸:

ترتیب پتانسیل یونش برای عناصر C، N، O و F چگونه است؟

(۱)  $F > C > N > O$  (۲)  $F > O > N > C$  (۳)  $F > N > O > C$  (۴)  $F > O > C > N$

## الکترونخواهی اتم

انرژی مبادله شده ضمن افزایش یک الکترون به اتم گازی خنثی در حالت پایه و تبدیل آن به یون منفی گازی

شکل، انرژی الکترونخواهی نام دارد. علامت انرژی الکترونخواهی ( $E_{EA}$ ) مخالف علامت  $\Delta H$  الکترونخواهی

است. ( $\Delta H_{EA}$ )



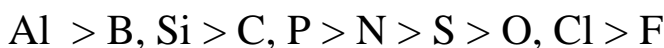
**نکته:** هر چه انرژی الکترونیخواهی عنصری بیشتر باشد، اتم آن در حالت گازی تمایل بیشتری به جذب الکترون و تبدیل به یون منفی دارد.

**نکته:** الکترونیخواهی عناصر جدول تناوبی به جز موارد استثنائی که در زیر مطرح شده اند، همواره مثبت است.

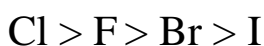
### اما موارد استثناء:

۱- عناصر قلیایی خاکی ( $ns^2$ )، گازهای نجیب ( $ns^2 np^6$ )، اتم نیتروژن ( $ns^2 np^3$ )، عناصر واسطه گروه III B (Hg, Cd, Zn) با آرایش الکترونی  $(n-1)d^{10} ns^2$  و اتم منگنز ( $3d^5 4s^2$ ) انرژی الکترونیخواهی منفی یا صفر دارند. زیرا با افزودن یک الکترون به اتم این عناصر، موجب از بین رفتن تقارن الکترونی، کاهش پایداری و بالا رفتن سطح انرژی در یون می شود.

۲- الکترونیخواهی عناصر دوره سوم از عناصر هم گروه خود در دوره دوم بیشتر است. علت این بی قاعدگی به دلیل اندازه کوچکتر عناصر دوره دوم است که با افزایش یک الکترون دافعه قابل توجهی در اتم ایجاد می شود.



۳- الکترونیخواهی کلیه هالوژن ها عددی است منفی. زیرا همگی میل به جذب الکترون دارند و واکنش جذب الکترون در آنها گرماده است. ترتیب الکترونیخواهی هالوژن ها بصورت زیر است:



**نکته مهم:** بطور کلی در یک گروه از بالا به پایین با افزایش عدد اتمی و افزایش شعاع اتم، انرژی الکترونیخواهی کاهش می یابد و در یک دوره از چپ به راست الکترونیخواهی افزایش می یابد. در نتیجه در بین عناصر یک تناوب بیشترین الکترونیخواهی مربوط به هالوژن ها و کمترین الکترونیخواهی مربوط به عناصر گروه دوم فلزات قلیایی خاکی می باشد.

**نکته مهم:** الکترونیخواهی اتم و توانایی آن در پذیرش الکترون از اتم دیگر، ملاک قدرت در تشکیل پیوند دو

مولکول دو اتمی  $X_2$  است و از آنجا که الکترونیخواهی Cl از F بیشتر است، بنابراین پیوند Cl-Cl از F-F قویتر خواهد بود.

**نکته مهم:** الکترونیخواهی  $F > O > N$  است. به همین دلیل HF خاصیت اسیدی دارد،  $H_2O$  خنثی است و  $NH_3$  خاصیت بازی دارد.

**نکته:** الکترونیخواهی مولکولها و رادیکالها بدلیل بزرگ بودن حجم آنها و وجود هسته های بیشتر همواره مقداری مثبت است.

**تست ۱۹:** انرژی الکترونیخواهی اتمهای عنصرهای تناوب دوم (Li-F)، برحسب کیلوژول بر مول) در گزینه ها آمده است. ترتیب درست آنها کدام گزینه است؟

(۱)  $۲۴۱,۰, ۲۳, ۵۸, ۱۲۳, ۱۴۲, ۳۳۳$  (۲)  $۳۳۳, ۱۴۲, ۱۲۳, ۵۸, ۲۳, ۰, ۲۴۱$

(۳)  $۵۸, ۲۴۱, ۲۳, ۱۲۳, ۰, ۱۴۲, ۳۳۳$  (۴)  $۲۳, ۲۴۱, ۰, ۵۸, ۱۴۲, ۱۲۳, ۳۳۳$

## الکترونیخواهی اتم

میزان تمایل یک اتم برای جذب الکترونیهای پیوندی به سمت خود در یک مولکول، الکترونیخواهی آن اتم نام دارد و با نماد  $\chi$  نشان داده می شود. برای محاسبه الکترونیخواهی از سه روش می توان استفاده کرد:

۱- **مقیاس پاولینگ:** متداول ترین مقیاس و مبتنی بر مقادیر تجربی انرژی های پیوند است. در این موارد روابط زیر در نظر گرفته می شود:

$E_{A-B}$  انرژی تفکیک پیوند A-B می باشد.

$$\Delta = E_{A-B} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2}$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102\sqrt{\Delta} \left( \text{kJmol}^{-1} \right)$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208\sqrt{\Delta} \left( \text{kcalmol}^{-1} \right)$$

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta} \left( \text{eV} \right)$$

۲- مقیاس مولیکن:

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

۳- مقیاس آلد-رودکو:

$$\chi_{A.R} = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744$$

رابطه بین الکترونگاتیوی پاولینگ و مولیکن:

$$\chi_p = 1.35\sqrt{\chi_M} - 1.37$$

✓ الکترونگاتیوی عناصر در هر دوره از چپ به راست افزایش و در هر گروه از بالا به پایین کاهش می یابد.

✓ هر چه سهم اوربیتال s در اوربیتالهای هیبریدی بیشتر باشد الکترونگاتیوی بیشتر می شود:

$$s > p > sp^2 > sp^3 \gg p$$

✓ روش آلد-روکو از دو روش قبلی دقیق تر است.

✓ مفهوم الکترونگاتیوی غیر دقیق است. زیرا نه تنها به ساختار اتم بستگی دارد بلکه به تعداد و ماهیت اتم

های دیگر که به اتم مزبور پیوند شده اند نیز بستگی دارد. بنابراین الکترونگاتیوی عنصر همیشه ثابت

نیست.

## کاربردهای الکترونگاتیوی:

۱- پیش بینی خصلت پیوندها: هر چه اختلاف الکترونگاتیوی بیشتر باشد، پیوند کووالانسی قطبی تر خواهد بود.

اگر اختلاف الکترونگاتیوی صفر و یا خیلی جزئی باشد پیوند غیرقطبی است.

۲- تعیین میزان واکنش پذیری فلزات و نافلزات: فلزات، جاذبه کمی برای الکترون های والانس دارند

(الکترونگاتیوی آنها کم است) ولی نافلزات، به استثنای گازهای نجیب، جاذبه قوی برای این گونه الکترونی دارند

(الکترونگاتیوی آنها زیاد است).

۳- تعیین نوع پیوند: وقتی دو عنصر با اختلاف الکترونگاتیوی زیاد با یکدیگر ترکیب شود، ترکیب یونی حاصل می

شود مثلاً اختلاف الکترونگاتیوی سدیم و کلر ۲/۱ است و NaCl یک ترکیب یونی است.

سوال ۵: کدام پیوند قطبی تر است؟ N-O یا C-O

## ۸- محاسبه تعداد ریز حالت‌های یک آرایش الکترونی

هر یک از صورتهای متمایز آرایش الکترونی که برای یک اتم در حالت پایه و یا برانگیخته آن می توان نوشت، یک

حالت ریز اتمی یا حالت انرژی آن اتم نامیده می شود. تعداد ریز حالت‌های یک آرایش الکترونی خاص با توجه به

امکانات قرار گرفتن الکترون بدست می آید. آرایش الکترونی  $s^1$  دو ریز حالت دارد زیرا یک الکترون به دو صورت

(با اسپین  $+\frac{1}{2}$  یا  $-\frac{1}{2}$ ) می تواند در اوربیتال s قرار گیرد.

به همین ترتیب برای آرایش های الکترونی  $p^1$ ،  $d^1$  و  $f^1$  به ترتیب می توان ۶، ۱۰ و ۱۴ ریز حالت در نظر گرفت.

آرایش الکترونی  $p^2$ ، ۱۵ ریز حالت دارد. بدین صورت که برای قرار گرفتن الکترون اول در سه اوربیتال p (با اسپین

$+\frac{1}{2}$  یا  $-\frac{1}{2}$ ) شش امکان متفاوت می توان در نظر گرفت و برای الکترون دوم، پنج مکان متفاوت وجود دارد که چون

دو الکترون غیر قابل تمیز هستند نیمی از حالتها حذف شده و در مجموع  $15 = 6 \times \frac{5}{2}$  ریز حالت باقی می ماند.

آرایش الکترونی	تعداد ریز حالتها	آرایش الکترونی	تعداد ریز حالتها
$s^2$	$2 \times \frac{1}{2} = 1$	$d^7$	$10 \times \frac{9}{2} \times \frac{8}{3} \times \frac{7}{4} \times \frac{6}{5} \times \frac{5}{6} \times \frac{4}{7} = 120$
$p^3$	$6 \times \frac{5}{2} \times \frac{4}{3} = 20$	$d^8$	$10 \times \frac{9}{2} \times \frac{8}{3} \times \frac{7}{4} \times \frac{6}{5} \times \frac{5}{6} \times \frac{4}{7} \times \frac{3}{8} = 45$
$d^2$	$10 \times \frac{9}{2} = 45$	$f^2$	$14 \times \frac{13}{2} = 91$
$d^3$	$10 \times \frac{9}{2} \times \frac{8}{3} = 120$		

**نکته مهم:** تعداد ریز حالت‌های آرایش الکترونی  $(p^{6-n} \text{ با } p^n)$ ،  $(d^{10-n} \text{ با } d^n)$  و  $(f^{14-n} \text{ با } f^n)$  برابر است.

مثال، تعداد ریز حالت‌های برابر:  $p^2 = p^4$  ,  $d^3 = d^7$  ,  $f^2 = f^{12}$

برای نمایش ریز حالت‌های یک آرایش الکترونی از ترمهای طیفی استفاده می شود.

**تست ۲۰:** تعداد ریز حالت کدام دو آرایش الکترونی یکسان نیستند؟

- $d^7, d^3$  (۴)       $d^2, d^8$  (۳)       $d^2, d^3$  (۲)       $p^2, p^4$  (۱)

**تست ۲۱:** برای کدامیک از یونهای زیر حالت پایه شامل ۱۰ ریز حالت است؟

- $Cu^{2+}$  (۴)       $V^{3+}$  (۳)       $Fe^{3+}$  (۲)       $Ni^{2+}$  (۱)



## ترم های طیفی

در اتمهای چند الکترونی، دافعه الکترواستاتیک بین الکترونها (تاثیرهای متقابل اسپین-اسپین و اسپین-اوربیتال) به شدت همترازی سطوح انرژی الکترونی و آرایش الکترونی اتم را به هم می زند. بطور معمول حالت های انرژی الکترونی اتمها یا یونهای مجزا را با نمادهای ترم یا جمله طیفی مشخص می کنند که از لحاظ خواص تقارنی بطور کامل به اوربیتالهای اتمی وابسته است.

برای طبقه بندی حالت های انرژی، عدد کوانتومی اوربیتالی کل  $L$ ، عدد کوانتومی اسپین کل  $S$ ، عدد کوانتومی کل  $J$  را در نظر می گیرند و نماد طیفی را بصورت  $L_J^{2S+1}$  نمایش می دهد.

$$S = \sum m_s$$

$$L = \sum m_l$$

**نکته:** عدد کوانتومی  $S$ ،  $L$  و  $J$  فقط مقادیر مثبت یا صفر را اختیار می کنند.

ارتباط مقادیر  $L$  با نماد جمله طیفی بصورت زیر است:

$L$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
نماد	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M

**نکته:** حرف  $J$  برای نماد جمله طیفی در نظر گرفته نمی شود.

**نکته:** عدد کوانتومی کل  $J$  مقادیر مثبت به صورت زیر را اختیار می کند.

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

**نکته:**  $2S+1$  چندگانگی اسپین و  $2L+1$  همترازی اوربیتالی نام دارند.

تعیین نماد جمله های طیفی به روش راسل - ساندرز یا جفت شدن  $L-S$

این روش برای اتمهای سبک یا میدانهای ضعیف استفاده می شود. اندازه حرکت زاویه ای اسپین ( $m_s$ ) و اندازه حرکت زاویه ای اوربیتال ( $m_l$ ) مستقل در نظر گرفته می شود.

از تعاریف زیر برای تعیین مقادیر  $M_L$  و  $M_S$  استفاده می شود:

$$M_L = L, L-1, \dots, -L$$

$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$

سوال ۵: ترمهای طیفی آرایش الکترونی  $p^2$  را به روش راسل - ساندرز محاسبه کنید؟

ابتدا تمام حالت‌های مختلف برای قرار گرفتن دو الکترون در سه اوربیتال  $p$  را رسم نموده و مقادیر  $M_L$  و  $M_S$  را برای

هر حالت بدست می آوریم (۱۵ حالت)

	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$		$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
$\uparrow \uparrow \_$ +۱ ۰ -۱	۱	۱	$\_ \downarrow \uparrow$	-۱	۰
$\uparrow \_ \uparrow$	۰	۱	$\uparrow \downarrow \_$	۲	۰
$\_ \uparrow \uparrow$	-۱	۱	$\_ \uparrow \downarrow$	۰	۰
$\uparrow \downarrow \_$	۱	۰	$\_ \_ \uparrow \downarrow$	-۲	۰
$\uparrow \_ \downarrow$	۰	۰	$\downarrow \downarrow \_$	۱	-۱
$\downarrow \uparrow \_$	۱	۰	$\downarrow \_ \downarrow$	۰	-۱
$\downarrow \_ \uparrow$	۰	۰	$\_ \downarrow \downarrow$	-۱	-۱
$\_ \uparrow \downarrow$	-۱	۰			

اکنون ماکزیمم  $M_L$  را برابر  $L$  قرار داده و مقدار  $M_S$  مربوط به آنرا نیز برابر  $S$  قرار می دهیم:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Max } M_L = L = 2 \\ M_S = S = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \underline{^1D}$$

بازای ترم طیفی  $^1D$ ، حالت‌های زیر کنار گذاشته می شود:

$M_L$	$M_S$
۲	۰
۱	۰
۰	۰
-۱	۰
-۲	۰

اکنون عملکرد بالا را روی باقیمانده حالتها تکرار می کنیم:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Max } M_L = L = 1 \\ \text{Max } M_S = S = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \underline{^3P}$$

بازای ترم طیفی  $^3P$ ، حالت‌های زیر کنار گذاشته می شود (۹ حالت):

$$M_L = 1, 0, -1 \quad M_S = 1, 0, -1$$

$M_L$	$M_S$	$M_L$	$M_S$	$M_L$	$M_S$
$\begin{cases} 1 & 1 \\ 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & -1 \end{cases}$	$\begin{cases} -1 & 1 \\ -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{cases}$			

تنها مقادیر باقیمانده  $M_L = 0$  و  $M_S = 0$  هستند که ترم طیفی حاصل از آنها  $^1S$  است.

### روش بدست آوردن ترم حالت پایه با روش راسل - ساندرز

ابتدا به ترتیب بالاترین مقدار  $m_l$  را رسم کرده و الکترون‌ها را طبق قواعد هوند در اوربیتالهای هم تراز قرار داده می

شود و سپس از  $\sum m_l = L$  و  $\sum m_s = S$ ، مقادیر  $L$  و  $S$  را تعیین کرده و ترم حالت پایه مشخص می شود.

سوال ۶: علامت جمله طیفی اتم اکسیژن در حالت پایه کدام است؟

$$8O:P^4 \Rightarrow \frac{1\downarrow}{-1} \frac{1}{0} \frac{1}{+1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L = \sum m_l = 1 \\ S = \sum m_s = 1 \end{array} \right\} 3P$$

$$2s+1 = 2\left(2 \times \frac{1}{2}\right) + 1 = 3$$

### تست ۲۲:

اعداد کوانتومی اوربیتال ۳p اتم Al با کدامیک از موارد زیر مطابقت دارد؟

n	l	m <sub>l</sub>	m <sub>s</sub>		n	l	m <sub>l</sub>	m <sub>s</sub>	
۳	۰	۱	$-\frac{1}{2}$	(۲)	۳	۰	۰	$+\frac{1}{2}$	(۱)
۳	۱	۲	$+\frac{1}{2}$	(۴)	۳	۱	۱	$+\frac{1}{2}$	(۳)

### روش بدست آوردن ترم های طیفی به وسیله فاکتورگیری از اسپین

این رو در مقایسه با روش راسل - ساندرز به نسبت ساده است. اساس این روش استفاده از ترمهای جزئی برای مجموعه ای از اسپین هاست.

✓ الکترونهايي که همه آنها  $m_s = -\frac{1}{2}$  و یا همه آنها  $m_s = +\frac{1}{2}$  دارند یک مجموعه اسپینی می باشند (نشانه

$\alpha$  برای  $m_s = +\frac{1}{2}$  و نشانه  $\beta$  برای  $m_s = -\frac{1}{2}$  بکار می رود). با ضرب کردن ترم های جزئی مربوط به

مجموعه اسپین ها، ترم های طیفی کلی بدست می آیند.

در تعیین ترمهای جزئی نکات مهم زیر را باید در نظر گرفت:

۱- ترازهای الکترونی خالی، نیمه پر و کاملاً پر به ترم جزئی S تعلق دارند.

۲- چنانچه در یک تراز تنها یک الکترون وجود داشته باشد ترم جزئی آن با نماد اوربیتالی برابر است.

به عنوان مثال، نماد ترم جزئی  $d_{\alpha}^1$  (یعنی یک الکترون در اوربیتال d با اسپین  $+\frac{1}{2}$ )، D خواهد بود.

$$d_{\alpha}^1 = D, \quad P_{\alpha}^1 = P, \quad S_{\alpha}^1 = S$$

۳- جای خالی از یک مجموعه اسپین به همان ترم جزئی که الکترون تا نیمه پر شدن به آن مجموعه می دهد تعلق دارد. بنابراین:

$$d_{\alpha}^1 \approx d_{\alpha}^4, \quad d_{\alpha}^2 \approx d_{\alpha}^3, \quad P_{\alpha}^1 \approx P_{\alpha}^2, \quad f_{\alpha}^2 \approx f_{\alpha}^5$$

**نکته:** آرایش الکترونی  $d_{\alpha}^2 \approx d_{\alpha}^3$  به ترم های جزئی F، P تعلق دارد:

$$d_{\alpha}^1 \approx d_{\alpha}^3 = F + P$$

۴- ترم جزئی S مانند عدد یک در ریاضی عمل می کند و از ضرب n در هر ترم جزئی دیگر، همان ترم جزئی بدست می آید:

$$S \times S = S, \quad S \times P = P, \quad S \times D = D$$

۵- دو ترم جزئی با مقادیر  $L_1, L_2$  شامل ترم هایی است که تمام مقادیر درست و مثبت از  $L_1 + L_2$  تا  $|L_2 - L_1|$  را شامل می شوند.

به عنوان مثال از حاصلضرب دو ترم جزئی P و D (با مقادیر  $L_1 = 1$  و  $L_2 = 2$ ) ترم های طیفی P، D و F حاصل می شوند.

$$P \times D = 1 \times 2 = 1 + 2, \quad 1 + 2 - 1, \quad |1 - 2|$$

$$= \begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ F & D & P \end{matrix}$$

نماد ترم های طیفی حاصل از حاصلضرب ترم های جزئی

$$\Rightarrow P \times D = F + D + P$$

۶- زیر مجموعه ها باید حذف شوند یعنی به ازاء هر ترم با چندگانگی بالا، یک ترم مشابه با چندگانگی کمتر حذف می شوند.

۷- در نهایت باید مقدار  $2S+1$  را تعیین کرده و به هر یک از نمادهای ترم های طیفی نسبت داد.

سوال ۷: ترم های طیفی آرایش های الکترونی  $p^3$  با روش فاکتورگیری از اسپین بدست آورید؟

قواعد هوند برای انتخاب ترم راسل - ساندرز حالت پایه:

هرگاه الکترونها چند اوربیتال همتراز در اختیار داشته باشند، در پایدارترین حالت ابتدا همه آنها نیمه پر می شوند و سپس پر شدن ترازها صورت می گیرد. بر این اساس هوند برای تعیین ترم طیفی حالت پایه قواعدی به شرح زیر بیان کرد:

**قاعده اول:** از بین حالت های انرژی (ترم های طیفی) حالتی که ماکزیمم چندگانگی را دارد پایدارترین حالت است. به عنوان مثال، ترم طیفی حالت پایه آرایش الکترونی  $p^2$  ( $^3P, ^1D, ^1S$ )،  $^3P$  است که بیشترین چندگانگی اسپین را دارد.

**قاعده دوم:** چنانچه چند حالت انرژی، چندگانگی یکسان داشته باشند، حالتی که  $L$  بزرگتری دارد پایدارتر است. برای مثال، ترم طیفی حالت پایه آرایش الکترونی  $d^2$  ( $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$ )،  $^3F$  است. سایر ترم ها مربوط به حالت برانگیخته هستند.

**قاعده سوم:** در مورد آرایش های الکترونی هم ارز که به ترازهای کمتر از نیمه پر مربوط هستند، از میان حالت هایی که چندگانگی برابر داشته و مقدار  $L$  آنها یکسان است، حالتی که در ترم طیفی آن، مقدار  $J$  کوچکتر باشد پایدارتر است اما برای ترازهای بیشتر از نیمه پر، حالتی که در ترم طیفی آن، مقدار  $J$  بزرگتر باشد، پایدارتر است.

برای مثال، ترم طیفی حالت پایه آرایش الکترونی  $p^2$  (کمتر از نیمه پر) با در نظر گرفتن مقدار  $J$ ،  $^3P_0$  و ترم طیفی حالت پایه آرایش الکترونی  $p^4$  (بیشتر از نیمه پر)،  $^3P_2$  است.

$$^3P \Rightarrow \begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow J=2, 1, 0 \Rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$$

حالت‌های فرعی  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

$^3P_2 < ^3P_1 < ^3P_0$ : آرایش الکترونی  $p^4$  و (ترتیب انرژی)  $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$ : آرایش الکترونی  $p^2$

**نکته مهم:** قواعد هوند فقط برای تعیین ترم حالت پایه استفاده می شود.

### نکات مهم:

- ✓ ترم های طیفی آرایش های الکترونی زیر بدون در نظر گرفتن مقدار  $J$  یکسان هستند.
- $p^n \equiv p^{6-n}$  ,  $d^n \equiv d^{10-n}$  ,  $f^n \equiv f^{14-n}$
- ✓ در روش فاکتورگیری از اسپین برای بدست آوردن ترم های طیفی همیشه آرایش کمتر از نیمه پر (یا نیمه پر) را در نظر می گیرند.
- ✓ تعداد ریز حالت های ترم طیفی  $L^{(2s+1)}$  از رابطه  $(2L+1)(2L+1)$  بدست می آید.
- ✓ تعداد ریز حالت های ترم طیفی  $L^{(2s+1)}$  از رابطه  $2J+1$  بدست می آید.
- ✓ آرایش های الکترونی زیر ترم های طیفی یکسانی دارند و ترم طیفی حالت پایه آنها بر اساس مقدار  $J$  و قاعده سوم هوند تعیین می شود:

$$p^n \equiv p^{6-n} , d^n \equiv d^{10-n} , f^n \equiv f^{14-n}$$

- ✓ چندگانگی اسپین از رابطه  $n+1$  نیز بدست می آید که در آن  $n$  تعداد الکترون های منفرد است:

$$2S+1 = n+1$$

**سوال ۸:** ترم حالت پایه آرایش های الکترونی  $p^3$  و  $d^6$  را بدست آورید؟

سوال ۹: ترم حالت پایه  $Co^{2+}$  را بدست آورید؟

تست ۲۳: علامت جمله طیفی یون  $Cr^{2+}$  در حالت پایه کدام است؟

(۱)  ${}^4F$  (۲)  ${}^5S$  (۳)  ${}^3D$  (۴)  ${}^5D$

تست ۲۴: مقدار  $L$  کدام جمله طیفی حالت پایه مربوط به آرایش های الکترونی الف)  $p^4$  ب)  $d^1$  ج)  $d^8$  د)  $f^3$  برابر صفر است؟

(۱) ب و ج (۲) الف (۳) ب (۴) ج و د

تست ۲۵: در اتم  $Mo$  (مولیبدن) چه تعداد الکترون با  $l=0$  و  $m_l=0$  وجود دارد؟

(۱) ۱۱ الکترون (۲) ۹ الکترون (۳) ۱۰ الکترون (۴) ۱۴ الکترون



در جدول زیر نماد ترمهای طیفی آرایش های الکترونی هم ارز و ترم حالت پایه برای هر آرایش الکترونی مشخص شده است:

آرایش الکترونی	ترمهای طیفی
$s^2$	$^1S$
$p^2$	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^3$	$^2P, ^2D, ^4S$
$p^4$	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^5$	$^2P$
$p^6$	$^1S$
$d^2$	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^3$	$^2P, ^2(^2D), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$d^4$	$^2(^1S), ^2(^1D), ^1F, ^2(^1G), ^1I, ^2(^3P), ^2D, ^2(^3F), ^3G, ^3H, ^5D$
$d^5$	$^2S, ^2P, ^2(^2D), ^2(^2F), ^2(^2G), ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$

### ترم های طیفی آرایش های الکترونی ناهم ارز

الکترونیهای ناهم ارز، الکترونیهایی هستند که مقادیر n یا l متفاوتی دارند برای تعیین ترم های طیفی مربوط به دو الکترون ناهم ارز، ابتدا مقادیر ممکن L محاسبه شود.

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

مثلا برای آرایش الکترونی  $p^1p^1$  داریم:

$^2$  الکترون در دو اوربیتال متفاوت می توانند همسو  $\uparrow\uparrow$  و یا ناهمسو  $\uparrow\downarrow$  باشند. بنابراین S می تواند 1 و 0 باشد.

$$S=1 \Rightarrow 2S+1=3 \quad \text{و} \quad S=0 \Rightarrow 2S+1=1$$

با توجه به مقادیر L و S بدست آمده، ترمهای طیفی آرایش الکترونی  $p^1p^1$  عبارتند از:  $^1D, ^1P, ^1S, ^3D, ^3P, ^3S$

دقت داشته باشید که در آرایش های الکترونی ناهم ارز، زیرمجموعه ها حذف نمی شوند.

تعداد ریزحالت های آرایش  $p^1p^1$  برابر  $6 \times 6 = 36$  است و ترم حالت پایه آن  $^3D$  می باشد.

آرایش الکترونی	ترمهای طیفی
ss	$^1S, ^3S$
sp	$^1P, ^3P$
sd	$^1D, ^3D$
pp	$^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$
pd	$^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D, ^3F$
dd	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$
sss	$^2S, ^4S, ^6S$
ssp	$^2P, ^4P, ^6P$
ssd	$^2D, ^4D, ^6D$
spp	$^2S, ^2P, ^2D, ^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$
spd	$^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F$
ppp	$2(^2S), 6(^2P), 4(^2D), 2(^2F), ^4S, 3(^4P), 2(^4D), ^4F$
ppd	$2(^2S), 4(^2P), 6(^2D), 4(^2F), 2(^2G), ^4S, 2(^4P), 3(^4D), 2(^4F), ^4G$
pdf	$2(^2S), 4(^2P), 6(^2D), 6(^2F), 6(^2G), 4(^2H), 2(^2I), ^4S, 2(^4P), 3(^4D), 3(^4F), 3(^4G), 2(^4H), ^4I$

تست ۲۶: برای جمله طیفی  $^3P$  مقادیر  $M_S, S, M_L, L$  به ترتیب کدامند؟

(۱)  $1, (1, 0, -1), 1, (1, 0, -1)$

(۲)  $3, 1, 3, 1$

(۳)  $3, (1, 0, -1), 3, (1, 0, -1)$

(۴)  $1, 1, 3, 3$

تست ۲۷: جمله طیفی حالت پایه برای یون  $Ni^{2+}$  در حالت گازی کدام است؟

(۴)  $^3F_4$

(۳)  $^3F_2$

(۲)  $^3D_3$

(۱)  $^3D_1$

**تست ۲۸:**

جمله طیفی  ${}^6S$  مربوط به کدام گونه شیمیایی است؟  
 (۱) یون گازی  ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$   
 (۲)  $[\text{}_{26}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   
 (۳)  $[\text{}_{25}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   
 (۴) یون گازی  ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$

**تست ۲۹:**

طبق قاعده‌های هوند، جمله طیفی حالت پایه  $d^2$  و  $d^8$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟  
 (۱)  ${}^3F_2, {}^3F_4$  (۲)  ${}^3F_4, {}^3F_2$  (۳)  ${}^3P_2, {}^3P_4$  (۴)  ${}^3P_4, {}^3P_2$

**تست ۳۰:**

جمله‌های طیفی  ${}^2D$ ،  ${}^2P$  و  ${}^4S$  به کدام آرایش الکترونی مربوط هستند؟  
 (۱)  $P^2$  (۲)  $P^3$  (۳)  $P^4$  (۴)  $d^2$

# شیمی معدنی

## تست های فصل دوم

بررسی خواص بنیادی اتم و آرایش الکترونی اتمها

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- کدام دو نوکلید ایزوتون هستند؟



۲- کدام دو نوکلید ایزوبار هستند؟



۳- کدام دو نوکلید ایزوفر (ایزودیافر) هستند؟



۴- کدام اصل یا قاعده در مورد یکسان بودن چهار عدد کوانتومی الکترون های یک اتم صحبت می کند؟



۵- اگر فرض کنیم که تمام اوربیتال های زیر پر از الکترون هستند، کدام اوربیتال بالاترین تراز انرژی را دارد؟



۶- کدامیک از آرایش های الکترونی زیر درست است؟ (Ar = ۱۸ و Xe = ۵۴)



۷- کدام گزینه بر اساس مدل اتمی رادرفورد صحیح است؟

(۱) الکترون ها در مسیر بیضوی در اطراف هسته در حال چرخش هستند.

(۲) مسیر حرکت الکترون ها در اطراف هسته مشخص نیست.

(۳) الکترون ها در اطراف هسته انرژی جذب کنند و سپس می توانند انرژی خود را بصورت تابش الکترومغناطیسی

نشر دهند.

(۴) بار مثبت فقط در هسته متمرکز است و الکترون در مدارها اطراف هسته در حال چرخش هستند.

۸- بر اساس رابطه ریذبرگ عدد موجی سومین خط طیفی سری پاشن در اتم هیدروژن چقدر است؟

$$R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

(۴)  $1/0.94 \times 10^{14}$

(۳) ۹۱۴۰

(۲)  $2/74 \times 10^{14}$

(۱) ۱۰۴۹

۹- در آرایش الکترونی  $69\text{Tm}$  لایه آخر کدام است؟

(۴)  $5d^{10} 4f^5$

(۳)  $4f^{14} 5d^3$

(۲)  $6s^2 5d^{10} 6p^3$

(۱)  $6s^2 4f^{13}$

۱۰- شعاع مدارهای مجاز در گونه های تک الکترونی از کدام رابطه قابل محاسبه است؟

(۴)  $r_{(n)} = \frac{n^4 h^4}{4\pi^2 \mu e^2 Z^*}$

(۳)  $r_{(n)} = \frac{n^2 h^2}{\pi^2 e^2 Z^*}$

(۲)  $r_{(n)} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z^*}$

(۱)  $r_{(n)} = \frac{nh}{4\pi^2 \mu e^2 Z^*}$

۱۱- تعداد گره ها در توابع موجی شعاعی و سطوح گرهی در تابع موج زاویه ای اوربیتال 5f به ترتیب کدام است؟

(۴) ۱ و ۱

(۳) ۳ و ۳

(۲) ۱ و ۳

(۱) ۳ و ۱

۱۲- در مورد فرکانس خط یونش هلیم کدام گزینه درست است؟

- (۱) برابر فرکانس یونش هیدروژن است.  
 (۲) دو برابر فرکانس یونش هیدروژن است.  
 (۳) چهار برابر ثابت ریدبرگ هیدروژن است.  
 (۴) دو برابر ثابت ریدبرگ هیدروژن است.

۱۳- بار موثر هسته به روش اسلیتر برای الکترون های تراز 4s و 3d در اتم  $^{29}\text{Cu}$  به ترتیب کدام است؟

- (۱) ۲۵/۳ و ۲۱/۱۵      (۲) ۳/۷ و ۷/۸۵      (۳) ۳/۲ و ۹/۰۵      (۴) ۴/۶ و ۸/۰۵

۱۴- در اتم  $^{24}\text{Cr}$  چند الکترون با عدد کوانتومی  $l=2$  وجود دارد؟

- (۱) ۴      (۲) ۵      (۳) ۶      (۴) ۷

۱۵- کدامیک از ترم های طیفی زیر صحیح نیست؟

- (۱)  $^5\text{D}_2$       (۲)  $^2\text{P}_0$       (۳)  $^3\text{F}_2$       (۴)  $^4\text{S}_2$

۱۶- کدامیک از جمله های طیفی زیر مربوط به حالت اصلی اتم نیتروژن است؟

- (۱)  $^3\text{P}$       (۲)  $^3\text{F}$       (۳)  $^1\text{D}$       (۴)  $^4\text{S}$

۱۷- کدام آرایش های الکترونی زیر جمله های طیفی یکسانی دارند؟

- (۱)  $p^2, p^4$       (۲)  $f^2, d^2$       (۳)  $d^2, p^2$       (۴)  $d^2, p^2, f^2$

۱۸- برای کدامیک از یونهای زیر حالت پایه شامل ۱۰ ریز حالت است؟

- (۱)  $\text{Ni}^{2+}$       (۲)  $\text{Fe}^{3+}$       (۳)  $\text{V}^{3+}$       (۴)  $\text{Cu}^{2+}$

۱۹- بار موثر هسته برای خارجی ترین الکترون در  $^{23}\text{V}$  کدام است؟

- (۱)  $19/7$  (۲)  $3/3$  (۳)  $4/8$  (۴)  $21/7$

۲۰- جمله طیفی حالت پایه اتم  $^{17}\text{Cl}$  چیست؟

- (۱)  $^2\text{D}$  (۲)  $^6\text{P}$  (۳)  $^2\text{P}$  (۴)  $^6\text{D}$

۲۱- جمله طیفی  $^4\text{F}$  شامل چند ریز حالت است؟

- (۱)  $12$  (۲)  $14$  (۳)  $28$  (۴)  $32$

۲۲- کدامیک از مجموعه اعداد کوانتومی زیر مربوط به آخرین (سطحی ترین) الکترون در اتم  $^{24}\text{Cr}$  است؟

(۱)  $n = 3$  ,  $l = 2$  ,  $m_l = +1$  ,  $m_s = \frac{1}{2}$  (۲)  $n = 4$  ,  $l = 1$  ,  $m_l = +1$  ,  $m_s = \frac{1}{2}$

(۳)  $n = 3$  ,  $l = 2$  ,  $m_l = +2$  ,  $m_s = \frac{1}{2}$  (۴)  $n = 4$  ,  $l = 0$  ,  $m_l = 0$  ,  $m_s = \frac{1}{2}$

۲۳- چه تعداد الکترون در حالت پایه اتم  $^{29}\text{Cu}$  با مجموعه اعداد کوانتومی  $l=0$  و  $m_l = 0$  مطابقت دارد؟

- (۱)  $8$  (۲)  $7$  (۳)  $1$  (۴)  $2$

۲۴- چه تعداد الکترون در حالت پایه اتم  $^{29}\text{Cu}$  با عدد کوانتومی  $m_l = 0$  مطابقت دارد؟

- (۱)  $7$  (۲)  $10$  (۳)  $13$  (۴)  $29$

۲۵- کدام ترتیب با در نظر گرفتن انرژی نخستین یونش صحیح است؟

- (۱)  $\text{F} > \text{Ar} > \text{Na} > \text{Cs}$  (۲)  $\text{Ar} > \text{F} > \text{Na} > \text{Cs}$  (۳)  $\text{Cs} > \text{Na} > \text{Ar} > \text{F}$  (۴)  $\text{Cs} > \text{Na} > \text{F} > \text{Ar}$



۲۶- نخستین انرژی یونش اتم لیتیم با تقریب اسلیتر کدامیک از مقادیر زیر است؟ (مقدار S (ثابت پوششی) برای اتم

لیتیم  $1/7$  و انرژی یونش اتم هیدروژن  $13/6$  eV است.)

(۱)  $5/74$  eV (۲)  $6/42$  eV (۳)  $17/68$  eV (۴)  $11/48$  eV

۲۷- الکترونیخواهی کربن بیشتر از نیتروژن است زیرا؟

(۱) انرژی یونش نیتروژن بیشتر از کربن است. (۲) بار موثر نیتروژن بیشتر است.

(۳) اتم کربن بزرگتر از اتم نیتروژن است. (۴) نیتروژن آرایش الکترونی متقارن تری دارد.

۲۸- جمله طیفی حالت پایه آرایش الکترونی  $d^2$  کدام است؟

(۱)  $^3F_2$  (۲)  $^3F_4$  (۳)  $^3F_3$  (۴)  $^3P_0$

۲۹- در مورد الکترونیخواهی هالوژنها کدام مورد درست است؟

(۱)  $F > Cl > Br > I$  (۲)  $F < Cl > Br > I$  (۳)  $F > Cl < Br < I$  (۴)  $F < Cl < Br < I$

۳۰- بار موثر هسته اتم  $^{26}Fe$  برای هر الکترون تراز d بر حسب قواعد اسلیتر کدام است؟

(۱)  $19/25$  (۲)  $5/25$  (۳)  $6/25$  (۴)  $18/25$

۳۱- الکترونیخواهی اتم اکسیژن گازی با  $141$  kJ/mol تبادل انرژی همراه است و گرمای واکنش فرآیند:

$O_{(g)} + 2e^- \rightarrow O^{2-}_{(g)}$  است. الکترونیخواهی  $O_{(g)}$  چند kJ/mol است؟

(۱)  $498$  (۲)  $780/2$  (۳)  $639/2$  (۴)  $780$

۳۲- کدام جمله طیفی نادرست است؟



۳۳- آرایش الکترونی حالت پایه عنصر ۱۰۵ کدام است؟



۳۴- حالت های  $^3D$  و  $^1D$  مربوط به کدام آرایش الکترونی است؟



۳۵- برای کدامیک از گونه های زیر نماد جمله طیفی حالت پایه بصورت  $^6A$  است؟



۳۶- کدام جمله طیفی مربوط به یون آزاد تعداد ریز حالت بیشتری دارد؟



۳۷- بار موثر هسته کدام اتم برای آخرین الکترون لایه خارجی با توجه به قاعده اسلیتر بزرگتر است؟



۳۸- نماد جمله طیفی حالت پایه اتمی  $^5D_4$  است. عدد اتمی آن چند است؟



۳۹- با اینکه بار هسته اکسیژن هشت برابر هسته هیدروژن است، چرا انرژی یونش نخستین یونش هیدروژن و

اکسیژن تقریباً برابر  $1200 \text{ KJ/mol}$  است؟

(۱) الکترون در اتم اکسیژن، از یک اوربیتال ضدپیوندی برداشته می شود.

(۲) الکترون در اتم اکسیژن، در فاصله دورتری از هسته قرار دارد.

(۳) بعلاوه اثر دافعه الکترونها، الکترون هشتم اکسیژن پیوند سست تری با هسته دارد.

(۴) بار موثر هسته روی الکترون لایه بیرونی در هر دو اتم یکسان است.

۴۰- کدام جمله های طیفی مربوط به آرایش الکترونی  $V^{3+}$  است؟

(۱)  $^3F, ^1D, ^3P, ^1S, ^1G$

(۲)  $^2F, ^2D, ^2P, ^3P$

(۳)  $^2F, ^1D, ^2P, ^2S, ^2G$

(۴)  $^3F, ^2D, ^2P, ^3P, ^1S, ^1G$

۴۱- تعداد گره ها در نمودار تابع موج احتمال شعاعی برای ترازهای  $4p$  و  $3d$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

(۱) ۰ و ۲ (۲) ۳ و ۴ (۳) ۳ و ۳ (۴) ۱ و ۲

۴۲- کدام جهش الکترونی با آزاد کردن بیشترین مقدار انرژی در یک اتم برانگیخته هلیم انجام می گیرد؟

(۱)  $n=3 \rightarrow n=2$  (۲)  $n=3 \rightarrow n=9$  (۳)  $n=2 \rightarrow n=3$  (۴)  $n=9 \rightarrow n=3$

۴۳- تعداد حالت های ریز برای آرایش الکترونی  $d^3$  کدام است؟

(۱) ۴۵ (۲) ۱۲۰ (۳) ۲۱۰ (۴) ۲۵۲

۴۴- بار موثر هسته اتم  $^{35}\text{Br}$  و یون  $\text{Br}^-$  برای الکترون لایه ظرفیت آنها به روش اسلیتر به ترتیب از راست به چپ

کدام است؟

- (۱)  $27/75$  و  $27/40$  (۲)  $27/40$  و  $27/75$  (۳)  $7/25$  و  $7/60$  (۴)  $7/25$  و  $7/60$

۴۵- کدام جمله طیفی به آرایش الکترونی  $p^5$  مربوط است؟

- (۱)  $1S$  (۲)  $2P$  (۳)  $3D$  (۴)  $4P$

۴۶- برای گسستگی ناجور مولکول  $\text{O}_2$ ،  $249$  کیلوژول به ازای هر مول اکسیژن لازم است. انرژی لازم برای

گسستگی ناجور مولکول  $\text{O}_2$  به  $\text{O}^+$  و  $\text{O}^-$  کدام است؟

$$IE_1 = 1310 \text{ kJ/mol} \quad , \quad EA = -141 \text{ kJ/mol}$$

- (۱)  $-1667$  (۲)  $-1418$  (۳)  $+1418$  (۴)  $+1667$

۴۷- کدام جمله طیفی مربوط به آرایش الکترونی  $Ar [3d^7]$  در حالت پایه است؟

- (۱)  $3F \frac{9}{2}$  (۲)  $4F \frac{3}{2}$  (۳)  $3F \frac{3}{2}$  (۴)  $4F \frac{9}{2}$

۴۸- بار موثر یون  $^{35}\text{Br}^-$  و  $^{19}\text{K}^+$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱)  $27/75$  و  $11/25$  (۲)  $7/6$  و  $2/2$  (۳)  $6/9$  و  $8/1$  (۴)  $7/25$  و  $7/75$

۴۹- کدام ترتیب در مورد انرژی دومین پتانسیل یونش درست است؟

- (۱)  $V < Ti < Cr < Mn$  (۲)  $Ti < V < Cr < Mn$

- (۳)  $Ti < V < Mn < Cr$  (۴)  $V < Ti < Mn < Cr$

۵۰- کدام ترتیب در مورد افزایش انرژی یونش یونهای زیر صحیح است؟



۵۱- کدامیک از موارد زیر نادرست است؟

(۱) الکترونخواهی اتم نیتروژن نیم واکنشی گرماگیر و  $\Delta H$  آن مثبت است.

(۲) الکترونخواهی اتم فسفر نیم واکنشی گرماده و  $\Delta H$  آن منفی است.

(۳) الکترونخواهی اتم فلورور از اتم کلر بیشتر است و به همین دلیل پیوند در  $\text{F}_2$  از  $\text{Cl}_2$  قویتر است.

(۴) الکترونخواهی  $\text{F} > \text{O} > \text{N}$  است و به همین دلیل  $\text{HF}$  خاصیت اسیدی دارد،  $\text{H}_2\text{O}$  خنثی و  $\text{NH}_3$  خاصیت بازی

دارد.

۵۲- کدامیک از موارد زیر در مورد انرژی اولین الکترونخواهی صحیح است؟



۵۳- الکتروننگاتیویته اتم N در پیوند N-H در کدامیک از گزینه های زیر بیشتر است؟



۵۴- جمله طیفی حالت پایه  $\text{Co}^{2+}$  و تعداد ریز حالت های آن کدام است؟



۵۵- کدامیک از مجموعه اعداد کوانتومی زیر انرژی بیشتری دارد؟

$$(۱) \quad n = 3, \quad l = 0, \quad m_l = 0, \quad m_s = \frac{1}{2}$$

$$(۲) \quad n = 4, \quad l = 1, \quad m_l = +1, \quad m_s = \frac{1}{2}$$

$$(۳) \quad n = 4, \quad l = 3, \quad m_l = +3, \quad m_s = \frac{1}{2}$$

$$(۴) \quad n = 3, \quad l = 2, \quad m_l = +2, \quad m_s = \frac{1}{2}$$

۵۶- کدام جمله های طیفی مربوط به آرایش الکترونی  $p^3$  است؟

$$(۱) \quad {}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^3P, {}^3F$$

$$(۲) \quad {}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D$$

$$(۳) \quad {}^1S, {}^1D, {}^3P$$

$$(۴) \quad {}^2P, {}^2D, {}^4S$$

۵۷- مجموعه جمله طیفی آرایش الکترونی  $d^2$  بصورت  ${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$  است. ترم طیفی حالت پایه کدام

است؟

$$(۱) \quad {}^3P$$

$$(۲) \quad {}^1S$$

$$(۳) \quad {}^3F$$

$$(۴) \quad {}^1G$$

۵۸- آرایش الکترونی  $d^4$  و ترم حالت پایه آن به ترتیب از راست به چپ چند زیر حالت دارند؟

$$(۱) \quad ۲۵ \text{ و } ۲۱۰$$

$$(۲) \quad ۲۵ \text{ و } ۲۱۰$$

$$(۳) \quad ۲۸ \text{ و } ۱۲۰$$

$$(۴) \quad ۲۸ \text{ و } ۱۲۰$$

۵۹- چندگانگی اسپین برای کدام آرایش الکترونی از همه کمتر است؟

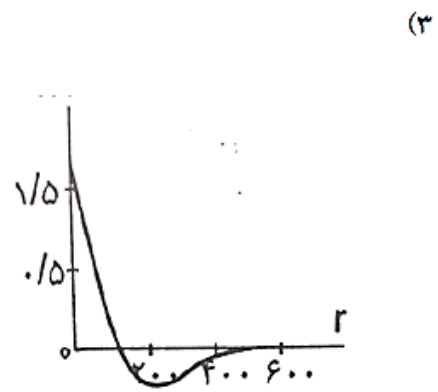
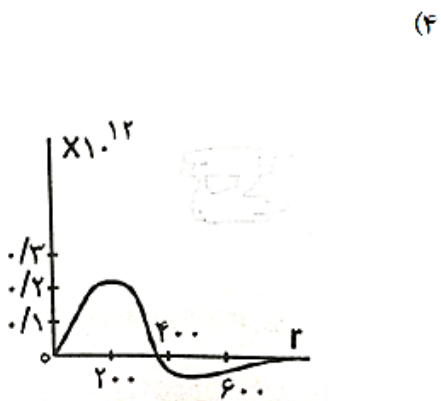
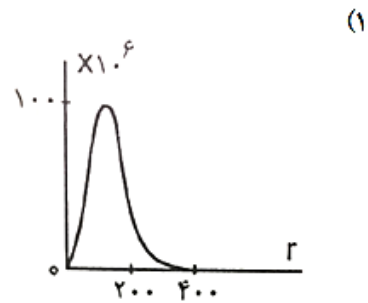
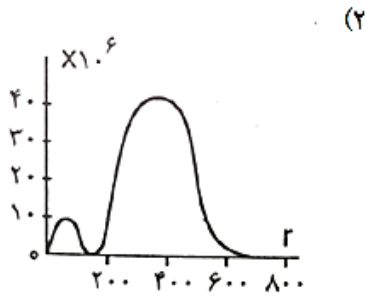
$$(۱) \quad t_{2g} \uparrow \uparrow \uparrow$$

$$(۲) \quad t_{2g} \uparrow - -$$

$$(۳) \quad t_{2g} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$$

$$(۴) \quad t_{2g} \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$$

۶۰- کدام شکل مربوط به احتمال شعاعی اوربیتال 3p است؟



# شیمی معدنی

## کلید تست های فصل دوم

### بررسی خواص بنیادی اتم و آرایش الکترونی اتمها

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)



سوال	جواب
۵۱	۳
۵۲	۲
۵۳	۴
۵۴	۲
۵۵	۳
۵۶	۴
۵۷	۳
۵۸	۱
۵۹	۱
۶۰	۲

سوال	جواب
۲۶	۱
۲۷	۴
۲۸	۱
۲۹	۲
۳۰	۳
۳۱	۱
۳۲	۴
۳۳	۴
۳۴	۱
۳۵	۱
۳۶	۴
۳۷	۳
۳۸	۱
۳۹	۳
۴۰	۱
۴۱	۱
۴۲	۱
۴۳	۲
۴۴	۳
۴۵	۲
۴۶	۳
۴۷	۴
۴۸	۴
۴۹	۳
۵۰	۱

سوال	جواب
۱	۳
۲	۳
۳	۳
۴	۴
۵	۳
۶	۳
۷	۴
۸	۳
۹	۱
۱۰	۲
۱۱	۲
۱۲	۳
۱۳	۲
۱۴	۲
۱۵	۴
۱۶	۴
۱۷	۱
۱۸	۴
۱۹	۲
۲۰	۳
۲۱	۳
۲۲	۴
۲۳	۲
۲۴	۳
۲۵	۱

# شیمی معدنی

فصل سوم:

جامدهای یونی و جامدهای فلزی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

## جامدات یونی

- ❖ جامدهای یونی شبکه ای مرکب از یونهای مثبت و منفی هستند که از ترکیب شدن اتمهای فلزهایی که کاتیون های پایدار تشکیل می دهند (مانند فلزهای قلیایی، قلیایی خاکی، فلزهای اصلی و واسطه) با اتمهای غیرفلزی که آنیونهای پایدار تشکیل می دهند (مانند عناصر گروههای هفتم و ششم و تا حدی نیتروژن) بوجود می آیند.
- ❖ جامدهای یونی دارای خواص ویژه ای هستند که آنها را از سایر جامدهای بلوری (جامدهای فلزی و کووالانسی) متمایز می کند.

### نکات بسیار مهم در مورد جامدهای یونی:

- ✓ جامدهای یونی در شرایط معمولی همگی جامدند
- ✓ بلورهای یونی خنثی هستند و آنیون ها و کاتیونها در شبکه بلور به یکدیگر مماس هستند
- ✓ نقاط ذوب و جوش بالایی دارند
- ✓ بسیار سخت هستند
- ✓ بر اثر وارد شدن فشار یا ضربه می شکنند
- ✓ در حالت جامد رسانایی الکتریکی بسیار کمی دارند ولی در حالت مذاب یا محلول الکتریسیته را بسیار خوب هدایت می کنند
- ✓ در حلال های قطبی با ثابت دی الکتریک بالا بهتر حل می شوند (بجز  $MgO$  که در آب حل نمی شود)

## عدد کوئوردیناسیون

تعداد یونهای ناهمنامی که با کوتاهترین فاصله ممکن اطراف یک یون قرار می گیرند، عدد کوئوردیناسیون نامیده می شود و با نماد CN نشان داده می شود.

## شعاع های یونی

✓ در یک گروه از بالا به پایین شعاع یونی افزایش می یابد:



✓ در یک دوره از چپ به راست شعاع یونی با بار مشابه کاهش می یابد (در عناصر واسطه استثنا زیاد داریم):



✓ اگر یک یون بتواند عددهای کوئوردیناسیون مختلفی اختیار کند، با افزایش عدد کوئوردیناسیون، شعاع یون نیز



✓ اگر یک یون در حالت های اکسایش مختلفی وجود داشته باشد، برای یک عدد کوئوردیناسیون خاص، با افزایش

عدد اکسایش، شعاع یونی افزایش می یابد.

✓ در جامدهای یونی، هر چه یونها کوچکتر و بار آنها بیشتر باشد، رسانایی الکتریکی بدلیل تحرک کمتر یونها و

حلال پوشی بیشتر آنها کمتر خواهد بود.

✓ پارامتر نسبت شعاعی اهمیت بسیار زیادی دارد:

$$\rho = \frac{r^+ \text{ شعاع گونه کوچکتر}}{r^- \text{ شعاع گونه بزرگتر}} \text{ نسبت شعاعی}$$

با محاسبه نسبت شعاعی و استفاده از جدول زیر می توان عدد کوئوردیناسیون را مشخص نمود:

عدد کوئوردیناسیون (CN)	نسبت شعاعی ( $\rho$ )
۳	۰/۱ - ۰/۲
۴	۰/۲ - ۰/۴
۶	۰/۴ - ۰/۷
۸	> ۰/۷

### قطبش پذیری و خصلت کووالانسی پیوند یونی

- قطبش پذیر بودن یک یون، یعنی امکان اینکه ابر الکترونی آن تحت اثر قطبی کنندگی یون ناهمنام مجاور از وضعیت کروی خارج شود، در این حالت دو یون و وضعیت مماس بودن بر یکدیگر را از دست می دهند و علاوه بر نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین یونهای ناهمنام (مانند پیوند یونی)، پیوند بین آنیونها و کاتیونها در شبکه بلور تا میزان معینی خصلت کووالانسی نیز پیدا می کند.
- بطور کلی در جامدهای یونی، قطبش آنیونها به وسیله کاتیونهایی که قدرت قطبی کنندگی بیشتری دارند در نظر گرفته می شود (البته نباید از قطبی شدن کاتیونهای حجیم و کم بار توسط برخی آنیونهای کوچک چشم پوشی کرد).



- هر چه قطبش پذیری و قدرت قطبی کنندگی یونها بیشتر باشد، خصلت کووالانسی پیوند یونی بیشتر خواهد بود.

### قواعد فاجانس

قاعده اول: هر چه پتانسل یونی کاتیون (یعنی نسبت بار به شعاع آن) بزرگتر باشد، قدرت قطبی کنندگی آن و خصلت کووالانسی پیوند یونی بیشتر خواهد بود. به عبارت بهتر، هر چه کاتیون قطبنده تر باشد، ابر الکترونی را بیشتر به سمت خود می کشد و در نتیجه خصلت کووالانسی بیشتر می شود و هر چه کاتیون پتانسیل بیشتری داشته باشد قطبنده تر است.

مثال:

**قاعده دوم:** هر چه نرمی آنیون بیشتر باشد (یعنی بار آن بیشتر و شعاع آن بزرگتر باشد) قطبش پذیری آن بیشتر است. به عبارت دیگر، هر چه آنیون قطبش پذیرتر باشد، بیشتر به سمت کاتیون قطبیده می شود و پیوند کووالانسی تر می شود. آنیون هایی که بار بیشتر و شعاع بزرگتری دارند، قطبش پذیرتر هستند.

**مثال:**

**قاعده سوم:** هر چه بار موثر هسته کاتیون ( $Z^*$ ) بیشتر باشد، قدرت قطبی کنندگی آن بیشتر خواهد بود. بر این اساس کاتیونهای فلزات واسطه نسبت به کاتیونهای فلزات اصلی قطبی کننده قوی تری هستند و خصلت کووالانسی ترکیب های آنها بیشتر است، به همین دلیل ترکیب های  $Hg^{2+}$  خصلت کووالانسی بیشتری نسبت به ترکیب های مشابه  $Ca^{2+}$  دارند. پس اگر پتانسیل یونش دو کاتیون یکسان باشد، کاتیونی که بار موثر هسته بیشتری دارد قطبنده تر است و ترکیبات آن کووالانسی تر هستند.

**سوال ۱:**

در هر دسته خصلت یونی کدام ترکیب بیشتر است؟

(۱)  $MgCl_2$  و  $CaCl_2$   
(۲)  $CaCl_2$  و  $NaCl$  (شعاع مشابه)  
(۳)  $NaCl$  و  $CuCl$  (شعاع مشابه)  
(۴)  $TiCl_3$  و  $TiCl_4$

**سوال ۲:**

خصلت کووالانسی گونه های زیر را مقایسه کنید و بگوئید در هر گروه کدام ترکیب کووالانسی تر است؟

(۱)  $MgCl_2$  و  $BeCl_2$   
(۲)  $CaCl_2$  و  $ZnCl_2$   
(۳)  $CaCl_2$  و  $CdCl_2$   
(۴)  $SnCl_3$  و  $SnCl_4$   
(۵)  $CdCl_2$  و  $CdI_2$   
(۶)  $ZnO$  و  $ZnS$   
(۷)  $NaF$  و  $CaO$

### تاثیر قطبش پذیری و خصلت کووالانسی پیوند یونی در خواص فیزیکی ترکیب های یونی

❖ افزایش خصلت کووالانسی پیوند یونی، حلالیت ترکیب های یونی در حلال های آلی را کم می کند.

خصلت کووالانسی:  $AgF < AgCl < AgBr < AgI$

حلالیت در آب:  $AgF > AgCl > AgBr > AgI$

❖ افزایش خصلت کووالانسی پیوند یونی، سبب کاهش دمای ذوب ترکیب های یونی می شود و به همین دلیل

$BeCl_2$  دمای ذوب کمتری نسبت به  $CaCl_2$  دارد.

❖ افزایش خصلت کووالانسی پیوند یونی باعث کاهش دمای تجزیه ترکیب های یونی می شود:

خصلت کووالانسی:  $BeCO_3 > MgCO_3 > CaCO_3 > SrCO_3 > BaCO_3$

دمای تجزیه:  $BeCO_3 < MgCO_3 < CaCO_3 < SrCO_3 < BaCO_3$

**نکته مهم:** در بحث حلالیت، جامدهای یونی که در آنها یونها اختلاف شعاع زیادی دارند، معمولاً بخوبی در آب حل

می شوند و نمکهایی که شعاع یونی آنها تقریباً یکسان است، حلالیت کمتری در آب دارند.

این مسئله با توجه به سختی و نرمی یونها قابل توجیه است. دو یون سخت در کنار هم و دو یون نرم در کنار هم وضعیت

پایدارتری را ایجاد می کنند.

برای مثال، حلالیت سولفاتهای قلیایی خاکی در آب از  $MgSO_4$  تا  $BaSO_4$  کاهش می یابد (برخلاف پیش بینی فاجانس). زیرا آنیون سولفات، آنیون بزرگی است و از بالا به پایین با نزدیکتر شدن اندازه کاتیون و آنیون به یکدیگر حلالیت در آب کم می شود.

**نکته مهم:** حلالیت هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی در آب از  $Mg(OH)_2$  تا  $Ba(OH)_2$  افزایش می یابد زیرا  $OH^-$  آنیون کوچکی است و از بالا به پایین با بزرگتر شدن اندازه کاتیون، میزان ناپایداری و حلالیت در آب (مطابق با قواعد فاجانس) افزایش می یابد.

### سختی جامدات یونی

❖ در جامدهای یونی که در سیستم بلوری یکسان متبلور می شوند و بار یونها در آنها برابر است، هر چه شعاع کاتیون و آنیون کوچکتر باشد، جامد یونی سخت تر خواهد بود.

برای مثال،  $CaO$  از  $CaS$ ،  $NaF$  از  $NaCl$ ،  $MgO$  از  $MgS$  و  $CaO$  سخت تر هستند.

❖ در جامدهای یونی که ساختار بلوری یکسان دارند و شعاع یونها در آنها بهم نزدیک است، هر چه بار کاتیون و آنیون بیشتر باشد بر میزان سختی بلور افزوده می شود.

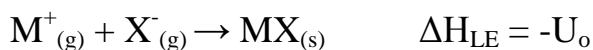
برای مثال،  $TiO_2$  ( $Ti^{4+}$ ,  $O^{2-}$ ) از  $MgF_2$  ( $Mg^{2+}$ ,  $F^-$ ) سخت تر است (هر دو جامد یونی در یک سیستم بلوری متبلور می شوند).

❖ در صورت یکسان بودن ساختار بلوری، شعاع و بار یونها، جامدهای یونی که در آنها آرایش شبه گاز بی اثر دارند سختی کمتری از جامدهای یونی با آرایش گاز بی اثر برای یونها دارند.

برای مثال،  $Al_2O_3$  ( $Al^{3+}$  آرایش الکترونی گاز بی اثر دارد) از  $Ga_2O_3$  ( $Ga^{3+}$  آرایش الکترونی گاز بی اثر دارد) سخت تر است (شعاع یونی  $Ga^{3+}$  به دلیل پر شدن لایه درونی به دلیل پر شدن لایه درونی 3d به تقریب با  $Al^{3+}$  برابر است).

### انرژی شبکه بلور یونی ( $U_0$ )

مقدار انرژی آزاد شده به هنگام نزدیک شدن یونهای گازی تشکیل دهنده بلور به یکدیگر از فاصله بی نهایت، انرژی شبکه بلور یونی نام دارد.





$\Delta H_{LE}$  تغییر آنتالپی واکنش و  $U_0$  انرژی شبکه بلور است.

دو روش متداول برای محاسبه انرژی شبکه بلور در جامدهای یونی وجود دارد:

### ۱- روش بورن-لانده

$$P_{\text{coul}} = -\frac{KAe^{\gamma}}{r}$$

K: ثابت

A: ثابت مادلانگ که فقط به آرایش هندسی یونها و فاصله نسبی آنها در شبکه بلور بستگی دارد و به ماهیت و بار یونها وابسته نیست.

r: فاصله بین دو یون ناهمنام

در یک شبکه بلوری علاوه بر انرژی پتانسیل جاذبه و دافعه بین یونها، انرژی دافعه بین هسته ها و بین الکترونها لایه ظرفیت دو یون مجاور را نیز باید حساب کرد که به آن انرژی بورن می گویند:

$$E_B = \frac{B}{r^n}$$

B: ضریب دافعه بورن

n: ضریب تراکم پذیری یونها که برای گونه یونی AB برابر است با:

$$n_{AB} = \frac{n_A + n_B}{2}$$

پس انرژی پتانسیل شبکه بلور یونی (PE) بصورت زیر خواهد بود:

$$PE = P_{\text{coul}} + E_B = -\frac{KAe^{\gamma}}{r} + \frac{B}{r^n}$$

در  $r = r_0$  مقدار PE به پایین ترین حد خود می رسد و  $(PE)_0 = U_0$  است:

$$U_0 = \frac{KANe^{\gamma}Z_aZ_c}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$Z_a$  و  $Z_c$  قدر مطلق بار الکتریکی کاتیون و آنیون هستند.

## نکات مهم:

- ✓ چون انرژی شبکه با طول پیوند نسبت عکس دارد، بنابراین با کاهش مقدار  $r$  انرژی شبکه بلور افزایش یافته در نتیجه ساختمان بلور پایدارتر می شود.
- ✓ اثر بار یونها ( $Z^+$ ,  $Z^-$ ) در انرژی شبکه به مراتب از اثر ثابت مادلانگ ( $M$ ) بیشتر است.
- ✓ با توجه به دو مورد بالا می توان گفت که هر چه  $r$  کوچکتر و بار یونها بیشتر باشد، انرژی شبکه ترکیب یونی بیشتر خواهد شد پس در نتیجه نقطه ذوب و سختی نیز افزایش می یابد.

## ۲- روش ترمودینامیکی

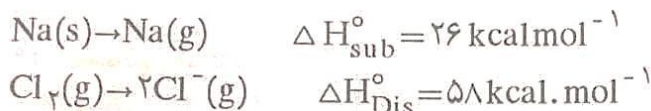
در این روش، انرژی شبکه بلور بر اساس قانون هس و با استفاده از چرخه بورن-هابر بدست می آید.  
برای مثال در مورد NaCl خواهیم داشت:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{Sub(Na)}}^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Dis(Cl}_2)}^\circ + \Delta H_{\text{IE}}^\circ + \Delta H_{\text{EA}}^\circ + \Delta H_{\text{LE}}^\circ$$

$\Delta H_f^\circ$  آنتالپی استاندارد تشکیل نام دارد و تغییر آنتالپی واکنشی است که در آن یک مول از ماده مورد نظر از مواد ساده سازنده خود که در پایدارترین حالت فیزیکی هستند حاصل می شود.

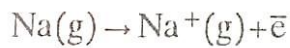


$\Delta H_{\text{Sub}}^\circ$  گرمای تصعید مولی (اتمی شدن فلز) و  $\Delta H_{\text{Dis}}^\circ$  گرمای تفکیک مولی (اتمی شدن نافلز) است که هر دو مقادیری مثبت هستند.

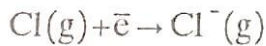


تفکیک مولی  $\text{Cl}_2$  منجر به تشکیل ۲ اتم کلر می شود و در هر واحد فرمولی NaCl تنها یک اتم کلر وجود دارد بنابراین از  $\frac{1}{2} \Delta H_{\text{Dis}}^\circ$  استفاده می شود.

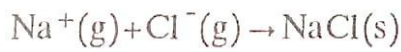
$\Delta H_{\text{IE}}^\circ$  آنتالپی استاندارد مولی یونش فلز و  $\Delta H_{\text{EA}}^\circ$  آنتالپی استاندارد مولی الکترونخواهی نافلز می باشد.



$$\Delta H_{IE}^{\circ} = 118 \text{ kcal mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{EA}^{\circ} = -83/5 \text{ kcal mol}^{-1}$$



$$\Delta H_L^{\circ} = -U_0$$

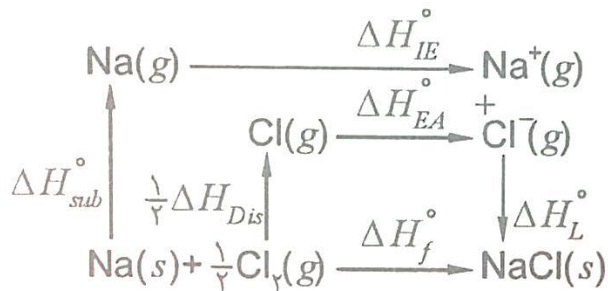
با جایگزین کردن مقادیر در فرمول خواهیم داشت:

$$-98 = 26 + \frac{58}{2} + 118 - 83/5 + \Delta H_{LE}^{\circ}$$

$$\Delta H_{LE}^{\circ} = -118 \text{ kcal mol}^{-1} \Rightarrow U_0 = +118 \text{ kcal mol}^{-1}$$

**نکته:** مقدار  $U_0$  که با روش تجربی (چرخه بورن-هابر) بدست می آید با مقدار نظری آن (روش بورن-لانده) مطابقت خوبی دارد مگر در ترکیب هایی مانند HgS و  $\text{PbO}_2$  و غیره که در آنها پیوند یونی، خصلت کووالانسی زیادی داشته و یونها آرایش شبه گاز نجیب دارند (و یا یونها چند ظرفیتی می باشند) در اینحالت مقدار  $U_0$  تجربی بیشتر خواهد بود.

طرحی از چرخه بورن-هابر NaCl:



**نکات مهم:**

- ✓ با توجه به قانون هس، انرژی یک واکنش شیمیایی تنها به مواد واکنش دهنده و انرژی محصولات واکنش بستگی دارد و هیچ گونه ارتباطی به مکانیسم واکنش یعنی مراحلی که مواد اولیه را به محصول واکنش تبدیل می کند ندارند.
- ✓ 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.
- ✓ از چرخه بورن-هابر اغلب برای محاسبه انرژی الکترون خواهی استفاده می شود. سایر پارامترها از روش های دیگر نیز قابل محاسبه است.
- ✓ در بررسی پایداری ترکیبات یونی ترکیباتی که  $\Delta H_f$  کمتری داشته باشند، پایدارترند.

**سوال ۳:**  $\Delta H_f^{\circ}$  برای بلورهای  $\text{CaF}_2$ ، MgO و  $\text{Na}_2\text{S}$  بدست آورید؟

### ساختار جامدهای یونی

- پایدارترین حالت ترمودینامیکی الگوهای انباشتگی در جامدات زمانی است که انرژی آزاد گیبس مینیموم باشد.
- در ساختار جامدهای یونی معمولاً روی سلول واحد بحث می شود.
- سلول واحد جزئی از کریستال (بلور) است که از تکرار آن در سه بعد فضا کریستال حاصل می شود.
- بلور به جامدی گفته می شود که شکل هندسی منظم و مشخصی داشته باشد.

### انباشتگی کره ها

- گونه ها، شامل آنیون ها و کاتیون ها کروی شکل هستند.
- از روی هم گذاشتن این گونه ها، شبکه بلوری حاصل می شود.
- معمولاً زمانی نیروهای پیوندی مقدار ماکزیمم را دارند که انباشتگی کره ها در بالاترین مقدار ممکن باشد.

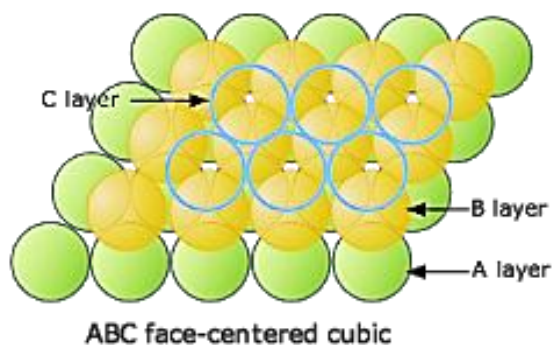
دو نوع انباشتگی متراکم و فشرده در بلورهای یونی و اتمهای فلزی مشاهده می شود:

#### ۱- آرایش انباشته مکعبی (ccp)

- ❖ در انباشتگی مکعبی که بصورت ABCABC..... نشان داده می شود، لایه A از کنار هم قرار گرفتن کره ها بوجود می آیند.
- ❖ لایه B از قرار گرفتن کره ها در حفره های ایجاد شده لایه A حاصل می شود.
- ❖ لایه C به نحوی روی لایه B قرار می گیرد که علاوه بر اینکه در حفره های لایه B قرار گرفته، مشابه با لایه A نیز نیست.

❖ شبکه انباشته مکعبی را با ccp (cubic close-packed) نمایش می دهند.

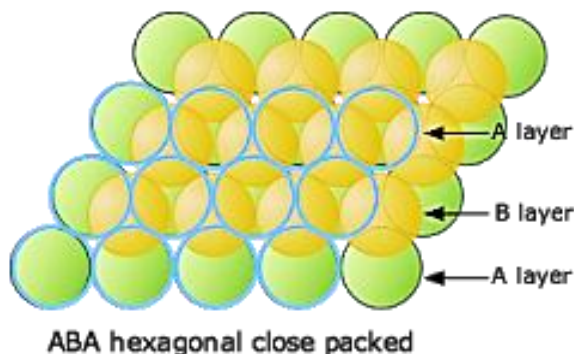
❖ این شبکه دقیقاً مشابه شبکه مکعبی مرکز پراست که با نماد fcc (face-centered cubic) نمایش داده می شود  
(ccp = fcc).

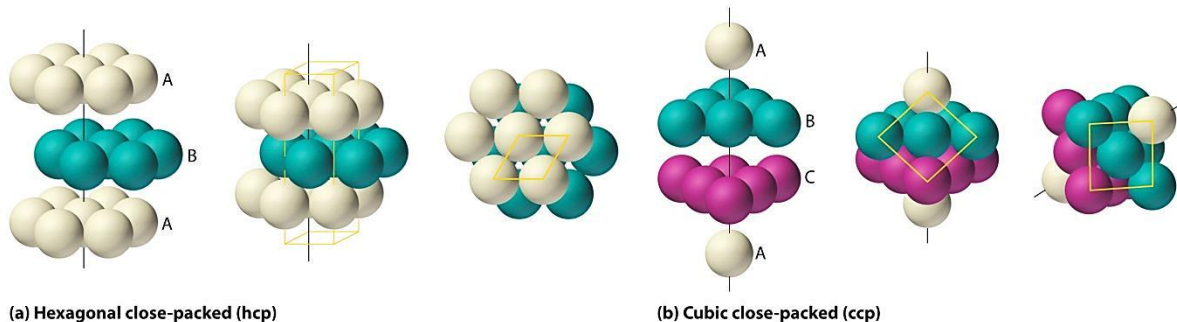


## ۲- آرایش انباشته هگزاگونالی (hcp)

❖ در این انباشتگی که بصورت ABAB..... است، لایه های A و B مشابه انباشتگی مکعبی هستند ولی لایه سوم جهت گیری دقیقاً مشابه با لایه A دارد.

❖ این انباشتگی را با hcp (hexagonal close-packed) نمایش می دهند. زیرا تقارن شش ضلعی هر لایه در تمامی شبکه بلور محفوظ مانده است.





**نکته مهم:** در تستها چنانچه به شبکه انباشته اشاره شود، منظور آرایشهای ccp یا hcp است.

**نکته بسیار مهم:** شبکه بلور انباشته زمانی می تواند تشکیل شود که دو لایه مشابه روی هم قرار نگیرند.

**سوال ۴:** از تکرار کدامیک از الگوهای زیر یک شبکه متراکم تولید نمی شود؟

ABBA... (۳)	ABAC... (۲)	ABCABC... (۱)
ABCCB (۶)	ABABC... (۵)	ABCBC... (۴)

### حفره ها در ساختارهای متراکم

اگر کره های سخت را روی هم بچینیم دو نوع حفره ایجاد می شود:

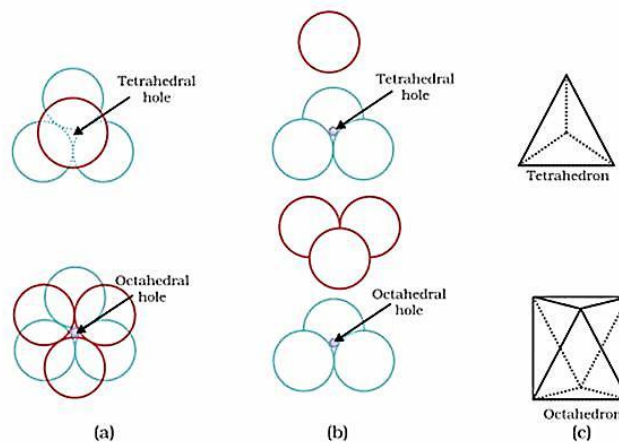
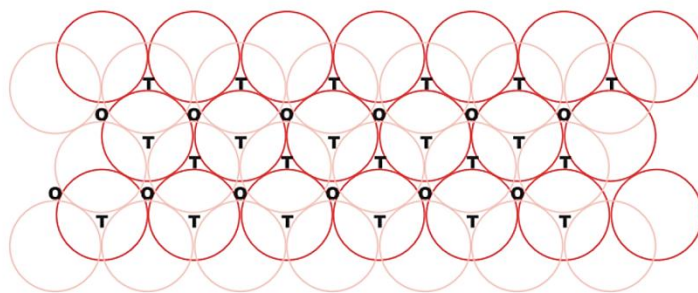
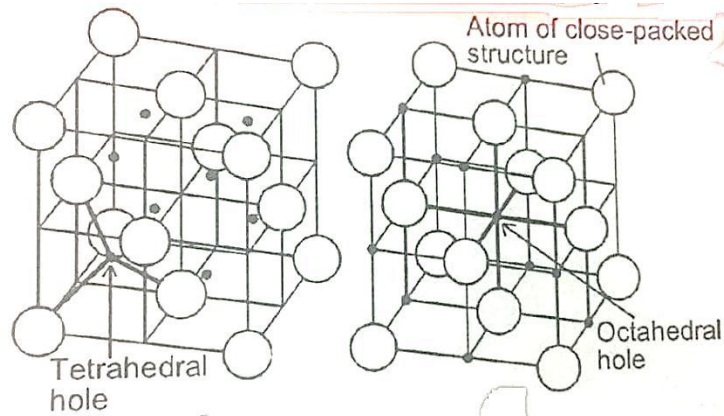
۱- حفره های چهاروجهی ( $T_d$ )

۲- حفره های هشت وجهی ( $O_h$ )

**نکته:** اگر گونه ای n اتم داشته باشد، n حفره هشت وجهی می تواند تشکیل دهد.

### نکات مهم:

- ✓ سلول واحد آرایش ccp دارای ۸ حفره چهاروجهی و ۴ حفره هشت وجهی است.
- ✓ سلول واحد آرایش hcp دارای ۸ حفره چهاروجهی و ۶ حفره هشت وجهی است.
- ✓ یونی که در حفره هشت وجهی قرار می گیرد عدد کوئوردیناسیون برابر ۶ و یونی که در حفره چهاروجهی قرار می گیرد عدد کوئوردیناسیون ۴ دارد.

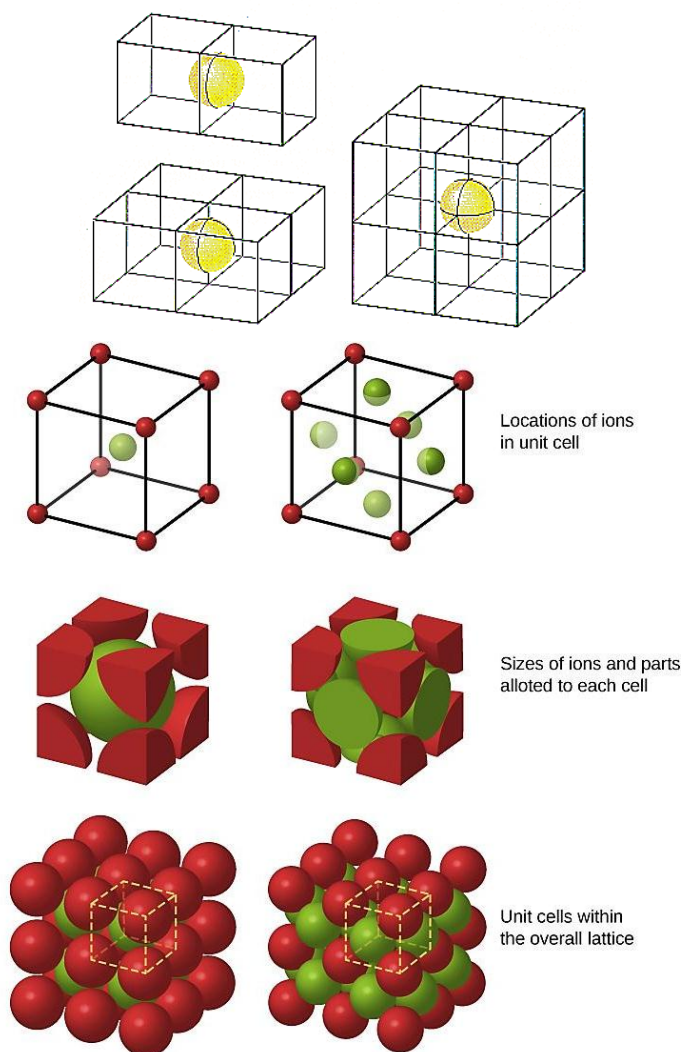


### محاسبه تعداد یونها در سلول واحد

برای اینکار از قواعد زیر استفاده می کنیم:

❖ یونی که در داخل سلول واحد قرار گرفته است، بطور کامل متعلق به سلول واحد است و عدد 1 به آن تعلق می گیرد.

- ❖ یونی که در وجه سلول قرار گرفته است، متعلق به دو سلول واحد است و به هر کدام  $\frac{1}{2}$  آن تعلق می گیرد.
- ❖ یونی که در یال سلول واحد قرار گرفته است، به چهار سلول واحد تعلق دارد و به هر سلول  $\frac{1}{4}$  آن تعلق می گیرد.
- ❖ یونی که در راس سلول واحد قرار گرفته است به هشت سلول واحد تعلق دارد و به هر سلول  $\frac{1}{8}$  تعلق می گیرد.



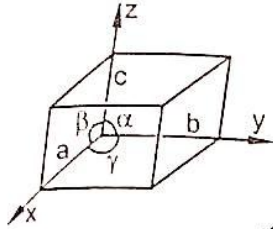
### سلول واحد شبکه (واحد سلولی)

- سیستمی از نقاط که نشانگر مواضع ذرات و تکرار آنها در سه بعد فضا است را شبکه بلوری می نامند.
- سلول واحد کوچکترین بخش از شبکه بلور است که از تکرار آن در سه بعد فضا بدست می آید.
- ابعاد سلول واحد را با  $a, b, c$  و زوایا را با  $\alpha, \beta, \gamma$  نمایش می دهند.

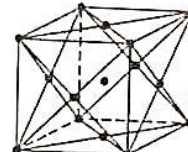
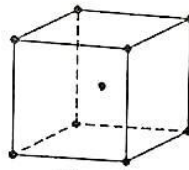
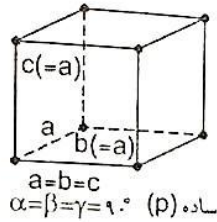


جامدهای یونی در هفت سیستم متبلور می شوند که این هفت سیستم به ۱۴ شبکه براوه تقسیم می شوند. ویژگی

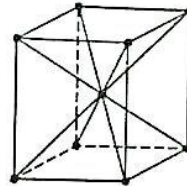
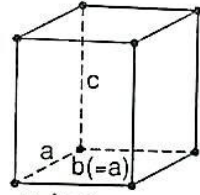
های این شبکه عبارتند از:



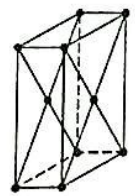
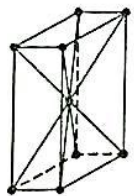
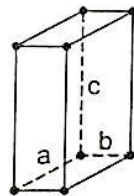
نمایش پارامترهای یک سلول واحد شبکه (بعدها و زاویه‌ها)



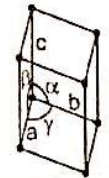
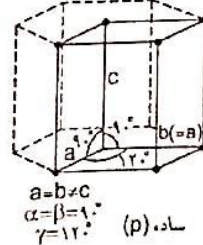
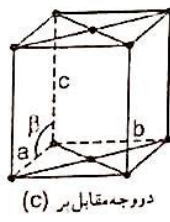
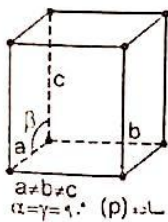
مکعبی



تتراگونال



اورتورومبیک



مونوکلینیک

مگزاگونال

رومبوهدرال

تری کلینیک

چهارده شبکه فضایی براوه

سیستم‌های بلوری و شبکه براوه

گروه نقطه‌ای	زوایا و ابعاد	شبکه‌های براوه	سیستم بلوری
$O_h$	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ساده - مرکز پر - مرکز وجوه پر (P, F, I)	مکعبی
$D_{4h}$	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ساده - مرکز پر (P, I)	تتراگونال
$D_{2h}$	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ساده - مرکز پر - مرکز وجوه پر - دو وجه مرکز پر متقابل (P, C, I, F)	ارتورومبیک
$C_{2h}$	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	ساده - دو وجه مرکز پر متقابل (P, C)	مونوکلینیک
$C_i$	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	ساده (P)	تری کلینیک
$D_{6h}$	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	ساده (P)	هگزاگونالی
$D_{3d}$	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	ساده (P)	رومبوهدرال (تری گونالی)

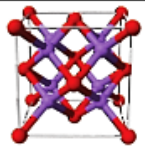
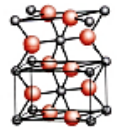
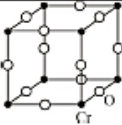
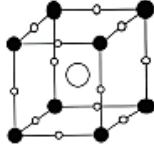
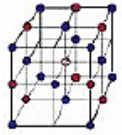
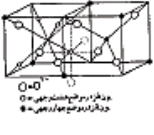
### بررسی ساختار بلوری چند نمونه جامد یونی

در این جدول A عدد کوئوردیناسیون کاتیون و B عدد کوئوردیناسیون آنیون است.

علامت  $\leftrightarrow$  بدین معناست که می توان جای کاتیون و آنیون را در سلول واحد تعویض کرد که در بلورهایی با استوکیومتری

۱ : ۱ دیده می شود.

شکل واحد سلول	C.N	سیستم تبلور	موقعیت آنیون	موقعیت کاتیون	تعداد یون‌ها در سلول واحد	جامد یونی
	(۶,۶) A B	مکعبی مرکز وجوه پر	مرکز سلول و وسط یال‌ها	راسها و مرکز وجه‌ها	$Na^+ : 4$ $Cl^- : 4$	NaCl
	(۸,۸)	مکعبی ساده	راسهای سلول واحد	مرکز سلول واحد	$Cs^+ : 1$ $Cl^- : 1$	CsCl
	(۴,۴)	مکعبی مرکز وجوه پر	راسها و مرکز وجهها	نیمی از حفره‌های چهار وجهی ( $T_d$ )	$Zn^{2+} : 4$ $S^{2-} : 4$	ZnS روی بلاند
	(۴,۴)	هگزاگونال	مواضعی روی یال در داخل سلول واحد	مواضعی روی یال در سلول واحد	$Zn^{2+} : 6$ $S^{2-} : 6$	ZnS وورتزیت
	(۸,۴)	مکعبی مرکز وجوه پر	تمام حفره‌های ۴ وجهی ( $T_d$ )	راسها و مرکز وجه‌ها	$Ca^{2+} : 4$ $F^- : 8$	CaF <sub>2</sub> فلوئوریت

	(۴,۸)	مکعبی مرکز وجوه پر	راس‌ها و مرکز وجه‌ها	تمام حفره‌های چهاروجهی (Td)	۸: Na <sup>+</sup> ۴: O <sup>2-</sup>	آنتی فلونوریت Na <sub>2</sub> O
	(۴,۳)	هگزاگونال	۲ عدد داخل سلول و ۴ عدد در دو وجه مقابل	راس‌ها و مرکز سلول	۲: Ti <sup>4+</sup> ۴: O <sup>2-</sup>	TiO <sub>2</sub> روتیل
	(۶,۲)	مکعبی	وسط یال‌ها	راس‌ها	۱: Cr <sup>3+</sup> , Re <sup>3+</sup> , W <sup>3+</sup> ۳: O <sup>2-</sup>	CrO <sub>3</sub> , ReO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>
	Ca <sup>2+</sup> : ۱۲ Ti <sup>4+</sup> : ۶	مکعبی	مرکز وجه‌ها	Ca <sup>2+</sup> در راس‌ها Ti <sup>4+</sup> در مرکز	۱: Ca <sup>2+</sup> ۱: Ti <sup>4+</sup> ۳: O <sup>2-</sup>	* CaTiO <sub>3</sub> پروسکیت ت
	Fe <sup>2+</sup> : ۶ Ti <sup>4+</sup> : ۶	هگزاگونالی	آرایش هگزاگونالی انباشته	۲ حفره‌های ۸ وجهی (Oh)	۲: Fe <sup>2+</sup> ۶: O <sup>2-</sup> ۲: Ti <sup>4+</sup>	FeTiO <sub>3</sub> ایلمینت
	Mg <sup>2+</sup> : ۴ Al <sup>3+</sup> : ۶	مکعبی مرکز وجوه پر	آرایش مکعبی انباشته	Mg <sup>2+</sup> در ۱/۸ حفره‌های (Td) Al <sup>3+</sup> در ۱/۲ حفره‌های (Oh)	۱: Mg <sup>2+</sup> ۲: Al <sup>3+</sup> ۴: O <sup>2-</sup>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> اسپینل

\* ساختار پروسکیت را می‌توان بصورتی در نظر گرفت که Ca<sup>2+</sup> در مرکز، Ti<sup>2+</sup> در راس‌ها و O<sup>2-</sup> وسط یال‌ها قرار گیرند.

### نکات مهم:

- ✓ در مقایسه بین ورتزیت و بلاند روی (اسفالریت)، موقعیت قرار گرفتن نزدیکترین آنیونها و کاتیونها در دو ساختار مشابه است اما لایه‌های دوم تفاوت دارند.
- ✓ روتیل نام کانی معدنی تیتانیوم اکسید است.
- ✓ در هر سلول واحد روتیل، ۲ واحد TiO<sub>2</sub> وجود دارد.
- ✓ پروسکیت جز اکسیدهای مختلط است (CaO, TiO<sub>2</sub> = CaTiO<sub>3</sub>) و در بعضی از سیستم‌های ABO<sub>3</sub> نیز دیده می‌شود (A فلز دو ظرفیتی و B فلز ۴ ظرفیتی است).
- ✓ بیشتر موادی که خواص الکتریکی دارند و ابررساناها، ساختار پروسکیت را نشان می‌دهند.

✓ در ساختار انباشته fcc ۷۴٪ فضا، نیم انباشته bcc ۶۴٪ فضا و غیر انباشته (مکعبی ساده) ۵۲٪ فضا به وسیله اتم ها اشغال می شود.

نمونه	ساختار کریستالی
$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl, LiCl, KBr, RbI} \\ \text{AgCl, AgBr, MgO, CaO} \\ \text{TiO, FeO, NiO, SnAs} \end{array} \right.$	۱- سنگ نمک (نمک طعام)
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl, CaS, TlSb} \\ \text{CsCN, CuZn} \end{array} \right.$	۲- سزیم کلرید
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaF}_2, \text{UO}_2, \text{BaCl}_2 \\ \text{HgF}_2, \text{PbO}_2 \end{array} \right.$	۳- فلوتوریت
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O, K}_2\text{O, K}_2\text{S} \\ \text{Na}_2\text{S, Li}_2\text{O, Na}_2\text{Se} \end{array} \right.$	۴- آنتی فلوتوریت
$\left\{ \begin{array}{l} \text{TiO}_2, \text{MnO}_2, \text{SnO}_2, \text{WO}_2 \\ \text{MgF}_2, \text{NiF}_2 \end{array} \right.$	۵- روتیل
ZnS, CuCl, CdS, HgS	۶- اسفالریت (بلاندروی)
ZnS, ZnO, BeO	۷- ورتزیت
$\left\{ \begin{array}{l} \text{NiAs, NiS, FeS} \\ \text{PtSn, CoS} \end{array} \right.$	۸- نیکل آرسنید
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaTiO}_3, \text{BaTiO}_3, \text{SrTiO}_3 \\ \text{LaAlO}_3 \end{array} \right.$	۹- پروسکیت
FeTiO <sub>3</sub> , CoTiO <sub>3</sub> , MgTiO <sub>3</sub>	۱۰- ایلمنیت
$\left\{ \begin{array}{l} \text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{MgCr}_2\text{O}_4, \text{NiCr}_2\text{O}_4, \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \\ \text{Mn}_3\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4 \end{array} \right.$	۱۱- اسپینل نرمال
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{MgFe}_2\text{O}_4, \text{CuFe}_2\text{O}_4 \\ \text{TiZn}_2\text{O}_4, \text{SnZn}_2\text{O}_4, \text{SnCo}_2\text{O}_4 \end{array} \right.$	۱۲- اسپینل وارون

تست ۱: در کدامیک از ساختارهای زیر برای اتمهای یکسان درصد حجم فضای خالی بیشتر است؟

ccp (۱)      fcc (۲)      bcc (۳)      hcp (۴)

تست ۲: فلز نیکل دارای سلول واحد از نوع مکعبی مرکز وجوه پر (fcc) است، هر اتم نیکل با چند نیکل دیگر در تماس است؟

۴ (۱)      ۶ (۲)      ۸ (۳)      ۱۲ (۴)

### ساختار اسپینل

ترکیباتی با فرمول  $M^{(II)} M_2^{(III)} O_4$  هستند و در سیستم ccp متبلور می شوند. بطور کلی دو نوع ساختار اسپینل داریم: نرمال و وارون

### اسپینل نرمال:

❖ در این ساختار، کاتیون با بار کمتر در  $\frac{1}{8}$  حفره های چهاروجهی و کاتیون با بار بیشتر در  $\frac{1}{2}$  حفره های هشت وجهی قرار می گیرند.

❖ عدد کوئوردیناسیون برای کاتیون با بار کمتر برابر ۴ و برای کاتیون با بار بیشتر برابر ۶ است.

❖ استوکیومتری یونها بصورت زیر است (برای مثال  $MgAl_2O_4$ ):

$$Mg^{2+} \text{ در } \frac{1}{8} \text{ حفره های چهاروجهی: } (\frac{1}{8} \times 8) = 1$$

$$Al^{3+} \text{ در } \frac{1}{4} \text{ حفره های هشت وجهی: } (\frac{1}{4} \times 4) = 2$$

$$O^{2-}(\text{ccp}) = 4 \Rightarrow [MgAl_2O_4]$$

### اسپینل وارون:

❖ در این ساختار، کاتیون با بار کمتر در  $\frac{1}{4}$  حفره های هشت وجهی و کاتیون با بار بیشتر بطور برابر در  $\frac{1}{4}$  حفره های هشت وجهی و  $\frac{1}{8}$  حفره های چهاروجهی قرار می گیرند.

❖ عدد کوئوردیناسیون برای کاتیون با بار کمتر برابر ۶ و برای کاتیون با بار بیشتر برابر ۴ است.

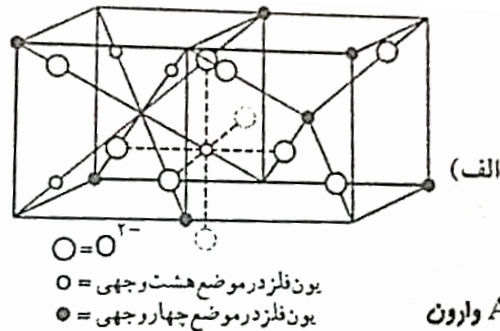
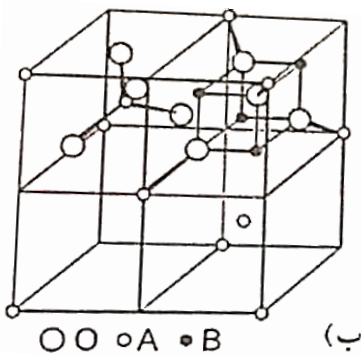
❖ استوکیومتری یونها بصورت زیر است (برای مثال  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ):

$$\text{Fe}^{2+} \text{ در } \frac{1}{4} \text{ حفره‌های هشت وجهی} : (\frac{1}{4} \times 4) = 1$$

$$\text{Fe}^{3+} \text{ در } \frac{1}{4} \text{ حفره‌های هشت وجهی} : (\frac{1}{4} \times 4) = 1 \Rightarrow 2(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4)$$

$$\text{Fe}^{3+} \text{ در } \frac{1}{8} \text{ حفره‌های چهاروجهی} : (\frac{1}{8} \times 8) = 1$$

همانطور که قبلاً اشاره شد آرایش ccp، ۸ حفره چهاروجهی و ۴ حفره هشت وجهی دارد.  $\text{O}^{2-}(\text{ccp}) = 4$



(الف) ساختار اسپینل نرمال  
(ب) ساختار اسپینل  $\text{AB}_2\text{O}_4$  و ارون

نکته بسیار مهم: با استفاده از انرژی پایداری میدان بلور می توان نوع اسپینل را مشخص کرد. برای مثال:

### $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ :

$$\text{اسپینل نرمال} \begin{cases} \text{Cr}^{3+}(d^3) & \text{O}_h \text{ حفره} \Rightarrow \text{CFSE} = -12Dq_{\text{O}_h} \\ \text{Fe}^{2+}(d^6) & \text{T}_d \text{ حفره} \Rightarrow \text{CFSE} = -6Dq_{\text{T}_d} \end{cases} \quad (Dq_{\text{O}_h} = \frac{9}{4}Dq_{\text{T}_d})$$

$$\text{انرژی اسپینل نرمال} = -12Dq_{\text{O}_h} - 6Dq_{\text{T}_d} = (-12 \times \frac{9}{4})Dq_{\text{T}_d} - 6Dq_{\text{T}_d} = -33Dq_{\text{T}_d}$$

$$\text{اسپینل و ارون} \begin{cases} \text{Cr}^{3+}(d^3) & \text{T}_d \text{ حفره} \Rightarrow \text{CFSE} = -8Dq_{\text{T}_d} \\ \text{Fe}^{2+}(d^6) & \text{O}_h \text{ حفره} \Rightarrow \text{CFSE} = -4Dq_{\text{O}_h} \end{cases}$$

$$\text{انرژی اسپینل و ارون} = -8Dq_{\text{T}_d} - 4Dq_{\text{O}_h} = -8Dq_{\text{T}_d} - (4 \times \frac{9}{4})Dq_{\text{T}_d} = -17Dq_{\text{T}_d}$$

با مقایسه مقادیر انرژی بالا دیدیم که اسپینل نرمال، ساختار پایدار و مناسب تری است.

### $\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} \text{O}_4)$ :

$$\text{اسپینل نرمال} \begin{cases} \text{Fe}^{3+}(d^5) \text{ O}_h \text{ در حفره} \Rightarrow \text{CFSE} = 0 \\ \text{Fe}^{2+}(d^6) \text{ T}_d \text{ در حفره} \Rightarrow \text{CFSE} = -6Dq_{\text{T}_d} \end{cases}$$

انرژی اسپینل نرمال  $= -6Dq_{\text{T}_d}$

$$\text{اسپینل وارون} \begin{cases} \text{Fe}^{3+}(d^5) \text{ T}_d \text{ در حفره} \Rightarrow \text{CFSE} = 0 \\ \text{Fe}^{2+}(d^6) \text{ O}_h \text{ در حفره} \Rightarrow \text{CFSE} = -4Dq_{\text{O}_h} \end{cases}$$

پایداری تر  $= -4Dq_{\text{O}_h} = -9Dq_{\text{T}_d}$  انرژی اسپینل وارون

**نکته مهم:** عدد اکسایش آهن در اکسیدهای مختلط  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، ۲ و ۳ است و بصورت  $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  است.

**نکته بسیار مهم:** عدد اکسایش سرب در  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ، ۲ و ۴ است، زیرا یک اکسید مختلط از  $\text{PbO}_2$  و  $2\text{PbO}$  می باشد.

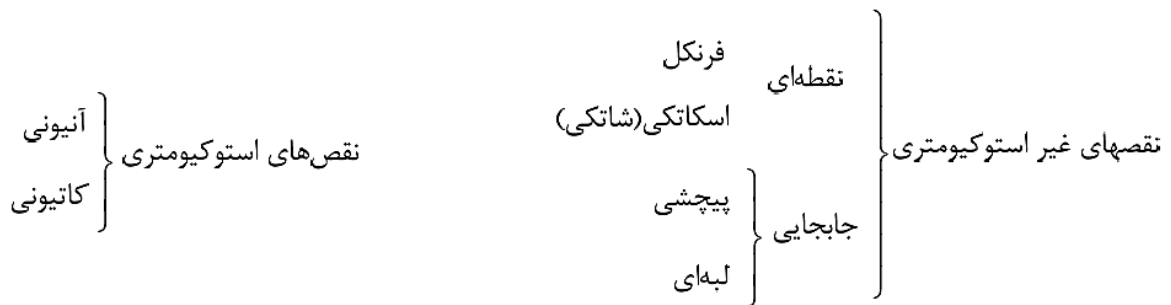
**نکته مهم:**

ترکیبات با ساختار اسپینل نرمال:  $\text{NiCr}_2\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{Mn}_3\text{O}_4, \text{MgCr}_2\text{O}_4$

ترکیبات با ساختار اسپینل وارون:  $\text{MgFe}_2\text{O}_4, \text{CuFe}_2\text{O}_4, \text{SnZn}_2\text{O}_4, \text{TiZn}_2\text{O}_4$

### نقص های بلوری

بطور کلی نقص ها را بصورت زیر تقسیم بندی می کنند:



**نکته مهم:** در نقص های غیراستوکیومتری در نسبت استوکیومتری ذرات تغییری ایجاد نمی شود اما نقص های استوکیومتری با تغییر نسبت استوکیومتری یونها در بلور همراهند.

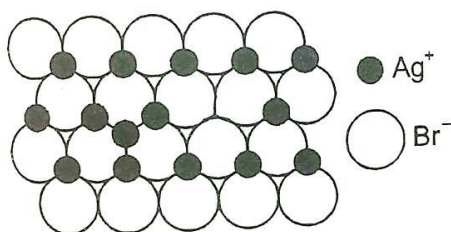
### نقص فرنکل:

❖ این نقص در بلورهایی که انرژی شبکه آنها کم و اندازه کاتیون خیلی کوچکتر از آنیون است دیده می شود. مانند:



❖ در این نوع نقص تعدادی از کاتیونها (بخصوص بر اثر افزایش دما) موضع اصلی خود را رها کرده و در محل های دیگری در شبکه بلور جای می گیرند.

❖ به کمک نقص فرنکل می توان واکنش جامدهای یونی با یکدیگر بر اثر گرما و تشکیل محلولهای جامد و همچنین تغییر رسانایی الکتریکی جامدهای یونی با افزایش دما را توجیه نمود.

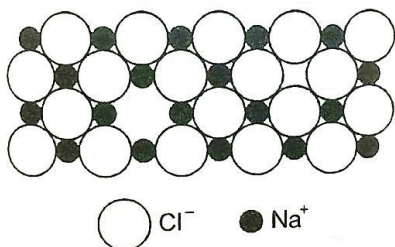


### نقص اسکاتی:

❖ نقص اسکاتی در بلورهایی که اندازه کاتیون و آنیون در آنها نزدیک به هم هستند دیده می شود. مانند:  $\text{CrO}$ ,



❖ در این نوع نقص تعداد برابری از مواضع آنیون و کاتیون خالی می ماند.



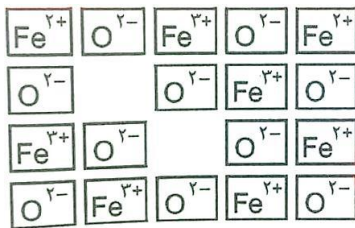
### نقص های لبه ای و پیچشی:

این نوع نقص ها در ساختار بلورهای فلزی دیده می شوند.



### نقص کاتیونی:

- ❖ این نقص در بلورهایی دیده می شود که در آنها کاتیون می توانند عددهای اکسایش متفاوتی داشته باشند، مانند بلور اکسیدها، سولفیدها، هالیدهای عناصر واسطه و  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuI}$ .
- ❖ در این حالت برای مثال در  $\text{FeS}$  باید فرمول را بصورت  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$  در نظر گرفت که  $\delta$  نشان دهنده کسری از مواضع خالی کاتیون در شبکه بلور است.
- ❖ خشی مانند شبکه و جبران کمبود بار مثبت در آن با تغییر عدد اکسایش تعداد مناسبی از اتمهای  $\text{Fe}$  از  $+2$  به  $+3$  صورت می گیرد.



نمایش نقص کاتیونی در بلور  $\text{FeO}$

### نقص آنیونی:

- ❖ در بلورهایی دیده می شود که کاتیون در آنها قدرت تغییر عدد اکسایش را ندارد. مانند:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ .
- ❖ در این حالت برای مثال  $\text{ZnO}$  را باید بصورت  $\text{ZnO}_{1-\delta}$  نوشت که کسری از مواضع خالی آنیونی در شبکه بلور است.
- ❖ تعداد مناسبی الکترون برای خشی مانند شبکه و جبران بار منفی در مواضع خالی آنیونها قرار می گیرند.
- ❖ این الکترونها می توانند با جذب نور مرئی سبب رنگی شدن بلور شوند، از این رو حفره ها را مرکز رنگ نامیده و با F.C نمایش می دهند.

### جامدات فلزی

فلزها دارای ویژگی های زیر هستند:

- در دمای معمولی جامدند (بجز جیوه که در دمای معمولی و گالیم و سزیم و فرانسیم که در دمای  $30^\circ\text{C}$  مایع هستند)
- درخشندگی دارند
- قدرت رسانایی گرمایی زیادی دارند

- قدرت رسانایی الکتریکی بسیار زیادی دارند (رسانایی الکتریکی فلزات با افزایش دما، بر اثر افزایش شدت ارتعاش های کاتیونها کاهش می یابد)
- در مقابل ضربه، فشار و کشش مقاومند

فلزها بطور عمده در سه سیستم بلوری متبلور می شوند:

### ۱- سیستم مکعبی مرکز وجوه پر fcc یا انباشته مکعبی ccp

- ✓ در این سیستم عدد کوئوردیناسیون اتم فلز ۱۲ است
- ✓ برخی از فلزات اصلی مانند Al, Ca, Pb و تعدادی از فلزات واسطه مانند Cu, Ag, Ni, Pd و گازهای نجیب (بجز هلیوم) در این سیستم متبلور می شوند

### ۲- سیستم انباشته هگزاگونالی hcp

- ✓ در این سیستم نیز عدد کوئوردیناسیون اتم فلز ۱۲ است
- ✓ برخی از فلزهای اصلی مانند Be, Mg و تعدادی از فلزهای واسطه مانند Sc, Re, Os در این سیستم متبلور می شوند

### ۳- سیستم مکعبی مرکز پر (body-centered cubic) bcc

- ✓ این سیستم، سیستمی نیم انباشته است و به میزان ۹۲٪ آرایش های انباشته، انباشتگی دارد
- ✓ در این سیستم، ۸ اتم فلز در راسهای مکعب و یک اتم فلز در مرکز مکعب قرار می گیرند
- ✓ عدد کوئوردیناسیون اتم فلز برابر ۸ است (البته با ۶ اتم دیگر که به فاصله ۱۰٪ دورتر در مرکز سلولهای واحد مجاور قرار دارند نیز ارتباط قابل توجهی دارد)
- ✓ فلزات قلیایی در این سیستم متبلور می شوند و از آنجا که این سیستم، نیم انباشته و فاصله میان اتمهای فلز در آن زیاد است، فلزات قلیایی نرم هستند، انرژی شبکه بلور آنها کم است و دمای ذوب پایینی دارند

**نکته:** برخی از عناصر مانند منگنز، فسفر و اکسیژن در سیستم مکعبی ساده یا (مکعبی-P) متبلور می شوند. در این سیستم ۸ اتم در راسهای مکعب جای می گیرند.

## توجیه پیوند در فلزات

پیوند در فلزات بدلیل عدد کوئوردیناسیون بالا از نوع پیوند کووالانسی نیست.

ضمن اینکه فزها در حالت جامد هادی جریان الکتریسیته هستند و پیوند در آنها پیوند یونی نیز نیست.

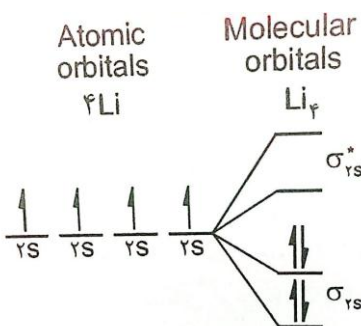
پیوند فلزی را می توان بصورت زیر توجیه کرد:

### ۱- دریای الکترون آزاد:

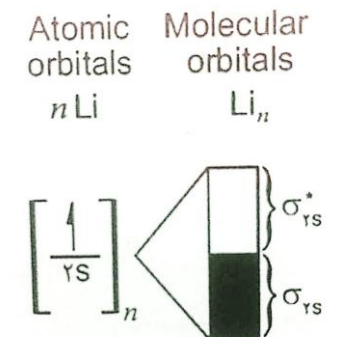
فلزات انرژی یونش پایینی دارند و الکترون در آنها به سادگی می تواند از حیطه جاذبه هسته خارج شود و در واقع اتمهای فلز با بار مثبت در دریایی از الکترونهاي آزاد غوطه ور هستند.

### ۲- نظریه اوربیتال مولکولی یا نظریه نوار (band theory):

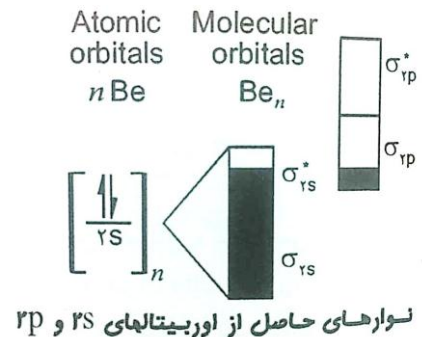
این نظریه بهترین تفسیر را از پیوند فلزی دارد و آن را بر اساس همپوشانی اوربیتالهای اتمی توجیه می کند. از همپوشانی اوربیتال های فلز، اوربیتالهای پیوندی و ضدپیوندی ایجاد می شود و هر چه تعداد اتمهای فلز بیشتر بشود اوربیتالهای پیوندی و ضدپیوندی فشرده تر شده و در نهایت تولید یک نوار یا باند می کنند.



نمودار اوربیتال مولکولی  
برای ترکیب چهار اتم لیتیم



نوار حاصل از اوربیتالهای اتمی  
۲s (مربوط به ترکیب n اتم لیتیم)



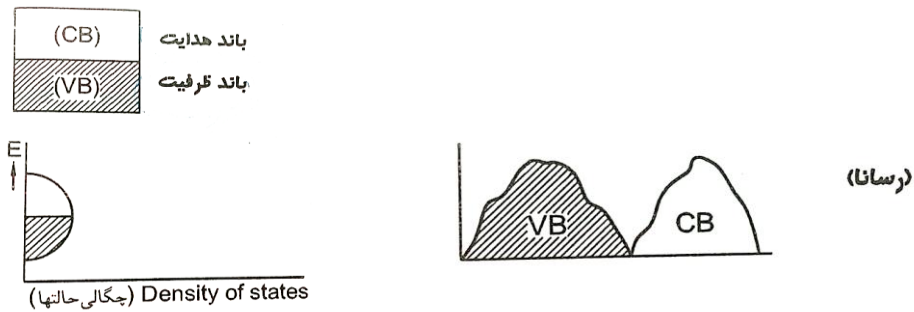
نوارهای حاصل از اوربیتالهای ۲s و ۲p  
برلییم (نوار خالی ۲p با نوار ۲s همپوشانی  
کرده و الکترونها می توانند در ساختار فلز  
حرکت کنند)

❖ در لایه ظرفیت، باند پر را والانس یا ظرفیت (Valance Band = VB) و باند خالی را باند هدایت یا رسانایی (Conductive Band = CB) می نامند.

❖ در فلزاتی مانند لیتیم، باند هدایت و باند ظرفیت دقیقا در کنار هم واقع شده اند و هیچ فاصله ای بین آنها نیست. به عبارت دیگر شکاف نوار (Band gap) صفر است.

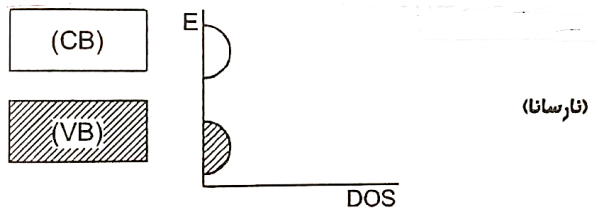
❖ ترکیب هایی با این خصوصیت (شکاف نوار صفر) بدلیل اینکه الکترون در آنها به سادگی می تواند از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل شود، رسانا هستند.

اشکال مختلف نمایش نوارهای ظرفیت و هدایت در زیر نشان داده شده است:

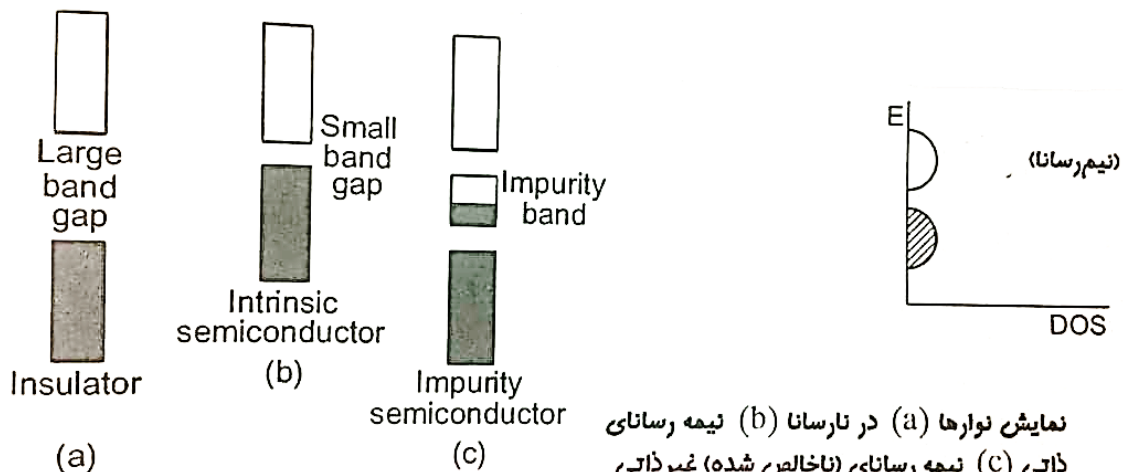


❖ بر اساس این نظریه در مواد نارسانا شکاف انرژی بین باند ظرفیت و باند هدایت زیاد است (در مورد الماس حدود  $5/2$  eV است) و انتقال الکترون انجام نمی شود.

❖ در مواد نارسانا باند ظرفیت بطور کامل پر است.



❖ نیم رساناها یا نیم هادی ها ترکیباتی هستند که در آنها شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار رسانایی حدوداً ترکیبهای رسانا و نارسانا است (در حدود  $0/7-0/35$  الکترون ولت).



نیم رساناها به دو دسته تقسیم می شوند:

### ۱- نیم رساناهای ذاتی (intrinsic):

در این نیم رساناها می توان با افزایش دما تعدادی از الکترون ها را از باند ظرفیت به باند رسانایی منتقل کرد. این نوع نیم رساناها در صنعت ارزشی ندارند.

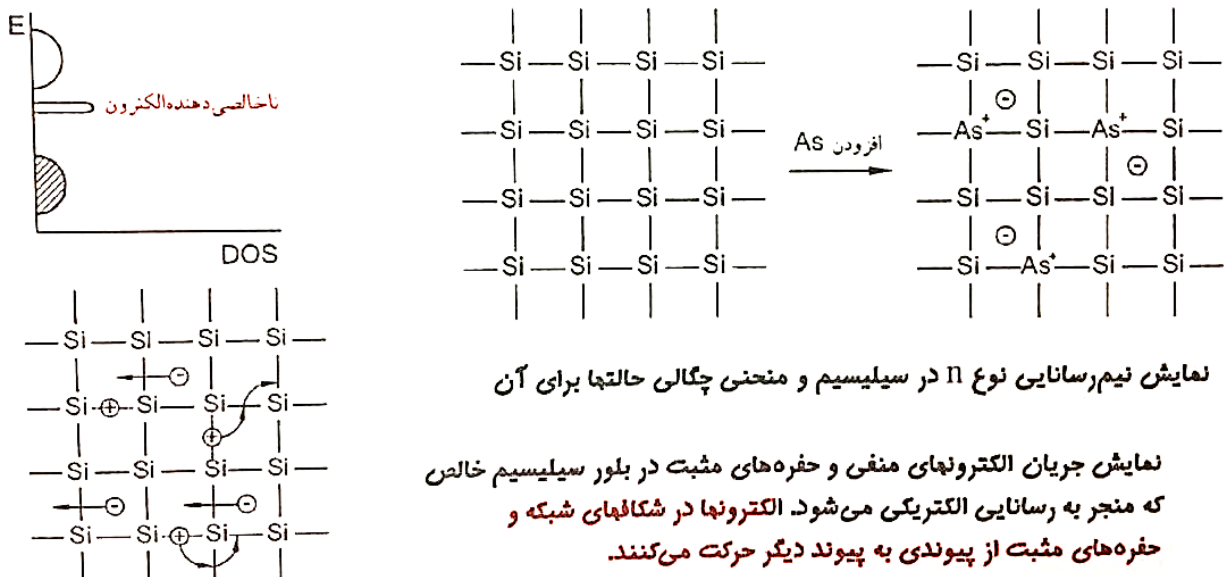
### ۲- نیم رساناهای خارجی (external):

در این نیم رساناها با افزودن ناخالصی، هدایت الکتریکی ایجاد می شود که به اصطلاح گفته می شود عمل Dopping کردن روی سیستم انجام می شود.

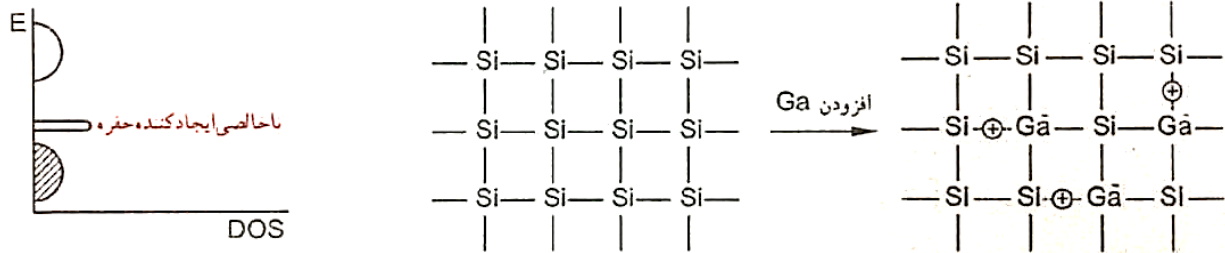
این نوع نیم رساناها به دو دسته تقسیم می شوند:

**الف: نیم رسانای نوع n (negative):** در این نوع رسانا جهت ایجاد عمل رسانایی، ناخالصی به سیستم اضافه می شود که تعداد الکترونهای بیشتری از اتمهای عنصر اصلی داشته باشد.

به عنوان مثال، با افزودن As به Si یک نیم رسانای نوع n ایجاد می شود زیرا آرسنیک عنصری از گروه V A است و هر اتم آن یک الکترون از اتم سیلیسیم که در گروه IV A قرار دارد بیشتر داشته و رسانایی الکتریکی از طریق این الکترونهای اضافی انجام می شود (اتم As جایگزین اتم Si می شود).



ب: نیم رسانای نوع p (positive): در این نوع نیم رساناها ناخالصی ای که به سیستم اضافه می شود، تعداد الکترون کمتری از اتمهای عنصر اصلی دارد و رسانایی الکتریکی از طریق ایجاد حفره های مثبت صورت می پذیرد. برای مثال، با افزودن Ga به Si یک نیم رسانای نوع p ایجاد می شود زیرا هر اتم گالیم سه الکترون دارد و هر اتم سیلیسیم چهار الکترون در لایه والانس خود دارد و با ایجاد حفره های مثبت رسانایی الکتریکی صورت می پذیرد (اتم Ga جایگزین اتم Si می شود).



### نکات مهم:

✓ اگر به عناصر گروه IV A عنصری از گروه V A به عنوان ناخالصی اضافه شود، نیم رسانای نوع n و اگر عنصری از گروه III A اضافه شود، نیم رسانای نوع p ایجاد می شود. پس بطور کلی با افزودن عنصری از گروه بالاتر (نسبت به عنصر اصلی) که تعداد الکترون بیشتری دارد، نیم رسانای نوع n و با افزودن عنصری از گروه پایینتر نیم رسانای نوع p ایجاد می شود.

✓ جامدات یونی با نقص کاتیونی، نیم رسانای نوع p هستند. مانند:  $Fe_{1-\delta}O$  ،  $Fe_{1-\delta}S$  زیرا الکترون از  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  منتقل می شود و به نظر می رسد که  $Fe^{3+}$  در طول شبکه حرکت می کند.

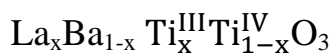
✓ جامدات یونی با نقص آنیونی، نیم رسانای نوع n هستند. مانند:  $Zn_{1-\delta}Cl$  ،  $Zn_{1-\delta}O$  زیرا الکترونها به دام افتاده در طول شبکه قابلیت تحرک دارند.

✓ با افزودن فسفر و سلنیم به بلور سیلیسیم خالص، نیم رسانای نوع n حاصل می شود.

✓ GaAs و GeAs هر دو نیم رسانای نوع n هستند.

✓ SiSe و GaAs از نظر مقایسه تعداد الکترونها مشابه یکدیگر می باشند.

✓ با افزودن مقداری La به  $BaTiO_3$  یک نیم رسانای نوع n حاصل می شود که فرمول آن بصورت زیر است:



لانتانیم در لایه والانس خود سه الکترون و باریوم دو الکترون دارد و به همین دلیل نیم رسانای نوع n است.

X تعدادی از اتمهای لانتانیم (یا یونهای  $La^{3+}$ ) است که جایگزین اتمهای باریم (یا یونهای  $Ba^{2+}$ ) می شود. بنابراین تعداد باریم های باقیمانده  $1-x$  خواهد بود. چون شبکه بلور خنثی است باید به تعداد x از یونهای  $Ti^{4+}$  به  $Ti^{3+}$  کاهش یابد.

تست ۳: عبارت کدام گزینه درست نیست؟

- (۱) ژرمانیم با کمی فسفر نیم رسانای منفی است  
(۲) ژرمانیم با کمی بور نیم رسانای مثبت است  
(۳) ژرمانیم خالص نیم رسانای ذاتی است  
(۴) ژرمانیم خالص نیم رسانا نیست

تست ۴: کدام گزینه ترتیب درست نیم رسانایی را از راست به چپ نشان می دهد؟

الف:  $Fe_{0.9}O$       ب:  $GeAs$  + ناخالصی Sb      ج:  $Li_{0.05}Ni_{0.95}O$

- (۱) مثبت، منفی، مثبت      (۲) منفی، منفی، مثبت      (۳) مثبت، مثبت، مثبت      (۴) منفی، مثبت، منفی

تست ۵: کدامیک از گزینه های زیر درست است؟

- (۱) قطبش پذیری  $O^{2-}$  از  $S^{2-}$  بیشتر است  
(۲) خصلت کووالانسی  $TiCl_4$  از  $TiCl_3$  بیشتر است  
(۳) خصلت یونی  $LiCl$  از  $CsCl$  بیشتر است  
(۴) قطبش پذیری  $O^{2-}$  از  $F^-$  کمتر است

تست ۶: خصلت کووالانسی پیوند در کدام دسته بیشتر است؟

- (۱)  $BeCl_2, SnCl_4$       (۲)  $SnCl_2, BeCl_2$       (۳)  $SnCl_4, MgCl_2$       (۴)  $SnCl_2, MgCl_2$





تست ۱۳: در کدام نمونه، پیوند خصلت کووالانسی قویتر است؟

BeCl<sub>2</sub> (۱)                      MgCl<sub>2</sub> (۲)                      NaCl (۳)                      KCl (۴)

تست ۱۴: کدامیک از الگوهای تکرار زیر شبکه متراکم تولید نمی کند؟

ABCABC... (۱)                      ABCBC... (۲)                      ABABC... (۳)                      ABBA... (۴)

تست ۱۵: کدامیک از عناصر زیر وقتی به سیلسیم خالص افزوده می شود تولید مرکز الکترون دهنده می کند؟

آلومینیم (۱)                      ژرمانیم (۲)                      فسفر (۳)                      اکسیژن (۴)

# شیمی معدنی

## تست های فصل سوم

### جامدهای یونی و جامدهای فلزی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- کدام نقص استوکیومتری است؟

(۱) اسکاتی (۲) جابجایی (۳) کاتیونی (۴) فرنکل

۲- کدامیک از ساختارهای بلوری زیر با نسبت استوکیومتری کاتیونی و آنیونی ۴:۴ مطابقت دارد؟

(۱) روتیل (۲) پرووسکیت (۳) بلاند روی (۴) آتی فلئوریت

۳- در سیستم انباشته بلور فلزات، هر اتم فلز به چند اتم دیگر آن با کوتاهترین فاصله ممکن متصل است؟

(۱) ۶ (۲) ۸ (۳) ۱۲ (۴) ۱۴

۴- در کدام ترکیب انتظار می رود نقص استوکیومتری با حالت های اکسایش مختلف فلز وجود داشته باشد؟

(۱) AgBr (۲) ZnO (۳) CdCl<sub>2</sub> (۴) FeO

۵- در کدام مورد عدد کوئوردیناسیون کاتیون از همه کوچکتر است؟

(۱) روتیل (۲) فلئوریت (۳) سزیم کلرید (۴) ورتزیت

۶- در سلول واحد فلئوریت چند یون وجود دارد؟

(۱) ۶ (۲) ۸ (۳) ۱۲ (۴) ۱۶

۷- انباشتگی کدام یک از ساختارهای زیر کمتر است؟

(۱) fcc (۲) ccp (۳) hcp (۴) bcc

۸- ترتیب دمایی متلاشی شدن سولفاتهای فلزات قلیایی خاکی در واکنش:  $\text{MSO}_{4(s)} \rightarrow \text{MO}_{(s)} + \text{SO}_{3(g)}$

در کدام گزینه صحیح است؟



۹- انرژی شبکه برای NaCl و برای RbF در حدود  $184 \text{ kcal/mol}$  است. انرژی یونش سدیم و روبیدیم به

ترتیب  $118/5$  و  $96/8$  کیلوکالری بر مول و انرژی الکترونخواهی کلر و برم به ترتیب  $83/3$  و  $77$  کیلوکالری بر

مول است. گرمای تشکیل گاز Na، گاز Rb، گاز F و گاز Cl به ترتیب  $25/98$ ،  $20/51$ ،  $18/3$  و  $29/01$

کیلوکالری بر مول است. کدامیک از این دو نمک پایدارترند؟

(۱) پایداری آنها با توجه به برابر بودن انرژی شبکه آنها یکسان است.

(۲) کلرید سدیم

(۳) فلوئورید روبیدیم

(۴) داده های این پرسش برای یافتن پاسخ صحیح کافی نیست.

۱۰- در کدامیک از ساختارهای اسپینل زیر واپیچش چهارگوشه ای است؟



۱۱- در رابطه  $U_0 = \frac{NMe^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ ، برای محاسبه انرژی شبکه بلورهای یونی، M نماینده چیست؟

(۱) بار موثر هسته      (۲) ثابت مادلانگ      (۳) جرم مولی نمک      (۴) فاصله بین هسته ای

۱۲- در رابطه با کانی اسپینل کدامیک از عبارتهای زیر صحیح است؟

(۱) منیزیم دارای عدد کوئوردیناسیون ۶ و آلومینیم دارای عدد کوئوردیناسیون ۴ است.

(۲) عدد کوئوردیناسیون منیزیم و آلومینیم با هم برابر است.

(۳) عدد کوئوردیناسیون منیزیم ۱ و عدد کوئوردیناسیون آلومینیم ۲ است.

(۴) منیزیم دارای عدد کوئوردیناسیون ۴ و آلومینیم دارای عدد کوئوردیناسیون ۶ است.

۱۳-  $ZnO_{0.95}$  و ژرمانیوم آرسنید از نظر رسانایی الکتریکی کدام ویژگی زیر را دارند؟

(۱) هر دو ترکیب نیم رسانای نوع n هستند.

(۲) ژرمانیوم آرسنید نیم رسانای نوع n و  $ZnO_{0.95}$  جامد یونی نارسانا است.

(۳) ژرمانیوم آرسنید نیم رسانای نوع n و  $ZnO_{0.95}$  نیم رسانای نوع p است.

(۴) هر دو ترکیب نیم رسانای نوع p هستند.

۱۴- در ساختار بلور سدیم کلرید کدامیک از عبارتهای زیر صحیح است؟

(۱) نسبت به هر سدیم، شش آنیون در فاصله d و دوازده کاتیون در فاصله  $\sqrt{2}d$  قرار دارد.

(۲) نسبت به هر سدیم، دوازده آنیون در فاصله d و شش کاتیون در فاصله  $\sqrt{2}d$  قرار دارد.

(۳) نسبت به هر سدیم، شش آنیون در فاصله d و شش کاتیون در فاصله  $\sqrt{2}d$  قرار دارد.

(۴) نسبت به هر سدیم، دوازده آنیون در فاصله d و دوازده کاتیون در فاصله  $\sqrt{2}d$  قرار دارد.

۱۵- عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در ساختار فلئوئوریت به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

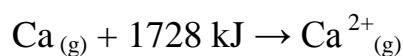
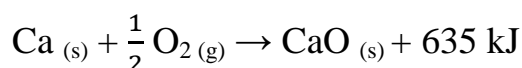
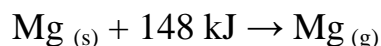
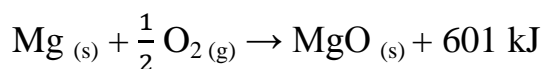
(۴) ۴ و ۸

(۳) ۶ و ۶

(۲) ۳ و ۶

(۱) ۸ و ۴

۱۶- داده های زیر برای محاسبه انرژی شبکه بلور اکسیدهای کلسیم و منیزیم در دست است. کدام عبارت درست است؟

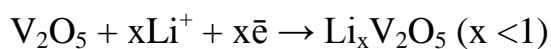


- (۱) انرژی شبکه اکسید منیزیم بیشتر است. (۲) انرژی شبکه هر دو اکسید برابر است.  
 (۳) انرژی شبکه اکسید کلسیم بیشتر است. (۴) داده های مسئله برای مقایسه انرژی شبکه کافی نیست.

۱۷- در سیستم مکعبی مراکز وجوه پر ..... الف..... حفره چهاروجهی و ..... ب..... حفره هشت وجهی وجود دارد.

- (۱) الف: ۴ و ب: ۴ (۲) الف: ۴ و ب: ۸ (۳) الف: ۸ و ب: ۴ (۴) الف: ۸ و ب: ۸

۱۸- ترکیب  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  از کدام نوع است؟



- (۱) نیم رسانای نوع n (۲) رسانا (۳) نیم رسانای نوع p (۴) نارسانا

۱۹-  $\text{MnO}_2$  در سیستم روتیل متبلور می شود. تعداد اتمهای Mn و O به ازاء سلول واحد به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) ۲ و ۴ (۲) ۱ و ۲ (۳) ۹ و ۶ (۴) ۱ و ۸

۲۰- بر اساس معادله کاپوستینسکی عبارت کدام گزینه درباره انرژی شبکه بلور  $MgI_2$  و  $Na_2O$  درست است؟

$$O^{2-} = 140\text{pm}, I^{-} = 216\text{ pm}, Na^{+} = 95\text{ pm}, Mg^{2+} = 65\text{ pm}$$

- (۱) برای هر دو بلور یکسان است زیرا تعداد یونهای آنها برابر است.
- (۲) برای  $MgI_2$  بیشتر است زیرا بار کاتیون بیشتر است.
- (۳) برای  $Na_2O$  بیشتر است زیرا فاصله آنیون-کاتیون در آن کمتر است.
- (۴) برای هر دو بلور یکسان است زیرا حاصلضرب بار آنیون و کاتیون برابر است.

۲۱- کدامیک از عبارت زیر صحیح است؟

- (۱) در ساختار آنتی فلوئوریت، در سلول واحد ۴ مولکول وجود دارد و عدد کوئوردیناسیون کاتیون به آنیون ۴:۸ است.
- (۲) در ساختار آنتی فلوئوریت، در سلول واحد ۴ مولکول وجود دارد و کاتیونها نیمی از حفره های چهاروجهی را اشغال کرده اند.
- (۳) در ساختار آنتی فلوئوریت، استوکیومتری ۱:۱ است و کاتیونها تمامی حفره های چهاروجهی را اشغال کرده اند.
- (۴) در ساختار آنتی فلوئوریت، استوکیومتری ۲:۱ است و کاتیونها تمامی حفره های چهاروجهی را اشغال کرده اند.

۲۲- انرژی شبکه بلور  $NaCl$  کدام مقدار زیر است؟ (واحدها همه بر حسب کیلوکالری بر مول است)

$$(\Delta H_f^{\circ} = -98) \text{ انرژی تشکیل}, (\Delta H_{\text{sub}} = 26) \text{ انرژی تصعید (Na}_{(g)}), (\Delta H_{\text{dis}} = 58) \text{ انرژی تفکیک (Cl}_{2(g)})$$

$$(\Delta H_{\text{IE}} = 118) \text{ انرژی یونیزاسیون (Na}_{(g)}), (\Delta H_{\text{IE}} = -83/5) \text{ انرژی الکترونخواهی (Cl}_{(g)})$$

$$118 \quad (1) \quad -118 \quad (2) \quad 147 \quad (3) \quad 154 \quad (4)$$

۲۳- کدامیک از ترکیب های زیر خصلت یونی دارد؟

$$AlI_3 \quad (4) \quad AlBr_3 \quad (3) \quad AlCl_3 \quad (2) \quad AlF_3 \quad (1)$$

۲۴- نقطه ذوب کدام ترکیب بیشتر است؟

(۱)  $\text{BeCl}_2$  (۲)  $\text{CaCl}_2$  (۳)  $\text{MgCl}_2$  (۴)  $\text{SrCl}_2$

۲۵-  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  و  $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$  از نظر رسانایی الکتریکی کدام ویژگی را دارند؟

(۱) هر دو نیم رسانای نوع p هستند.

(۲)  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  نیم رسانای نوع p و  $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$  نیم رسانای نوع n است.

(۳) هر دو نیم رسانای نوع n هستند.

(۴)  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  نیم رسانای نوع n و  $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$  نیم رسانای نوع p است.

۲۶- عدد کوئوردیناسیون کدام فلز یا شبه فلز در شبکه بلوری ترکیب های زیر از همه کوچکتر است؟

(۱)  $\text{CaF}_2$  (۲)  $\text{NaCl}$  (۳)  $\text{TiO}_2$  (۴)  $\text{SiO}_2$  (ساختار الماس)

۲۷- ساختار بلور فلز پالادیوم مکعبی مرکز وجوه پر است. چند درصد از حجم این سلول واحد به وسیله اتم های فلز

اشغال شده است؟

(۱) ۵۲ (۲) ۵۴ (۳) ۶۴ (۴) ۷۴

۲۸- کسر انباشتگی در کدام سیستم های بلوری برابر است؟

الف: مکعبی ساده    ب: مکعبی مراکز وجوه پر    ج: مکعبی مرکز پر (bcc)    د: شش گوشه ای (hcp)

(۱) الف و د    (۲) ب و ج    (۳) الف و ج    (۴) ب و د

۲۹- عدد کوئوردیناسیون کاتیون در کدام ساختار بزرگتر است؟

(۱) بلاند روی    (۲) روتیل    (۳) فلوئوریت    (۴) وورتزیت



۳۰- کدام عبارت صحیح است؟

- (۱) روتیل در سیستم تراگونال متبلور می شود و در سلول واحد ۴ مولکول  $TiO_2$  وجود دارد.
- (۲) در ساختار روتیل، استوکیومتری ۱:۲ است و در سلول واحد ۲ مولکول  $TiO_2$  وجود دارد.
- (۳) در ساختار روتیل، عدد کوئوردیناسیون Ti، ۳ و عدد کوئوردیناسیون اکسیژن ۶ است.
- (۴) در ساختار روتیل، آنیونها راسها و مرکز سلول واحد را اشغال می کنند.

۳۱- انرژی شبکه فلوئورید کلسیم  $CaF_2$  کدامیک از رقمهای زیر است؟ (واحدهای داده شده همه بر حسب کیلوژول بر مول است)

- انرژی تصعید = ۱۷۲، انرژی یونش برای تولید  $Ca^{2+}$  = ۱۶۴۰، انرژی تفکیک فلوئور = ۱۶۵،  
الکترونخواهی فلوئور = -۳۲۲، گرمای تشکیل فلوئورید جامد = -۱۲۰۰
- (۱) -۲۸۵۵      (۲) -۳۴۹۹      (۳) -۳۸۲۱      (۴) -۲۵۳۳

۳۲- با در دست داشتن داده های زیر انرژی الکترونخواهی اتم اکسیژن چند کیلوژول بر مول است؟

انرژی شبکه بلور MgO برابر ۳۹۵۰- کیلوژول بر مول

گرمای تصعید MgO برابر ۱۵۰ کیلوژول بر مول

انرژیهای نخستین و دومین یونش Mg برابر ۲۱۸۸ کیلوژول بر مول

آنتالپی تشکیل MgO برابر ۶۰۲- کیلوژول بر مول

گرمای تفکیک  $O_2$  برابر ۴۹۸ کیلوژول بر مول

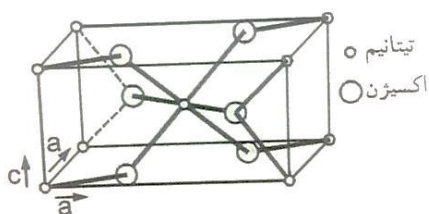
- (۱) -۵۱۲      (۲) -۷۶۱      (۳) ۵۱۲      (۴) ۷۶۱

۳۳- سلول واحد ترکیبی شامل کلسیم و تلورور از نوع مکعبی است. اتمهای کلسیم در نیمی از گوشه های مکعب و

اتمهای تلورور در مرکزهای دو وجه مکعب قرار دارند. فرمول این ترکیب کدام است؟

- (۱)  $CaTe_3$       (۲)  $CaTe$       (۳)  $Ca_3Te$       (۴)  $CaTe_2$

۳۴- سهم سلول واحد در ساختار روتیل چیست؟



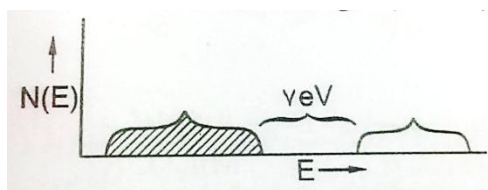
(۱) یک اتم تیتانیوم و چهار اتم اکسیژن

(۲) سه اتم تیتانیوم و چهار اتم اکسیژن

(۳) دو اتم تیتانیوم و چهار اتم اکسیژن

(۴) نه اتم تیتانیوم و شش اتم اکسیژن

۳۵- اگر نمودار زیر بر مبنای نظریه اوربیتال مولکولی رسم شده باشد، بطور کلی نشان دهنده وضعیت رسانایی کدام



دسته از اجسام زیر است؟

(۱) رسانا

(۲) نارسانا

(۳) نیم رسانا نوع n

(۴) نیم رسانا نوع p

۳۶- با استفاده از داده های زیر برای کلسیم سولفید، الکترونخواهی  $S \rightarrow S^{-}$  چنداست؟ (بر حسب کیلوژول بر مول)

$$\Delta H_{CaS} = -470 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Ca گرمای تصعید} = 178 \text{ kJ/mol}$$

$$S \rightarrow S^{2-} \quad 590 \text{ kJ/mol}$$

$$S \text{ گرمای تصعید} = 279 \text{ kJ/mol}$$

$$IE_{1,2Ca} = 1735 \text{ kJ/mol}$$

$$U_0 = -3052 \text{ kJ/mol} (\Delta H_{LE})$$

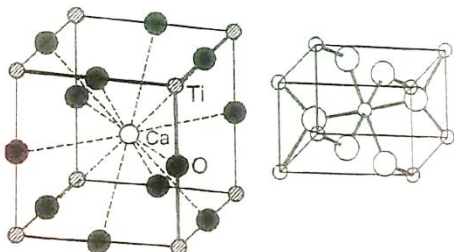
(۱) -۲۰۰

(۲) +۲۰۰

(۳) +۳۹۰

(۴) +۷۹۰

۳۷- عدد کوئوردیناسیون و عدد اکسایش برای یون Ti در روتیل و پرووسکیت چند است؟



(۱) به ترتیب ۶ و ۴ است

(۲) به ترتیب ۳ و ۲

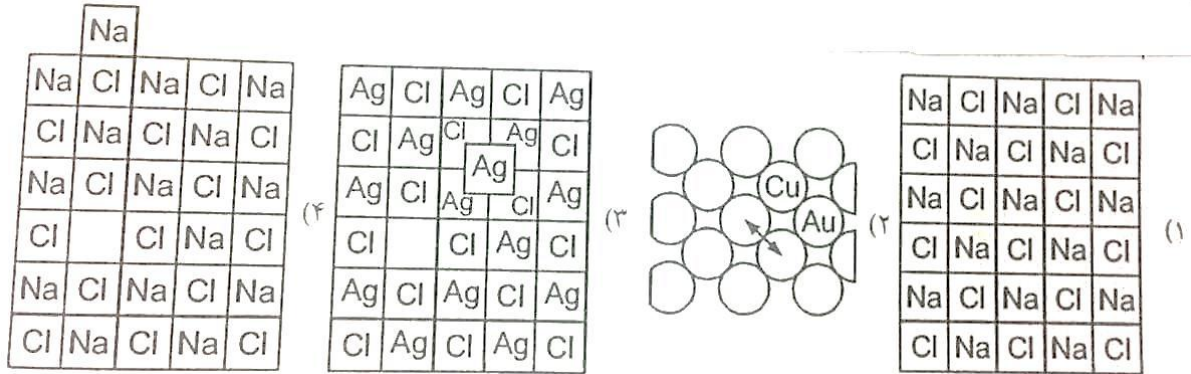
(۳) در روتیل ۶ و ۴ و در پرووسکیت ۳ و ۲ است

(۴) در روتیل ۳ و ۲ است

۳۸- به ترتیب از راست به چپ تعداد حفره های هشت وجهی و چهاروجهی در سیستم انباشته مکعبی (fcc) چیست؟

- ۸ و ۸ (۱)      ۴ و ۲ (۲)      ۴ و ۸ (۳)      ۴ و ۴ (۴)

۳۹- کدام شکل، نمایش نقص فرنکل است؟

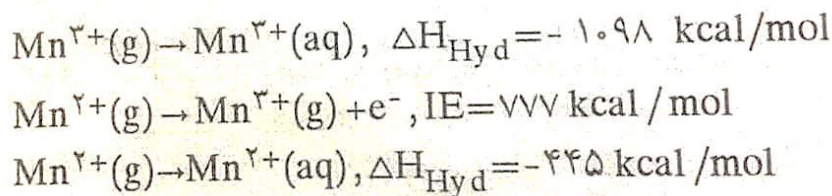


۴۰- در باریم تیتانات بجای تعداد کمی از اتمهای باریم از اتمهای La جانشین می کنیم، یک نیمه رسانا از نوع منفی بدست می آید. فرمول درست این نیمه رسانا کدام است؟

- $\text{La}_{2x}\text{Ba}_{1-3x}\text{TiO}_3$  (۲)       $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}^{\text{III}}_x\text{Ti}^{\text{IV}}_x\text{O}_3$  (۱)  
 $(\text{La})\text{BaTiO}_3$  (۴)       $\text{BaLa}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (۳)

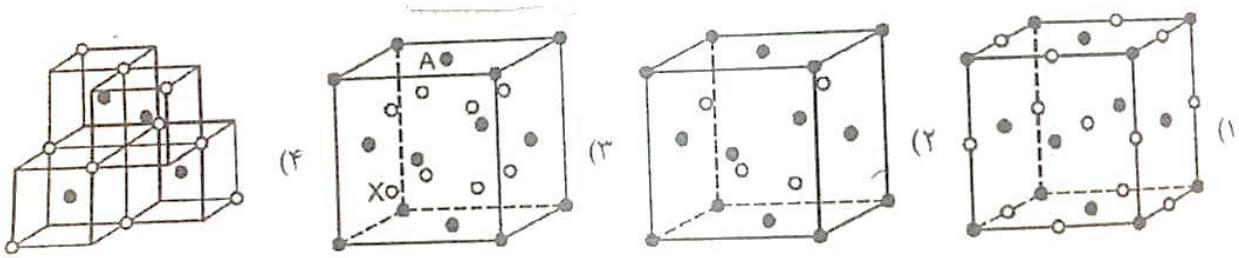
۴۱- در واکنش:  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq}) + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

$\Delta H_{\text{reac}}$  چند کیلوکالری بر مول است؟ داده ها برای منگنز:



- +۷۶۶ (۴)      +۱۲۴ (۳)      -۱۲۴ (۲)      -۷۶۶ (۱)

۴۲- کدام شکل نمایش بلور کلسیم فلئوراید (فلوئوریت) است؟



۴۳- می دانید بلور MgO در سیستم سدیم کلرید متبلور می شود. چالی این بلور چند  $\text{g/cm}^3$  است؟

(وزن فرمولی  $\text{MgO} = 40/3 \text{ g}$ ,  $r_0 = r_a + r_c = 2/12 \text{ \AA}$ )

- (۱) ۰/۸۷۷ (۲) ۱/۷۶۰ (۳) ۲/۸۱ (۴) ۳/۵۱

۴۴- عبارت کدام گزینه درست نیست؟

- (۱) ثابت مادلانگ به ماهیت یونها بستگی ندارد  
 (۲) ثابت مادلانگ به بار یونها بستگی دارد  
 (۳) ثابت مادلانگ به آرایش نسبی یونها بستگی دارد  
 (۴) ثابت مادلانگ به فاصله نسبی یونها در شبکه بلور بستگی ندارد

۴۵- اگر بلور  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  در سیستم آنتی فلوئوریت متبلور شود، کدام توصیف در باره آن درست است؟

- (۱) یونهای  $\text{K}^+$  در حفره های هشت وجهی وجود آمده از آنیونها قرار دارند.  
 (۲) عدد کوئوردیناسیون یونهای  $\text{K}^+$  برابر ۸ است.  
 (۳) یونهای  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ، سلولهای واحد انباشته شش گوشه ای وجود می آورند.  
 (۴) یونهای  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ، سلولهای واحد انباشته مکعبی مرکز وجوه پر را وجود می آورند.

۴۶- شعاع یونهای  $\text{Cs}^+$  و  $\text{Br}^-$  در سزیم برمید به ترتیب  $1/69$  و  $2/03$  آنگستروم و ساختار آن از نوع CsCl است.

طول لبه سلول واحد در CsBr چقدر است؟

- (۱)  $2/15 \text{ \AA}$  (۲)  $3/38 \text{ \AA}$  (۳)  $4/06 \text{ \AA}$  (۴)  $4/29 \text{ \AA}$

۴۷- در جامد یونی  $ZrO_2$  کاتیونها راسها و مراکز وجوه مکعب و آنیونها تمام حفره های چهاروجهی را اشغال می کنند. این جامد در کدام شبکه بلوری متبلور می شود؟

- (۱)  $CaF_2$       (۲)  $TiO_2$       (۳)  $LiO_2$       (۴)  $ZnS$  (ورتزیت)

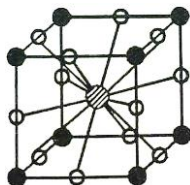
۴۸- چگالی  $MgO$  با ساختار  $NaCl$  کدام است؟  $(r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}} = 2/12 \text{ \AA})$

- (۱)  $0.88 \text{ g/cm}^3$       (۲)  $7.02 \text{ g/cm}^3$       (۳)  $3.51 \text{ g/cm}^3$       (۴)  $5.26 \text{ g/cm}^3$

۴۹- برای محاسبه انرژی شبکه لانتان فلئورید بر اساس معادله کاپوستینسکی کدام گزینه از راست به چپ مقادیر  $\gamma$ ،  $Z^+$ ،  $Z^-$  و  $d$  را به درستی نشان می دهد؟

$$U = \frac{\left[ \frac{1}{2} \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{pm/mol} \right] (\gamma)^{Z^+Z^-}}{d} \left[ 1 - \frac{34}{5d} \right] \quad r_c(\text{pm}) = \text{شعاع کاتیون} \quad r_a(\text{pm}) = \text{شعاع آنیون}$$

- (۱)  $r_c + r_a$ ،  $3$ ،  $(-1)$ ،  $+3$ ،  $4$       (۲)  $r_c + r_a$ ،  $-1$ ،  $+2$ ،  $3$ ،  $4$       (۳)  $r_c + r_a$ ،  $-1$ ،  $+3$ ،  $4$ ،  $3$       (۴)  $r_c$ ،  $-1$ ،  $+2$ ،  $3$ ،  $4$



- (۱) بلاند روی      (۲) پرووسکیت      (۳) فلئوریت      (۴) ورتزیت

۵۰- شکل زیر سلول واحد چه ساختاری را نشان می دهد؟

۵۱- برای دو گونه شیمیایی  $NaCl$  و  $TiO_2$  کدام گزینه درست است؟

- (۱) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در هر دو نمونه برابر است.  
 (۲) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در  $NaCl$  برابر ۴ است.  
 (۳) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در  $TiO_2$  برابر ۶ است.  
 (۴) عدد کوئوردیناسیون  $Ti$  برابر ۶ و عدد کوئوردیناسیون اکسیژن برابر ۳ است.

۵۲- درجه سختی کدامیک از بلورهای زیر بیشتر است؟

SrTe (۴)                      SrSe (۳)                      SrS (۲)                      SrO (۱)

۵۳- کدامیک از ویژگی های داده شده در مورد ساختارهای زیر صحیح است؟

تری کلینیک	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	(۱)
مونو کلینیک	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	
رومبو هدرال	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
تری کلینیک	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	(۲)
مونو کلینیک	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
رومبو هدرال	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
تری کلینیک	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	(۳)
مونو کلینیک	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
رومبو هدرال	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
تری کلینیک	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	(۴)
مونو کلینیک	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	
رومبو هدرال	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

۵۴- در شبکه اسپینل، آنیونها کدام آرایش را دارند؟

(۱) تتراگونال مرکز پر                      (۲) هگزاگونال                      (۳) مکعبی انباشته                      (۴) مکعبی

۵۵- در کدام نقص بلوری، تعداد برابر از مواضع کاتیون و آنیون خالی باقی می ماند بدون اینکه استوکیومتری بلور

تغییر کند؟

(۱) فرنکل                      (۲) اسکاتکی                      (۳) آنیونی                      (۴) کاتیونی

۵۶- عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در ساختار اسفالریت ZnS به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) ۶ و ۶ (۲) ۸ و ۸ (۳) ۴ و ۴ (۴) ۸ و ۴

۵۷- اثر قطبندگی کدام کاتیون بیشتر است؟

- (۱)  $11\text{Na}^+$  (۲)  $12\text{Mg}^{2+}$  (۳)  $13\text{Al}^{3+}$  (۴)  $20\text{Ca}^{2+}$

۵۸- با وارد کردن تعداد محدودی اتم های گالیم در بلور سیلیسیم چه ترکیبی حاصل می شود؟

- (۱) ابر رسانا (۲) اتصال p-n (۳) نیم رسانای نوع n (۴) نیم رسانای نوع p

۵۹- بر اساس قواعد فاجانس کدام گزینه در مورد انحلال پذیری مولکولها صحیح نمی باشد؟

- (۱)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 < \text{Fe}(\text{OH})_2$  (۲)  $\text{AgCl} < \text{AgF}$   
(۳)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 > \text{FeS}$  (۴)  $\text{Ag}_2\text{S} > \text{AgCl}$

۶۰- کدام ترکیب در هر جفت، انرژی شبکه بلور بیشتری دارد؟

- ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3$ ) , ( $\text{MgF}_2, \text{TiO}_2$ ) , ( $\text{LiF}, \text{NaCl}$ )  
(۱)  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgF}_2, \text{NaCl}$  (۲)  $\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{NaCl}$   
(۳)  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{LiF}$  (۴)  $\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{MgF}_2, \text{LiF}$

۶۱- اگر در ساختار  $\text{ReO}_3$  یک یون به مرکز سلول واحد اضافه شود، کدام ساختار بدست می آید؟

- (۱) اسپینل (۲) پرووسکیت (۳) سدیم کلرید (۴) ایلمنیت

۶۲- در کدام هالید نقره اختلاف مقدار انرژی شبکه تجربی و محاسبه شده بر اساس رابطه بورن-لانده از همه بیشتر است؟

AgBr (۴)

AgCl (۳)

AgF (۲)

AgI (۱)

۶۳- در ترکیب دوتایی  $M_mX_n$  کاتیونهای M تمام حفره های چهاروجهی حاصل از انباشتگی مکعبی مرکز وجوه پر (ccp) آنیون ها را اشغال می کنند. ساختار این ترکیب کدام است؟

(۲) بلاند روی

(۱) آنتی فلوئوریت

(۴) کلسیم فلوئوریت

(۳) سدیم کلرید



# شیمی معدنی

کلید تست های فصل سوم

جامدهای یونی و جامدهای فلزی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

سوال	جواب
۵۱	۴
۵۲	۱
۵۳	۱
۵۴	۳
۵۵	۲
۵۶	۳
۵۷	۳
۵۸	۴
۵۹	۴
۶۰	۳
۶۱	۲
۶۲	۳
۶۳	۱

سوال	جواب
۲۶	۴
۲۷	۴
۲۸	۴
۲۹	۳
۳۰	۲
۳۱	۴
۳۲	۴
۳۳	۴
۳۴	۳
۳۵	۲
۳۶	۱
۳۷	۱
۳۸	۲
۳۹	۳
۴۰	۱
۴۱	۲
۴۲	۳
۴۳	۴
۴۴	۲
۴۵	۴
۴۶	۴
۴۷	۱
۴۸	۳
۴۹	۳
۵۰	۲

سوال	جواب
۱	۳
۲	۳
۳	۳
۴	۴
۵	۴
۶	۳
۷	۴
۸	۱
۹	۳
۱۰	۱
۱۱	۲
۱۲	۴
۱۳	۱
۱۴	۱
۱۵	۱
۱۶	۱
۱۷	۳
۱۸	۱
۱۹	۱
۲۰	۳
۲۱	۴
۲۲	۱
۲۳	۱
۲۴	۴
۲۵	۲

# شیمی معدنی

پاسخ تست های فصل سوم

جامدهای یونی و جامدهای فلزی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱۴۰۰

(1) 3

(2) 3

(3) 3  
اتم های ابراب در حیات صفت + اتم های بالای صفت + اتم های پایین صفت  
که در مجموع می شود 12 عدد

(4) 4  
در میان لوزینه ها، فقط فلز آهن است که می تواند اعداد اکسایش مختلف

(لوزینه 2+ و 3+) داشته باشد و فلزات Ag (فقره) و Zn (روسی)  
و Cd (کادمیوم) فقط یک عدد اکسایشی می توانند داشته باشند.

(5) 4  
1)  $TiO_2$  (ریزن)  $\leftarrow Ti^{4+} \leftarrow C.N. = 6$

2) فلوریت  $(CaF_2)$   $\leftarrow Ca^{2+} \leftarrow C.N. = 8$

3) رزم کربید  $(CsCl)$   $\leftarrow Cs^+ \leftarrow C.N. = 8$

4) و رزیس  $(ZnS)$   $\leftarrow Zn^{2+} \leftarrow C.N. = 4$

(6) 3  
 $CaF_2 \Rightarrow Ca^{2+} : \underbrace{(8 \times \frac{1}{8})}_{\text{در اسی ها}} + \underbrace{(6 \times \frac{1}{2})}_{\text{در کربن}} = 4$

$\Rightarrow 8 + 4 = 12$  تعداد کل  $\frac{1}{2}$

$F^- : \underbrace{(8 \times \frac{1}{8})}_{\text{در همه جا}} = 8$

\* توجه داشته باشید که 12 تعداد کل  $\frac{1}{2}$  ها در محاسبه ما اما در هر محاسبه ما 4 تا  $CaF_2$  وجود دارد

(7)  $fcc, cnp, hcp$  = بهترین میزان اتمی را دارند.

(8) اگر اختلاف اندازه کاتیون/ آنیون زیاد باشد، دانسی متلاشی شدن از نظر

ترمودینامیکی مطلوب است و دمای دانسی متلاشی شدن پایین است.

آنیون مولف از نظر اندازه بزرگ است و تقریباً بایونهای حجم فلزات تیلایی قلی

هم اندازه است. پس درجه ذوب از بالا به پایین با افزایش اندازه یونی فلزی،

دمای دانسی متلاشی شدن افزایش می یابد زیرا دانسی از نظر ترمودینامیکی نا مطلوب است.

(9) پایداری نسبی این دو بلور را باید از طریق  $DH_f$  تعیین کرد:

$$DH_f = DH_{sub} + \frac{1}{2} DH_{dis} + DH_{IE} + DH_{LE}$$

$$DH_{f(NaCl)} = 25.98 + 29.01 + 118.5 - 83.3 - 184$$

$$DH_{f(NaCl)} = -93.81 \text{ Kcal/mol}$$

$$DH_{f(RbF)} = 20.51 + 18.3 + 96.8 - 77 - 184 = -125.39$$

$$DH_{f(RbF)} = -125.39 \text{ Kcal/mol}$$

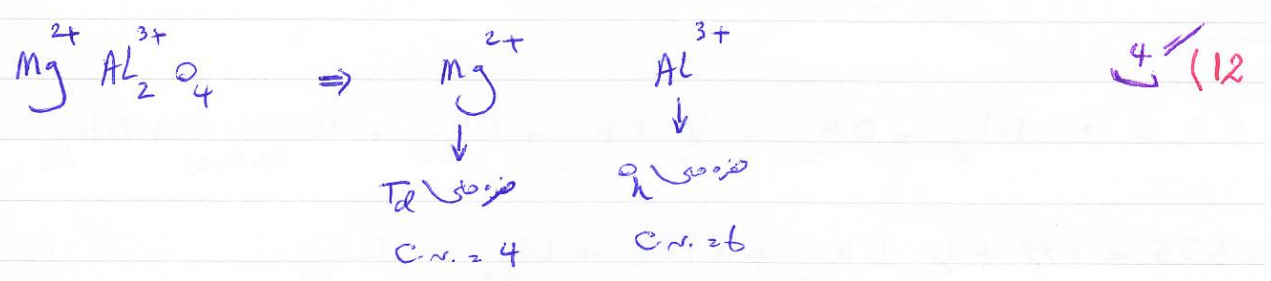
پس  $DH_f$  برای  $RbF$  منفی تر است پس پایداری آن بیشتر است.

11) در ساختار اینل نزنال  $M^{2+} M_2^{3+} O_4$  و یونهای  $M^{2+}$  در فضا  $T_d$  و یونهای  $M^{3+}$  در فضا  $O_h$  قرار دارند. بر این اساس در  $Mn_3O_4$

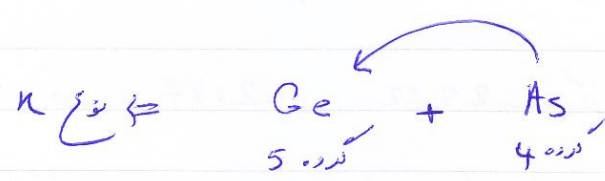
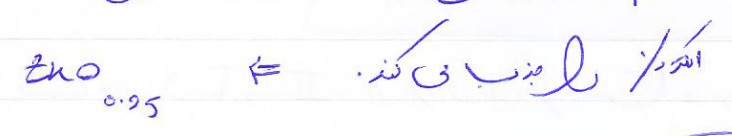
برای یونهای  $Mn^{2+}$  اثر  $J$  - کمتر باشد و اسپین چهارگانه می شود:



11)  $\begin{matrix} 2 \\ 2 \end{matrix}$



13) تقویت یونی ← نیم رسانای نوع n ، زیرا شکاف به دلیل کمبود اینتر،



14) در بلور NaCl ، یونهای  $Cl^-$  در رأسی و مرکز وجود و یونهای  $Na^+$  در مرکز سلول و وسطایل ها قرار دارند ( البته جای مایه/ صابا

ایونهای صابا/ تقویت است در سلول واحد ) . نسبت به هر  $Na^+$  ، شش  $Cl^-$  است

( در مرکز وجه ) به فاصله  $a/2$  ،  $12 Na^+$  ( در وسطایل ها ) به فاصله  $a\sqrt{2}/2$  ،  $8 Cl^-$  ( در رأسی )

به ناصه  $\sqrt{3} a$  قرار دارد.

(15)

$$MgO : \Delta H_f = \Delta H_{sub} + \frac{1}{2} \Delta H_{dis} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA(1,2)} + \Delta H_{LE} \quad (16)$$

$$\Rightarrow -601 = 148 + \frac{1}{2} \Delta H_{sub} + 2188 + \Delta H_{EA} + \Delta H_{LE}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{LE} = -2937 - \left( -\frac{1}{2} \Delta H_{dis} + \Delta H_{EA} \right) \quad I$$

$$CaO : \Delta H_f = \Delta H_{sub} + \frac{1}{2} \Delta H_{dis} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA(1,2)} + \Delta H_{LE}$$

$$\Rightarrow -635 = 199 + \frac{1}{2} \Delta H_{dis} + 1728 + \Delta H_{EA} + \Delta H_{LE}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{LE} = -2562 - \left( -\frac{1}{2} \Delta H_{dis} + \Delta H_{EA} \right) \quad II$$

سمت های I, II در هر دو یکسان است و مربوط به اتم اکسیژن است پس می توانی

تساوی ردهای رده در  $-2937$  و  $-2562$  می توانیم در  $\frac{1}{2}$   $-2937$  حقیقی تر

است و یا عدد در نظر گرفتن علامت صحت  $\frac{1}{2}$  عدد بزرگتری است پس انرژی شبکه  $MgO$  بزرگتر است

(17) 3 در  $fcc = ccp$  به ازای هر رأس یک حفره  $T_d$  داریم پس یعنی

8 حفره  $T_d$  داریم و  $\frac{1}{2}$  هر دو  $T_d$  متعلق به  $O_h$  است پس چهار حفره  $O_h$

داریم.

18) الف) انرژی یونش دوم  $V^{5+}$  به  $V^{4+}$  کاملاً بیابان و در نتیجه ترکیب به

دلیل انرژی یونش به هم رسانای نوع  $n$  تبدیل می شود.

19) الف

$$U_0 = \frac{120 \cdot 200 \cdot V \cdot z^+ \cdot z^-}{r_0} \frac{\text{kJ Pm}}{\text{mol}} \left[ 1 - \frac{35.4}{r_0} \right] \quad 20) ب$$

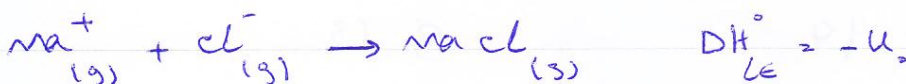
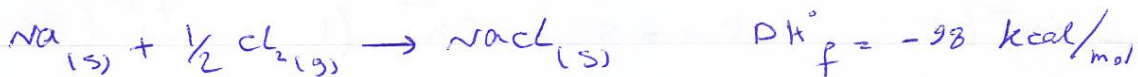
در معادله کاپو نسبتی (معادله بالا) انرژی یونش  $(U_0)$  با فاصله بین یون

$(r_0 = r_+ + r_-)$  بستگی دارد و فاصله بین یون در  $\text{Na}_2\text{O}$  کمتر و انرژی یونش

بیشتر است.

21) ب

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}}^\circ + \Delta H_{\text{IE}}^\circ + \Delta H_{\text{EA}}^\circ + \Delta H_{\text{LE}}^\circ \quad 22) الف$$





$$\Rightarrow -98 = +26 + 29 + 118 - 83.5 + \Delta H_{LE}^{\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{LE}^{\circ} = -u_0 = -118 \text{ kcal/mol} \Rightarrow u_0 = 118 \text{ kcal/mol}$$

(23) گت طبق ترتیب فاجانی در ایندها :

بار ↑ و شعاع ↑ ⇌ کورولاسی ↑ ⇌ یون ↓

بار ↓ و شعاع ↓ ⇌ کورولاسی ↓ ⇌ یون ↑

شعاع یونی :  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

(24) گت هر دو ترکیب یونی تر باشد، فقط ذوب بشد است :

شعاع :  $Re^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$   
 بار ↑ شعاع ↓ ⇌ یون ↑

(25) گت

(26) گت  $C.N. = 6 \leftarrow Na^+ (2)$   $C.N. = 8 \leftarrow Ca^{2+} (1)$

$(Ta) 4 \leftarrow Si (4)$   $C.N. = 6 \leftarrow Ti^{4+} (3)$

$fcc = ccp = 74\% \rightarrow$  انبساطی (27) گت

$fcc = ccp = hcp \Rightarrow$  انبساطی نیست / دارند (28) گت

(29) گت  $6 (2)$   $4 (1)$

$4 (14)$   $8 (13)$

30) در ساختار روئیل، کاتیون‌ها در رئس‌ها در مرکز سلول قرار دارند

در 4 ایند/ در دو وجه مقابل و 2 ایند/ در داخل سلول قرار دارند

$$\Delta H_f = \Delta H_{sub} + \Delta H_{dis} + \Delta H_{IE} + 2\Delta H_{EA} + \Delta H_{LE} \quad (31)$$

$$\Rightarrow -1200 = 172 + 155 + 1640 + 2(-322) + \Delta H_{LE}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{LE} = -2533 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = \Delta H_{sub} + \frac{1}{2}\Delta H_{dis} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA} + \Delta H_{LE} \quad (32)$$

$$\Rightarrow -602 = 150 + \frac{1}{2}(498) + 2188 + \Delta H_{EA} - 3950$$

$$\Rightarrow \Delta H_{EA} = \Delta H_{EA(1)} + \Delta H_{EA(2)} = 761 \text{ kJ/mol}$$

$$Ca^{2+} : 4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2} \quad (33)$$



34) در  $TiO_2$

$$Ti^{4+} = (8 \times \frac{1}{8}) + (1 \times 1) = 2 \quad \text{8 کاتین در رئس‌ها و 1 در مرکز سلول}$$

$$O^{2-} = (2 \times 1) + (4 \times \frac{1}{2}) = 4 \quad \text{4 ایند/ در دو وجه مقابل و 2 ایند/ در داخل}$$

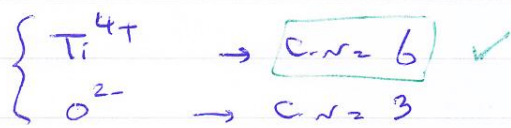
35) به دلیل فاصله زیاد بین سطح انرژی فوار خالصیت و فوار خالصیت (Fer) نارسا

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{Sub}(Ca)} + \Delta H_{\text{Sub}(S)} + \Delta H_{\text{IE}(1,2)_{Ca}} + \Delta H_{\text{EA}_1(S)} + \quad (36)$$

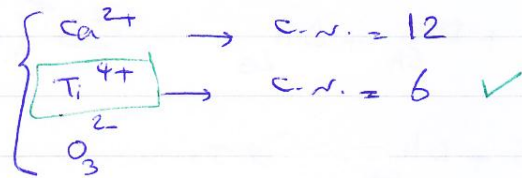
$$\Delta H_{\text{EA}_2(S)} + \Delta H_{2e}$$

$$\Rightarrow -470 = 178 + 279 + 1735 + \Delta H_{\text{EA}(1)} + 590 - 3052$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{EA}(1)} = -200 \text{ KJ/mol}$$



37 کف در روغن :



در پر دو سلیت :

38 کف

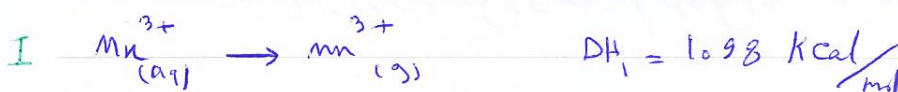
39 کف

40 کف : چون عدد اگزی برابر 2 است و نمی تواند تغییر کند پس باید به تعداد کاتیون ما

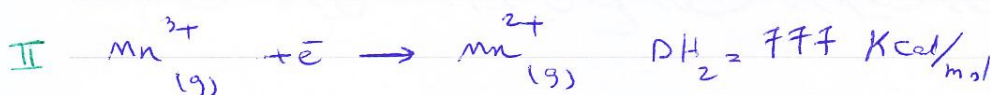
لاشائیم  $\text{Ca}^{3+}$  که در شبده بود برابر تیتانات و زردی شود (X) از تعداد

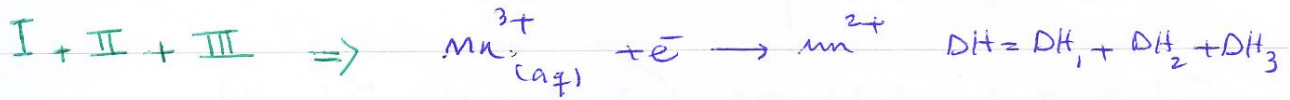
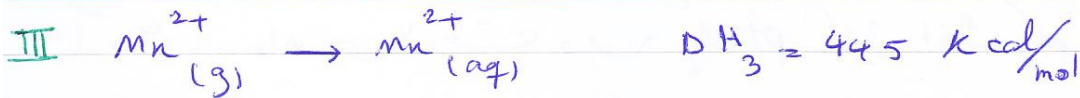
کاتیون های  $\text{Ti}^{4+}$  کاسته شده و به کاتیون  $\text{Ti}^{3+}$  تبدیل شود. بنابراین تعداد

$\text{Ti}^{4+}$  برابر (1-X) و تعداد  $\text{Ti}^{3+}$  برابر X خواهد بود.



41 کف





$$\Rightarrow \Delta H = 1098 - 777 - 445 = -124 \text{ kcal/mol}$$

(42) 3 (1) NaCl (2) بلاندری ZnS (3) فلورید  $\text{CaF}_2$

(4) بلاندری

(43) 4 MgO ← در سیم NaCl هیتورمی شور ← فلز و ادر سید

بلور 1 / مکعبی و دارای 4 واحد MgO است:

$$\text{مجموع فلز و ادر} = \frac{\text{جرم فلز و ادر}}{\text{چگالی بلور MgO}}$$

$$\text{جرم هر مکعب MgO} = \frac{40.3}{6.02 \times 10^{23}} = 6.694 \times 10^{-23}$$

$$a = 2(r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Mg}^{2+}}) = 2 \times 2.12 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{طول ضلع مکعب}$$

$$\Rightarrow \text{چگالی} = \frac{4 \times 6.694 \times 10^{-23}}{(2 \times 2.12 \times 10^{-8})^3} = 3.51 \text{ g/cm}^3$$

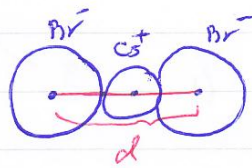
(44) 2 ثابت مادانسه ماهیت و بار یونها بستگی ندارد بلکه فقط به بارایی هندسی

یون هار فاصله نسبی آنها در سید وابسته است

45) 4 ص واحدهای هسته  $pt d_6^{2-}$  را با این نشانه مکعب (ccp) را

بدون وجود می آوزند و یون های  $k^+$  تمام فضاهای  $T_{oct}$  را اشغال می کنند.

این ساختار متداول برای ترکیب هایی از نوع  $m_2 m x_6$  است.



فاصله رافلی مکعب

$$d = 2r^+ + 2r^- = 2(1.69) +$$

$$2(2.03) = 7.44 \text{ \AA}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{3}} = a = 4.29 \text{ \AA}$$

طول یال مکعب واحد

46) 3 ص

$$d = \frac{m}{v} = \frac{4 M_{MgO}}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \times 40}{(6.02 \times 10^{23}) (2 \times 2.12 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} =$$

$$\Rightarrow 3.51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

47) 3 ص در معادله کاپوسیتسی  $Z^+$  تعداد یون ها در واحد فرمول،  $Z^-$  بار کاتیون،

$Z^-$  بار آنیون و  $d$  فاصله یون یونی است:

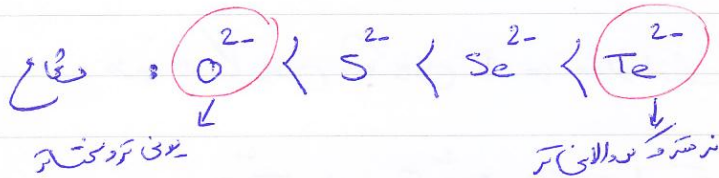
$$d = r_a + r_c, \quad Z^+ = +3, \quad Z^- = -1, \quad Z = 4$$

48) 2 ص

49) 4 ص

52) گ) در جامدهای بلوری اینون ها هر چه بار ↑ و شعاع ↑ ⇒ کدوالانسی ↑  
 یونی ↓  
 نیروی ↑

بار ↓ و شعاع ↓ ⇒ یونی ↑ کدوالانسی ↓ سخت ترند ↑



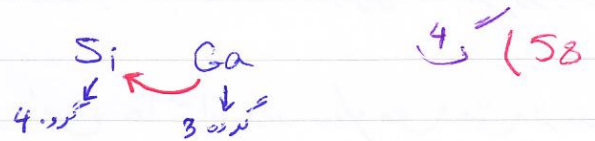
53) گ)

54) گ) آرایش اتمی کلعبی ccp

55) گ)

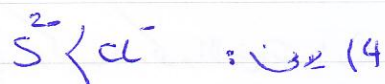
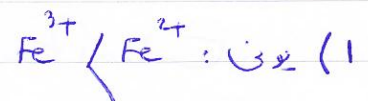
56) گ)

57) گ) بار ↑ شعاع ↓ ⇒ اثر قطبندی ↑ (بار تأثیر بیشتری دارد)



59) گ) کاتینون ها: بار ↑ شعاع ↓ ⇒ کدوالانسی ↓ ⇒ یونی ↑ ⇒ انخلان پذیری ↑

اینون ها: بار ↓ و شعاع ↓ ⇒ یونی ↑ ⇒ کدوالانسی ↓ ⇒ انخلان پذیری ↑



$$u_0 = \frac{K A N e^2 z^+ z^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{k}\right) \quad r = r^+ + r^-$$

Date: \_\_\_\_\_

( )

← مقیاس برای این معادله انجام می شود:

\* مقایسه بین  $LiF$  و  $NaCl$  : (60) گ 3

هر چه شعاع آنیون و کاتین کوچکتر باشد جامد یونی سخت تر است پس انرژی شبکه بلور ↑ پس  $LiF$  از  $NaCl$  سخت تر است.

\* مقایسه بین  $MgF_2$  و  $TiO_2$  :

هر چه بار کاتین و آنیون ↑ ⇒ مقدار انرژی شبکه بلور و میزان سختی جامد یونی ↑

پس  $TiO_2$  از  $MgF_2$  سخت تر است.

\* مقایسه بین  $Al_2O_3$  و  $Ga_2O_3$  :

جامدهای یونی که آرایش گاز نجیب دارند ⇒ انرژی شبکه بلور ↑ ⇒ سخت تر ↑

پس  $Al_2O_3$  از  $Ga_2O_3$  سخت تر و انرژی شبکه بیشتر است.

(61) گ 2 در  $ReO_3$  آمی  $Re$  در مرکزها و آمی  $O$  روی یال یک مکعب هستند.

$ReO_3$  ساختار باز دارد و حفره های بزرگ با  $12 CN$  در مرکز. در پروسیت

یون مثبت در مرکز و کاتین ریدر رأس ها قرار دارد و یون های منفی در وسط

یال ها (یا بران دوجه) قرار می گیرند. پس اندر مرکز  $ReO_3$  با کاتیونی دیگر اشغال شود

ساختار پروسیتی می شود.

(62) گ 3 معادله جورن - لاندز با فرض خاصیت یونی درست آمده است.

پس هر چه ترکیب کووالانسی تر باشد میزان لاین را به بیشتر است. با توجه به اینکه I

بزرگتر ترکیب های آن کورالانی تر است، انرژی شبکه محاسبه شود.  $\Delta G$

با انرژی تجربی آن اختلاف بیشتری دارد.

63 گ



# شیمی معدنی

فصل چهارم:

نظریه پیوند ظرفیت

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

## ساختارهای لوئیس

برای رسم ساختارهای لوئیس قواعد زیر مورد استفاده قرار می گیرند:

- ❖ برای تشکیل هر پیوند دو الکترون با هم زوج می شوند.
- ❖ در بیشتر مولکولها، حداکثر هشت الکترون در لایه والانس هر اتم وجود دارد و این ۸ الکترون باید در اطراف هر اتم قرار گیرد.
- ❖ این تعداد ماکزیمم است و اتمهایی که کمتر از ۴ الکترون والانس دارند هشت تایی آنها کامل نمی شود. مانند



اتم بریلیم در  $H:Be:H$  و اتم بور در :

- ❖ عناصری که در لایه والانس خود اوربیتال d دارند می توانند بیش از ۸ الکترون در اطراف خود جای دهند مانند:  $IF_7, IF_5, PCl_5$ .
- ❖ اگر برای ترسیم مولکول با پیوندهای ساده الکترون کافی وجود نداشته باشد، پیوند چندگانه تشکیل می شود.

## روش ترسیم ساختار لوئیس

- ۱- اتمی که کمترین الکترونگاتیویته را دارد به عنوان اتم مرکزی قرار داده و سپس پیوندهای ساده (یگانه) را بین اتمها تشکیل می دهیم.
- ۲- هشتایی تمام اتمها را کامل می کنیم.
- ۳- تعداد کل الکترونها و والانس برای تمام اتمها مولکول را می شماریم (البته با در نظر گرفتن بار در یونها).
- ۴- چنانچه تعداد الکترونها و والانس ترسیمی (یعنی الکترونها) که در قسمت ۲ رسم کردیم به اضافه دو الکترون برای هر پیوند از الکترونها واقعی (در قسمت ۳ محاسبه شد) بیشتر بود از پیوندهای چندگانه استفاده می کنیم.

مثال: رسم ساختار لوئیس یون  $\text{BF}_4^-$  و مولکول  $\text{SO}_2$ :

نکته بسیار مهم: قاعده لوئیس نمی تواند ساختار مولکول را پیش بینی کند.

### نظریه پیوند ظرفیت

اساس این نظریه، برانگیختگی اتم مرکزی و هیبرید شدن اوربیتال های لایه ظرفیت است. این نظریه مستقیماً از ایده لوئیس در مورد زوج شدن الکترونها بدست آمده است.

### اوربیتال های هیبریدی و هیبریداسیون

این بخش را با مثال در مورد کربن توضیح می دهیم. حالت پایه اتم کربن آرایش الکترونی  $2s^2 2p^2$  دارد و انتظار می رود اتم کربن در ترکیب هایش دو ظرفیتی بوده و پیوندها بر یکدیگر عمود باشند (چون دو اوربیتال p بر هم عمودند) اما ترکیب های کربن چهار والانسی هستند و لازمه تشکیل این پیونها، برانگیختگی یک الکترون از اوربیتال 2s به اوربیتال خالی 2p می باشد. در این حالت انتظار تشکیل چهار پیوند برای اتم کربن داریم بگونه ای که سه پیوند کاملاً مشابه و یکسان (از همپوشانی ۳ اوربیتال p) و پیوند چهارم متفاوت با آنها باشد (از همپوشانی اوربیتال s). اما کربن در ترکیباتش چهار پیوند یکسان دارد.

در توجه این مطلب از هیبریداسیون و آمیختگی اوربیتال s و سه اوربیتال p استفاده شده است که منجر به تشکیل چهار اوربیتال هیبریدی یکسان  $sp^3$  می شود و در نتیجه چهار پیوند یکسان خواهند بود.

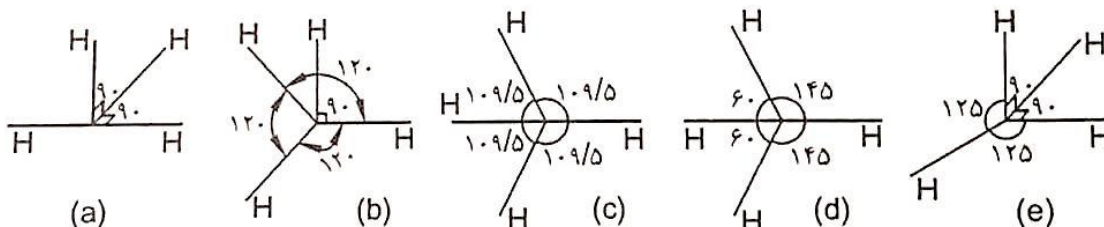
ترم طیفی کربن در حالت پایه و در حالت برانپخته بصورت زیر است:

**نکته مهم:** تشکیل اوربیتالهای هیبریدی با زاویه کمتر از ۹۰ درجه و بیشتر از ۱۸۰ درجه ممکن نیست. این زوایای

هیبریدی عبارتست از:

sp	sp <sup>۲</sup>	sp <sup>۳</sup> (sd <sup>۲</sup> )	sp <sup>۳</sup> d	sp <sup>۳</sup> d	sp <sup>۳</sup> d <sup>۲</sup>
۱۸۰°	۱۲۰°	۱۰۹°, ۲۸'	۹۰°, ۱۲۰°	۹۰°, ۱۸۰°	۹۰°, ۱۸۰°
خطی	مثلثی	چهاروجهی	دو هرمی مثلثی	هرم مربع القاعده	هشت وجهی

**سوال ۱:** براساس نظریه هیبریداسیون کدامیک از ساختارهای زیر برای متان امکان پذیر است؟



**نکات بسیار مهم:**

✓ نظریه هیبریداسیون آرایش برتری را مشخص نمی کند و تنها برخی از آرایش ها را ممنوع می کند.

✓ بیشتر اوربیتالهای هیبریدی معادل و متقارن هستند. مثلاً چهار اوربیتال هیبریدی  $sp^3$  که به چهار گوشه یک چهاروجهی منتقل می شوند و یا شش اوربیتال هیبریدی  $sp^3d^2$  که به شش گوشه یک هشت وجهی منتقل می شوند اما هیبرید  $sp^3d$  معادل یا متقارن نیست زیرا این هیبرید مخلوطی از دو هیبریداسیون  $sp^2$  (با زاویه  $120^\circ$  درجه و در موقعیت های استوایی) و  $pd$  (با زاویه  $180^\circ$  درجه و در موقعیت های محوری) می باشد که در آن طول پیوندهای استوایی کوتاهتر از طول پیوندهای محوری است.

✓ در مولکولی مانند  $H_2O$  چهار اوربیتال هیبریدی  $sp^3$  معادل نمی باشند زیرا اثرات زوج الکترونیهای غیرپیوندی زوایا را تغییر داده است. زوج الکترونیهای غیرپیوندی اوربیتالهای هیبریدی با درصد  $s$  بیشتر و درصد  $p$  کمتر را اشغال می کنند و در نتیجه اوربیتالهای هیبریدی پیوندی درصد  $s$  کمتر و درصد  $p$  بیشتری از اوربیتالهای هیبریدی  $sp^3$  در متان خواهند داشت و زاویه بین آنها از زاویه پیوندی در متان کوچکتر است. اگر  $\alpha$  زاویه پیوندی باشد خواهیم داشت:

$$\cos\alpha = \frac{s}{s-1} \qquad \cos\alpha = \frac{p-1}{p}$$

$$\alpha_{H_2O} = 104^\circ, 5' \Rightarrow \%s = 20, \%p = 80 \text{ درصد}$$

✓ در مولکول متان سهم اوربیتال  $s$  در هیبرید  $sp^3$ ،  $25$  درصد و سهم اوربیتال  $p$ ،  $75$  درصد است.

### انرژی هیبریداسیون

میانگین انرژی اوربیتالهای اتمی شرکت کننده در هیبرید انرژی هیبرید شدن نام دارد.

برای مثال انرژی هیبرید شدن  $sp^3$  بصورت زیر است:

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_p)$$

**سوال ۲:** با توجه به اینکه انرژی اوربیتال  $s$   $448/7$  - کیلوکالری بر مول و اتم فسفر  $431/7$  - کیلوکالری بر مول

است و انرژی اوربیتال های  $p$  به ترتیب در اتم کربن و فسفر  $245/8$  - و  $234/5$  - کیلوکالری بر مول است، انرژی

هیبرید شدن را در  $CH_4$  و  $PH_3$  بدست آورید.

## انواع هیبریداسیون

**sp:** ساختار خطی دارد.

**sp<sup>2</sup>:** ساختار مسطح مثلثی دارد و اوربیتالهای شرکت کننده  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  می باشند.

**d<sup>3</sup>s:** سه اوربیتال  $d$  بین محوری از نظر تقارنی با سه اوربیتال  $p$  یکسان هستند بنابراین هیبرید  $d^3s$  نیز ساختار

چهاروجهی دارد و بیشتر در مورد کمپلکس های چهاروجهی فلزات اوایل سریهای واسطه دیده می شود. مانند:

$VCl_4^-$ ،  $CrO_4^{2-}$ ،  $MnO_4^{2-}$ ،  $MnO_4^-$ . اوربیتالهای شرکت کننده در این هیبریداسیون  $s$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  می

باشند.

**نکته مهم:** البته در مورد این کمپلکس ها دو نوع هیبرید شدن  $sp^3$  و  $d^3s$  امکان پذیر است اما چون اوربیتالهای  $3d$

از اوربیتالهای  $4p$  انرژی کمتری دارند، امکان هیبرید شدن آنها بیشتر است.

**sp<sup>3</sup>**: ساختار چهاروجهی دارد و اوربیتال های شرکت کننده  $s, p_x, p_y, p_z$  می باشند.

**dsp<sup>2</sup>**: ساختار مسطح مربع دارد و در کمپلکس هایی مانند  $PtCl_4^{2-}, Ni(CN)_4^{2-}, Cu(NH_3)_4^{2+}$  دیده می شود.

اوربیتالهای شرکت کننده  $s, p_x, p_y$  و  $d_{x^2-y^2}$  می باشند.

**sp<sup>3</sup> d**: دو ساختار دو هرمی مثلثی و هرم مربع القاعده دارد. در ساختار دو هرمی مثلثی اوربیتالهای هیبریدی  $sp^2$

$(s, p_x, p_y)$  و  $(p_z, d_{z^2})$  شرکت دارند و در ساختار هرم مربع القاعده اوربیتالهای  $d_{x^2-y^2}$  و  $p_z, p_x, p_y, s$

سهیم هستند (تفاوت در اوربیتال  $d$  شرکت کننده است).

**sp<sup>3</sup> d<sup>2</sup>**: بطور معمول ساختار هشت وجهی دارد و اوربیتال های  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, p_z, p_y, p_x, s$  در هیبرید

شدن شرکت دارند.

**sp<sup>3</sup> d<sup>3</sup>**: یکی از ساختارهای آن دو هرمی با قاعده پنج ضلعی است. اوربیتالهای شرکت کننده در این هیبریداسیون

عبارتند از:  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, p_z, p_y, p_x, s$ .

## نظریه VSEPR (نظریه جفت الکترونیهای لایه ظرفیت)

این نظریه همانند نظریه لوئیس است با این تفاوت که ساختار مولکول را هم پیش بینی می کند.

این نظریه بیشتر برای ترکیباتی است که اتم مرکزی آنها از عناصر اصلی باشند. بر اساس این نظریه، ترکیبها در دو دسته ساختارهای منظم و ساختارهای نامنظم که الکترونیهای غیرپیوندی دارند، بررسی می شوند. روش عمل به صورت زیر است:

۱- مانند روش لوئیس، در ساختاری فرضی اتمها را به اتم مرکزی متصل کرده و هشت تایی آنها را کامل می کنیم.

۲- تعداد الکترونیهای والانس تمام اتمهای مولکول را می شماریم (با در نظر گرفتن بار یونها).

۳- چنانچه تعداد الکترونیهای ترسیمی از تعداد الکترونیهای واقعی بیشتر باشد، پیوند دوگانه یا سه گانه ایجاد می کنیم.

۴- چنانچه تعداد الکترونیهای ترسیمی از تعداد الکترونیهای واقعی کمتر باشد، باقیمانده الکترونها را روی اتم مرکزی می گذاریم.

۵- در مرحله آخر تعداد زوج الکترونیهای روی اتم مرکزی را شمرده و بر اساس جدول زیر ساختار مولکول را پیش بینی می کنیم (در این شمارش پیوندهای چندگانه معادل یک زوج الکترون در نظر گرفته می شوند).

**نکته:** در ساختارهای VSEPR جفت الکترونها در اطراف اتم مرکزی بگونه ای قرار می گیرند که کمترین دافعه ایجاد شود.



شکل مولکولی و تعداد جفت الکترونها در لایه والانس اتم مرکزی

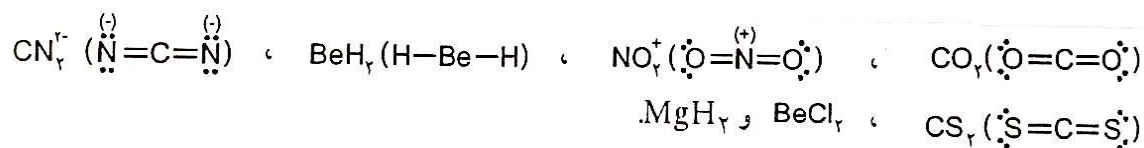
شکل مولکول یا یون	تعداد جفت الکترونها		
	غیر پیوندی	پیوندی	مجموع
خطی	۰	۲	۲
مسطح مثلثی	۰	۳	۳
زاویه دار	۱	۲	۳
چهار وجهی	۰	۴	۴
هرمی مثلثی	۱	۳	۴
زاویه دار	۲	۲	۴
دو هرمی مثلثی	۰	۵	۵
چهار وجهی تغییر شکل یافته	۱	۴	۵
شکل T	۲	۳	۵
خطی	۳	۲	۵
هشت وجهی	۰	۶	۶
هرم مربعی	۱	۵	۶
مسطح مربعی	۲	۴	۶

سوال ۳: ساختار ترکیبات  $NO_2^-$  و  $SF_4$ ,  $SO_4^{2-}$  را پیش بینی کنید؟

عددهای کوئوردیناسیون و ساختارها

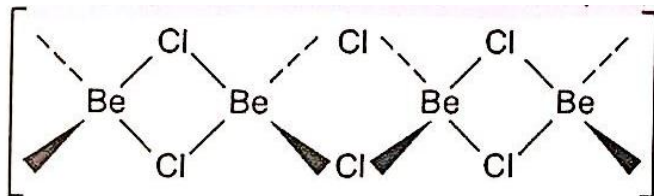
$$CN = 2$$

$AB_2$  (اتم مرکزی دو زوج پیوندی دارد): این مولکول ساختار خطی، هیبرید  $sp$  و زاویه پیوندی  $180^\circ$  درجه دارد:



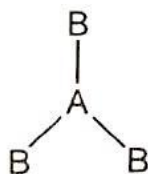
**نکته مهم:** مولکول  $\text{BeCl}_2$  در فاز گازی ساختار خطی دارد اما در فاز جامد بصورت پلیمری است و عدد

کوئوردیناسیون آن چهار است.



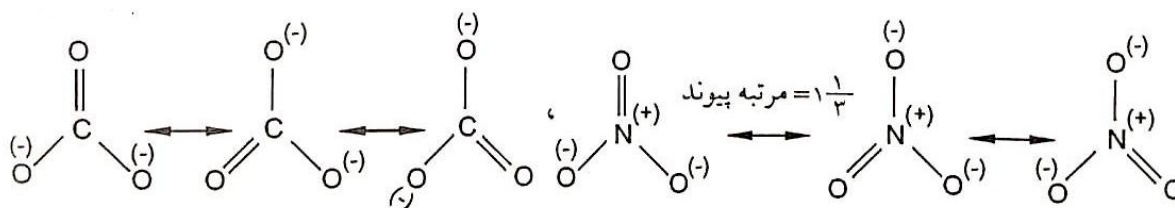
$$\text{CN} = 3$$

۱.  $\text{AB}_3$  (اتم مرکزی سه زوج پیوندی دارد): مولکول ساختار مسطح مثلثی، هیبرید  $\text{sp}^2$  و زاویه پیوندی  $120^\circ$



درجه دارد. گروه نقطه ای آن  $\text{D}_{3h}$  است (trigonal planar).

مانند  $\text{SO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{BF}_3$



**نکته مهم:** مولکول تری سیلیل آمین  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  به دلیل حجیم بودن گروههای  $\text{SiH}_3$  و تشکیل پیوندهای  $\text{p}\pi\text{-d}\pi$

با سیلیسیم، ساختار مسطح مثلثی و هیبرید  $\text{sp}^2$  دارد.

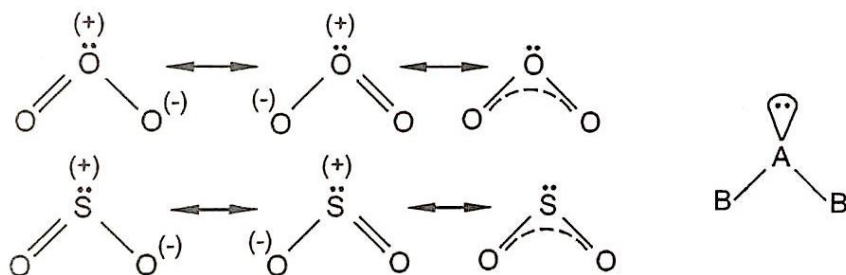
**نکته:** بوریک اسید  $\text{B}(\text{OH})_3$  با گروه نقطه ای  $\text{C}_{3h}$  که در این گروه قرار دارد قدرت اسیدی خود را از طریق جذب



۲.  $\ddot{A}B_2$  (اتم مرکزی دو زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار خمیده یا زاویه دار، هیبرید

$sp^2$  و زاویه پیوندی کوچکتر از  $120^\circ$  درجه دارد. گروه نقطه ای آن  $C_{2v}$  است.

مانند:  $SO_2, NO_2^-, O_3, SnCl_2$  و  $ONF$  (با گروه نقطه ای  $C_s$ ).

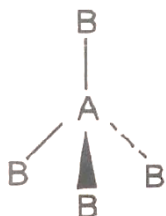


**CN = 4**

۱.  $AB_4$  (اتم مرکزی چهار زوج پیوندی دارد): مولکول ساختار چهاروجهی، هیبرید  $sp^3$  و زاویه پیوندی تقریباً

$109.5^\circ$  درجه دارد و گروه نقطه ای آن  $T_d$  است (در گونه های عناصر اصلی ساختار مربع مسطح با عدد

کوئوردیناسیون چهار دیده نمی شود).

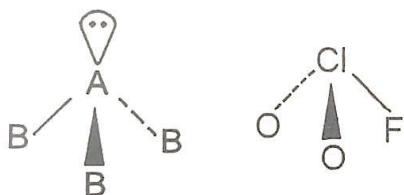


مانند:  $P_4, PCl_4^+, SO_4^{2-}, BF_4^-, NH_4^+, SnCl_4, BH_4^-, SiCl_4, CCl_4, CH_4$   
 و  $B(OH)_4^-, XeO_4, (MnO_4)^{2-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-$ .

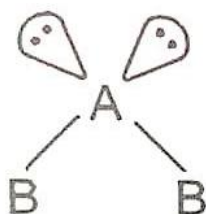
۲.  $\ddot{A}B_2$  (اتم مرکزی دو زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار هرمی، هیبرید تقریباً  $sp^3$

و زاویه پیوندی کوچکتر از  $109^\circ$  درجه دارد. گروه نقطه ای آن  $C_{3v}$  است.

مانند  $NH_3, H_3O^+, PF_3, XeO_3$  و  $FClO_2$  (با گروه نقطه ای  $C_s$ ).



۳.  $\ddot{A}B_2$ : (اتم مرکزی دو زوج پیوندی و دو زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار زاویه دار، هیبرید تقریباً  $sp^3$



و زاویه پیوندی کوچکتر از  $109^\circ$  درجه دارد. گروه نقطه ای آن  $C_{2v}$  است.

مانند:

$H_2O, H_2S, SF_2, OF_2, ICl_2^+, ClO_2^-, NSF$  (با گروه نقطه ای  $C_s$ ),  $ClClF^+$  ( $C_s$  با گروه نقطه ای  $C_s$ )

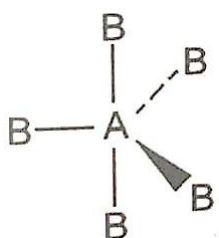
## CN = 5

۱.  $AB_5$  (اتم مرکزی پنج زوج پیوندی دارد): مولکول ساختار دوهرمی مثلثی، هیبرید  $sp^3d$  دارد و گروه نقطه

ای آن  $D_{3h}$  است. هیبریداسیون از نوع مختلط  $sp^2 + pd$  می باشد و طول پیوندهای محوری از استوایی بلندتر است.

نکته بسیار مهم: طبق قاعده بنت، اتمهای الکترونگاتیو موقعیتهای محوری و اتمهایی با الکترونگاتیویته کمتر و

زوجهای ناپیوندی در موقعیت استوایی قرار می گیرند.



مانند  $SiF_5^-, SnCl_5^-, AsCl_5, PCl_5, PF_5$  و

$PCl_5F_3$  با گروه نقطه ای  $C_{2v}$  و اتم کلر در موقعیت استوایی) و

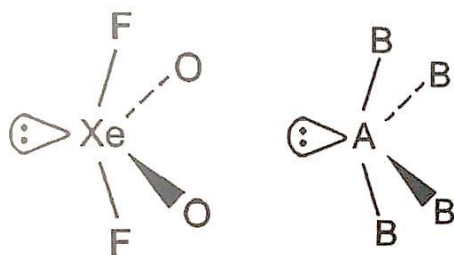
$PCl_4F_3$  با گروه نقطه ای  $C_{2v}$  و دو اتم کلر در موقعیتهای استوایی).

۲.  $\ddot{A}B_4$  (اتم مرکزی چهار زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار الاکلنگی و یا

چهاروجهی تغییر شکل یافته دارد و گروه نقطه ای آن  $C_{2v}$  است.

زوج الکترون ناپیوندی در موقعیت استوایی قرار می گیرد.

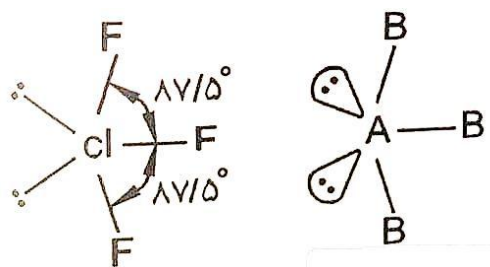
مانند  $SF_4$ ،  $TeCl_4$ ،  $IF_4^+$ ،  $XeO_2F_2$  و  $SF_2(CH_3)_2$  با گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  که اتمهای فلئور در موقعیتهای محوری قرار می‌گیرند).



۳.  $AB_3$ : (اتم مرکزی سه زوج پیوندی و دو زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار T شکل و مسطح دارد و

گروه نقطه‌ای آن  $C_{2v}$  است و زوج الکترونیهای غیر پیوندی در موقعیتهای استوایی قرار می‌گیرند. مانند:  $ClF_3$ ،

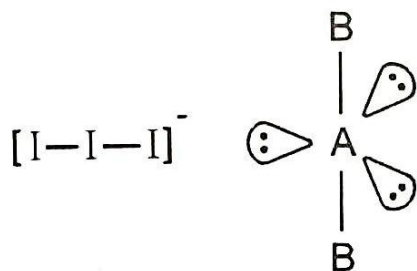
$ICl_3$ ،  $BrF_3$ ،  $XeOF_2$  با گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  و اتمهای فلئور در موقعیت‌های محوری.



۴.  $AB_2$ : (اتم مرکزی دو زوج پیوندی و سه زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار خطی و گروه نقطه‌ای آن

$D_{\infty h}$  است. سه زوج الکترونیهای ناپیوندی در موقعیتهای استوایی و اتمهای B در موقعیتهای محوری قرار می‌گیرند.

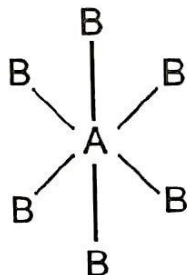
مانند:  $ICl_2^-$ ،  $IBr_2$ ،  $XeF_2$ ،  $I_3^-$ ،  $Br_3^-$ ،  $IBrCl^-$  با گروه نقطه‌ای  $C_{\infty v}$ .



## CN = 6

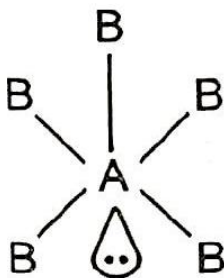
۱.  $AB_6$  (اتم مرکزی شش زوج پیوندی دارد): مولکول ساختار هشت وجهی، هیبرید  $sp^3d^2$  دارد و گروه

نقطه ای آن  $O_h$  است. مانند:  $SF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}, SeF_6$ .



۲.  $\ddot{A}B_5$  (اتم مرکزی پنج زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار هرم با قاعده مربعی دارد

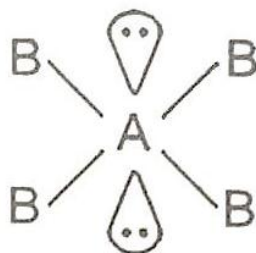
و گروه نقطه ای آن  $C_{4v}$  است. زوج ناپیوندی در موقعیت محوری قرار دارد.



مانند:  $BrF_5, IF_5, SbF_5^{2-}, XeF_5^+$ .

۳.  $\ddot{A}B_3$ : (اتم مرکزی چهار زوج پیوندی و دو زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار مسطح مربعی دارد و

گروه نقطه ای آن  $D_{4h}$  است و زوج الکترونیهای ناپیوندی در موقعیتهای محوری قرار می گیرند.



مانند:  $XeF_4, BrF_4^-, IF_4^-$ .

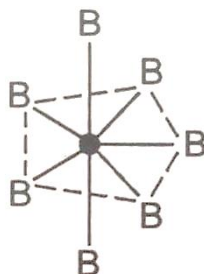
## CN = 7

۱.  $AB_7$  (اتم مرکزی هفت زوج پیوندی دارد): این مولکول با هیبرید  $sp^3d^3$  سه ساختار مختلف می تواند

داشته باشد:

(a) دو هرمی پنج ضلعی: در این حالت در صورتیکه اتم مرکزی در صفحه پنج ضلعی قرار گیرد، گروه نقطه

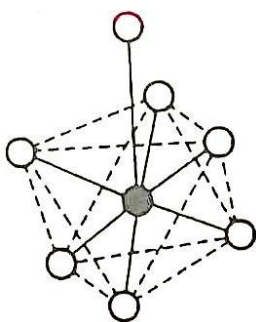
ای  $D_{5h}$  است و اگر مانند ترکیب  $IF_7$  اتم مرکزی کمی بالاتر از صفحه پنج ضلعی قرار گیرد گروه نقطه ای



است  $C_{5v}$ .

(b) هشت وجهی یک کلاهکی: در این ساختار شش اتم متصل به اتم مرکزی موقعیت های هشت وجهی را

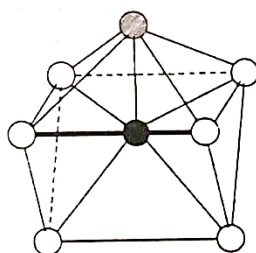
اشغال کرده و اتم هفتم از مرکز یک وجه بیرون آمده است. گروه نقطه ای  $C_{2v}$  است.



هشت وجهی یک کلاهکی

(c) منشور مثلثی یک کلاهکی: در این حالت نیز شش اتم متصل به اتم مرکزی موقعیت های یک منشور

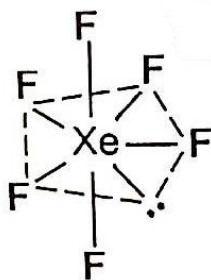
مثلثی را دارند و اتم هفتم از مرکز یکی از وجه ها بیرون آمده است.



منشور مثلثی یک کلاهکی

۲.  $\ddot{A}B_6$  (اتم مرکزی شش زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی دارد): مولکول ساختار دو هرمی پنج ضلعی

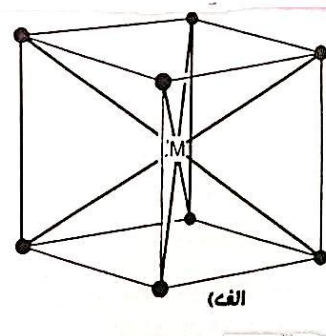
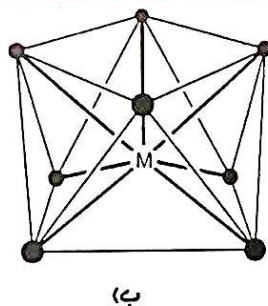
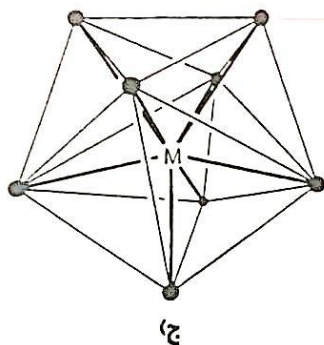
دارد که در آن زوج ناپیوندی بجای یکی از مکانهای پنج ضلعی قرار گرفته است. و گروه نقطه ای آن  $C_{2v}$  است.



$$CN = 8$$

$AB_8$  دارای هیبریداسیون  $sp^3d^4$  است و سه ساختار مختلف الف) مکعبی ( $O_h$ )، ب) ضدمنشور مربعی ( $D_{4d}$ ) و ج)

دوازده وجهی ( $D_{2d}$ ) دارد.

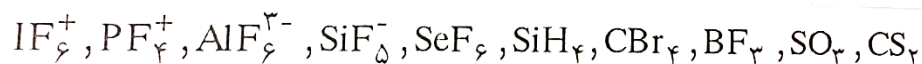


نکته:  $ReF_8^{2-}$  و  $TaF_8^{3-}$  ساختار ضدمنشور مربعی دارند.

$$CN = 9$$

مشهورترین ساختار آن منشور مثلثی سه کلاهکی است که بسیار کم دیده شده است.

سوال ۴: هیبریداسیون اتم مرکزی در هر کدام از ترکیبهای زیر کدام است؟

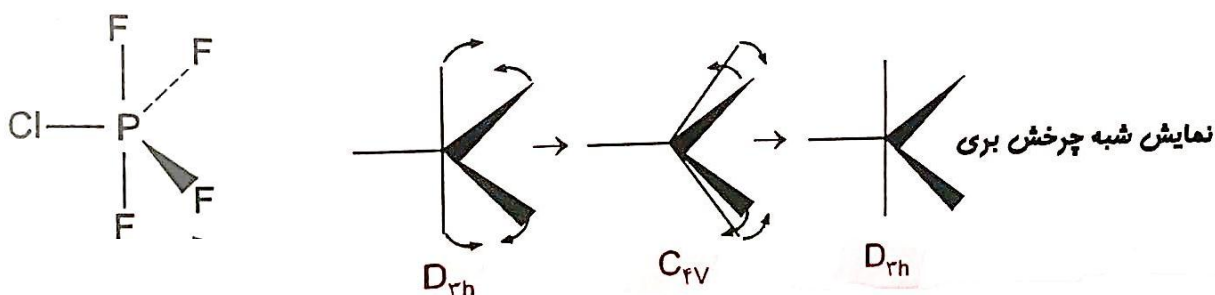




**سوال ۵:** ساختار هر یک از ترکیبهای  $\text{XeOF}_2$ ،  $\text{XeF}_5^+$ ،  $\text{GaBr}_4^-$ ،  $\text{SnCl}_3^-$ ،  $\text{SnCl}_6^{2-}$ ،  $\text{PCl}_3\text{F}_2$ ،  $\text{CH}_3^-$  را تعیین کنید.  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ ،  $\text{FeF}_6^{3-}$ ،  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ،  $\text{NiI}_4^{2-}$ ،  $\text{SeCN}^-$

### شبه چرخش بری

در مولکولهای دو هرمی مثلثی که دو اتم محوری و دو اتم استوایی یکسان دارند مانند:  $\text{PCl}_4$  (که در آن اتم کلر در موقعیت استوایی قرار می گیرد و چهار اتم فلوئور در دو موقعیت محوری و دو موقعیت استوایی قرار می گیرند) در آغاز با یک چرخش نسبی دو اتم محوری و دو اتم استوایی، یک حالت گذار هرم با قاعده مربعی تشکیل شده و سپس جای این دو دسته با هم عوض می شود. این پدیده شبه چرخش بری نام دارد.



### طول پیوند کووالانسی

فاصله تعادلی بین هسته های دو اتم تشکیل دهنده هر پیوند کووالانسی را طول پیوند (l) می نامند.

## شعاع کووالانسی

نصف طول پیوند کووالانسی ساده بین دو اتم از هر عنصر، شعاع کووالانسی ( $r$ ) آن اتم نامیده می شود.

**نکته مهم:** طول پیوند کووالانسی بین دو اتم ناجور (A-B) بطور معمول از مجموع شعاعهای کووالانسی دو اتم

کمتر است ( $l < r_A + r_B$ ). دلایل این امر عبارتند از:

۱. اختلاف الکترونگاتیوی بین دو عنصر: موجب افزایش جاذبه بین دو اتم و کاهش طول پیوند می شود:

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

۲. استفاده از اوربیتالهای هیبریدی در تشکیل پیوند کووالانسی: اوربیتالهای هیبریدی نسبت به اوربیتالهای

خالص s و p همپوشانی قویتری ایجاد کرده و موجب کاهش طول پیوند و افزایش انرژی آن می شوند. میزان

همپوشانی نسبی بصورت زیر است:

$$sp > sp^2 > sp^3 \gg p$$

**نکته مهم:** هر چه سهم اوربیتال kروی و متقارن در هیبرید شدن بیشتر باشد، بدلیل افزایش جاذبه هسته بر

الکترونها، طول پیوند کوتاهتر خواهد بود. اوربیتال هیبریدی sp، بیشترین سهم اوربیتال s (۵۰٪) را دارد.

**تست ۱:** طول پیوند ساده C-C در کدام گزینه کوتاهتر است؟

- |                  |                                   |
|------------------|-----------------------------------|
| (۱) C-C در الماس | (۲) C-C=                          |
| (۳) C-C≡         | (۴) ≡C-C≡ (در سیانورژن $C_2N_2$ ) |

۳. مرتبه پیوند بین دو اتم: هر چه بیشتر باشد تراکم ابر الکترونی بین دو هسته و جاذبه بین آنها بیشتر شده و

طول پیوند کاهش می یابد. بر این اساس در مورد مقایسه طول پیوندها خواهیم داشت:

پیوند ساده < پیوند دوگانه < پیوند سه گانه : طول پیوند

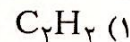
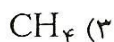
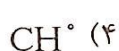
مثال:  $C \equiv C(1/2A^\circ) < C=C(1/34A^\circ) < C-C(1/54A^\circ)$

در رابطه زیر  $l_{(n)}$  طول پیوند چندگانه،  $l_{(1)}$  طول پیوند ساده و  $n$  مرتبه پیوند است. هر چه طول پیوند کوتاهتر

باشد، انرژی پیوند بیشتر خواهد بود.

$$l_{(n)} = l_{(1)} - \frac{0.07}{\sqrt{n}} \log n$$

تست ۲: انرژی پیوند C-H در کدام ترکیب بیشتر است؟

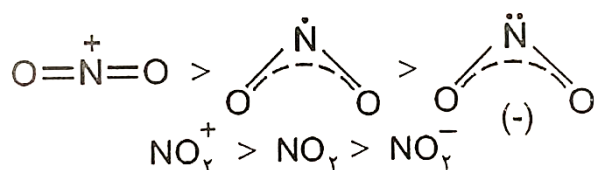


### عوامل موثر بر زوایای پیوندی

۱. الکترونهاى ناپیوندی روی اتم مرکزی: هر چه تعدادشان بیشتر باشد، به دلیل اعمال دافعه بیشتر، زاویه

پیوندی را کاهش می دهند. اتم نیتروژن در یون  $NO_2^-$  یک زوج الکترون غیر پیوندی و در مولکول  $NO_2$  یک

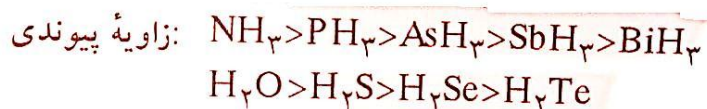
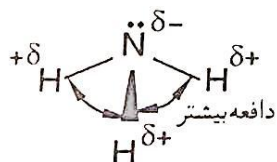
الکترون غیر پیوندی دارد و در  $NO_2^+$  بدون الکترون غیر پیوندی است بنابراین زاویه پیوندی بصورت زیر است:



۲. الکترونگاتیویته اتم مرکزی: هر چه بیشتر باشد، بار جزئی اتمهای متصل به آن و دافعه الکترواستاتیک میان

آنها بیشتر شده و زاویه پیوندی افزایش می یابد. بدلیل کاهش الکترونگاتیویته از بالا به پایین در یک گروه خواهیم

داشت:



**نکته:** می توان در نظر داشت که افزایش الکترونگاتیوی اتم مرکزی سبب نزدیکتر شدن زوج الکترونها پیوندی به

آن و افزایش زاویه پیوندی می شود.

۳. مرتبه پیوند: هر چه زاویه پیوند بیشتر شود، تعداد الکترونها پیوندی و دافعه الکترواستاتیک میان پیوندها

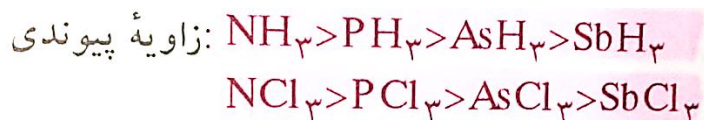
بیشتر شده و زاویه پیوندی افزایش می یابد.

**سوال ۶:** زاویه پیوندی  $PF_3$  با  $PH_3$  و همینطور  $SCl_2$  را با  $OCl_2$  مقایسه کنید.

**نکته بسیار مهم:** اتم نیتروژن از این قاعده مستثنا است و بر اساس قاعده بنت زاویه  $NH_3 > NF_3$  است (اتم

نیتروژن اوربیتال d ندارد).

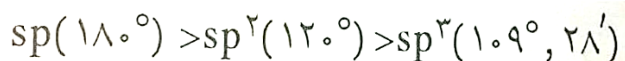
۴. **حجم اتم مرکزی:** هر چه حجم اتم مرکزی بیشتر باشد، طول پیوند بیشتر شده و زاویه پیوندی کوچکتر می شود (در اتمهای حجیم تر که از اوربیتالهای گسترده تر استفاده می کنند، امکان هیبرید شدن اوربیتالها کمتر شده و زوایا به ۹۰ درجه نزدیکترند).



۵. **اندازه گونه های متصل به اتم مرکزی:** هر چه گونه های متصل به اتم مرکزی حجیم تر باشند، زاویه پیوندی بزرگتر خواهد بود.



۶. **هیبریداسیون اتم مرکزی:** هر چه سهم اوربیتال s در اوربیتالهای هیبریدی بیشتر باشد، زاویه بین آنها افزایش می یابد.



**سوال ۷:** زوایای پیوندی مولکولهای آب، آمونیاک و متان را با هم مقایسه کنید.

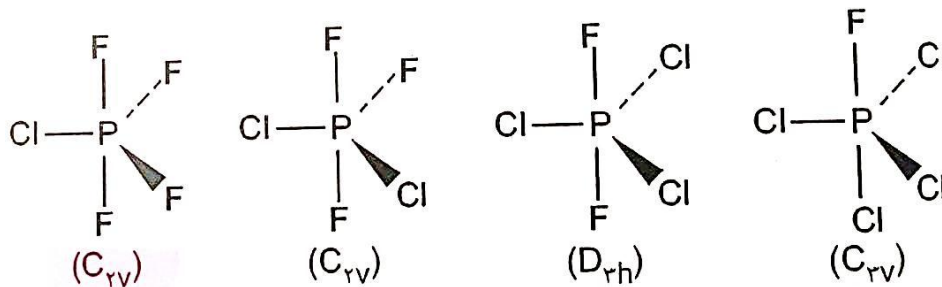
### قاعده بنت

بر اساس این قاعده، اجزا الکترونگاتیوتر، اوربیتالهای هیبریدی با درصد s کمتر را برای پیوند انتخاب می کنند، به همین دلیل اتم الکترونگاتیوتر فلوئور در مولکول  $\text{NF}_3$  (در مقایسه با اتم هیدروژن در مولکول  $\text{NH}_3$ ) با اوربیتالهای

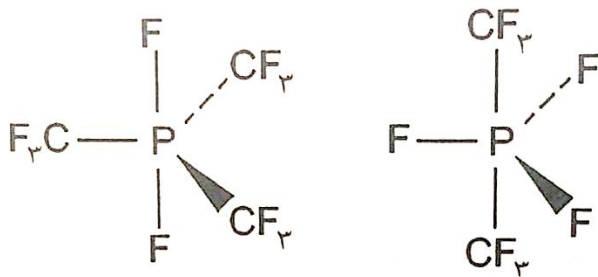
هیبریدی با درصد s کمتر (و درصد p بیشتر) پیوند تشکیل داده و زاویه پیوندی به ۹۰ درجه نزدیکتر و کوچکتر می شود. بنابراین زاویه پیوندی  $NF_3 < NH_3$  است.

**سوال ۸:** زوایای داخلی مولکولهای  $CH_2F_2$  و  $SF_2O$  و همچنین زوایای داخلی  $CF_2O$  با  $CCl_2O$  را مقایسه کنید.

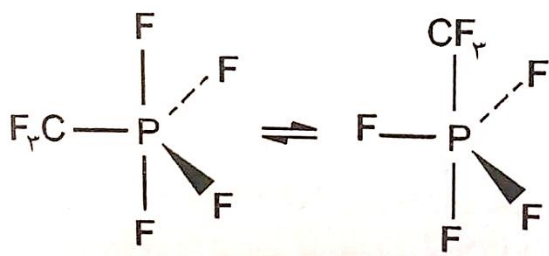
**نکته بسیار مهم:** قاعده بنت بهترین پاسخ را برای ترکیبهای دوهرمی مثلثی (TBP) می دهد. در ساختار دو هرمی مثلثی، اوربیتالهای هیبریدی  $sp^2$  در موقعیت های استوایی و اوربیتالهای هیبریدی  $pd$  در موقعیت های محوری قرار دارند. طبق این قاعده، گونه های الکترونکاتیوتر اوربیتالهای هیبریدی  $sp^2$  و موقعیت های استوایی را انتخاب می کنند. زوج الکترونهاى غیرپیوندی نیز اوربیتالهای هیبریدی با درصد s بیشتر را اشغال کرده و در موقعیتهای استوایی قرار می گیرند.



در ترکیب های  $PF_3(CF_3)_2$  و  $PF_2(CH_3)_3$ ، گروه حجیم  $CF_3$  می تواند تعیین کننده ساختار باشد و متقارن ترین ساختار، پایدارتر است.



در مورد ترکیب  $PF_4(CF_3)$  نیز مخلوطی از دو ایزومر خواهیم داشت:



### تعیین پایدارترین ساختار رزونانسی

پس از رسم ساختارهای رزونانسی مختلف برای یک مولکول، پایدارترین ساختار رزونانسی بر اساس موارد زیر تعیین می شود:

- ۱- در بین ساختارهای رزونانسی، ساختاری پایدارتر است که در آن اتمها بار قراردادی نداشته باشند.
- ۲- در بین ساختارهای رزونانسی، ساختاری پایدارتر است که در آن بار قراردادی منفی به اتم الکترونگاتیوتر تعلق داشته باشد.
- ۳- بار الکتریکی روی یکی از اتمها تمرکز نداشته باشد.
- ۴- بارهای همنام، در مجاورت یکدیگر قرار نداشته باشند.

۵- بیشترین تعداد پیوند در ساختار رزونانسی وجود داشته باشد.

سوال ۸: ساختارهای رزونانسی HCN و  $N_3^-$  را رسم کنید و مشخص کنید کدام ساختار پایدارتر است؟

تست ۳: زاویه پیوندی در کدام دو مورد برابر است؟

$NF_3, H_2O$  (۴)       $CH_4, NH_4^+$  (۳)       $NH_3, NF_3$  (۲)       $NH_4^+, H_3O^+$  (۱)

تست ۴: زاویه پیوندی در کدام دو مورد برابر است؟

$SnCl_2, BeCl_2$  (۴)       $NF_3, NH_3$  (۳)       $OH_2, OF_2$  (۲)       $NH_4^+, BH_4^-$  (۱)

تست ۵: زاویه پیوندی در کدام مولکول کوچکتر است؟

$H_2S$  (۴)       $H_2O$  (۳)       $NH_3$  (۲)       $NH_4^+$  (۱)



**تست ۶:** زاویه پیوندی در کدام مولکول کوچکتر است؟

OF<sub>2</sub> (۴)                      H<sub>2</sub>O (۳)                      NH<sub>3</sub> (۲)                      NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (۱)

### نیروهای ضعیف بین مولکولی (نیروهای واندروالس)

نیروهای واندروالس نیروهای جاذبه ضعیف بین مولکولهای کووالانسی هستند و منشأ آنها جاذبه هسته اتمهای یک مولکول بر الکترونهاى ظرفیت مولکولهای مجاور است. این نیروها به چند دسته تقسیم می شوند:

**الف: تاثیر متقابل یون-دوقطبی:** بین مولکولهای قطبی و یونها بوجود می آید. انرژی جاذبه این تاثیر ضعیف از

رابطه  $E = \frac{|z|\mu}{r_0^2}$  بدست می آید. در این رابطه  $z$  قدر مطلق بار یون،  $\mu$  ممان دوقطبی مولکول و  $r_0$  فاصله یون تا

مرکز مولکول است. حلال پوشی یونها در آب مثالی از این نیرو است.

**ب: تاثیر متقابل دوقطبی-دوقطبی:** بین مولکولهای قطبی بوجود می آید و عامل اصلی حل شدن ترکیب های

قطبی در حلالهای قطبی است. انرژی جاذبه از رابطه  $E = \frac{2\mu_1\mu_2}{r}$  بدست می آید که در آن  $\mu_1$  و  $\mu_2$  ممانهای

الکتریکی دو مولکول و  $r$  فاصله مرکزهای آن دو است.

**نکته مهم:** نقطه جوش مولکول OF<sub>2</sub> بدلیل قطبی بودن و وجود اثرات متقابل دوقطبی-دوقطبی از مولکول CF<sub>4</sub> (با

وجود داشتن جرم مولکولی بیشتر) بیشتر است.

**ج: تاثیر متقابل دو قطبی های دائمی و القایی:** اگر یک مولکول قطبی در مجاورت یک مولکول غیر قطبی

قرار گیرد خاصیت قطبی را در آن القا می کند. این اثر را اثر القایی دباب می نامند. حل شدن برخی از ترکیبهای

یونی در حلالهای غیرقطبی و یا حل شدن برخی از مواد غیرقطبی در حلالهای قطبی را توسط این تاثیرات متقابل می

توان توجیه نمود. این نیروها تنها در فواصل بسیار کوتاه عمل می کنند.

$$E = \frac{|z|\mu}{r_0^2}$$

z بار یون، r فاصله بین مرکزهای یون و مولکول یا دو مولکول،  $\mu$  ممان دوقطبی مولکول قطبی القا

کننده و  $\alpha$  قطبش پذیری الکترونی مولکول است.

**نکته بسیار مهم:** مولکولهای قطبش پذیر در رامان فعال هستند و معمولاً طیف سنجی رامان برای بررسی ارتعاش

گونه هایی که فاقد ممان دوقطبی هستند بکار می رود مانند  $O_2$  که بدلیل غیرقطبی بودن در IR فعال نیست اما بدلیل

قطبش پذیری در رامان فعال است.

**د: تاثیر متقابل دوقطبی های لحظه ای:** در مولکولهای غیرقطبی توزیع الکترونها بطور لحظه ای در مولکول

برهم خورده و موجب می شود مولکول تا حدی قطبی شود. این قطبی شدن لحظه ای می تواند در همه مولکولهای

موجود القا شود. این نیرو بنام **لانندن** نامیده می شود.

**نکته بسیار مهم:** سه عامل اصلی تعیین قدرت نیروهای واندروالسی، تعداد الکترونها، حجم و شکل مولکول می

باشد، هر چه تعداد الکترونها، حجم مولکول و سطح تماس مولکولها با یکدیگر بیشتر باشد نیروهای واندروالسی

قویتر خواهند بود. برای مثال نقطه جوش پنتان نرمال ( $T_b = 36.2^\circ C$ ) از نقطه جوش نتوپنتان ( $T_b = 9.5^\circ C$ )

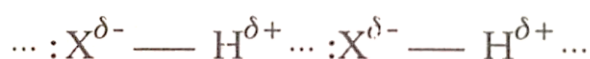
بیشتر است چون سطح تماس بین مولکولها در پنتان نرمال بیشتر بوده و مقدار نیروهای لانندن بین آنها بیشتر است.

**نکته بسیار مهم:** در ایزومرهای سیس و ترانس در مشتقات آلکنها، نقطه جوش ایزومر سیس از ترانس بدلیل

قطبیت بیشتر، بالاتر است و نقطه ذوب ایزومر ترانس بدلیل تقارن بیشتر و استقرار بهتر در شبکه بلور، از ایزومر سیس بیشتر است.

### پیوند هیدروژنی

اتمهای الکترونگاتیو کوچک مانند F, O, N در ترکیبهای هیدروژن دار، پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند. در این ترکیبها (مانند HF و H<sub>2</sub>O) پیوند میان هیدروژن و اتمهای ذکر شده بسیار قطبی بوده و هیدروژن دارای بار مثبت جزئی است، این امر موجب می شود اتم هیدروژن به شدت به سمت زوج الکترونهاي آزاد O, F یا N مولکول مجاور کشیده شود.

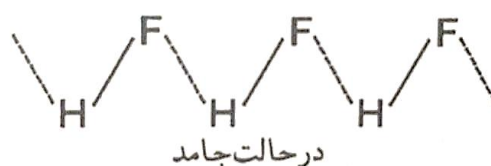


**نکته مهم:** پیوند هیدروژنی بطور عمده ماهیت یونی دارد، از نیروهای واندروالسی قویتر است اما از نیروی پیوند

کووالانسی ضعیفتر بوده و طول آن از طول پیوند کووالانسی مشابه خود، بیشتر است ( بجز مورد استثنای HF<sub>2</sub><sup>-</sup> که در آن اتم هیدروژن به فاصله یکسان از دو اتم فلوئور قرار دارد و پیوند هیدروژن متقارن است).

**نکته مهم:** پیوند هیدروژنی در حالت جامد و مایع متفاوت است. برای مثال HF در حالت مایع بصورت (HF)<sub>6</sub>

است و حلقه تشکیل می دهد اما در حالت جامد تعداد پیوندهای هیدروژنی آن زیاد است.

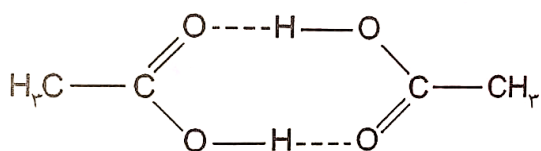


**نکته:** هر مولکول  $H_2O$  در حالت مایع، بوسیله اتم اکسیژن و دو اتم هیدروژن خود با ۳ مولکول دیگر آب پیوند هیدروژنی تشکیل می دهد (مجموعاً ۴ مولکول آب) اما در حالت جامد و در یخ، اتم اکسیژن هر دو جفت الکترون ناپیوندی خود را در پیوند هیدروژنی شرکت داده و مولکول آب جمعا به ۴ مولکول آب دیگر متصل است (مجموعاً ۵ مولکول آب).

**نکته:** آمینها نیز پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند و بطور معمول آمینهای نوع اول پیوند هیدروژنی قویتری از آمینهای نوع دوم تشکیل داده و آمینهای نوع سوم پیوند هیدروژنی ندارد.

**نکته:** در آمیدها بدلیل وجود گروه قطبی  $RC=O$  پیوند هیدروژنی بهتر از آمینها تشکیل می شود.

**نکته:** کربوکسیلیک اسیدها نیز پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند. مثال بارز استیک اسید می باشد که در حالت بخار نیز بصورت دایمر وجود دارد.



**نکته:** انحلال بسیاری از مواد در آب را می توان بر اساس پیوند هیدروژنی توجیه کرد. پیوند هیدروژنی در طیف IR کاملاً قابل مشاهده است. عموماً الکل های رقیق پیک جذبی پهنی در  $3600\text{ cm}^{-1}$  نشان می دهند. با غلیظ کردن نمونه پیک کوچکی شروع به ظاهر شدن می کنند که مربوط به تشکیل پیوند هیدروژنی است.

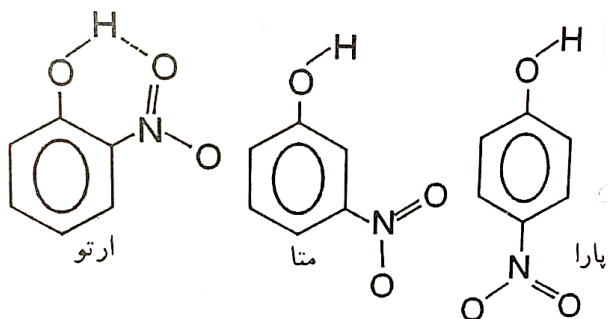
**نکته مهم:** پیوند هیدروژنی درون مولکولی سبب تشکیل کی لیت می شود. این پیوند بسیاری از خواصی را که با

پیوند بین مولکولهای ماده با یکدیگر و یا با حلالهای قطبی مانند آب ارتباط دارند، توجیه می کند. در واقع کاهش

انحلال پذیری در آب یا حلال های قطبی می تواند به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باشد. پیوند

هیدروژنی درون مولکولی سبب افزایش فشار بخار و کاهش دمای جوش می شود. مانند ارتونیتروفل که به دلیل

قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نقطه جوش پایین تری از دو ایزومر متا و پارا دارد.



## خواص مواد کووالانسی

### ۱- جامدهای مولکولی

❖ پیوند بین اتمها در جامدهای مولکولی از نوع کووالانسی و پیوند بین مولکولها در آنها از نوع واندروالسی و

یا هیدروژنی است.

❖ در ساختار آنها مجموعه مولکولهای مجزا، قابل تشخیص هستند.

❖ برخلاف مواد یونی که فقط بصورت جامد هستند، جامدهای مولکولی به سه حالت گاز، مایع و جامد دیده

می شوند و در هیچ یک از این سه حالت رسانای جریان برق نیستند.

- ❖ برخی از آنها قطبی اند و یا می توانند پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، در حلالهای قطبی مانند آب و الکل حل می شوند (این محلولها در برخی موارد مانند محلول HCl و NH<sub>3</sub> رسانایی الکتریکی دارند) و گونه های غیر قطبی در حلالهای غیرقطبی حل می شوند.
- ❖ ترکیبهایی مانند N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> نیز از جامدهای مولکولی هستند.
- ❖ گازهای نجیب در حالت جامد، جامد مولکولی هستند و بلورهای مولکولی تشکیل می دهند.
- ❖ جامدهای مولکولی در حالت جامد نقطه ذوب پایینی دارند و در حالت مایع نیز نقطه جوش آنها کم است (مانند CCl<sub>4</sub>).

### نکات بسیار مهم:

- ✓ گازهای نجیب در سیستم ccp متبلور می شوند بجز هلیوم که در سیستم انباشته هگزاگونالی (hcp) متبلور می شوند.
- ✓ جامدهایی مانند N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> و X<sub>2</sub> (X = هالوژن) که مولکول دو اتمی دارند و مولکول آنها کروی کامل نیست، آرایش انباشته مکعبی ندارند و در سیستم اورتورومبیک متبلور می شوند:
$$a \neq b \neq c \quad \text{و} \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$
- ✓ متان در سیستم انباشته مکعبی (ccp)، اتان و دی بوران در سیستم انباشته هگزاگونالی (hcp)، اتیلن در سیستم مکعبی مرکز پر (bcc)، بنزن در سیستم تتراگونال و CO<sub>2</sub> در سیستم ccp متبلور می شود (واحدهای اشغال کننده سلول واحد در موارد ذکر شده، مولکولهای مواد هستند).
- ✓ فسفر سیاه، آرسنیک فلزی، آنتیموان و بیسموت ساختار هگزاگونالی لایه ای (مانند ساختار گرافیت) دارند.
- ✓ فسفر سفید (P<sub>4</sub>)، آرسنیک و آنتیموان در شکل غیرفلزی بلور لایه ای دارند که از آرایش انباشته مولکولهای چهاروجهی P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>, Sb<sub>4</sub> بوجود آمده اند.

## ۲- جامدهای کووالانسی

- ❖ در این جامدها، مانند جامدهای یونی مولکولهای مجزا قابل تشخیص نیستند.
- ❖ تعداد بیشماری اتم با پیوند کووالانسی در سه بعد فضا، شبکه بلوری را بوجود می آورند.
- ❖ این ترکیبها همگی جامدهایی سخت و دیرگدازند و نقطه ذوب بالایی دارند.
- ❖ شناخته شده ترین آنها الماس است که ساختار انباشته مکعبی (ccp) دارد و یکی از سخت ترین و نارساناترین مواد است (CN=4).
- ❖ Si, Ge,  $\alpha$ -Sn نیز ساختار بلوری الماس دارند.
- ❖ SiO<sub>2</sub> (سیلیسیم دی اکسید) ساختاری مشابه با الماس دارد که در آن هر اتم Si با چهار اتم اکسیژن مجاور خود پیوند کووالانسی دارد.
- ❖ SiC (سیلیسیم کربید) نیز یک جامد کووالانسی است.
- ❖ بورنیتريد (BN) در دماهای بالا مانند الماس متبلور می شود و ساختار آن بصورت مکعبی مرکز وجوه پر از اتمهای نیتروژن است که اتمهای بور در نیمی از حفره های چهاروجهی درون سلول قرار می گیرند. در این حالت ماده ای بسیار سخت است، اما در دماهای پایین، ساختار هگزاگونالی لایه ای (مانند گرافیت) دارد و جامدی نرم، رسانا و سفید رنگ است.
- ❖ گرافیت نیز از جامدهای کووالانسی است، ساختار هگزاگونالی لایه ای دارد و در آن هر اتم کربن فقط با سه اتم کربن مجاور خود، در هر لایه پیوند کووالانسی دارد (CN=3)، گرافیت رسانایی الکتریکی دارد.

تست ۷: شکل هندسی مولکول  $\text{XeOF}_4$  کدام است؟

- (۱) هشت وجهی      (۲) هرم با قاعده مربع      (۳) دو هرمی مثلثی      (۴) پنج ضلعی

تست ۸: کدامیک از گونه های زیر مسطح است؟

- (۱)  $\text{CH}_3^-$       (۲)  $\text{BrF}_3$       (۳)  $\text{SO}_4^{2-}$       (۴)  $\text{SO}_3^{2-}$

تست ۹: کدامیک از شکل های هندسی داده شده برای نمونه های زیر درست است؟

- (۱) خطی  $\text{ICl}_2^+$       (۲)  $\text{XeOF}_2$  به شکل T      (۳) چهاروجهی  $\text{XeF}_4$       (۴) خمیده  $\text{I}_3^-$

تست ۱۰: پیوند نیتروژن-نیتروژن در کدامیک از نمونه های زیر قویتر است؟

- (۱)  $\text{N}_2\text{O}_4$       (۲)  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$       (۳)  $\text{N}_2\text{H}_4$       (۴)  $\text{N}_2(\text{CH}_3)_4$



تست ۱۱: نوع هیبریداسیون و ساختار یون  $[SbF_5]^{2-}$  کدام است؟

- (۱)  $dsp^3$ ، دو هرمی مثلثی  
 (۲)  $d^2sp^3$ ، هرم مربع القاعده  
 (۳)  $d_{z^2} sp^3$ ، هرم مربع القاعده  
 (۴)  $d_{x^2-y^2} sp^3$ ، دو هرمی مثلثی

تست ۱۲: اتم کربن در ترکیبات خود بصورت کدام اوربیتال (خالص یا هیبریدی) دارای حداکثر الکترونگاتیوی

است؟

- (۱) p  
 (۲) sp  
 (۳)  $sp^2$   
 (۴)  $sp^3$

تست ۱۳: ترتیب درست زاویه پیوندی در گونه های  $NH_3$ ,  $NF_3$ ,  $AsH_3$  کدام است؟

- (۱)  $NF_3 > NH_3 > AsH_3$   
 (۲)  $NH_3 > NF_3 > AsH_3$   
 (۳)  $NH_3 < NF_3 < AsH_3$   
 (۴)  $AsH_3 > NH_3 > NF_3$

تست ۱۴: آرایش هندسی کدام مولکول متفاوت از سایر مولکولها است؟

- (۱)  $XeO_3F_2$   
 (۲)  $SOF_4$   
 (۳)  $ClO_2F_3$   
 (۴)  $IF_5$

# شیمی معدنی

## تست های فصل چهارم

### نظریه پیوند ظرفیت

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- در مولکول  $(CH_3)_2PF_3$  کدامیک از عبارات زیر در مورد شکل فضایی آن درست است؟

- (۱) دو هرمی مثلثی با سه اتم فلئوئور استوایی  
(۲) هرم با قاعده مربعی با یک اتم فلئوئور در راس  
(۳) دو هرمی مثلثی با دو اتم فلئوئور محوری  
(۴) دو هرمی مثلثی با دو اتم فلئوئور استوایی

۲- کدامیک از عبارات زیر در مورد نوع هیبریداسیون و حالت اکسایش اتم گوگرد در مولکول  $SF_2(CH_3)_2$  درست است؟

- (۱) هیبرید شدن بصورت  $sp^3d$ ، حالت اکسایش صفر  
(۲) هیبرید شدن بصورت  $sp^3d$ ، حالت اکسایش +۴  
(۳) هیبرید شدن بصورت  $sp^3$ ، حالت اکسایش +۴  
(۴) هیبرید شدن بصورت  $sp^3$ ، حالت اکسایش صفر

۳- کدامیک از عبارت های زیر درباره یونها و مولکولهای  $CN_2^{2-}$ ،  $NCO^-$ ،  $NO_2^+$ ،  $N_2O$ ،  $N_3^-$ ،  $CO_2$  درست است؟

- (۱) شکلهای رزونانسی هر کدام از نمونه های بالا فقط شامل دو ساختار لوئیس اند.  
(۲) نمونه های بدون بار ساختار خمیده و نمونه های باردار ساختار خطی دارند.  
(۳) نمونه های فوق هم الکترون و هم ساختارند و برای هر کدام دو ساختار لوئیس می توان رسم کرد.  
(۴) نمونه های بالا هم الکترون اند و برای هر کدام سه ساختار لوئیس می توان رسم کرد.

۴- کدامیک از مولکولهای زیر غیرقطبی است و اتم مرکزی دارای اوربیتالهای هیبریدی  $sp^3d$  است؟

- (۱)  $ICl_3$  (۲)  $PClF_4$  (۳)  $XeF_2$  (۴)  $XeF_4$

۵- کدامیک از موارد زیر در مورد مولکول  $N(SiH_3)_3$  درست است؟

- (۱) مولکول مسطح و هیبرید  $sp^2$  برای Si  
 (۲) مولکول هرمی و هیبرید  $sp^3$  برای N  
 (۳) مولکول هرمی و هیبرید  $d^3s$  برای Si  
 (۴) مولکول مسطح و هیبرید  $sp^2$  برای N

۶- در کدامیک از نمونه های زیر شکل فضایی بر اساس اوربیتالهای هیبریدی  $sp^3$  قابل توجیه است؟

- (۱)  $SF_4$  (۲)  $XeO_3$  (۳)  $SnCl_5^-$  (۴)  $ICl_4^-$

۷- شکل هندسی مولکول  $ClF_3$  کدام است؟

- (۱) مسطح مربعی (۲) هرمی (۳) مسطح مثلثی (۴) T شکل

۸- کدامیک از نمونه های زیر به شکل هرم با قاعده مربعی است؟

- (۱)  $[SiF_5]^-$  (۲)  $[SnCl_5]^-$  (۳)  $BrF_5$  (۴)  $PF_5$

۹- زاویه پیوندی در کدام دو گونه برابر است؟

- (۱)  $CF_4, NH_4^+$  (۲)  $NH_4^+, H_3O^+$  (۳)  $NH_3, NF_3$  (۴)  $OF_2, H_2O$

۱۰- کدام ترکیب نقطه جوش بالاتری دارد؟

- (۱)  $CCl_4$  (۲)  $LiBr$  (۳)  $LiF$  (۴)  $SiC$

۱۱- کدام نمونه ساختاری مشابه با گرافیت دارد؟

- (۱) کربوراندم (کربید سیلیسیم) (۲) کربید کلسیم (۳) سیلیس (۴) بورنیتريد

۱۲- کدامیک از یونها یا مولکولهای زیر خمیده است؟



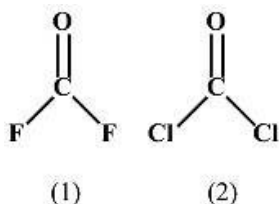
۱۳- کدام نمونه ساختار لایه ای دارد؟



۱۴- در کدام نمونه مرتبه پیوند بیشتر است؟



۱۵- در مورد زوایای XCO در F<sub>2</sub>CO (۱) و Cl<sub>2</sub>CO (۲) کدام مقایسه درست است؟



(۱) ۱ < ۲ و از ۱۲۰° کوچکتر است

(۲) ۱ < ۲ و از ۱۲۰° بزرگتر است

(۳) ۱ > ۲ و از ۱۲۰° بزرگتر است

(۴) ۱ > ۲ و از ۱۲۰° کوچکتر است

۱۶- آرایش هندسی جفت الکترونها لایه والانس در اطراف اتمهای آنتیموان در یون Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub><sup>-</sup> ..... و جفت الکترون تنها در ..... است.

(۱) هرم مربع القاعده - صفحه قاعده مربع                      (۲) هرم مربع القاعده - راس هرم

(۳) دو هرمی مثلث القاعده - موقعیت محوری                      (۴) دو هرمی مثلث القاعده - موقعیت استوایی

۱۷- انرژی اوربیتالهای 2s و 2p اتم اکسیژن به ترتیب برابر ۳۲/۴- و ۱۵/۹- الکترون ولت است. انرژی هیبرید شدن اتم اکسیژن بر حسب الکترون ولت در مولکول آب کدام است؟



۱۸- در مولکول تترامر  $(TiO_2)_4$  شکل هندسی در اطراف اتم تالیم کدام است؟

- (۱) خطی (۲) چهاروجهی (۳) سه ضلعی مسطح (۴) هرم مثلث القاعده

۱۹- کدام واکنش به انرژی بیشتری نیاز دارد؟



۲۰- در کدام گونه شیمیایی، هیبرید شدن اوربیتالهای اتم مرکزی از نوع  $sp^3d^3$  و ساختار آن هشت وجهی نامنتظم

(کج شکل) است؟

- (۱)  $SiF_6^{2-}$  (۲)  $CrF_6^{3-}$  (۳)  $SF_6$  (۴)  $XeF_6$

۲۱- کدامیک از ترکیبات زیر کمبود الکترون دارد؟

- (۱)  $NaBH_4$  (۲)  $Be[BH_4]_2$  (۳)  $Al_2Cl_6$  (۴)  $H_3BCO$

۲۲- در کدام مورد شکل هندسی مسطح مربعی و نوع اوربیتالهای هیبریدی اتم مرکزی  $d^2sp^3$  است؟

- (۱)  $BrF_5$  (۲)  $PCl_4^+$  (۳)  $XeF_4$  (۴)  $SF_4$

۲۳- اوربیتالهای هیبریدی و شکل هندسی  $F_2ClO^+$  کدام است؟

- (۱)  $sp^2$  - مسطح مثلثی (۲)  $sp^3d$  - T شکل (۳)  $sp^3$  - هرمی (۴)  $sp^3d$  - دو هرمی مثلثی

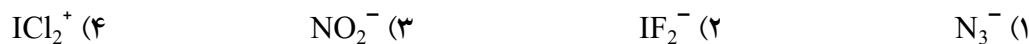
۲۴- کدام ترکیب ساختار خمیده دارد؟

- (۱)  $SnCl_2$  (۲)  $BeCl_2$  - در حالت گازی (۳)  $XeF_2$  (۴)  $IBr_2^-$

۲۵- توزیع جفت الکترونهاى لایه والانس اتم مرکزی در یون  $SbF_4^-$  با کدامیک از یونها یا مولکولهای زیریکسان است؟



۲۶- کدام یون دارای هیبرید  $sp^3$  است؟



۲۷- در یون  $[Bi_2Cl_8]^{2-}$  نوع اوربیتالهای هیبریدی بیسموت و آرایش هندسی آنها در اطراف آن چیست؟



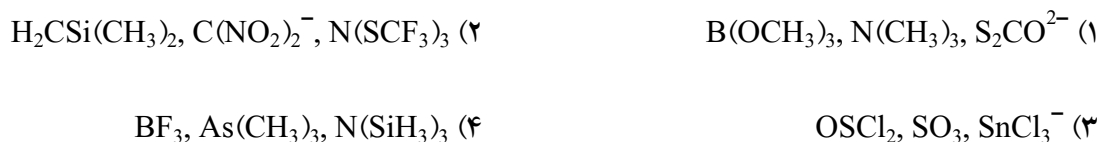
۲۸- کدام نمونه خمیده است؟



۲۹- کدام ساختار داده شده برای گونه های شیمیایی زیر درست است؟



۳۰- در کدام گزینه هر سه مولکول یا یون داده شده ساختار مسطح دارد؟



۳۱- شکل هندسی و نوع اوربیتالهای هیبریدی اتم مرکزی در یون  $\text{ICl}_2^-$  کدام است؟

- (۱) خمیده،  $sp^2$       (۲) خمیده،  $dsp^3$       (۳) خطی،  $sp$       (۴) خطی،  $dsp^3$

۳۲- هیبرید شدن اوربیتالهای اتم  $^{35}\text{Br}$  برای تشکیل مولکول  $\text{BrF}_5$  و ساختار هندسی این مولکول کدام است؟

- (۱)  $sp^3d$ ، هرم با قاعده مربعی      (۲)  $sp^3d^2$ ، دو هرمی مثلثی

- (۳)  $sp^3d^2$ ، هرم با قاعده مربعی      (۴)  $sp^3d$ ، دو هرمی مثلثی

۳۳- کدام جمله برای گونه شیمیایی داده شده نادرست است؟

(۱) زاویه بین اوربیتالهای هیبریدی پیوندی در مولکول آب  $104/5$  درجه است. میزان خصلت s و p در این اوربیتالها به ترتیب ۲۰ درصد و ۸۰ درصد است.

(۲) بار قراردادی اتم کلر در هیپوکلرواسید، صفر است.

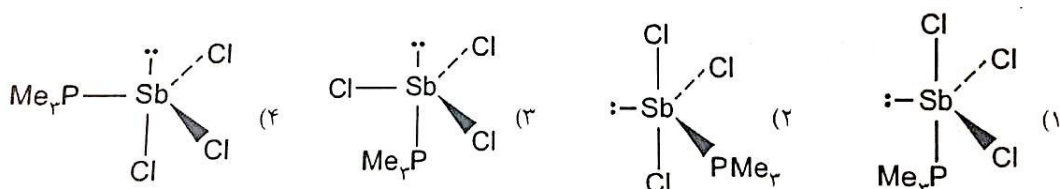
(۳) بار قراردادی اتمهای فسفر و اکسیژن در مولکول  $\text{HPO}_3\text{H}_2$  به ترتیب -۱ و +۱ است.

(۴) ساختار  $\text{CH}_3^+$  مسطح مثلثی منتظم است.

۳۴- در کدام گونه شیمیایی زیر هیبرید اتم مرکزی نادرست است؟

- (۱)  $d^3s$ ,  $\text{MnO}_4^-$       (۲)  $sp$ ,  $\text{XeF}_2$       (۳)  $sp^3$ ,  $\text{PH}_4^+$       (۴)  $dsp^2$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

۳۵- کدام ساختار برای مولکول  $\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{SbCl}_3$  درست است؟



۳۶- انرژی پیوند C-H در کدامیک از ترکیبهای زیر بیشتر است؟

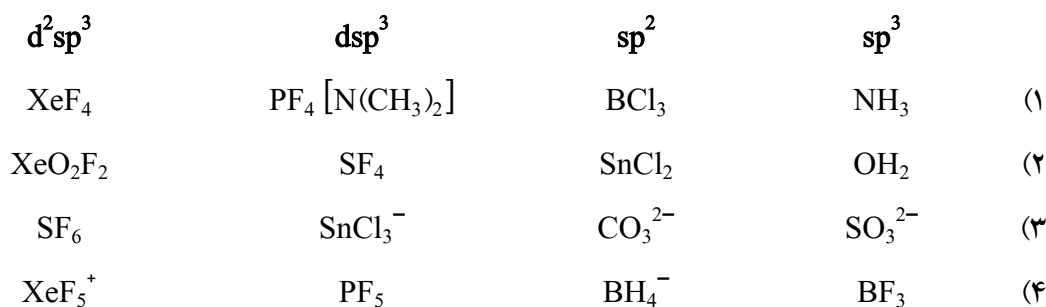
- (۱) C-H رادیکال      (۲) متان      (۳) اتیلن      (۴) استیلن



۳۷- همه گونه های زیر دارای ممان دوقطبی اند بجز:



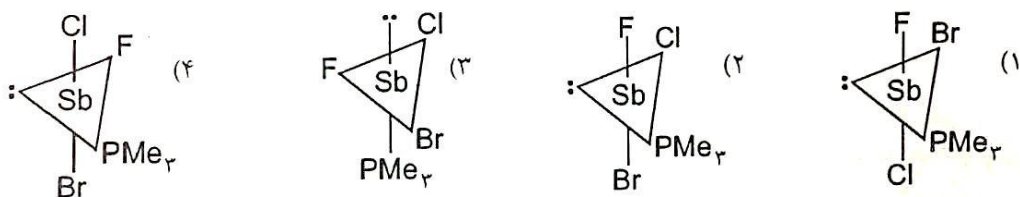
۳۸- ساختار نمونه های کدام گزینه بر اساس اوربیتالهای هیبریدی داده شده در بالای ستون معین می شود؟



۳۹- در کدام گونه شیمیایی زیر زاویه پیوندی نادرست است؟



۴۰- کدام ساختار برای مولکول  $SbFClBr(PMe_3)_3$  پایدارتر است؟

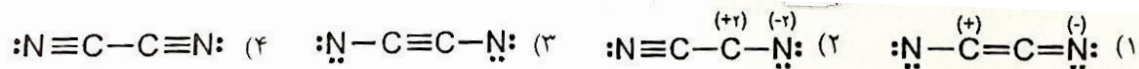


۴۱- در نمونه های  $PtCl_4^{2-}$ ,  $XeF_2$ ,  $MnO_4^-$  اتمهای مرکزی به ترتیب از راست به چپ از کدام اوربیتالهای

هیبریدی استفاده می کنند؟



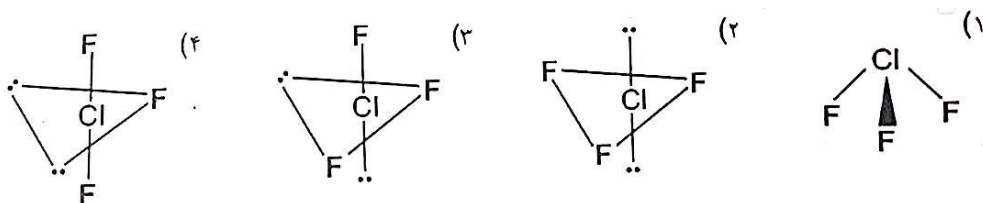
۴۲- کدامیک از ساختارهای زیر برای NCCN صحیح است؟



۴۳- کدام ترتیب در مورد زوایای پیوند  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2$  صحیح است؟



۴۴- کدام ساختار برای  $\text{ClF}_3$  صحیح است؟



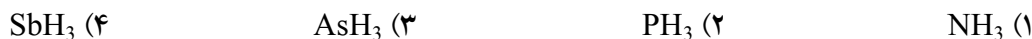
۴۵- طول پیوند C-C در کدامیک از ترکیبهای زیر کوتاهتر است؟



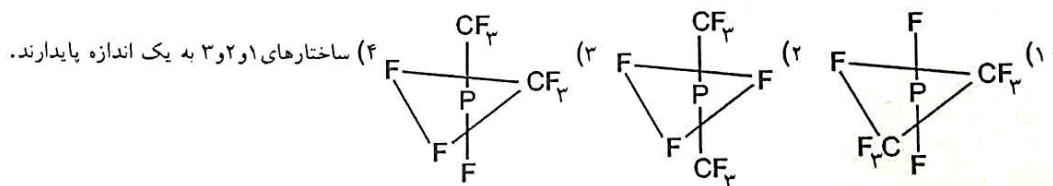
۴۶- کدام ترتیب در مورد طول پیوند N-N در  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$  و  $\text{N}_2\text{H}_4$  صحیح است؟



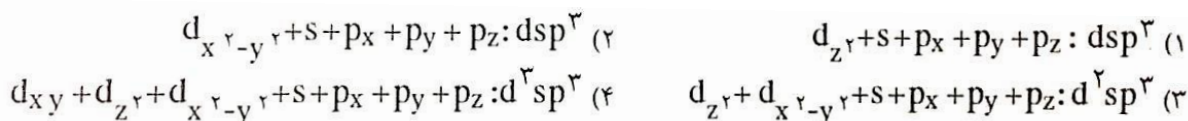
۴۷- در کدام گونه شیمیایی زاویه پیوندی کوچکتر است؟



۴۸- کدامیک از ساختارهای زیر پایدارترین ساختار مولکول  $PF_3(CF_3)_2$  است؟



۴۹- هیبریداسیون و اوربیتالهای d شرکت کننده در کمپلکس  $[Ni(CN)_5]^{3-}$  کدام است؟



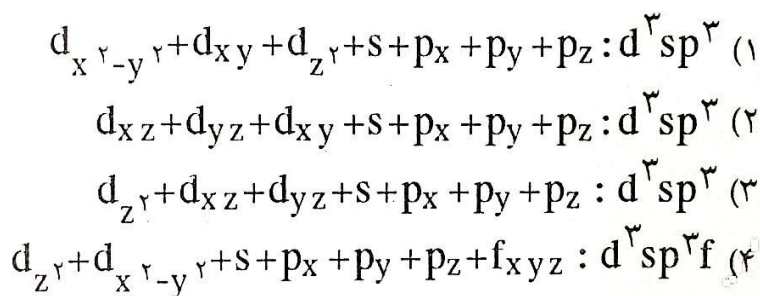
۵۰- در کدام گزینه آرایش اتمها یا گروهها در اطراف اتم مرکزی بصورت چهاروجهی است؟



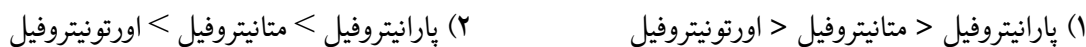
۵۱- در کدام مولکول شکل فضایی بر اساس اوربیتالهای هیبریدی  $sp^3$  قابل توجیه است؟



۵۲- هیبریداسیون و اوربیتالهای d شرکت کننده در مولکول  $IF_7$  کدام است؟



۵۳- کدام ترتیب در مورد نقطه جوش سه ایزومر اورتو، متا و پارا نیترو فیل درست است؟



۵۴- بر اساس نظر VSEPR، کدامیک از دافعه جفت الکترونها پیوندی و ناپیوندی زیر برای مولکول پایدار  $\text{ClF}_3$  صحیح است؟

- (۱)  $1p-1p=0$  ،  $1p-bp=4$  ،  $bp-bp=2$  (۲)  $1p-1p=0$  ،  $1p-bp=6$  ،  $bp-bp=0$   
 (۳)  $1p-1p=0$  ،  $1p-bp=3$  ،  $bp-bp=2$  (۴)  $1p-1p=0$  ،  $1p-bp=2$  ،  $bp-bp=3$

۵۵- شکل هندسی کدام گونه شیمیایی صحیح است؟

- (۱)  $\text{BrF}_5$ : دوهرمی مثلثی (۲)  $\text{ICl}_2^-$ : خمیده  
 (۳)  $\text{CrO}_4^{2-}$ : مربع مسطح (۴)  $\text{ICl}_2^+$ : خمیده

۵۶- کدام دو ترکیب ساختار هندسی یکسان دارند؟

- (۱)  $\text{BrF}_3$  ,  $\text{XeO}_3$  (۲)  $[\text{ICl}_2]^-$  ,  $\text{BrF}_3$  (۳)  $\text{SeF}_3^+$  ,  $\text{XeO}_3$  (۴)  $\text{SeF}_3^+$  ,  $\text{ICl}_2^-$

۵۷- مولکول دیمر بی فیل تلور تری برمید را در نظر بگیرید. حالت اکسایش، عدد کوئوردیناسیون، نوع اوربیتال هیبریدی و آرایش فضایی پیوندها در اطراف اتم تلور به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



- (۱)  $sp^3d^2$ ، ۶، +۴، هشت وجهی  
 (۲)  $sp^3d$ ، ۵، +۵، دوهرمی مثلث القاعده  
 (۳)  $sp^3d$ ، ۵، +۴، هرم با قاعده مربع  
 (۴)  $sp^3d^2$ ، ۶، +۶، هشت وجهی

۵۸- برای کدام ترکیب نوع اوربیتالهای هیبریدی زنون  $d^2sp^3$  و آرایش هندسی هرم مربعی است؟

- (۱)  $\text{XeOF}_2$  (۲)  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  (۳)  $\text{XeOF}_4$  (۴)  $[\text{XeO}_6]^{4-}$

۵۹- مناسب ترین ساختار لوئیس برای یون  $\text{SCN}^-$  کدام است؟

- (۱)  $[\text{S} \equiv \text{C} - \ddot{\text{N}}:]^-$  (۲)  $[\ddot{\text{S}} = \text{C} = \text{N}:]^-$  (۳)  $[\ddot{\text{S}} - \text{C} \equiv \text{N}:]^-$  (۴)  $[\ddot{\text{S}} = \text{C} = \ddot{\text{N}}:]^-$

۶۰- پیوند در ترکیب آب پوشیده گاز رادون  $Rn.6H_2O$  از چه نوع است؟

- (۱) کووالانسی  
(۲) دوقطبی - دوقطبی القایی  
(۳) دوقطبی - دوقطبی  
(۴) کووالانسی - کوئوردینانسی

۶۱- ویژگی های داده شده در مورد کدام مولکول زیر صادق است؟

ساختار هرم با قاعده مربع، اوربیتالهای هیبریدی  $sp^3d^2$  برای اتم مرکزی، گروه نقطه ای  $C_{4v}$ ، قطبی بودن:

- (۱)  $BrF_5$       (۲)  $PCl_5$       (۳)  $XeF_4$       (۴)  $SF_4$

# شیمی معدنی

کلید تست های فصل چهارم

نظریه پیوند ظرفیت

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

سوال	جواب
۵۱	۴
۵۲	۱
۵۳	۲
۵۴	۱
۵۵	۴
۵۶	۳
۵۷	۳
۵۸	۳
۵۹	۴
۶۰	۲
۶۱	۱

سوال	جواب
۲۶	۴
۲۷	۱
۲۸	۴
۲۹	۲
۳۰	-
۳۱	۴
۳۲	۳
۳۳	۳
۳۴	۲
۳۵	۲
۳۶	۴
۳۷	۴
۳۸	۱
۳۹	۴
۴۰	۱
۴۱	۳
۴۲	۴
۴۳	۱
۴۴	۴
۴۵	۳
۴۶	۴
۴۷	۴
۴۸	۲
۴۹	۲
۵۰	۴

سوال	جواب
۱	۳
۲	۱
۳	۴
۴	۳
۵	۴
۶	۲
۷	۴
۸	۳
۹	۱
۱۰	۴
۱۱	۴
۱۲	۱
۱۳	۲
۱۴	۲
۱۵	۳
۱۶	۴
۱۷	۱
۱۸	۴
۱۹	۲
۲۰	۴
۲۱	۲
۲۲	۳
۲۳	۳
۲۴	۱
۲۵	۱

# شیمی معدنی

## پاسخ تست های فصل چهارم

### نظریه پیوند ظرفیت

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)



نکته مهم: برای تعیین تعداد زوج الکترون / جفت روی اتم مرکزی می توان از

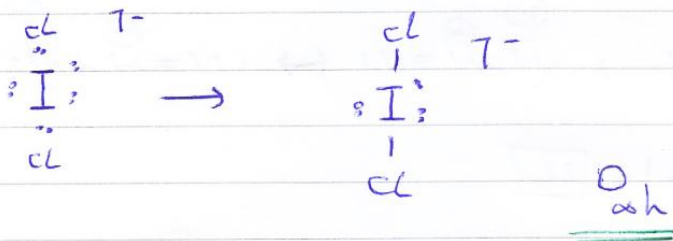
فرمول زیر استفاده کرد:

$$\frac{\text{تعداد اتم های متصل به اتم مرکزی (معمولاً 0 تا 5)} + \text{تعداد جفت الکترون اتم مرکزی}}{2}$$

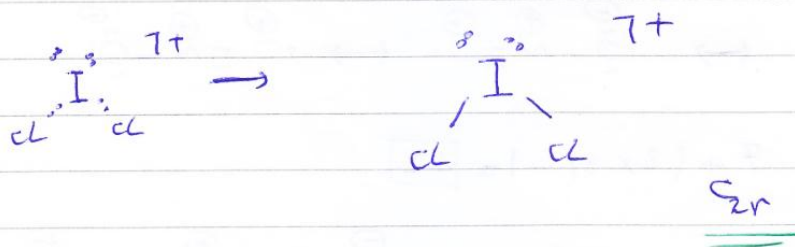
به عنوان مثال:

\*  $\text{ICl}_2^-$  :  $\frac{7 + 2 - (-1)}{2} = 5$

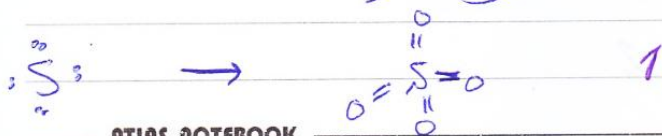
↓  
7 الکترون

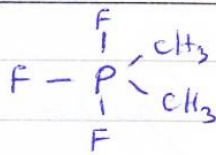


\*  $\text{ICl}_2^+$  :  $\frac{7 + 2 - 1}{2} = 4$



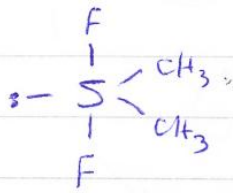
\*  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $\frac{6 - (-2)}{2} = 4$  در اینجا 0 الکترون منفی / جفت در زمین  
 تعداد  
 تعیین بود / تعداد 0 تا 5 اما فردی که اتم مرکزی است در تقارن هم (تعداد 6 الکترون)





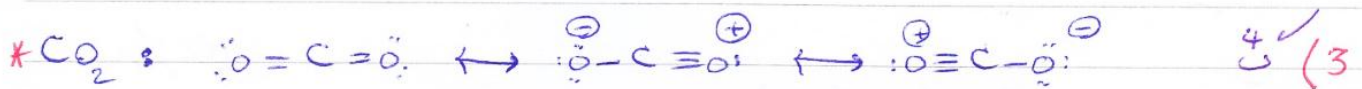
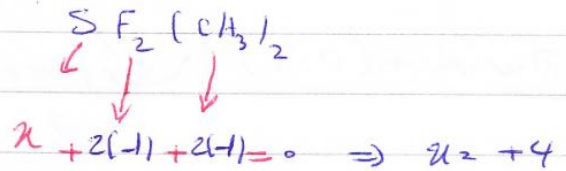
$C_{2v}$

3 (1)

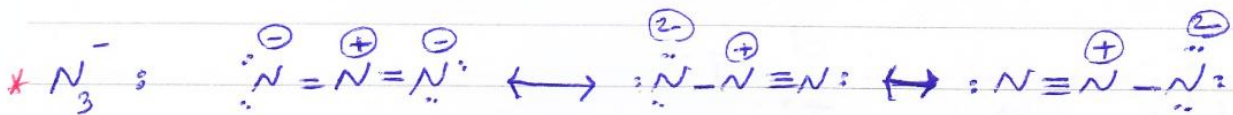


$C_{2v}$

3 (2)



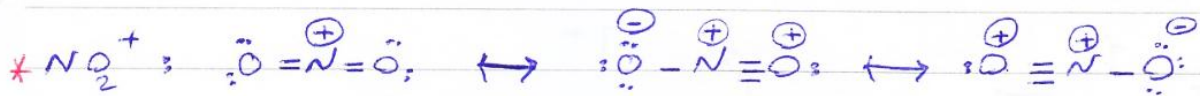
تعداد الکترون/ها :  $6 + (2 \times 8) = 22$



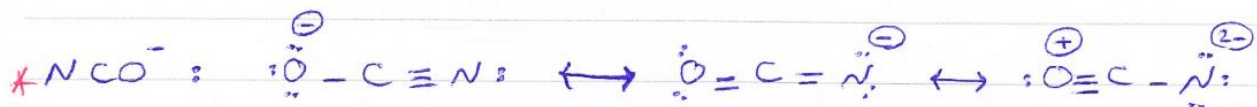
تعداد الکترون/ها :  $(3 \times 7) + 1 = 22$



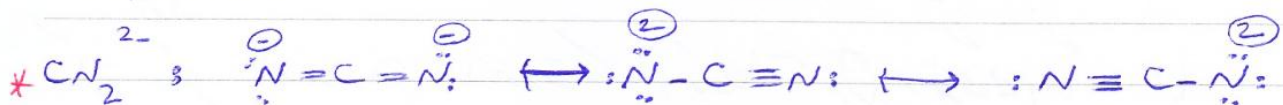
تعداد الکترون/ها :  $(2 \times 7) + 8 = 22$



تعداد الکترون/ها :  $7 + (2 \times 8) - 1 = 22$



تعداد الکترون/ها :  $7 + 6 + 8 + 1 = 22$



تعداد الکترون/ها :  $6 + (2 \times 7) + 2 = 22$  2

4) 3 (1) هیبرید دوقطبی،  $sp^3$  (2) دو حوضی قطبی و قطبی،  $dsp^3$

3) قطبی و دوقطبی،  $dsp^3$  (4) مربع - دوقطبی،  $d^2sp^3$

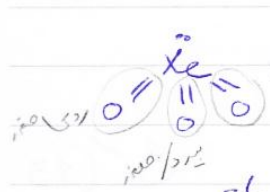
5) 4 (1) ساختار این ترکیب مشابه با  $BF_3$  است و جهت الکترون / نتر پیوندی

روی نتر دو / بعدی یک پیوند  $\pi$  نتر حفره در اوربیتال  $d$  سیسم قرار میگیرد و

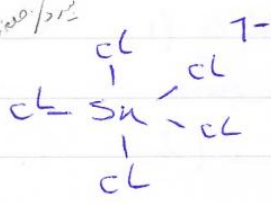
دارای 3 ساختار رزونانسی است.



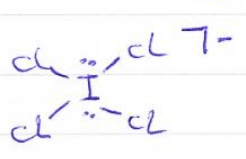
6) 2 (1)  $sp^3d^2$  ← ساختار  $Td$  همون تکه با جهت الکترون / نتر پیوندی



2)  $sp^3$  ← ساختار دو حوضی / جهت الکترون / نتر پیوندی

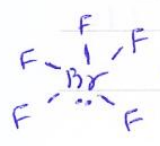


3)  $sp^3d$  ← دارای ساختار دو حوضی قطبی



4)  $sp^3d^2$  ← مربع برقی با دو حوضی الکترون / نتر پیوندی

4) 3 (1)



3) 3 (1)  $sp^3d^2$  ←  $BrF_5$  همون تکه با جهت الکترون / نتر پیوندی

سایر نترها دارای ساختار دو حوضی قطبی هستند

9) 3 (1) هر دو ساختار  $Td$  دارند.

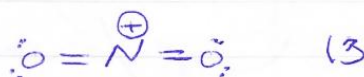
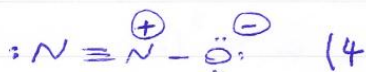
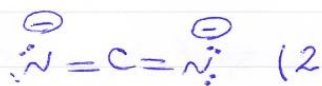
11) 4 سیلیسیم کربید (SiC) یک کربوراندوم جامد کسوالانسی است و فقط جری بالایی دارد.

$\text{CaCl}_2$  جامد مولکولی است  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiF}$  جامداتی یونی هستند



11) 4 بور نیتريد (BN) در دمای پایین قطبوری بود و ساختاری مشابه با الماس است

در دمای بالاتر یونی است.

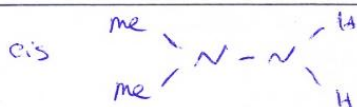
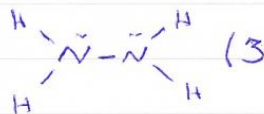
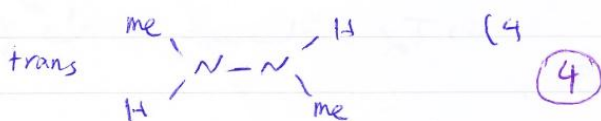


13) 2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (کوردروم) مشابه الماس است و ساختار غیر لانه لانه است

2 ساختار لانه لانه دارد

3 خولفیدریدی } بلاندریدی ← کربن  
موترونی ← هندسه یونی

14  $\text{SiO}_2$  ساختار مشابه با الماس



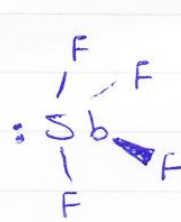
15)  $Cl$  از  $F$  الکترونهای کمتر است پس اوربیتال هیبریدی با درجه کمتری  
گفتی دارد. هرچه درجه  $s$  کمتر باشد زاویه پیوندی کوچکتری شود.

16)  $SbF_7^{2-}$  ساختارده خوبی مثل  $PF_6^-$  دارد. اتم های  $F$  در  
موقعیت استوایی و محوری هستند اما جهت الکترونهای نامشغول فقط در



موقعیت استوایی قرار دارند.

نکته مهم: ساختار  $SbF_4^-$  نسبت به چهار وجهی متزن شده



یا الاکتی است.

$$80 = 1s^2 2s^2 2p^4$$

انرژی کل الکترونهای لایه فرانت در اوربیتال های  $sp^3$  از هیبرید شدن:

$$2 \times (-32.4) + 4 \times (-15.9) = -128.4 \text{ eV}$$

انرژی هر یک از اوربیتال های هیبریدی:

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4} [1 \times (-32.4) + (3 \times 15.9)] = -20.025 \text{ eV}$$

انرژی کل الکترونها در اوربیتال های هیبریدی:

$$6 \times (-20.025) = -120.15 \text{ eV}$$

انرژی هیبریداسیون:  $-120.15 - (-128.4) = +8.25 \text{ eV}$

(18) 4 نمره این مولکول متراکم ساختار کجی دارد زیرا که اتم های اکسیژن و نورد  $\text{C}_2\text{H}_5$  در اطراف اتم کالیم بصورت هرم با تا شده ضلعی است.

(19) 2 نمره گستر پیوند سه گانه  $\text{C}\equiv\text{O}$  و تبدیل به اتم های  $\text{O}$  و  $\text{C}$  به انرژی بیشتری لازم دارد.

(20) 4 نمره 1, 2, 3  $\text{sp}^3\text{d}^2$  جهت وجهی منتظم



(21) 2 نمره 1  $\text{Na}^+ \left[ \text{B}_{10}^{4-} \right]^-$  2  $-\text{Be}-$

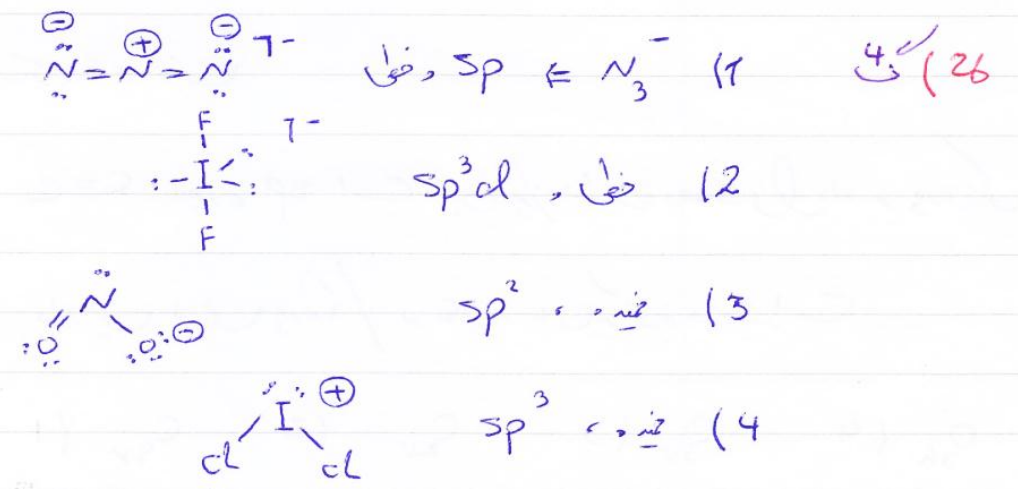
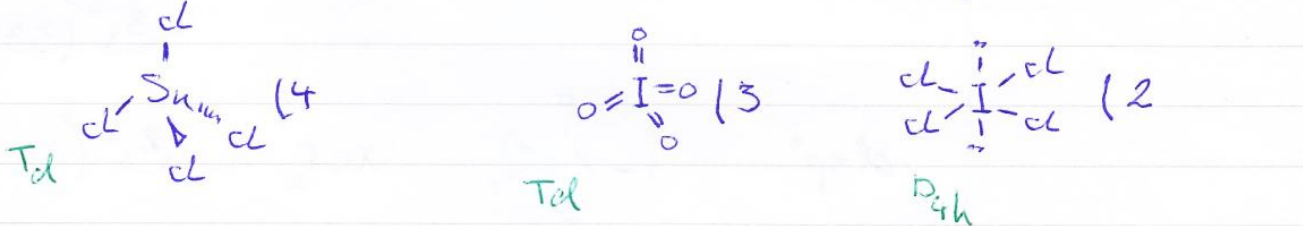
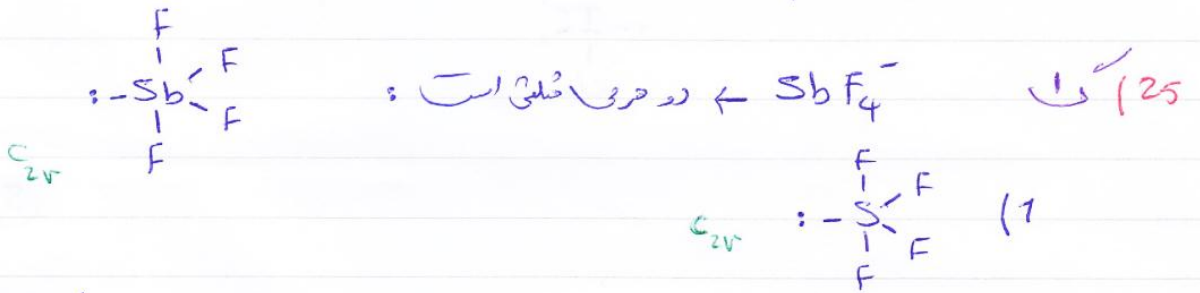
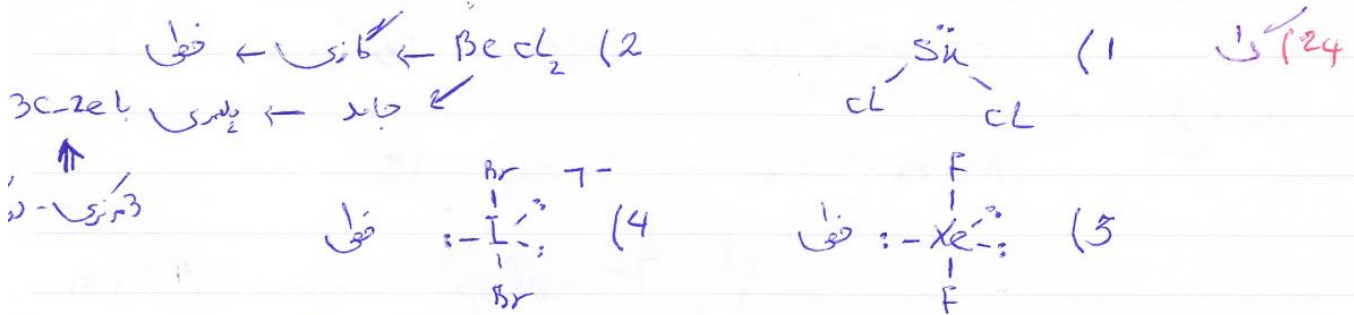
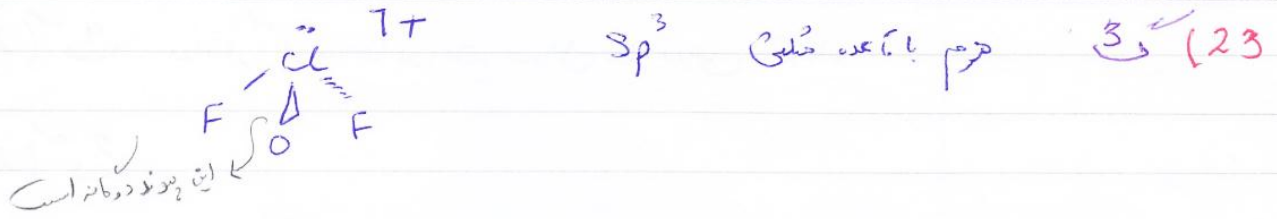


(22) 3 نمره 1  $\text{BrF}_5 \leftarrow \text{d}^2\text{sp}^3 \leftarrow$  ساختار هرم با تا شده مربع

2  $\text{Td} \leftarrow \text{sp}^3 \leftarrow \text{PCl}_4^+$

3  $\text{XeF}_4 \leftarrow \text{d}^2\text{sp}^3 \leftarrow$  مربع مسطح  $\begin{matrix} \text{F} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Xe} & \\ & / & \diagdown \\ \text{F} & & \text{F} \end{matrix}$

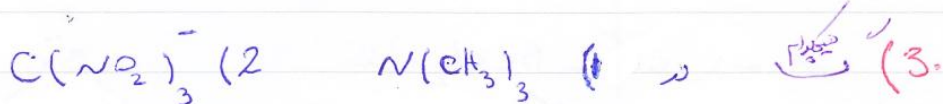
4  $\text{SF}_6 \leftarrow \text{dsp}^3 \leftarrow \text{Td}$  صورت سه بعدی جهت اکسید



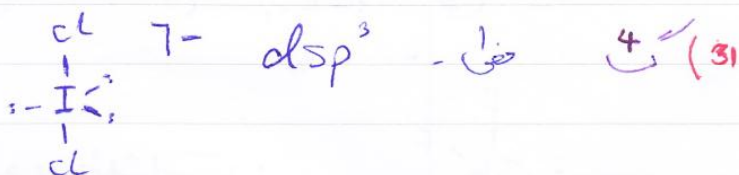
(27)

(28) 4 نمره - ساختار لیزینه مار در عقبه حول ما بررسی شده اند.

(29) 2 نمره

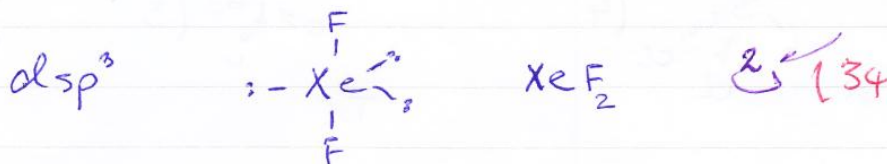


مطع نینسند.



(32) 3 نمره

(33) 3 نمره



(35) 2 نمره - برای آن تا کرده نیت

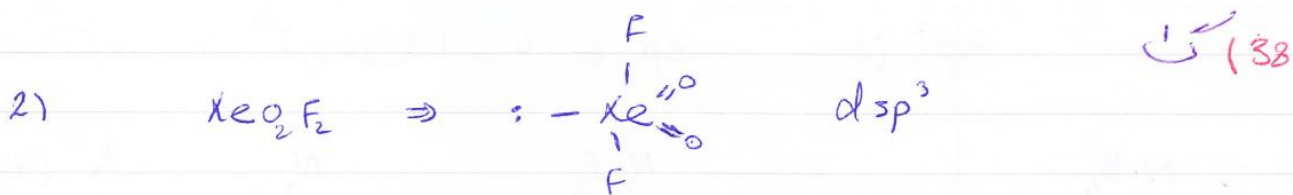
(36) 4 نمره -  $C \equiv C$  با جبره  $sp$  است پس  $\frac{1}{2}$  بیشترین درصد  $s$  دارد و پیوند محکمی

دارد پس انرژی پیوند / در مقایسه با سایر نرته ها بیشتر است.

(37) 4 نمره -  $C_{4v}$  (1)  $C_{2v}$  (2)  $C_{3v}$  (3)  $D_{3h}$  (4)

نرته طری با گروه تقارنی  $C_s$  و  $C_n$  و  $C_{nv}$  تطبی هستند.

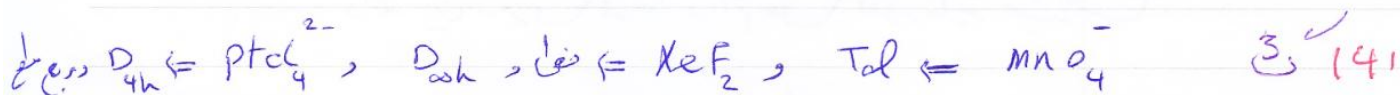




39 ک 4 جزو ترکیب پیوند  $d_{\pi} - p_{\pi}$  وجود دارد ساختاری تتراپایه دارد و

زادیه 120 درجه است.

40 ک 4 برای آن تا عدد 6 است



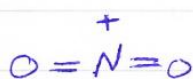
42 ک 4 در ساختارهای زیر ساختاری پایه تر است؟

① دارای بیشترین تعداد پیوند با هم.

② اتمها با تر از دای انداخته باشند.

③ با تر از دای هفتا رومی اتم اکسود کمترین تر از دای با هم.

④ با تر از دای رومی یکی از اتمها کمتر نباشد.



180°



132°



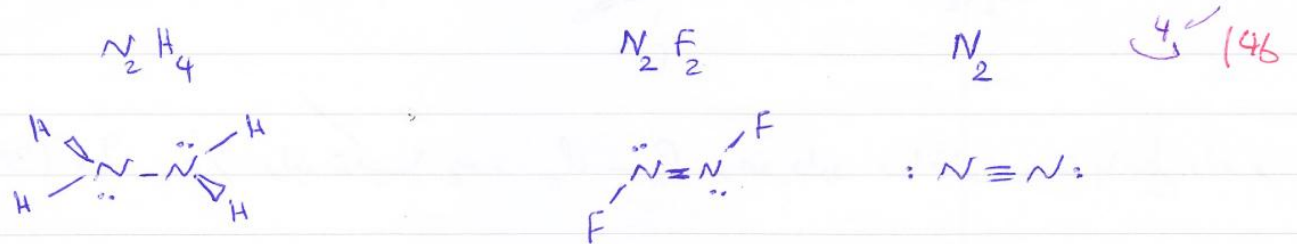
115°

43 ک

44 ک 4 برای آن تا عدد 6 است

45 ک 3 کربن دارای هیبرید sp است و  $\frac{1}{2}$  خدمت S بیشتر است پس طول پیوند کوتاهتر

است.  $sp^3 \Rightarrow 4$  اوربیتال‌های اوربیتال  $sp^2 (2)$

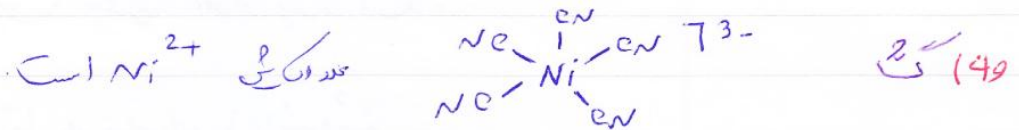


(47) هر دو الکترون‌های اتوم مرکزی بیشتر با زاویه پیوندی بزرگی خود جفت

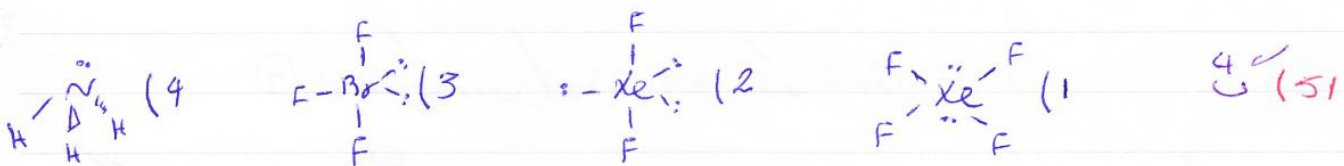
دانند بین جفتی با هم در اتم‌های الکترون‌های بیشتر است.

ترتیب زاویه پیوندی برای اکسیدها:  $N > P > As > Sb$

(48) برای اکسیدها



(50)



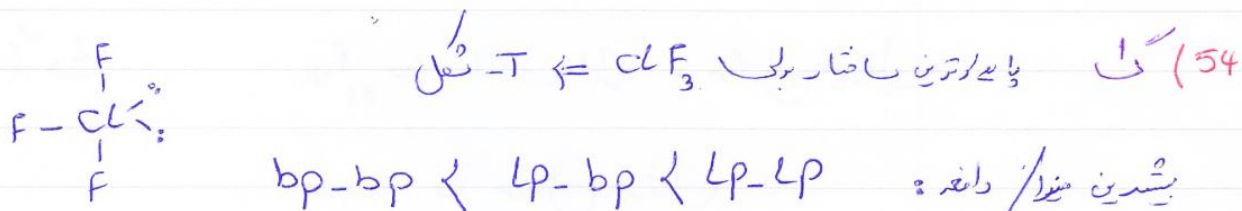
مقادیر این مولکول بجز در صورتی با یکدیگر  
 و پنج ضلعی است.



(53) از روی مقایسه مقدار پیوند هیدروژنی در مولکول‌های  $CH_4$  و  $CH_3OH$

بزرگتر است.

اوردو بیشترین پیوند هیدروژنی درون مولکولی را دارد و پارا اصلاً پیوند هیدروژنی درون مولکولی ندارد و فقط پیوند هیدروژنی بین مولکولی دارد. پس اوردو کمترین و پارا بیشترین نقطه جوش را دارد.



(55) 4 (1) هرم با 3 وجه مربع (2) خطی (3) Td (4) خطی

(56) 3 (1)  $\text{XeO}_3$  خطی و  $\text{BrF}_3$  T-شکل

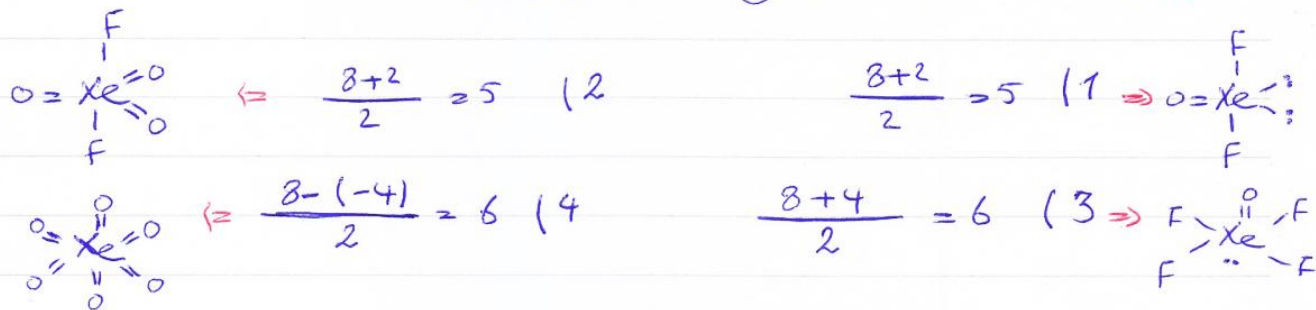
(2)  $\text{BrF}_3$  T-شکل و  $[\text{ICl}_2]^-$  خطی

(3)  $\text{XeO}_3$  خطی و  $\text{SeF}_3^+$  خطی

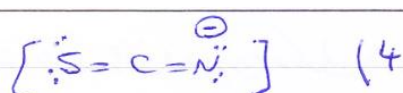
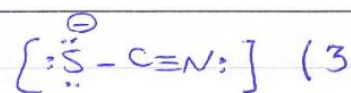
(4)  $\text{ICl}_2^-$  خطی و  $\text{SeF}_3^+$  خطی

(57) 3 C.N. = 5 و عدد اکسایش  $\text{Te}^{4+}$  است.

(58) 3 برای اکسید فرمول گفته شده صورت با شماره



(59) 4 (1)  $[\text{S}^{\oplus} \equiv \text{C} - \text{N}^{\ominus}]$  (2)  $[\text{S}^{\ominus} = \text{C} = \text{N}^{\oplus}]$

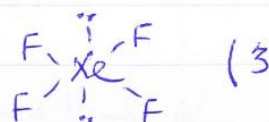
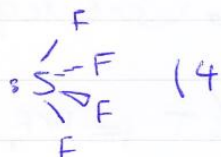
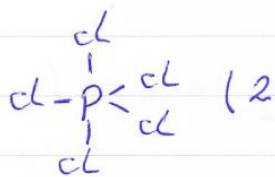


انگشت‌نمایی:  $N > S$

(6) د

$R_x \leftarrow$  کاربی انتر و مولکول غیر قطبی

ب  $\leftarrow$  مولکول دو قطبی



# شیمی معدنی

فصل پنجم:

نظریه اوربیتال مولکولی

مدرس: دکتر طاہرہ حسین زادہ

گروہ آموزشی مہندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

نظریه اوربیتال مولکولی دقیق ترین نظریه در بررسی خواص مولکولها و اوربیتالها می باشد. این نظریه روشهایی متعددی دارد که از میان آنها روش ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی (LCAO) را در این فصل مورد بررسی قرار می دهیم. در این روش فرض بر این است که اوربیتالهای مولکولی از ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی آنها تشکیل می شوند. در اوربیتالهای مولکولی نیز مانند اوربیتالهای اتمی باید اصل **طرد پائولی و قاعده هوند** رعایت شود.

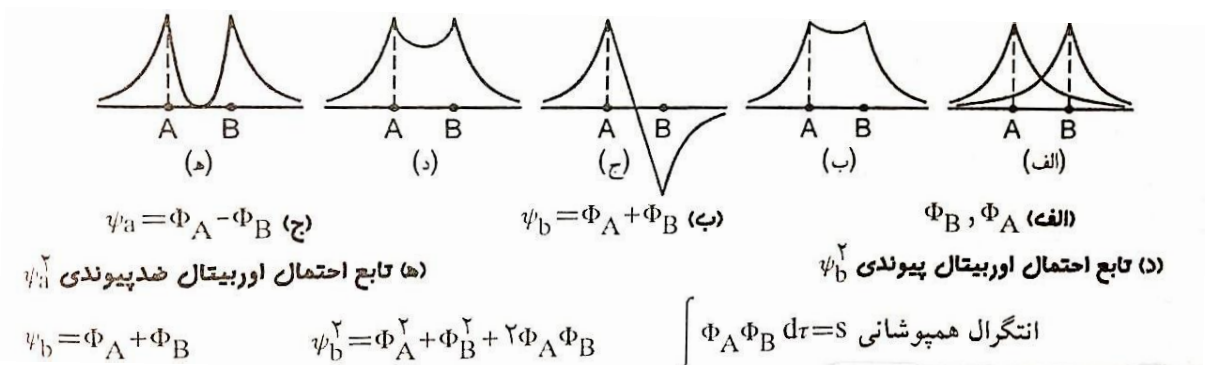
### جنبه های نظری اوربیتال مولکولی

چنانچه دو اتم A و B داشته باشیم و توابع موجی اتمی آنها را با  $\Phi_A$  و  $\Phi_B$  نمایش دهیم از ترکیب این دو اوربیتال اتمی، دو اوربیتال مولکولی پیوندی  $\psi_A$  و ضد پیوندی  $\psi_B$  بدست می آید.

**نکته مهم:** اوربیتال پیوندی چگالی الکترون بین دو هسته را افزایش می دهد ولی اوربیتال ضد پیوندی چگالی الکترون بین هسته ها را کاهش می دهد.

$$\psi_b = \Phi_A + \Phi_B \qquad \psi_a = \Phi_A - \Phi_B$$

**نکته:** معمولاً تابع موج  $\psi$  به دلیل آنکه مفهوم فیزیکی ندارد مورد توجه قرار نمی گیرد و تابع  $|\psi|^2$  را مدنظر قرار دهیم:



❖ در اوربیتالهای مولکولی پیوندی، **انتگرال همپوشانی مثبت** است و در اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی مقدار آن منفی است.

❖ توابع موج باید نرمالیزه باشند بدین معنی که انتگرال مجذور تابع موج  $\Phi$ ، روی تمامی فضا برابر واحد باشد:

$$\int \Phi^2 d\tau = 1$$

یعنی احتمال پیدا کردن الکترون در کل فضا باید برابر با یک باشد. بدین منظور تابع موج را در ضربی به نام

ضریب نرمالیزاسیون ضرب می کنیم. ضریب نرمالیزاسیون بصورت زیر بدست می آید:

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\Phi_3 + \dots$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots}}$$

سوال ۱: تابع موج  $\psi_b$  را نرمالیزه کنید؟

$$\psi_b = \Phi_A + \Phi_B$$

نکته مهم: دو تابع مولکولی  $\psi_1$  و  $\psi_2$  در صورتی متعامند که حاصلضرب دو تابع موج که روی تمامی فضا انتگرال

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$$

گیری شده برابر صفر شود، یعنی:

نکته: توابع موجی را که هم متعامند و هم نرمال شدند را توابع اورتونرمال می نامند.

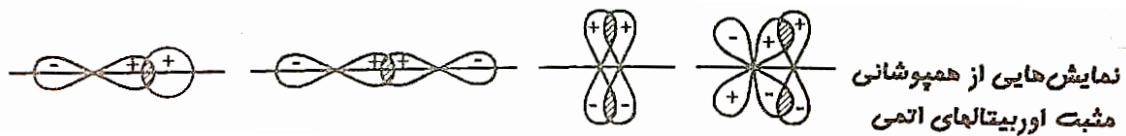
### انواع همپوشانی اوربیتالهای اتمی

اساس تشکیل اوربیتالهای مولکولی، همپوشانی بین اوربیتالهای دو اتم می باشد. انواع همپوشانی اوربیتالها عبارتند از:

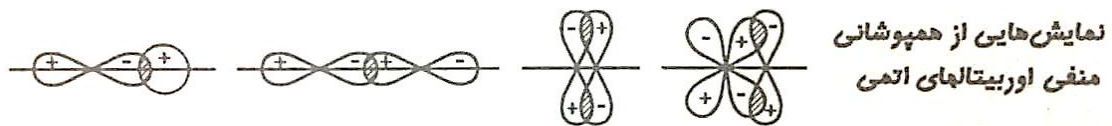
۱- همپوشانی مثبت: اگر اوربیتالهای دو اتم به وسیله لپهای همنام خود با یکدیگر همپوشانی کنند، همپوشانی را

مثبت می نامند. این نوع همپوشانی به تشکیل اوربیتالهای مولکولی پیوندی منتهی می شود (مقدار انتگرال همپوشانی

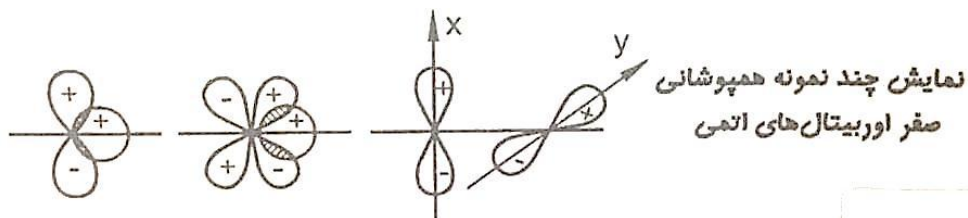
S، مثبت است).



۲- همپوشانی منفی: در این نوع همپوشانی، لپهای ناهمنام اوربیتالهای اتمی با یکدیگر همپوشانی کرده و منجر به تشکیل اوربیتالهای مولکولی ضدپیوندی می شوند (انتگرال همپوشانی  $S$ ، منفی است).



۳- همپوشانی صفر: هرگاه جهت گیری اوربیتالها بگونه ای باشد که نتوانند با یکدیگر همپوشانی کنند (مانند اوربیتالهای  $p_x$  و  $p_y$  که بر هم عمودند) و یا امکان همپوشانی مثبت و منفی به یک اندازه وجود داشته باشد، بین اوربیتالها همپوشانی صورت نمی گیرد و اوربیتالهای اتمی بصورت ناپیوندی در مولکول باقی می مانند (اوربیتالهای مولکولی ناپیوندی).



### تقارن اوربیتالهای اتمی و مولکولی

❖ اگر علامت موج اوربیتال با انجام عمل تقارنی روی آن تغییر نکند، اوربیتال نسبت به آن عمل تقارن متقارن است.

❖ چنانچه علامت تابع موج اوربیتال با انجام عمل تقارن تغییر کند، اوربیتال نسبت به آن عمل تقارن، ضدمتقارن است.



• برای مثال، اوربیتال اتمی  $p_x$  نسبت به صفحه های تقارن  $\sigma_{xy}$  و  $\sigma_{xz}$  (که محور  $x$  را در بر می گیرند) متقارن است و علامت تابع موج آن در اثر انجام عمل انعکاس نسبت به این صفحات تغییری نمی کند، اما نسبت به صفحه تقارن  $\sigma_{yz}$  (که صفحه گرهی آن است) ضدمتقارن است و به همین ترتیب اوربیتال اتمی  $p_y$  نسبت به صفحه های تقارن  $\sigma_{xy}$  و  $\sigma_{yz}$  متقارن و نسبت به صفحه تقارن  $\sigma_{xz}$  ضدمتقارن است.

• اوربیتال  $p_z$  نیز نسبت به صفحه های  $\sigma_{yz}$  و  $\sigma_{xz}$  متقارن و نسبت به صفحه  $\sigma_{xy}$  ضدمتقارن است.

• اوربیتالهای  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  نسبت به هر سه صفحه تقارن  $\sigma_{xz}$ ،  $\sigma_{yz}$  و  $\sigma_{xy}$  متقارن هستند.

• اوربیتال  $d_{xz}$  نسبت به صفحه های  $\sigma_{xy}$  و  $\sigma_{yz}$  ضدمتقارن و نسبت به  $\sigma_{xz}$  متقارن است.

• اوربیتال  $d_{yz}$  نسبت به صفحه های  $\sigma_{xz}$  و  $\sigma_{xy}$  ضدمتقارن و نسبت به  $\sigma_{yz}$  متقارن است.

• اوربیتال  $d_{xy}$  نسبت به صفحه های  $\sigma_{xz}$  و  $\sigma_{yz}$  ضدمتقارن و نسبت به  $\sigma_{xy}$  متقارن است.

❖ چنانچه اوربیتالی نسبت به مرکز وارونگی  $i$  متقارن باشد و با انجام عمل وارونگی (وصل کردن یک نقطه به مرکز

وارونگی و امتداد آن به اندازه خودش) علامت لپهای آن تغییر نکند می گوئیم اوربیتال پارینه جفت دارد و با

حرف  $g$  (گراد) نشان می دهیم و اگر اوربیتال نسبت به مرکز وارونگی  $i$  ضدمتقارن باشد پارینه فرد دارد و با

حرف  $u$  (انگراد) نشان می دهیم.

❖ تعداد **I صفحه گرهی** در توابع زاویه ای اوربیتال وجود دارد (فصل دوم جزوه صفحه های ۹-۱۲).

• اوربیتال **کروی s** نسبت به مرکز وارونگی متقارن است ( $g$ ) و **صفحه گرهی** ندارد.

• اوربیتالهای **p** نسبت به مرکز وارونگی ضدمتقارن هستند ( $u$ ) و **یک صفحه گرهی** دارند (در صفحه

گرهی دانسیته الکترونی صفر است).

• اوربیتالهای **d** نسبت به مرکز وارونگی متقارن هستند ( $g$ ) و **دو صفحه گرهی** دارند.

• اوربیتالهای **f** نیز نسبت به مرکز وارونگی ضدمتقارن هستند ( $u$ ) و **سه صفحه گرهی** دارند.

❖ اوربیتالهای مولکولی  $\sigma$ ،  $\pi$  و  $\delta$  را نیز می توان بر اساس g و u مشخص نمود.

تست ۱: تعداد صفحات گرهی در توابع زاویه ای اوربیتال 4d کدام است؟

۴ (۴)

۳ (۳)

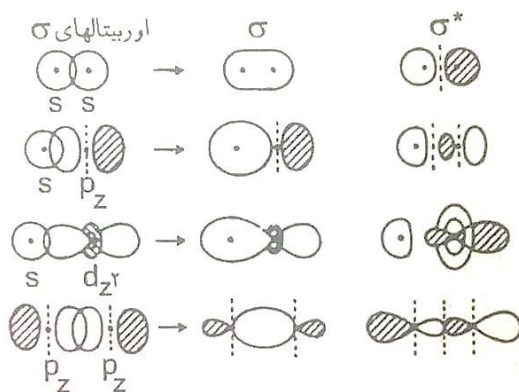
۲ (۲)

۱ (۱)

## انواع پیوندها

۱- پیوند سیگما: از همپوشانی سر به سر اوربیتالها ایجاد می شود. اوربیتالهای پیوندی  $\sigma$  صفحه گرهی ندارند و از

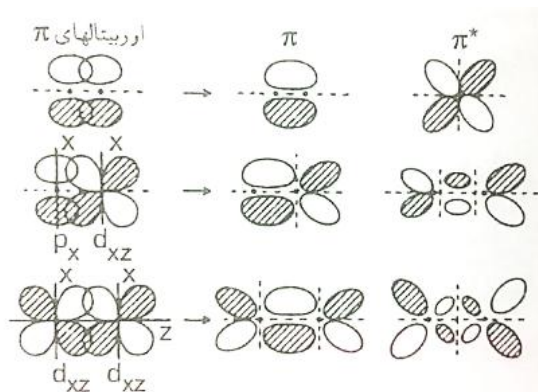
نوع g هستند ( $\sigma_g$ ). اوربیتالهای ضد پیوندی  $\sigma$  یک صفحه گرهی دارند و از نوع u هستند ( $\sigma_u^*$ ).



نمایش پیوند سیگما  $\sigma$

۲- پیوند پای ( $\pi$ ): از همپوشانی جانبی دو اوربیتال p یا دو اوربیتال d و یا یک اوربیتال p و یک اوربیتال d ایجاد می

شود. اوربیتال پیوندی  $\pi$  یک صفحه گرهی دارد و از نوع u است ( $\pi_u$ ). اوربیتال ضد پیوندی  $\pi$  دو صفحه گرهی



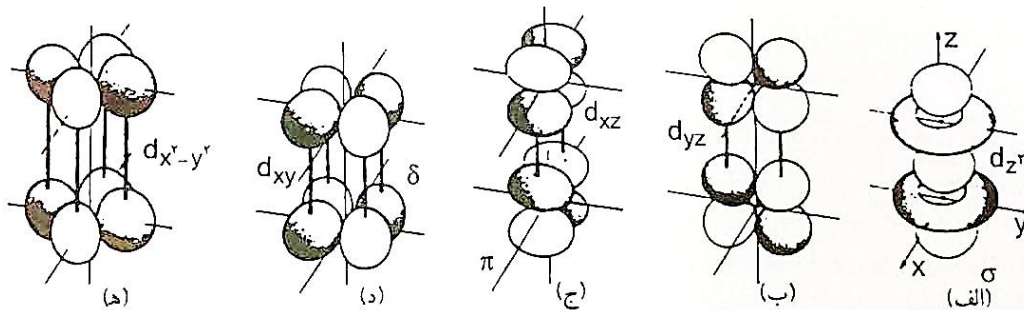
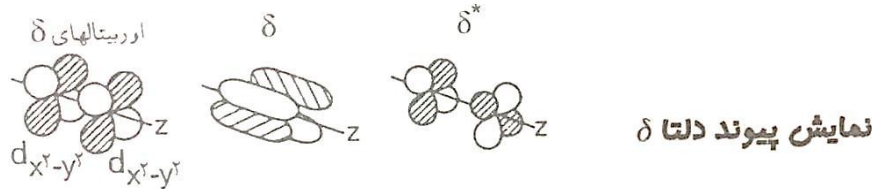
نمایش پیوند  $\pi$

دارد و از نوع g است ( $\pi_g^*$  یا  $\pi_g$ ).

۳- پیوند دلتا: از همپوشانی صفحه ای دو اوربیتال d (بطور معمول اوربیتالهای  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  در راستای محور z

ایجاد می شود. اوربیتال پیوندی  $\delta$  دو صفحه گرهی دارد و از نوع g است ( $\delta_g$ ) و اوربیتال ضدپیوندی  $\delta$  سه صفحه

گرهی دارد و از نوع u هستند ( $\delta_g^*$  یا  $\delta_g$ ).



همپوشانی اوربیتالهای d دو اتم فلز که منجر به اوربیتالهای پیوندی  $\sigma$  (الف)،  $\pi$  (ب و ج) و  $\delta$  (د و ه) می شود اوربیتال پیوندی  $\sigma$  بدون صفحه گرهی، اوربیتالهای پیوندی  $\pi$  دارای یک صفحه گرهی و اوربیتالهای پیوندی  $\delta$  دارای دو صفحه گرهی اند.

### شرایط همپوشانی اوربیتالها

برای همپوشانی اوربیتالهای اتمی در حد تشکیل پیوند باید دو شرط زیر برقرار باشد:

۱- شرط تقارن: اوربیتالهایی که نسبت به محور اصلی مولکول، تقارن یکسانی دارند می توانند با هم همپوشانی

کنند. از این رو پیوند سیگما از همپوشانی اوربیتالهای زیر حاصل می شود:

$$s+s, s+p_x, s+p_y, s+p_z, p_x+p_x, p_y+p_y, p_z+p_z, d_{z^2}+d_{z^2}, \dots$$

پیوند  $\pi$  نیز از همپوشانی اوربیتالهای p که بر راستای پیوند  $\sigma$  عمود باشند تشکیل می شود و پیوند  $\delta$  نیز از همپوشانی

دو اوربیتال d به وسیله مجاور شدن سطح آنها با یکدیگر تشکیل می شود مانند:  $d_{xy}+d_{xy}$

**۲- شرط انرژی:** برای یک همپوشانی مناسب، اوربیتالهای اتمی باید از نظر سطح انرژی به یکدیگر نزدیک باشند.

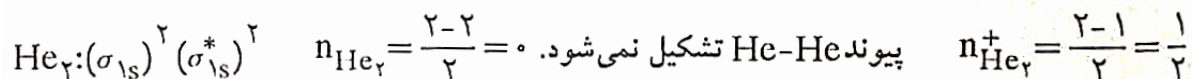
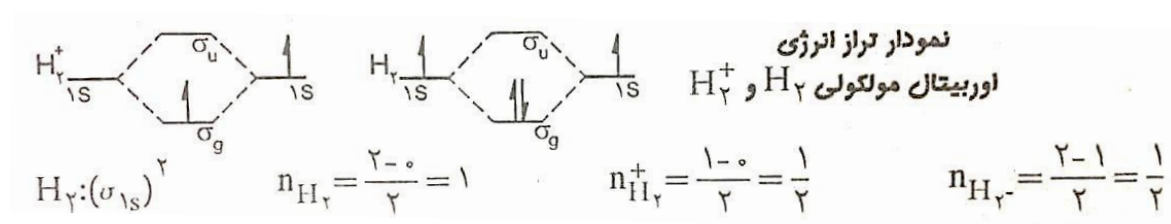
در تشکیل اوربیتالهای مولکولی باید توجه داشت که از همپوشانی دو اوربیتال اتمی با یکدیگر، دو اوربیتال مولکولی

(پیوندی و ضدپیوندی) حاصل می شود و تعداد اوربیتالهای مولکولی با تعداد اوربیتالهای اتمی برابر است.

❖ مرتبه پیوند در مولکولها را می توان با استفاده از دیاگرامهای اوربیتال مولکولی تعیین نمود:

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{\text{تعداد الکترونهای ضدپیوندی} - \text{تعداد الکترونهای پیوندی}}{2}$$

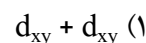
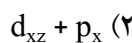
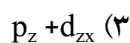
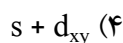
**نکته مهم:** هر چه مرتبه پیوند بیشتر باشد، طول پیوند کوتاهتر و پیوند قویتر است.



خواص گونه های شیمیایی  $He_2, He_2^+, H_2, H_2^+$

انرژی تفکیک ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	طول پیوند ( $\text{Å}$ )	مرتبه پیوند	آرایش الکترونی	گونه شیمیایی
۲۵۶	۱/۰۶	$\frac{1}{2}$	$(1\sigma_g)^1$	$H_2^+$
۴۳۲	۰/۷۴	۱	$(1\sigma_g)^2$	$H_2$
۳۰۰	۱/۰۸	$\frac{1}{2}$	$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^1$	$He_2^+$
-	-	۰	$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2$	$He_2$

**تست ۲:** در کدام مورد همپوشانی اوربیتالها صفر است؟



**تست ۳:** کدام اوربیتال اتمی نسبت به صفحه xz ضدمتقارن است؟

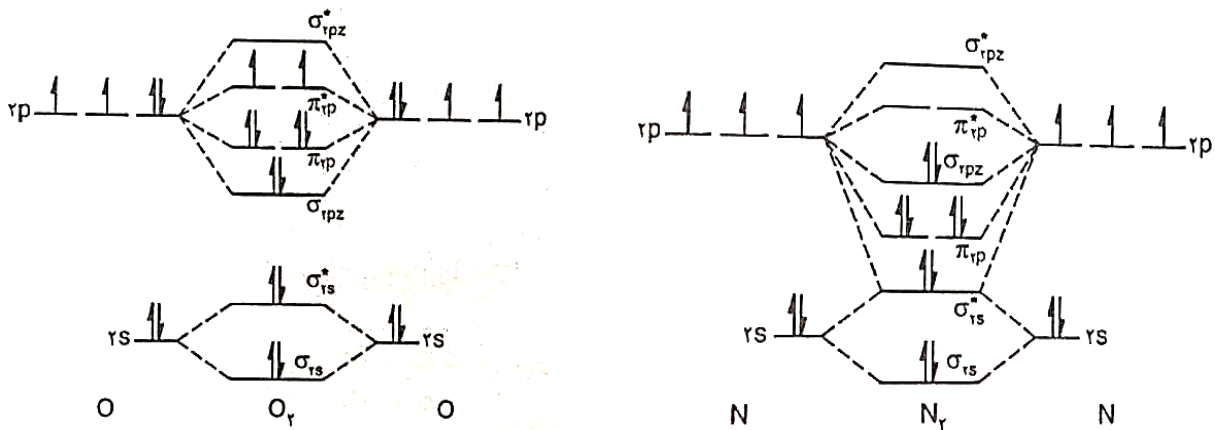
- (۱)  $d_{xz}$       (۲)  $d_{xy}$       (۳)  $d_{z^2}$       (۴)  $p_z$

### نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی عناصر دوره دوم جدول تناوبی

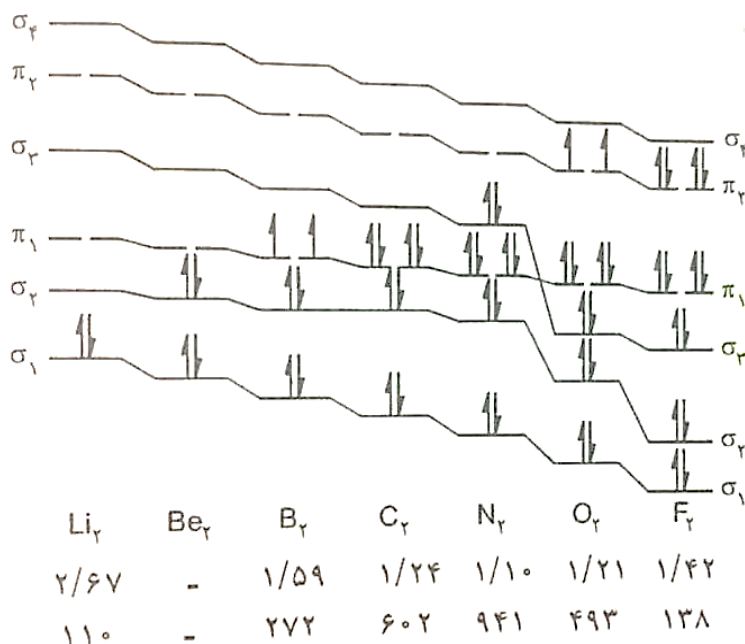
#### ۱- مولکولهای دو اتمی جور هسته

در این مولکولها از  $Li_2$  تا  $N_2$ ، ترازهای s و p لایه ظرفیت عناصر به یکدیگر نزدیک بوده و امکان همپوشانی بین اوربیتال s و اوربیتال  $p_z$  وجود دارد به همین دلیل سطح انرژی اوربیتالهای مولکولی  $\pi_x$  و  $\pi_y$  از سطح انرژی اوربیتال مولکولی  $\sigma_{p_z}$  (که به دلیل همپوشانی s و  $p_z$  کمی خصلت ضدپیوندی پیدا می کند) پایین تر قرار می گیرد.

**نکته مهم:** در دو مولکول  $O_2$  و  $F_2$  فاصله ترازهای s و p زیاد است و امکان همپوشانی بین اوربیتالهای s و  $p_z$  وجود ندارد به همین دلیل اوربیتالهای مولکولی پیوندی  $\pi_x$  و  $\pi_y$  بالاتر از اوربیتال مولکولی  $p_z$  قرار می گیرند.



در شکل بعد تغییرات انرژی اوربیتالها، آرایش های الکترونی، طول پیوند و انرژی پیوند مولکولهای دو اتمی  $Li_2$  تا  $F_2$  نشان داده شده است.



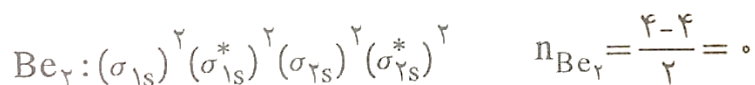
### مولکول Li<sub>2</sub>

مرتبه پیوند مولکول برابر یک است، مولکول یک پیوند کووالانسی  $\sigma$  دارد و دیامغناطیس است.



### مولکول Be<sub>2</sub>

مرتبه پیوند چنین مولکولی صفر است و چنین مولکولی نمی تواند تشکیل شود.



### مولکول B<sub>2</sub>

هر اتم بور در لایه ظرفیت خود سه الکترون دارد و مجموع الکترونها لایه ظرفیت مولکول B<sub>2</sub>، شش است که اوربیتالهای مولکولی با توجه به قاعده هوند اشغال می شود. مرتبه پیوند مولکول برابر یک است و در آن یک پیوند دو الکترونی از نوع  $\pi$  وجود دارد. مولکول پارامغناطیس است.

$$B_{\gamma}: \dots (\sigma_{\gamma s})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma s}^*)^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_x})^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_y})^{\uparrow} \quad n_{B_{\gamma}} = \frac{4-2}{2} = 1$$

در مولکول  $B_2^+$ :

$$B_{\gamma}^+: \dots (\sigma_{\gamma s})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma s}^*)^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_x}, \pi_{\gamma p_y})^{\uparrow} \quad n_{B_{\gamma}^+} = \frac{3-2}{2} = 0.5$$

## مولکول $C_2$

این مولکول هشت الکترون لایه ظرفیت دارد، مرتبه پیوند ۲ است و هر دو پیوند از نوع  $\pi$  است. این مولکول دیامغناطیس است.

$$C_{\gamma}: \dots (\sigma_{\gamma s})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma s}^*)^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_x})^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_y})^{\uparrow} \quad n_{C_{\gamma}} = \frac{6-2}{2} = 2$$

در مولکول  $C_2^+$ :

$$C_{\gamma}^+: \dots (\sigma_{\gamma s})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma s}^*)^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_x}, \pi_{\gamma p_y})^{\uparrow} \quad n_{C_{\gamma}^+} = \frac{5-2}{2} = 1.5$$

## مولکول $N_2$

مرتبه پیوند برابر ۳ است، یک پیوند  $\sigma$  و دو پیوند  $\pi$  وجود دارد و مولکول دیامغناطیس است.

$$N_{\gamma}: \dots (\sigma_{\gamma s})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma s}^*)^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_x})^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_y})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma p_z})^{\uparrow} \quad n_{N_{\gamma}} = \frac{8-2}{2} = 3$$

$$N_{\gamma}^+: \dots (\sigma_{\gamma s})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma s}^*)^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_x})^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_y})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma p_z})^{\uparrow} \quad n_{N_{\gamma}^+} = \frac{7-2}{2} = 2.5$$

$$N_{\gamma}^-: \dots (\sigma_{\gamma s})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma s}^*)^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_x})^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_y})^{\uparrow} (\sigma_{\gamma p_z})^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_x}^*)^{\uparrow} (\pi_{\gamma p_y}^*)^{\uparrow} \quad n_{N_{\gamma}^-} = \frac{8-3}{2} = 2.5$$

**نکته مهم:** مرتبه پیوند مولکول  $N_2$  از  $N_2^+$  و  $N_2^-$  بیشتر بوده، طول پیوند آن کوتاهتر و انرژی پیوند آن بیشتر است (پیوند قویتر است).

## مولکول $O_2$

مرتبه پیوند مولکول برابر ۲ است و در آن یک پیوند  $\sigma$  و یک پیوند  $\pi$  وجود دارد. مولکول با داشتن دو الکترون منفرد پارامغناطیس است.

$$O_2: \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1$$

$$n_{O_2} = \frac{\Lambda-4}{2} = 2 \quad n_{O_2^-} = \frac{\Lambda-5}{2} = 1/5 \quad n_{O_2^+} = \frac{\Lambda-6}{2} = 1 \quad n_{O_2^{2-}} = \frac{\Lambda-3}{2} = 2/5 \quad n_{O_2^{2+}} = \frac{\Lambda-2}{2} = 3$$

$$\text{مرتبته و انرژی پیوند: } O_2^{2+} > O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-} \quad \text{طول پیوند: } O_2^{2+} < O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$$

همانطور که در بالا مشخص است، در  $O_2^-$  و  $O_2^{2-}$  وارد شدن الکترون به اوربیتالهای مولکولی ضدپیوندی  $\pi_{2p_y}^*$  و  $\pi_{2p_x}^*$  سبب تضعیف پیوند شده و مرتبه پیوند را کاهش می دهد اما در  $O_2^+$  و  $O_2^{2+}$  برداشتن الکترون از اوربیتالهای مولکولی ضدپیوندی  $\pi_{2p_x}^*$  و  $\pi_{2p_y}^*$  پیوند را تقویت کرده و مرتبه آن را افزایش می دهد.

**نکته مهم:** بطور کلی در مولکولها، وارد شدن الکترون به اوربیتال مولکولی پیوندی سبب پایداری و افزودن آن به اوربیتال مولکولی ضدپیوندی سبب ناپایداری می شود. وارد شدن و یا جدا کردن الکترون از اوربیتال مولکولی ناپیوندی تغییری در پایداری مولکول و استحکام پیوند ایجاد نمی کند.

## F<sub>2</sub> مولکول

مرتبه پیوند مولکول برابر یک است (یک پیوند  $\sigma$ ) و مولکول دیامغناطیس است.

$$F_2: \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^2 \quad n_{F_2} = \frac{\Lambda-6}{2} = 1$$

$$F_2^+: \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y})^4 (\pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*)^2 \quad n_{F_2^+} = \frac{\Lambda-5}{2} = 1/5$$

## Ne<sub>2</sub> مولکول

مرتبه پیوند برابر صفر است و چنین مولکولی نمی تواند تشکیل شود.

$$Ne_2: \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y})^4 (\pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*)^4 (\sigma_{2p_z}^*)^2 \quad n_{Ne_2} = \frac{\Lambda-\Lambda}{2} = 0$$



**تست ۴:** در مولکول دو اتمی جور هسته کدام اوربیتال مولکولی از نوع زوج (g) است؟

$\sigma_p^*$  (۱)                       $\pi^*$  (۲)                       $\pi$  (۳)                       $\sigma_s^*$  (۴)

**تست ۵:** کدام مولکولها دو الکترون جفت نشده دارند؟

الف)  $O_2$                       ب)  $C_2$                       ج)  $B_2$                       د)  $F_2$   
 (۱) الف و ج                      (۲) ب و ج                      (۳) الف، ب و ج                      (۴) الف، ب، ج و د

## ۲- مولکولهای دو اتمی ناجور هسته

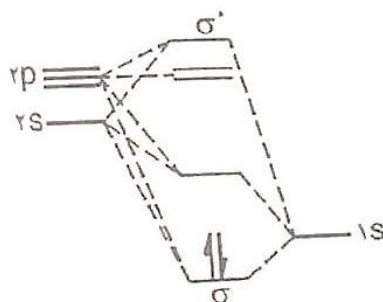
در این دسته هر مولکول ویژگی خاص خود را دارد.

### مولکول LiH

اوربیتال 1s اتم هیدروژن با اوربیتال 2s و تا حدی با اوربیتال 2p اتم لیتیم همپوشانی کرده و دو اوربیتال مولکولی پیوندی و یک اوربیتال مولکولی ضدپیوندی تشکیل می دهند. اوربیتالهای  $2p_x$  و  $2p_y$  اتم لیتیم بصورت ناپیوندی

باقی می مانند، مرتبه پیوند مولکول برابر یک است.

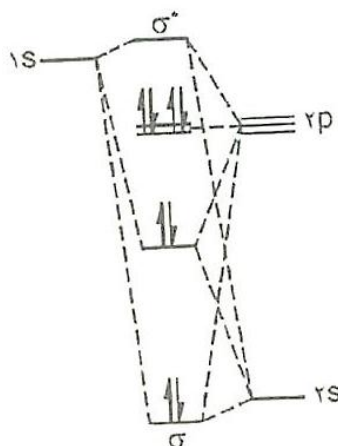
$$n_{LiH} = \frac{2-0}{2} = 1$$



## مولکول HF

از آنجا که سطح انرژی اوربیتال 2s اتم فلوئور بسیار پایین تر از اوربیتال 1s اتم هیدروژن است، این دو تقریباً همپوشانی نکرده و اوربیتال 2s اتم فلوئور بصورت ناپیوندی (با کمی خصیلت پیوندی) باقی می ماند و تنها همپوشانی اوربیتال 1s اتم هیدروژن و 2p<sub>z</sub> اتم فلوئور در نظر گرفته می شود. ضمن اینکه اوربیتالهای 2p<sub>x</sub> و 2p<sub>y</sub> اتم فلوئور نیز بصورت ناپیوندی باقی می مانند. مرتبه پیوند مولکول برابر یک است.

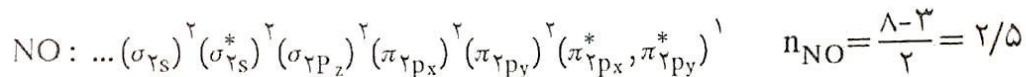
$$n_{HF} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$



## مولکول NO

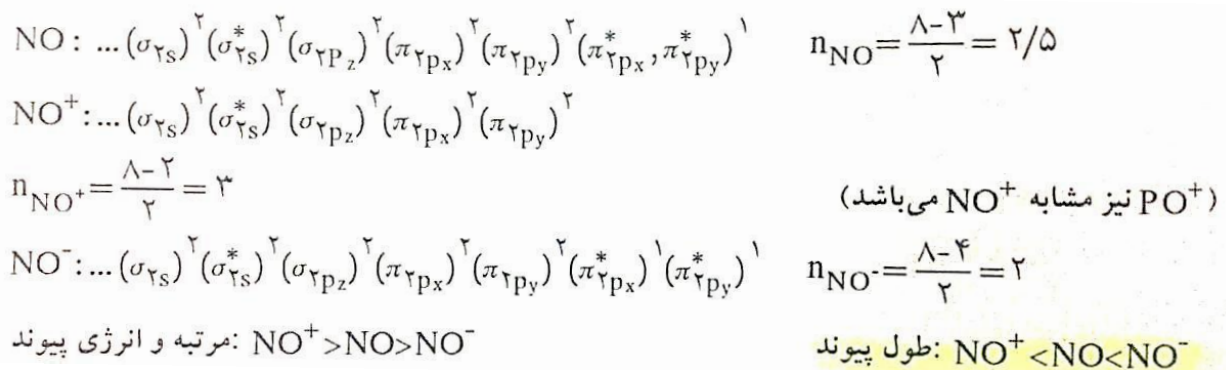
اتم نیتروژن ۵ الکترون و اتم اکسیژن ۶ الکترون در لایه ظرفیت خود دارند، بنابراین الکترونهای لایه ظرفیت مجموعاً ۱۱ عدد است. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی NO شبیه مولکول اکسیژن است با این تفاوت که بعلاوه پایتتر بودن سطح انرژی اوربیتالهای اتمی اکسیژن، اوربیتالهای مولکولی پیوندی به اتم اکسیژن نزدیک ترند، مولکول NO

با داشتن یک الکترون منفرد، پارامگناطیس است، مرتبه پیوند آن برابر ۲/۵ و یک پیوند  $\sigma$  است و یک پیوند  $\pi$  دو الکترونی و یک پیوند  $\pi$  تک الکترونی در آن وجود دارد.



**نکته:** نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BO, CN, NF, SN نیز مانند نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی NO و با همان ترتیب است.

### مولکولهای $\text{NO}^-$ و $\text{NO}^+$

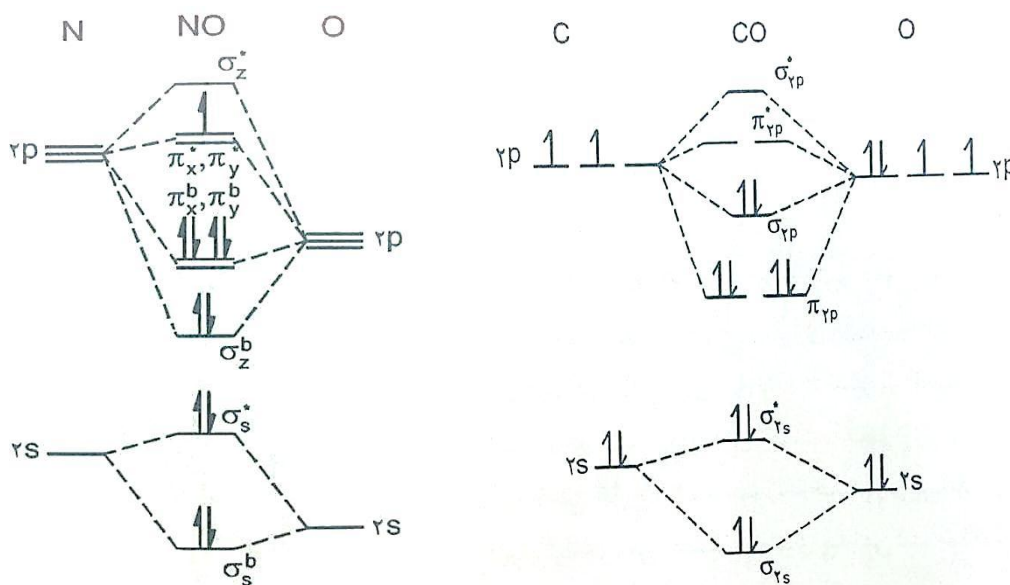


### مولکول CO

مرتبه پیوند مولکول برابر ۳ (یک پیوند  $\sigma$  و دو پیوند  $\pi$ ) است، مولکول الکترون منفرد نداشته و دیامگناطیس می باشد. از آنجا که اختلاف سطح انرژی اوربیتال 2s اتم اکسیژن با اوربیتال 2s اتم کربن زیاد است، همپوشانی بین آنها انجام نمی پذیرد و اوربیتال 2s اتم اکسیژن بصورت ناپیوندی باقی می ماند، اما از آنجا که سطح انرژی آن پایینتر از ترازهای مولکولی پیوندی بوده و بسیار پایدار است، زوج الکترون (ناپیوندی) آن که بر روی اتم اکسیژن قرار

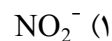
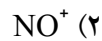
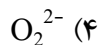
دارد قابل واگذاری نیست اما زوج الکترون ناپیوندی HOMO که بر روی اتم کربن قرار دارد، قابل واگذار کردن

است. به همین دلیل در لیگاند کربونیل (CO)، اتم کربن اتم دهنده الکترون می باشد.  $M \leftarrow :C \equiv O:$



سوال ۲: مرتبه پیوند در نمونه های  $SN$ ,  $PO^+$ ,  $NF$ ,  $NF^-$  را بدست آورید؟

تست ۶: کدام نمونه پارامغناطیس است؟



تست ۷: در کدام گونه طول پیوند از همه کوتاهتر است؟

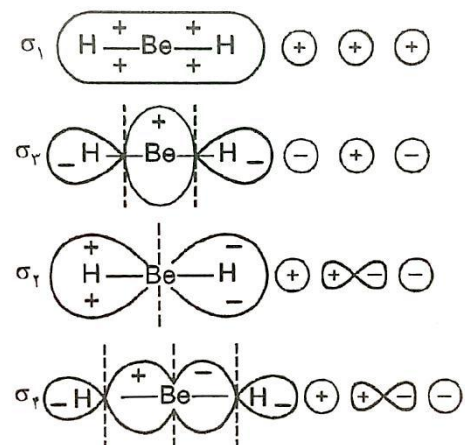
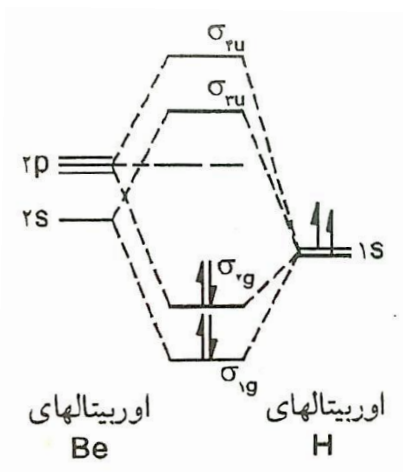
- $\text{He}_2$  (۴)                       $\text{He}_2^+$  (۳)                       $\text{H}_2$  (۲)                       $\text{H}_2^+$  (۱)

تست ۸: کدامیک از ترکیبهای زیر دیامغناطیس است؟

- $\text{C}_2^+$  (۴)                       $\text{NO}^-$  (۳)                       $\text{NO}$  (۲)                       $\text{NO}^+$  (۱)

### ۳- مولکولهای سه اتمی $\text{AB}_2$ خطی بدون پیوند $\pi$

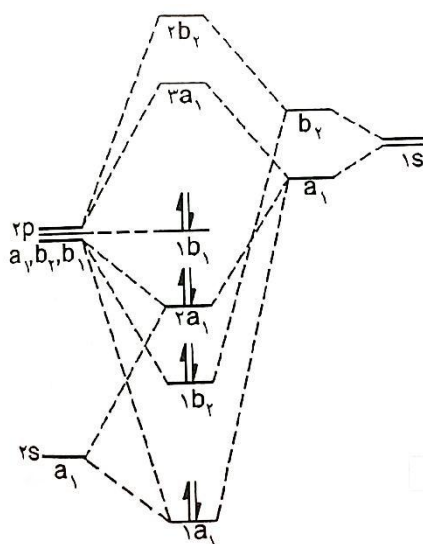
از این دسته مولکولها می توان گونه خطی  $\text{BeCl}_2$  را مثال زد. در این مولکول دو اوربیتال 1s اتمهای هیدروژن با اوربیتالهای s و  $2p_z$  اتم بریلیم همپوشانی می کنند. مولکول دیامغناطیس و مرتبه پیوند Be-H برابر یک است.



#### ۴- مولکولهای سه اتمی $AB_3$ غیرخطی بدون پیوند $\pi$

در این مولکولها نمودار تراز انرژی مشابه  $BeH_2$  است، با این تفاوت که اوربیتالهای ناپیوندی  $\pi_x$  و  $\pi_y$  نیز از الکترون اشغال می شوند و مولکول برای کسب پایداری بیشتر، همترازی  $\pi_x$  و  $\pi_y$  را بهم زده، از حالت خطی خارج شده و بصورت خمیده در می آید، اوربیتال  $\pi_x$  پایینتر از  $\pi_y$  قرار گرفته و کمی خصلت پیوندی پیدا می کند.

**به عنوان مثال**، مولکول  $H_2O$  در این دسته قرار دارد و به گروه نقطه ای  $C_{2v}$  تعلق دارد و نمایش کاهش ناپذیر پیوندهای سیگمای آن بصورت  $\Gamma_\sigma = A_1 + B_1$ ، به همین دلیل اوربیتال اتمی  $2p_x$  که به تقارن  $b_1$  در گروه نقطه ای  $C_{2v}$  تعلق دارد بصورت **ناپیوندی** باقی می ماند.



#### ۵- مولکولهای $AB_3$ مسطح مثلثی بدون پیوند $\pi$

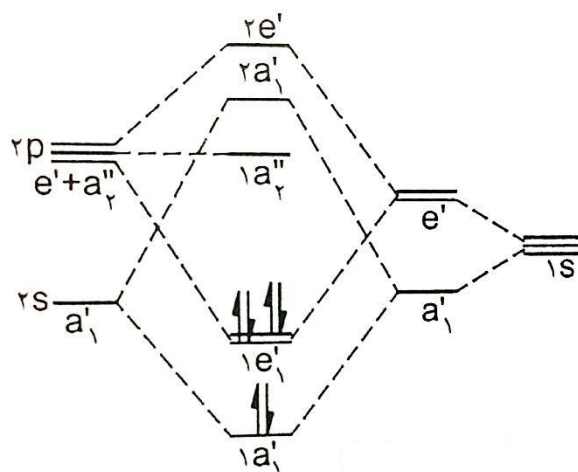
نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکول  $BH_3$  که در این گروه قرار دارد بصورت زیر است:

اوربیتال اتمی  $2p_z$  بصورت ناپیوندی باقی می ماند و همپوشانی بین سه اوربیتال  $1s$  اتم هیدروژن و اوربیتالهای  $2s$  اوربیتال اتمی  $2p_x$ ،  $2p_y$  (که در صفحه  $xy$  قرار دارند) صورت می گیرد.

به عنوان مثال، مولکول  $BH_3$  در این دسته قرار دارد و به گروه نقطه ای  $D_{3h}$  تعلق دارد و نمایش کاهش ناپذیر

پیوندهای سیگمای آن بصورت  $\Gamma_{\sigma} = A_1 + E'$  است، به همین دلیل اوربیتال اتمی  $2p_z$  که به تقارن  $a_2''$  در گروه

نقطه ای  $D_{3h}$  تعلق دارد بصورت ناپیوندی باقی می ماند.



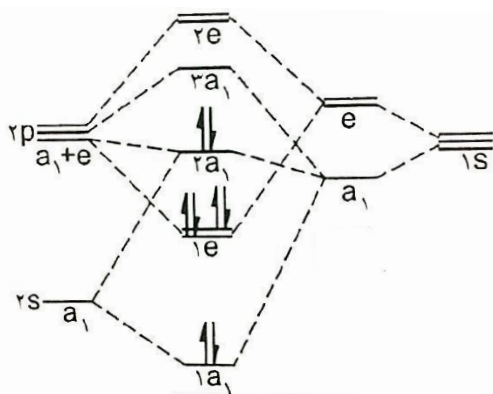
### ۶- مولکولهای $AB_3$ هرمی شکل

برای این گروه مولکول  $NH_3$  را می توان مثال زد. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مشابه مولکول  $BH_3$  است

با این تفاوت که اوربیتال  $2p_z$  اتم نیتروژن با الکترون اشغال شده و کمی نیز خصلت پیوندی دارد.

به عنوان مثال، مولکول  $NH_3$  در این دسته قرار دارد و به گروه نقطه ای  $C_{3v}$  تعلق دارد و نمایش کاهش ناپذیر

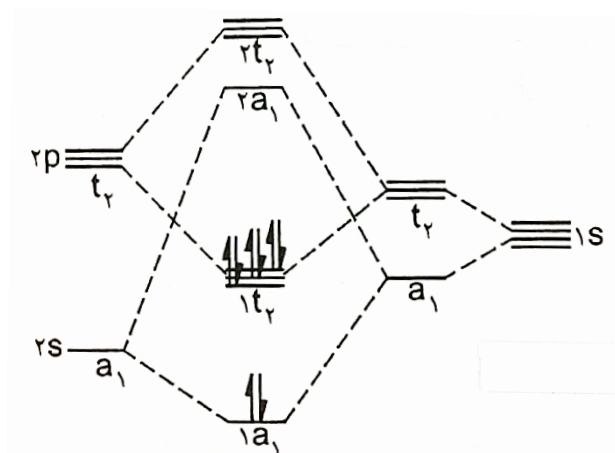
پیوندهای سیگمای آن بصورت  $\Gamma_{\sigma} = A_1 + E$  است.



## ۷- مولکولهای AB<sub>4</sub> چهاروجهی بدون پیوند π

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی برای CH<sub>4</sub> در شکل زیر رسم شده است. در این مولکول همپوشانی بین چهار اوربیتال 1s اتمهای هیدروژن و اوربیتالهای 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> اتم کربن صورت می گیرد.

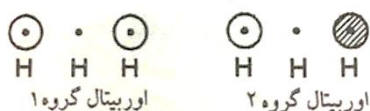
به عنوان مثال، مولکول CH<sub>4</sub> در این دسته قرار دارد و به گروه نقطه ای T<sub>d</sub> تعلق دارد و نمایش کاهش ناپذیر پیوندهای سیگمای آن بصورت  $\Gamma_{\sigma} = A_1 + T_2$  است.



### روش اوربیتال گروه

یک روش نشان دادن برهمکنشهای اتمی در مولکولهای چنداتمی و یونها مجزا در نظر گرفتن اوربیتالهای اتم مرکزی و اوربیتالهای اتم های اطراف است. در این نظریه اوربیتالهای اتم های مجاور به صورت گروه در نظر گرفته می شود و اوربیتالهای گروه نامیده می شوند.

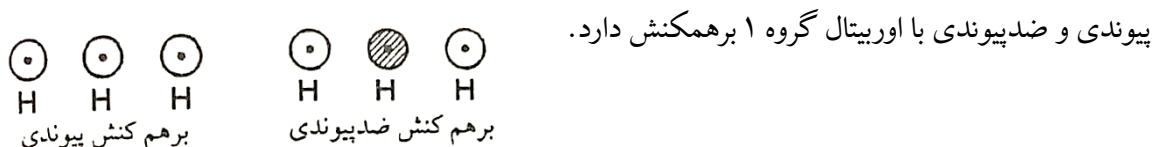
➤ اوربیتالهای H<sub>3</sub><sup>+</sup> (که یک یون ناپایدار است) مورد بررسی قرار می گیرند. دو هیدروژن خارجی برای تشکیل اوربیتالهای گروه و هیدروژن مرکزی به صورت مجزا در نظر گرفته می شوند. توابع موج هیدروژنهای خارجی ممکن است هم علامت (اوربیتال گروه ۱) و یا با علامت های مخالف (اوربیتال گروه ۲) باشند.



### اوربیتالهای گروه در H<sub>3</sub><sup>+</sup>:

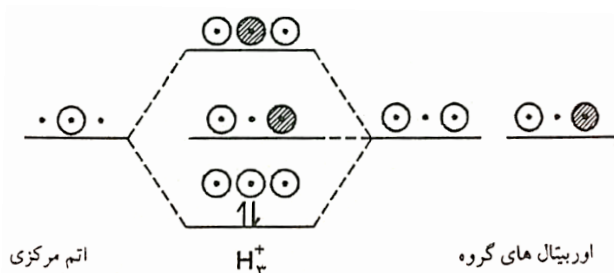


در ساختار محتمل خطی برای  $H_3^+$ ، تنها اوربیتال قابل دسترس هیدروژن مرکزی 1s است که به دو صورت



اوربیتال 1s اتم مرکزی نمی تواند با اوربیتال گروه 2 برهمکنش داشته باشد زیرا برهمکنش پیوندی ایجاد شده در یک سمت با برهمکنش ضدپیوندی ایجاد شده در سمت دیگر حذف می شود. به همین دلیل اوربیتال گروه 2 به صورت ناپیوندی باقی می ماند.

در یون  $H_3^+$  جفت الکترون اوربیتال مولکولی پیوندی بر روی هر سه اتم پخش شده و مرتبه پیوند حداکثر  $\frac{1}{2}$  است و بیانگر این مطلب است که  $H_3^+$  وجود دارد، اما پایدار نیست.

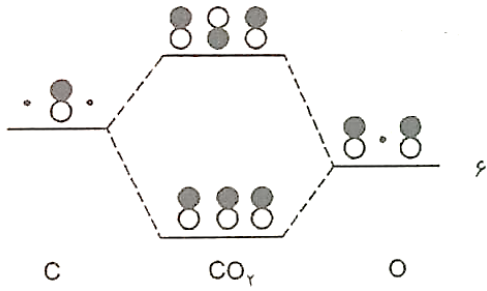


➤ در مولکول کربن دی اکسید که اتم مرکزی و اتمهای اطراف دارای اوربیتالهای ظرفیت p هستند، مطالعات اوربیتالی پیچیده تر است. در این مولکول اتمهای اکسیژن سه نوع اوربیتال گروه تشکیل می دهند که بر همکنش های محتمل بین کربن مرکزی و اوربیتالهای گروه بطور جداگانه بررسی می شوند:



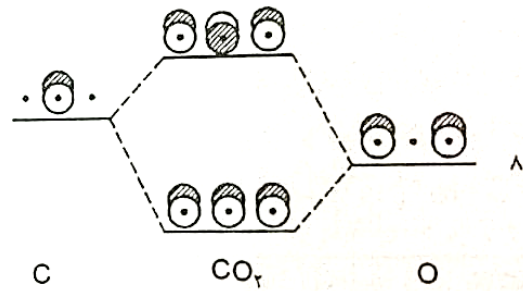
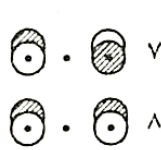
اوربیتالهای گروه 1 قادر به برهمکنش با اوربیتال  $2p_z$  کربن است. از آنجا که سطح انرژی اوربیتالهای  $2s$  اکسیژن بسیار پایین تر از اوربیتالهای  $2p$  کربن است، برهمکنش بین آنها ضعیف خواهد بود.



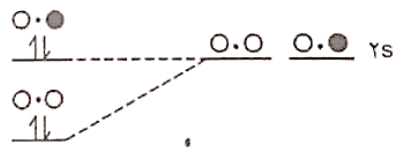
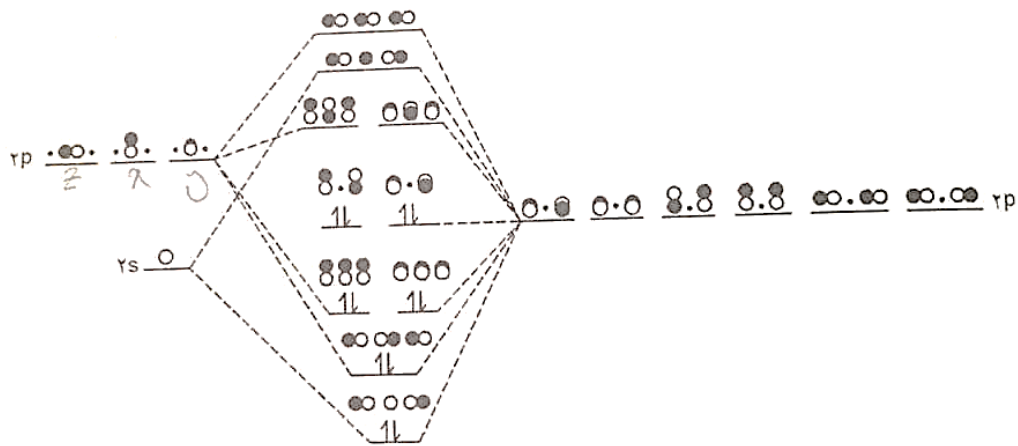


اوربیتال گروه ۷ بصورت ناپیوندی باقی می ماند و اوربیتال گروه ۸ با اوربیتال  $2p_y$  کربن برهمکنش دارد.

اوربیتال های گروه  $p_y$ :



نمودار کلی اوربیتال های مولکولی  $CO_2$  در شکل نشان داده شده است.



اوربیتال های مرکزی

اوربیتال های مولکولی  
 $CO_2$

اوربیتال های گروه

تست ۹: مرتبه پیوند در  $BF_3$ ،  $NO^+$  و  $O_2^-$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱)  $\frac{1}{2}$ ، ۳،  $\frac{1}{3}$  (۲) ۱، ۲.۵،  $\frac{1}{2}$  (۳)  $\frac{1}{3}$ ، ۳،  $\frac{1}{2}$  (۴) ۱، ۳، ۲

### طیف بینی فوتوالکترون

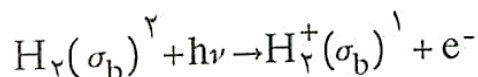
با استفاده از این روش اسپکتروسکوپی می توان انرژی لازم برای جدا کردن الکترونها از هر یک از اوربیتالهای مولکولی اشغال شده را اندازه گرفت. در این روش فوتونهای تکفام با انرژی کافی به نمونه گازی برخورد کرده و باعث جدا شدن الکترونها از نمونه می شوند.



در این روش تنها یون  $M^+$  از مولکولها یا اتمها تشکیل می شود و معمولا یونهای  $M^{2+}$ ،  $M^{3+}$  و ... بوجود می آیند. طیف فوتوالکترون اتم هیدروژن، مولکول هیدروژن و اتم هلیوم در زیر آمده است. از آنجا که اتم هیدروژن فاقد ترازهای انرژی ارتعاشی است طیف فوتوالکترون آن یک پیک منفرد دارد که مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال 1s می باشد.



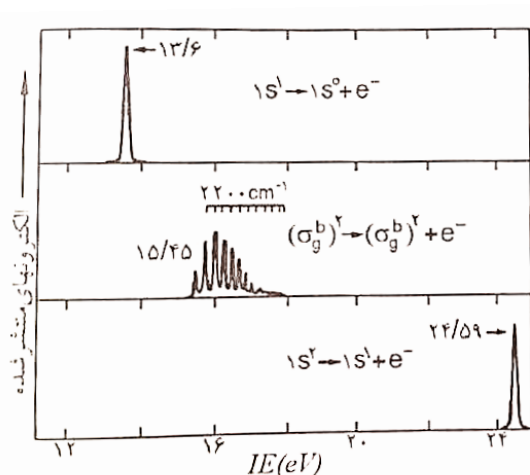
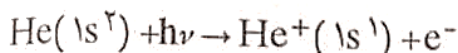
در طیف فوتوالکترون مولکول  $H_2$  یک نوار جذبی وجود دارد که با یونش الکترونهای  $\sigma_b$  منطبق است.



وجود ترازهای ارتعاشی در مولکول  $H_2$  سبب شده است که نوار جذبی، ساختار ظریف داشته و از چندین پیک تیز تشکیل شده باشد. بیشتر مولکولها در حالت پایه تراز انرژی ارتعاشی خود  $v = 0$  قرار دارند و ما نیز مولکول  $H_2$  را

در همین تراز ارتعاشی در نظر می گیریم. اما یون  $H_2^+$  می تواند در ترازهای انرژی ارتعاشی بالاتر نیز تشکیل شود  $v=0, 1, 2, \dots$  و همین امر سبب پیدایش ساختار ظریف در طیف می شود.

در طیف اتم هلیوم نیز تنها یک نوار تیز وجود دارد که مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال  $1s$  می باشد.



طرح طیفهای فوتوالکترون. (الف) اتمهای هیدروژن

(ب) مولکولهای  $H_2$  و (ج) اتمهای هلیوم. نوار تیز

در طیف اتم هیدروژن به دلیل یونش الکترون

$1s^1$  در  $13.6$  الکترون ولت است. نوار جذبی در

طیف مولکولهای  $H_2$  باکنده شدن الکترون از

اوربیتال مولکولی  $\sigma_g^b$  مطابقت دارد. پیکهای تیز

منطبق بر نوار جذبی نتیجه ارتعاشهای یون  $H_2^+$  است.

این انرژی ارتعاشی حدود  $2200\text{ cm}^{-1}$  است. نوار

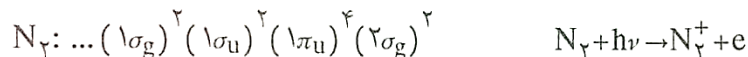
تیز در طیف هلیوم در گستره  $24.59$  الکترون ولت

به دلیل یونش یکی از الکترونها آرایش

الکترونی  $1s^2$  است.

**نکته:** همانطور که در طیف بالا ملاحظه می شود انرژی لازم برای کندن الکترون از مولکول  $H_2$  نسبت به اتم  $H$  بیشتر است زیرا الکترون در مولکول  $H_2$  تحت تاثیر جاذبه دو هسته قرار دارد.

## طیف فوتوالکترون مولکول $N_2$



در طیف فوتوالکترون مولکول  $N_2$  چهار دسته نوار جذبی مشاهده می شود:

❖ پیک تیز اول (در ناحیه کمترین انرژی یونش) مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال مولکولی HOMO

$(2\sigma_g)$  می باشد و آرایش الکترونی  $N_2^+$  بصورت  $(2\sigma_g)^1 (1\pi_u)^4 (1\sigma_u)^2 (1\sigma_g)^2$  است.

❖ پیک دوم با ساختار ظریف ارتعاشی بیانگر جدا شدن الکترون از اوربیتال ( $1\pi_u$ ) است و آرایش الکترونی  $N_2^+$

$$\text{بصورت } (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^3 (1\sigma_u)^2 (1\sigma_g)^2 \text{ است.}$$

❖ پیک تیز سوم مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال مولکولی ( $1\sigma_u$ ) می باشد و آرایش الکترونی  $N_2^+$  بصورت

$$(2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\sigma_u)^1 (1\sigma_g)^2 \text{ است.}$$

❖ پیک پنجم چهارم مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال ( $1\sigma_g$ ) می باشد و بالاترین انرژی یونش را دارد.

$$\text{آرایش الکترونی } N_2^+ \text{ بصورت } (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\sigma_u)^2 (1\sigma_g)^1 \text{ است.}$$

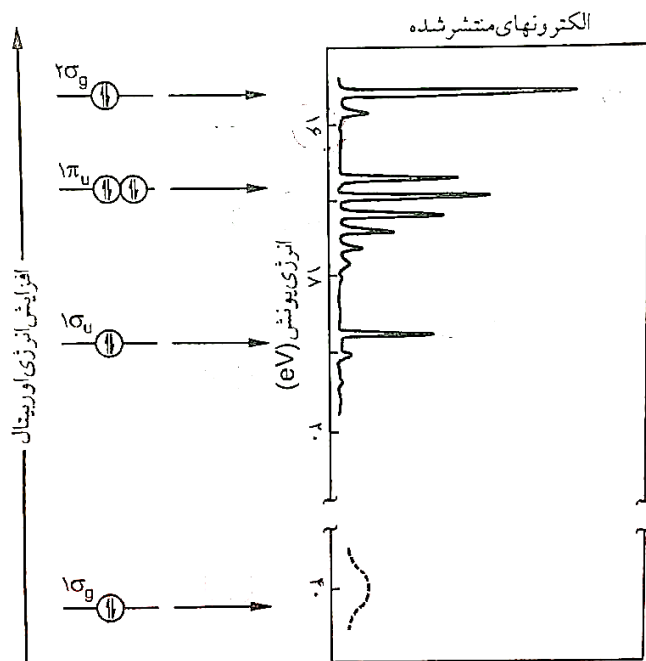
### نکات مهم:

✓ در طیف فوتوالکترون، پیکهای تیز بیانگر جدا شدن الکترون از اوربیتال مولکولی با ماهیت ناپیوندی می باشند.

در این حالت طول پیوند یون حاصل با مولکول اولیه تفاوت چندانی نداشته و جدا شدن الکترون تغییری در طول و مرتبه پیوند ایجاد نمی کند. بنابراین اوربیتالهای ( $2\sigma_g$ ) و ( $1\sigma_u$ ) در مولکول  $N_2$  ماهیت پیوندی قوی نداشته و بطور عمده ناپیوندی هستند.

✓ پیکهای با ساختار ظریف ارتعاشی و یا پیکهای پهن (که بدلیل عدم توانایی دستگاه ساختار ظریف ارتعاشی آنها

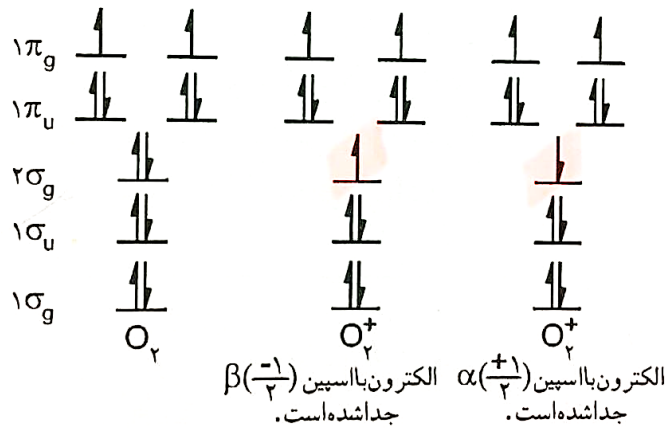
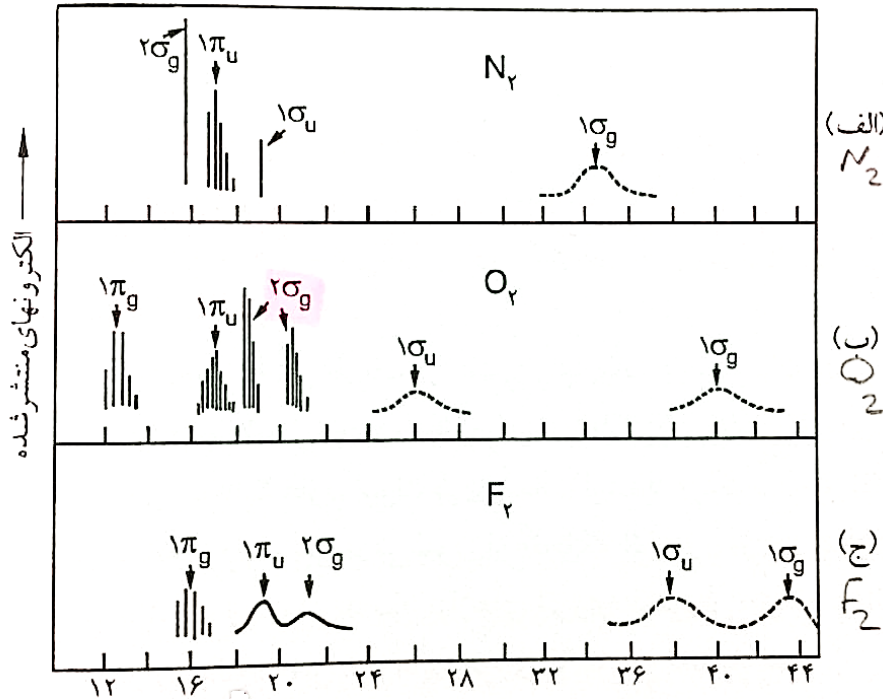
مشخص نشده است) مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتالهای مولکولی با ماهیت پیوندی و یا ضدپیوندی می باشند. در این حالت طول پیوند بدست آمده با مولکول اولیه تفاوت زیادی داشته و جدا شدن الکترون موجب تغییر در مرتبه و طول پیوند می شود. از آنجا که الکترون از اوربیتالهای مولکولی که در تشکیل پیوند دخالت دارند خارج شده است و در پیوند بین ترازهای انرژی الکترونی، ترازهای انرژی ارتعاشی وجود دارند، یون مثبت حاصل می تواند در هر یک از این ترازهای انرژی ارتعاشی تشکیل شود ( $v=0 \rightarrow v'=0, 1, 2, \dots$ ) و به همین دلیل پیک ساختار ظریف ارتعاشی پیدا می کند. بر همین اساس اوربیتالهای مولکولی ( $1\pi_u$ ) و ( $1\sigma_g$ ) در مولکول  $N_2$  پیوندی بوده و طول پیوند  $N_2^+$  حاصل ( $n=2.5$ ) بلندتر از طول پیوند  $N_2$  ( $n=3$ ) می باشد.



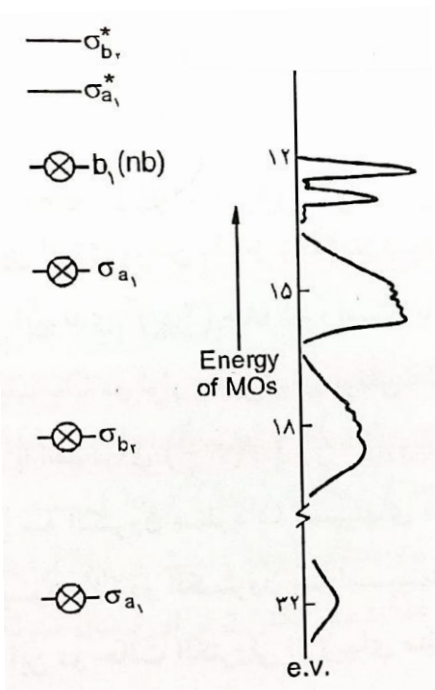
ارتباط بین نمودار ترازهای انرژی اوربیتال مولکولی  $N_2$  و طیف فوتوالکترون آن .  
در این شکل فقط اوربیتالهای مولکولی اشغال شده نشان داده شده است .

### مقایسه طیف فوتوالکترون مولکولهای $N_2$ و $O_2$ و $F_2$

- ❖ نخستین انرژی یونش  $O_2$  از  $N_2$  کمتر است زیرا اولین الکترون در  $O_2$  از اوربیتال ضدپیوندی ( $1\pi_g$ ) و در  $N_2$  از اوربیتال ناپیوندی ( $2\sigma_g$ ) جدا شده است (با وجود بیشتر بودن بار موثر هسته در مولکول  $O_2$ ).
- ❖ در طیف  $O_2$  دو نوار جذبی برای یونش الکترونهای اوربیتال ( $2\sigma_g$ ) مشاهده می شود زیرا در اوربیتال ( $2\sigma_g$ ) دو الکترون با اسپینهای  $\alpha (+\frac{1}{2})$  و  $\beta (-\frac{1}{2})$  وجود دارند. چنانچه الکترون با اسپین  $\beta$  از مولکول خارج شود در یون  $O_2^+$  حاصل سه الکترون منفرد با اسپینهای موازی وجود خواهند داشت و اگر الکترون با اسپین  $\alpha$  جدا شود در یون  $O_2^+$  دو الکترون با اسپینهای موازی و یک الکترون با اسپین مخالف وجود خواهند داشت، که در این دو حالت الکترونی انرژیهای متفاوتی دارند.
- ❖ در مولکول  $N_2$  دلیل اختلاط s-p اوربیتال مولکولی ( $1\pi_u$ ) پایینتر از ( $2\sigma_g$ ) قرار گرفته است.
- ❖ از آنجا که بار موثر هسته اتم F از اتم O بیشتر است، انرژی یونش مولکول  $F_2$  نیز از  $O_2$  بیشتر خواهد بود. ضمن اینکه مولکول  $F_2$  الکترون منفرد نداشته و طیف آن ساده تر است.



### طیف فوتوالکترون مولکول $H_2O$



در این طیف چهار نوار جذبی مشاهده می شود که به جدا شدن الکترون از اوربیتالهای مولکولی  $(\sigma_{b_1})$ ،  $(\sigma_{a_1})$ ،  $(\sigma_{b_2})$  و  $(\sigma_{a_1})$  مربوط می باشند.

**نکته:** با توجه به ساختار پیکهای جذبی اوربیتال HOMO  $(\sigma_{b_1})$  بطور عمده ناپیوندی است و سه اوربیتال دیگر ماهیت پیوندی دارند.

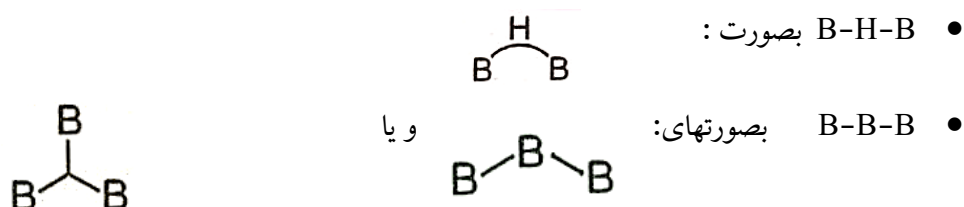


**نکته:** زوج الکترون ناپیوندی  $\sigma_{b_1}$  بر روی اتم اکسیژن قرار دارد و اکسیژن یک زوج از الکترونها را راحت تر واگذار می کند.

### تعیین تعداد پیوندهای سه مرکزی - دو الکترونی در بورانها

بورانها ترکیباتی شامل دو عنصر B و H هستند و دارای فرمول کلی  $B_nH_{(n+4)}$  و یا  $B_nH_{(n+6)}$  هستند. در بورانها دو

نوع پیوند سه مرکزی دو الکترونی ( $3C-2e$ ) وجود دارد:



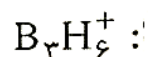
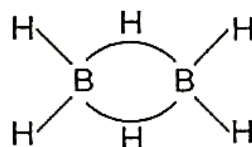
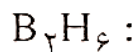
**نکته مهم:** تعداد کل پیوندهای سه مرکزی و دو الکترونی در بورانها از رابطه زیر بدست می آید:

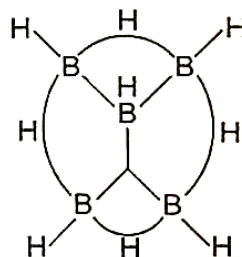
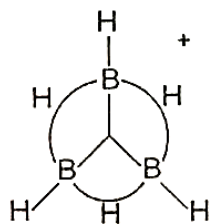
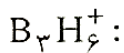
$$(t + s) = p + c$$

در این رابطه t تعداد پیوندهای سه مرکزی B-B-B، s تعداد پیوندهای سه مرکزی B-H-B، p تعداد اتمهای بود، c

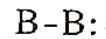
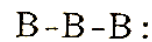
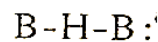
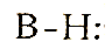
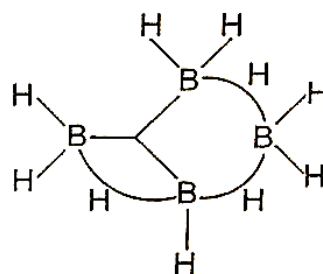
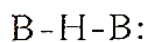
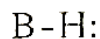
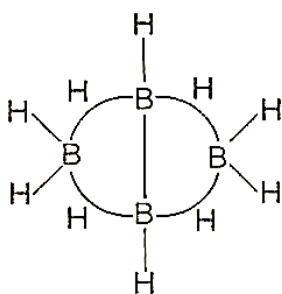
بار یون و  $(t+s)$  تعداد کل پیوندهای سه مرکزی و دو الکترونی می باشد. به تعداد پیوندهای سه مرکزی دو الکترونی

در بورانهای زیر و ساختار برخی از آنها توجه کنید:





به دو ساختار  $B_4H_{10}$  در زیر دقت کنید:



تست ۹: در گونه شیمیایی  $B_4H_9^-$  چند پیوند سه مرکزی وجود دارد؟

۵ (۴)

۴ (۳)

۳ (۲)

۲ (۱)

تست ۱۰: مرتبه پیوند در کدام مولکول بزرگتر است؟

CO (۴)

F<sub>2</sub> (۳)

O<sub>2</sub> (۲)

NO (۱)

تست ۱۱: در مولکول  $B_3H_9$  چند پیوند سه مرکزی - دو الکترونی وجود دارد؟

- (۱) ۶ (۲) ۵ (۳) ۴ (۴) ۳

تست ۱۲: در گونه  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  چند پیوند سه مرکزی - دو الکترونی وجود دارد؟

- (۱) ۸ (۲) ۱۰ (۳) ۱۲ (۴) ۰

تست ۱۳: از بین نمونه های  $NF^-$ ,  $NF^+$ ,  $NF$  کدامیک دیامغناطیس است؟

- (۱)  $NF$  (۲)  $NF^+$  (۳)  $NF^-$  (۴) هیچکدام

تست ۱۴: مرتبه پیوند گونه های  $S_2$  و  $NO^-$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) ۱ و ۱ (۲) ۱ و ۲ (۳) ۲ و ۱ (۴) ۲ و ۲

# شیمی معدنی

## تست های فصل پنجم

### نظریه اوربیتال مولکولی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- در کدامیک از گونه های زیر مرتبه پیوند از همه کمتر است؟

CS (۱)      NO<sup>+</sup> (۲)      PO<sup>+</sup> (۳)      SN (۴)

۲- بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی پیوند O-O در کدامیک از دو نمونه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> قویتر است؟

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (۱)      O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (۲)      برابر است (۳)      این مقایسه با نظریه بالا امکان پذیر نیست (۴)

۳- از دیدگاه نظریه اوربیتال مولکولی، چنانچه یک الکترون از مولکول مونوکسیدکربن جدا شود، کدام عبارت

درباره پیوند بین کربن-اکسیژن در یون CO<sup>+</sup> درست است؟

(۱) استحکام پیوند فرقی نمی کند      (۲) سست تر می شود

(۳) مستحکم تر می شود      (۴) ماهیت داتیو-کووالانسی پیدا می کند

۴- خارج ساختن یک الکترون از مولکول اکسیژن:

(۱) مولکول دیامغناطیس را به مولکول پارامغناطیس تبدیل می کند

(۲) انرژی پیوند بین دو اتم اکسیژن را افزایش می دهد

(۳) مرتبه پیوند در مولکول اکسیژن را کاهش می دهد

(۴) طول پیوند را افزایش می دهد

۵- در نمودار اوربیتال مولکولی کربن مونوکسید، اوربیتال HOMO کدام است و بطور عمده خصلت کدام اوربیتال

اتمی را دارد؟

(۱) σ\*2p - کربن      (۲) σ2p - کربن      (۳) σ2p - اکسیژن      (۴) σ\*2s - اکسیژن



۱۳- در مولکول دیمر تری متیل آلومینیوم کدامیک از عبارات زیر در مورد نوع پیوند صحیح است؟

(۱) دارای سه پیوند دو الکترونی دو مرکزی است

(۲) دارای هشت پیوند دو مرکزی دو الکترونی است

(۳) دارای چهار پیوند دو مرکزی دو الکترونی و دو پیوند سه مرکزی دو الکترونی است

(۴) دارای دو پیوند دو مرکزی دو الکترونی و چهار پیوند سه مرکزی دو الکترونی است

۱۴- انرژی پیوندی مولکول  $B_2$  حدود  $70000$  کالری بر مول است. اختلاف انرژی تقریبی بین اوربیتالهای اتمی p و

اوربیتالهای مولکولی  $\pi_p$  چیست؟

(۱) تعیین این اختلاف انرژی از روی داده فوق امکان پذیر نیست

(۲) بور یک جامد کووالانسی است و مولکول فوق وجود ندارد

(۳)  $35000$

(۴)  $70000$

۱۵- همه عبارات زیر در مورد طیف های فوتوالکترون اتم های هیدروژن و مولکول  $H_2$  صحیح اند بجز:

(۱) طیف فوتوالکترون اتم های هیدروژن یک پیک تیز در  $13/6$  eV نشان می دهد

(۲) طیف فوتوالکترون مولکول های  $H_2$  یک پیک جذبی تیز نشان می دهد

(۳) طیف فوتوالکترون اتم های هیدروژن یک پیک تیز مربوط به  $1s^1 \rightarrow 1s^0 + e$  نشان می دهد

(۴) طیف فوتوالکترون مولکول های  $H_2$  ساختار ظریف نشان می دهد

۱۶- کربن مونوکسید یک لیگاند دهنده  $\sigma$  و گیرنده  $\pi$  می باشد. سهم کدام اتم در کربن مونوکسید به ترتیب در تشکیل پیوند  $\sigma$  و  $\pi$  با یک فلز واسطه بیشتر است؟

- (۱) کربن، کربن (۲) کربن، اکسیژن (۳) اکسیژن، کربن (۴) اکسیژن، اکسیژن

۱۷- بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی، در کدام مولکول فقط پیوند  $\pi$  وجود دارد؟

- (۱)  $F_2$  (۲)  $NO$  (۳)  $Li_2$  (۴)  $C_2$

۱۸- بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی، مرتبه پیوند در ترکیبهای زیر به کدام ترتیب تغییر می کند؟



۱۹- بر اساس نمودار تراز اوربیتال مولکولی مرتبه پیوند در  $NO^-$ ،  $NO$ ،  $NO^+$  و  $CO$  به ترتیب از راست به چپ عبارتند از:

- (۱) ۳، ۲، ۲/۵، ۳ (۲) ۲، ۲، ۳، ۲/۵ (۳) ۳، ۲/۵، ۳، ۳ (۴) ۲، ۳، ۲/۵، ۳

۲۰- کدام گزینه در مورد مولکول  $NO$  صحیح است؟

(۱) طول پیوند  $NO^+$  بلندتر از طول پیوند  $NO$  است

(۲) اولین انرژی یونش مولکول  $NO$  کمتر از اولین انرژی یونش اتم اکسیژن است

(۳) اولین انرژی یونش مولکول  $NO$  بیشتر از اولین انرژی یونش اتم نیتروژن است

(۴) مولکول  $NO$  دیامغناطیس است



۲۱- گونه های شیمیایی  $B_4H_{10}$  و  $B_2H_6$ ،  $B_3H_8^-$  به ترتیب از راست به چپ دارای چند پیوند سه مرکزی می باشند؟

- (۱) ۲، ۳، ۳ (۲) ۴، ۲، ۲ (۳) ۳، ۲، ۰ (۴) ۳، ۳، ۲

۲۲- کدام اوربیتال مولکولی دو صفحه گرهی دارد؟

- (۱)  $\sigma$  (۲)  $\sigma^*$  (۳)  $\pi$  (۴)  $\pi^*$

۲۳- در کدام مورد همپوشانی اوربیتالها منفی است؟

- (۱)  $p_z + p_z$  (۲)  $d_{xz} + d_{xz}$  (۳)  $p_x + p_y$  (۴)  $s - p_z$

۲۴- کدامیک از عبارات زیر صحیح است؟

- (۱) اوربیتالهای  $\delta$  و  $\pi^*$  هر دو  $g$  و دارای ۲ صفحه گرهی هستند  
 (۲) اوربیتالهای  $\delta^*$  و  $\pi$  هر دو  $u$  و دارای ۲ صفحه گرهی هستند  
 (۳) اوربیتالهای  $\delta$  و  $\pi$  هر دو  $g$  و دارای ۱ صفحه گرهی هستند  
 (۴) اوربیتالهای  $\pi$  و  $\pi^*$  هر دو  $g$  و دارای ۲ صفحه گرهی هستند

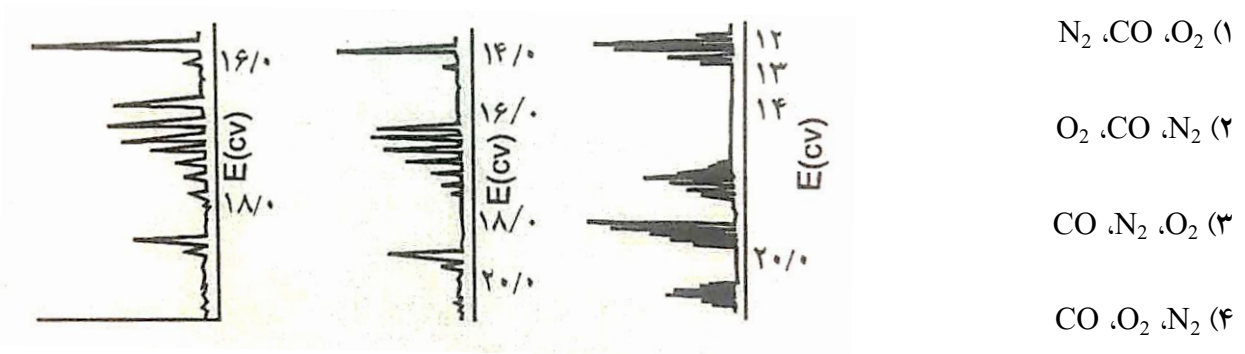
۲۵- مرتبه پیوند در  $O_2$ ،  $O_2^+$  و  $O_2^-$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) ۱/۵، ۲، ۲/۵ (۲) ۲/۵، ۲، ۱/۵ (۳) ۱/۵، ۲، ۱ (۴) ۱، ۲، ۱/۵

۲۶- در گونه شیمیایی  $B_3H_6^+$  چند پیوند سه مرکزی- دو الکترونی وجود دارد؟

- (۱) ۴ (۲) ۳ (۳) ۲ (۴) ۱

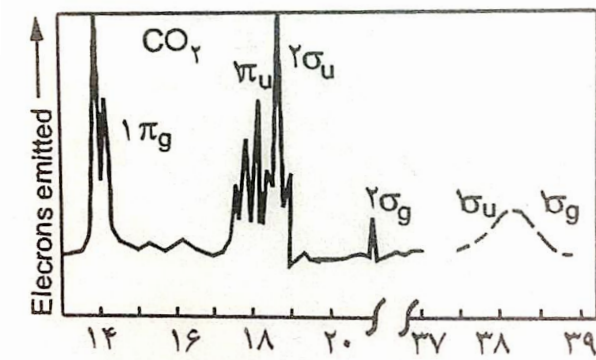
۲۷- طیفهای فوتوالکترون داده شده به ترتیب از راست به چپ به کدام مولکولها مربوط می شوند؟



۲۸- شکل مقابل به کدام اوربیتال مولکولی مربوط است؟

- $\pi^*$  (۴)                       $\pi$  (۳)                       $\sigma^*$  (۲)                       $\sigma$  (۱)

۲۹- طیف فوتوالکترون و آرایش الکترونی مولکول  $CO_2$  به قرار زیر است. عبارت کدام گزینه درست است؟



(۱) تنها اوربیتالهای  $1\pi_u$  پیوندی اند

(۲) اوربیتالهای  $2\sigma_g, 2\sigma_u$  و  $1\pi_g$  پیوندی اند

(۳) اوربیتالهای  $1\sigma_g, 1\sigma_u$  و  $1\pi_u$  پیوندی اند

(۴) تنها اوربیتالهای  $1\sigma_g$  و  $1\sigma_u$  پیوندی اند

۳۰- در یون سوپر اکسید مرتبه پیوند چند است؟

- ۲/۵ (۴)                      ۱ (۳)                      ۱/۵ (۲)                      ۲ (۱)

۳۱- رنگ هالوژنها مربوط به کدامیک از جهش های زیر است؟

- $\sigma_s \rightarrow \sigma_p^*$  (۴)                       $\sigma_p \rightarrow \pi_p$  (۳)                       $\pi_p \rightarrow \pi_p^*$  (۲)                       $\pi_p^* \rightarrow \sigma_p^*$  (۱)

۳۲- با توجه به اطلاعات زیر (طول پیوند و فرکانس کششی) کدام گزینه درست است؟

د(C-O)/pm	$\nu_{CO}/\text{cm}^{-1}$	آرایش الکترونی	گونه‌ها
۱۱۳	۲۱۴۳	$(\sigma)^2$	CO
۱۱۱	۲۱۸۴	$(\sigma)^1$	$\text{CO}^+$
۱۲۴ حالت یکتایی	۱۴۸۹	$(\sigma)^1 (\pi)^1$	$\text{CO}^*$ برانگیخته
۱۲۱ حالت سه تایی	۱۷۱۵		

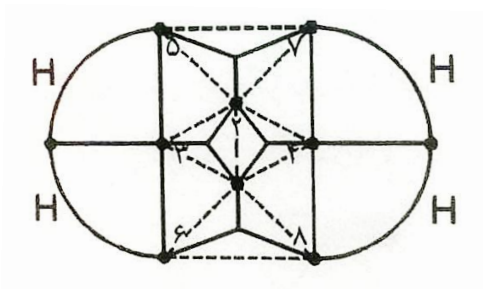
(۱) اوربیتال  $2\pi$  به شدت ضدپیوندی و اوربیتال  $5\sigma$  قدری خصلت ضدپیوندی دارد

(۲) اوربیتال  $2\pi$  قدری خصلت ضدپیوندی دارد

(۳) اوربیتال  $5\sigma$  به شدت خصلت ضدپیوندی دارد

(۴) اوربیتالهای  $2\pi$  و  $5\sigma$  قدری خصلت پیوندی دارند

۳۳- با توجه به شکل، در مولکول دکابوران چند پیوند سه مرکزی دو الکترونی وجود دارد؟



۹ (۱)

۶ (۲)

۸ (۳)

۱۰ (۴)

۳۴- کدام گزینه در مورد تقارن اوربیتالهای اتمی و مولکولی درست است؟

(۱)  $\pi^*$  و  $\sigma^*$  (فرد)،  $\sigma$ ،  $d$  (زوج)

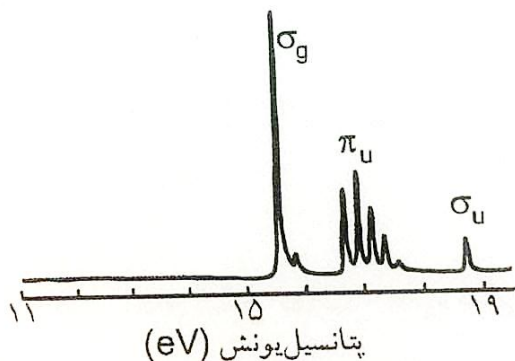
(۲)  $\pi^*$  و  $\sigma$  (زوج)،  $\pi^*$ ،  $\sigma$ ،  $d$  (فرد)

(۳)  $\pi$  و  $\sigma^*$  (فرد)،  $\pi^*$ ،  $\sigma$ ،  $d$  (زوج)

(۴)  $\pi^*$  و  $\sigma^*$  (زوج)،  $\pi$ ،  $\sigma$ ،  $d$  (فرد)

۳۵- طیف فوتوالکترون مولکول نیتروژن در زیر آمده است. طیف پهنی که در ۱۷ eV ظاهر می شود و ساختار

ظریف قابل ملاحظه ای دارد مربوط به کدام یونش است؟



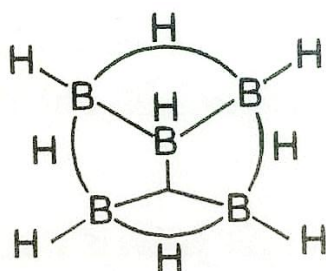
1)  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^3$

۲)  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^3 2\sigma_g^2$

۳)  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^1$

۴)  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^1 1\pi_u^4$

۳۶- در مولکول پنتابوران (۹) چند پیوند سه مرکزی دو الکترونی وجود دارد؟



۴ (۱)

۵ (۲)

۶ (۳)

۷ (۴)

۳۷- کدامیک از اوربیتالهای مولکولی زیر نسبت به مرکز تقارن زوج است؟

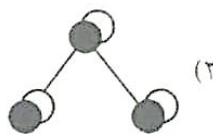
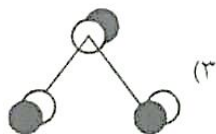
۴)  $\delta^*$

۳)  $\sigma^*$

۲)  $\pi^*$

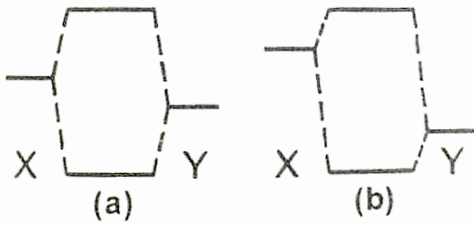
۱)  $\pi$

۳۸- در مولکول  $O_3$  کدام ترکیب نمایش اوربیتال مولکولی ضدپیوندی حاصل از اوربیتالهای اتمی  $2p_y$  است؟



۳۹- برهمکنش بین دو گونه X و Y را در دو شکل a و b در نظر بگیرید. کدام گزینه درست است؟

(۱) یک برهمکنش قوی کووالانسی و (b) یک برهمکنش الکترواستاتیک قوی است

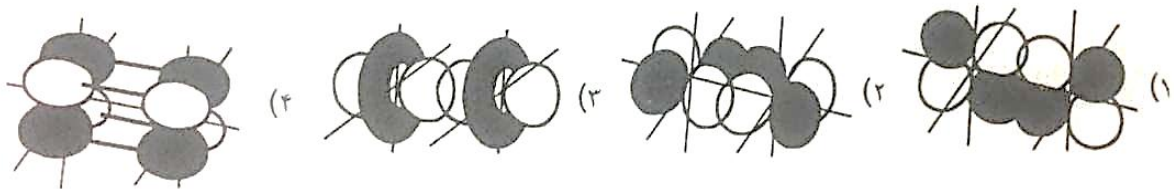


(۲) (a) برهمکنش کووالانسی و الکترواستاتیک قوی تر را نشان می دهد

(۳) (a) یک برهمکنش الکترواستاتیک قوی را نشان می دهد

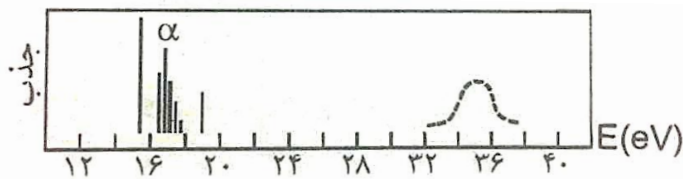
(۴) (b) یک برهمکنش کووالانسی و الکترواستاتیک قوی است

۴۰- کدام شکل نمایش همپوشانی دلتا بین دو اوربیتال d است؟



۴۱- با توجه به طیف فوتوالکترون مولکول نیتروژن که در زیر نشان داده شده است، ناحیه a این طیف به جدا شدن

الکترون کدام تراز انرژی مولکول  $N_2$  مربوط است؟



$\pi^*2p$  (۴)

$\pi2p$  (۳)

$\sigma^*2s$  (۲)

$\sigma2s$  (۱)

# شیمی معدنی

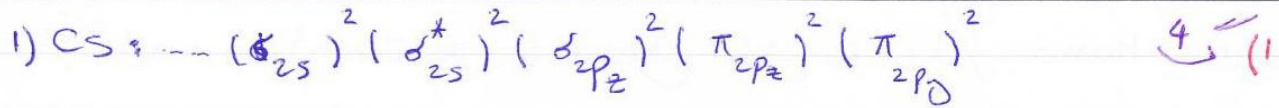
## پاسخ تست های فصل پنجم

### نظریه اوربیتال مولکولی

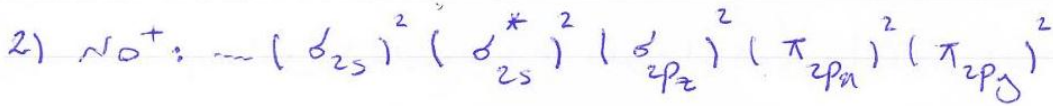
مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

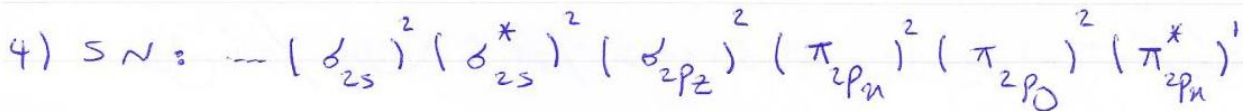
[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)



رتبه پیوند =  $\frac{6-0}{2} = 3$

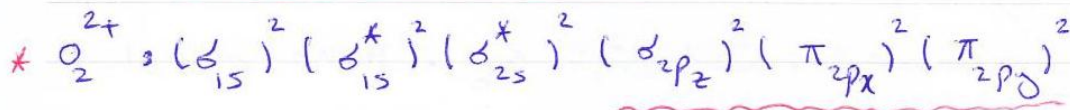
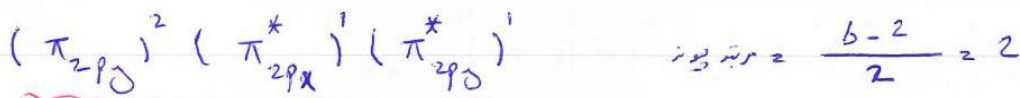
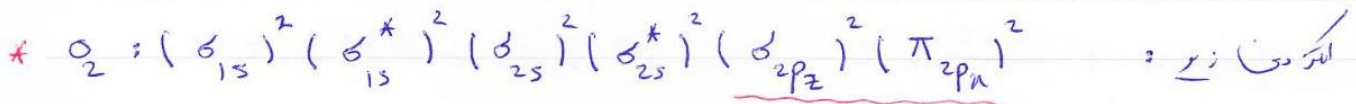


رتبه پیوند =  $\frac{6-0}{2} = 3$

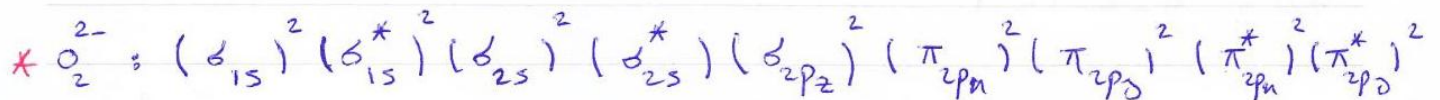


رتبه پیوند =  $\frac{6-1}{2} = 2.5$

2)  $O_2$  کیسه / در  $H_2O_2$  بصورت  $O_2^{2-}$  و در  $O_2F_2$  بصورت  $O_2^{2+}$  است. طبق آرایش می



رتبه پیوند =  $\frac{6-0}{2} = 3$



رتبه پیوند =  $\frac{6-4}{2} = 1$

3)  $\sigma$  در مولکول CO بالاترین اوربیتال است و در  $\sigma$  Homo اوربیتال

ناپایداری است و چون انرژی می ناپایداری در مرتبه پیوند  $\sigma$  طول پیوند و انرژی پیوند استی ندارند پس جبران این انرژی ها تأثیری در استحکام پیوند نمی گذارد.

4)  $O_2 : \sigma_{2p_z}^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1$

$O_2^+ : \sigma_{2p_z}^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^0$

مولکول اکسیژن در  $\sigma$  انرژی هست و در  $\pi$  انرژی هست و در  $\pi^*$  انرژی هست.

انرژی جابجایی (از  $\pi^*$ ) مرتبه پیوند از 2 به 2.5 افزایش می یابد و در نتیجه طول پیوند کاهش می یابد.

پیوند  $\sigma$  و انرژی پیوند افزایش می یابد.  $O_2^+$  با داشتن  $\sigma$  در  $\sigma$  انرژی هست و در  $\pi$  انرژی هست.

مرتبه پیوند  $O_2 : \frac{b-2}{2} = 2$       مرتبه پیوند  $O_2^+ : \frac{b-1}{2} = 2.5$

5)  $CO : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{nb})^2 (\sigma)^2 (\pi)^4 (\sigma_{nb}^*)^2$

اوربیتال Homo  $\sigma_{nb}$  ناپایداری است و در  $\sigma$  انرژی هست و در  $\pi$  انرژی هست.

6) تعداد مدارهای  $\sigma$  :  $n-l-1$

$4d : 4-2-1 = 1$

7) تعداد مدارهای  $\pi$  :  $n-l-1$

$4d_{n-2} : \begin{cases} n-l-1 = 4-2-1 = 1 \\ l = 2 \end{cases}$

تعداد مدارهای  $\pi$  :  $l$



1)  $eN^-$ :  $-(\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_n})^2 (\pi_{2p_o})^2$  مرتبه پیوند =  $\frac{6}{2} = 3$  (8)

2)  $eN$ :  $-(\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_n})^2 (\pi_{2p_o})^1$  مرتبه پیوند =  $\frac{5}{2} = 2.5$

3)  $eN^+$ :  $-(\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_n})^1 (\pi_{2p_o})^1$  مرتبه پیوند =  $\frac{4}{2} = 2$

4)  $Bo$ :  $-(\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_n})^2 (\pi_{2p_o})^1$  مرتبه پیوند =  $\frac{5}{2} = 2.5$

$\sigma \rightarrow$  متقارن  $\pi \rightarrow$  نامتقارن  $\delta \rightarrow$  متقارن (9)

$\sigma^* \rightarrow$  نامتقارن  $\pi^* \rightarrow$  متقارن  $\delta^* \rightarrow$  نامتقارن

1)  $N_2$ :  $\frac{6-0}{2} = 3$

2)  $N_2^-$ :  $\frac{6-1}{2} = 2.5$

(10)

3)  $N_2^+$ :  $\frac{5-0}{2} = 2.5$

4)  $N_2^{2+}$ :  $\frac{4-0}{2} = 2$

(11)

(12) اگر با انجام عمل تقارنی روی اوربیتال و علامت تابع موج / تغییر نکرده اوربیتال

بنا به  $\sigma$  / غیر تقارن / متقارن است و برعکس.

3)  $d_{xy}$  - تقابست به صفر  $\sigma$  متقارن است.

4)  $d_{xz}$  - تقابست به صفر  $\pi$  متقارن است.

(13) با توجه به ساختار، این ترکیب دارای 4 پیوند دوگانه و 2 پیوند



3

3 برکتی - دو الکترون است.

14) با توجه به مقدار اوربیتال مولکولی  $\beta_2$ ، این مقدار انرژی تقاضای سطح انرژی

اوربیتال های انتی P و اوربیتال های مولکولی پیوندی  $\pi_p$  است:

$$2(P - \pi_p) = 70000$$

$$\Rightarrow P - \pi_p = 35000$$

15) 2 مقدار خازین داریم، یک یک پیکتز

16) با توجه به مقدار اوربیتال مولکولی CO، هر دو اوربیتال  $\sigma$  - دهنده  $(\sigma_{nb})$

و  $\pi$  - گیرنده  $(\pi^*)$  قسمت اوربیتال های اتم کربن را دارند.

$$C_2 = (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 \quad 4 \text{ (17)}$$

در این اختلاط S-P<sub>z</sub> سطح انرژی اوربیتال های  $\pi_{2p_x}$  و  $\pi_{2p_y}$  پایین تر از  $\sigma_{2p_z}$  قرار گیرد

و در نتیجه مرتبه پیوند برابر با 2 و هر دو پیوند از نوع  $\pi$  می باشد.

$$* NO : \dots (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*)^1 \quad 4 \text{ (18)}$$

$$\text{مرتبه پیوند} : \frac{b-1}{2} = 2.5$$

$$* NO^+ : \dots (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 \quad \text{مرتبه پیوند} = \frac{b-0}{2} = 3$$

$$NO^- : \dots (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*)$$

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{b-2}{2} = 2 \quad (4)$$




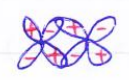

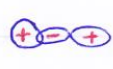
(19) در جواب سؤال قبلی مرتبه پیوند محاسبه شده است.

(20)  $NO \leftarrow$  پارامگناطیس است و یک الکترون در اوربیتال ضد پیوندی  $\pi_{2p}^*$  دارد.  
 الکترون موجود در اوربیتال مولکولی ضد پیوندی  $\sigma_{2p}^*$  انرژی بالاتری از الکترون های اوربیتال های اتمی دارد و به اندازه  $1/2$  از تعداد اتمی اندک انرژی بیشتری (کمتر است). پس به همین دلیل اولین انرژی یونشی مولکول  $NO$  کمتر از اولین انرژی یونشی اتمی الکترون  $2p$  است.

در تدریس 1: چون  $\sigma_{2p}$  از یک اوربیتال ضد پیوندی خارج می شود پس نسبت به  $NO$  دارای مرتبه پیوند بیشتر و طول پیوند کوتاهتر است.

(21) تعداد پیوند  $3C-2e$  و بار + تعداد B

(22)  $\sigma_g \leftarrow$  کده ندارد  $\pi_u \leftarrow$  یک صفر انرژی دارد  $\sigma_g \leftarrow$  دو صفر انرژی دارد  
 $\sigma_u^* \leftarrow$  یک صفر انرژی دارد  $\pi_g^* \leftarrow$  دو صفر انرژی دارد  $\sigma_u^* \leftarrow$  یک صفر انرژی دارد

(23) همپوشانی منفی  $1) p_z + p_z \Rightarrow$    
 همپوشانی منفی  $2) d_{yz} + d_{yz} \Rightarrow$    
 همپوشانی منفی  $3) p_x + p_y \Rightarrow$    
 همپوشانی صفر  $4) s - p_z \Rightarrow$    
 همپوشانی صفر

کاملاً متطور نشده این بود که در همپوشانی منفی است و در انفورم جواب درست کج است.

24 گت 22 توصیفات ریاضی سوال

$$O_2^- : \frac{b-2}{2} = 2$$

$$O_2^+ : \frac{b-1}{2} = 2.5$$

25 گت

$$O_2^- = \frac{b-3}{2} = 1.5$$

26 گت بارگونی + تعداد B  $\Leftarrow$   $3+1=4$

27 گت

28 گت 2 مربوط به اوربیتال  $\sigma^*$   $\Leftarrow$  سیلیای ضد پیوندی است.

29 گت 3 اوربیتال های ضد پیوندی یک سی سی نیز ایجاد می کنند

اوربیتال های پیوندی و ضد پیوندی یک سی سی یا هیبریدی! ساختار این ارتقاسی ایجاد می کنند

$$O_2^- : \dots (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y})^4$$

30 گت 2

$$(\pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*)^3 \quad \text{مرتبه پیوند} = \frac{b-3}{2} = 1.5$$

31 گت 1 زب مربوط به جفتی الکترون / از بالاترین تراز اشغال شده  $\pi_{2p}^*$  به تراز خالی

$\sigma_{2p_z}^*$  است. (از روی نمودار اوربیتال مولکولی ها و/یا جدولی کنید.)

32 گت 1 با دار کردن الکترون / به اوربیتال  $2\pi$  خرابش کنی CO به سمت کاسی یافته است.

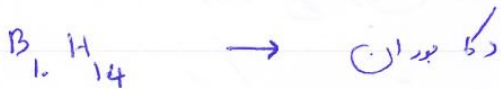
در این اوربیتال به سمت ضد پیوندی است. خارج از / زیر الکترون / از 5 به حد لاجرمی

ص 22 از این داده و دلیل بر ضد پیوندی بود / این اوربیتال می شود.

تعداد پیوندهای  $3C-2e$  از روی ساختار: 4 (33)

(تعداد پیوندهای 3 مرکزی  $B-B-B$ ) + (تعداد پیوندهای 3 مرکزی  $B-H-B$ )

در جزوه گفته شده است.



$$\begin{array}{r} B-H-B \Rightarrow 4 \\ B-B-B \Rightarrow 6 \\ \hline 10 \end{array}$$

نکته: در نودا / میانی به تعداد B و پیوندهای  $3C-2e$  (سه مرکزی - در آنکوردی) داریم

3 (34)

35 (2) خط خود آنکورد / با ساختار خرابی برقرار است که آنکورد / از یک اوربیتال

مولکولی پیوندی یا ضد پیوندی جدا شده است. در مولکول  $N_2$  در سطح خود آنکورد /

در  $Fe_2$  / دهنده کند / آنکورد / از اوربیتال مولکولی پیوندی  $\pi_u$  است.

تعداد  $B-H-B$  + تعداد  $B-B-B$   $\Rightarrow 4 + 1 = 5$  (36)



2 (37)

3 (38)

39) گ) در شکل a، عامل اوربیتال های پیوندی از دو اتم عامله جذباتی ندارد پس

بر همکنش کووالانسی تکی است.

در شکل b، همپوشانی اوربیتال های مدار تکامل پیوند کووالانسی صورت گرفته اما همپوشانی

تفاوت سطح انرژی اوربیتال های مولکولی و اتمی زیاد است پس اتم ال داری

بار الکترونی مثبت ( $\delta^+$ ) و اتم ال داری بار الکترونی جزئی مثبت ( $\delta^+$ ) است پس  
جزئی

بر همکنش بین این دو الکترواستاتیکی است.

40) ف) 4

41) ج) 3

# شیمی معدنی

کلید تست های فصل پنجم

نظریه اوربیتال مولکولی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

سوال	جواب
۲۶	۱
۲۷	۱
۲۸	۲
۲۹	۳
۳۰	۲
۳۱	۱
۳۲	۱
۳۳	۴
۳۴	۳
۳۵	۲
۳۶	۲
۳۷	۲
۳۸	۱
۳۹	۱
۴۰	۴
۴۱	۳

سوال	جواب
۱	۴
۲	۲
۳	۱
۴	۲
۵	۲
۶	۱
۷	۳
۸	۱
۹	۳
۱۰	۴
۱۱	۴
۱۲	۲
۱۳	۳
۱۴	۳
۱۵	۲
۱۶	۱
۱۷	۴
۱۸	۴
۱۹	۱
۲۰	۲
۲۱	۲
۲۲	۴
۲۳	۴
۲۴	۱
۲۵	۱



# شیمی معدنی

فصل ششم:

مفاهیم اسید و باز و شیمی توصیفی عناصر

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

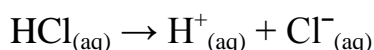
گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

## مفاهیم اسید و باز

### تعریف آرنیوس

✓ اسید ماده ای است که ضمن حل شدن در آب، یون  $H_3O^+$  تولید کند و یا اگر به یک محلول اضافه شود یون  $OH^-$  را از محلول حذف کند.



✓ باز ماده ای است که ضمن حل شدن در آب یون  $OH^-$  تولید کند و یا اگر به یک محلول اضافه شود با یون  $H^+$  واکنش دهد.

بر اساس این تعریف، HCl در آب خصلت اسیدی و NaOH خصلت بازی دارد.

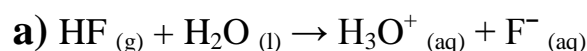


واکنش خنثی شدن اسید و باز:

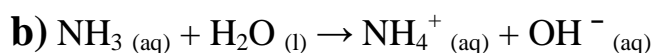


### تعریف برونشتد (برونستد) و لوری

اسید ماده ای است که پروتون ( $H^+$ ) آزاد کند یعنی دهنده پروتون است و باز ماده ای است که پروتون را جذب می کند یعنی گیرنده پروتون است. مثلاً HF و  $NH_3$  مثالهایی برای اسید و باز برونشتد هستند.



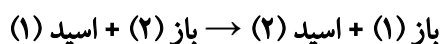
اسید برونشتد:



باز برونشتد:

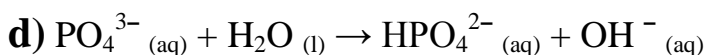
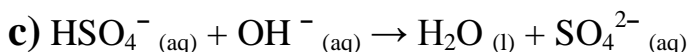
**نکته:** آب می تواند هم به عنوان اسید برونشتد و هم به عنوان باز برونشتد عمل کند و یک ترکیب آمفی پروتیک می باشد.

❖ در تعادل زیر واکنش یک اسید برونشتد یا یک باز بروشتد حاصل شده است را در نظر بگیرید:



باز (۱)، باز مزدوج اسید (۱) است و در نتیجه جدا شدن پروتون از آن بدست آمده است، اسید (۲) اسید مزدوج باز (۲) بوده و در اثر انتقال پروتون به آن تشکیل شده است. به عنوان مثال در واکنش (a)  $F^-$  باز مزدوج HF (اسید) و  $H_3O^+$  اسید مزدوج  $H_2O$  (باز) است و در واکنش (b)  $NH_4^+$  اسید مزدوج  $NH_3$  (باز) و  $OH^-$  باز مزدوج  $H_2O$  (اسید) است.

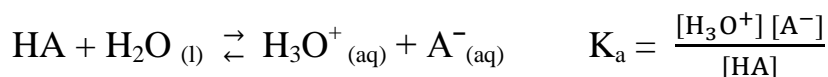
به مثالهای زیر دقت کنید:



در واکنش (c)  $HSO_4^-$  اسید برونشتد و  $SO_4^{2-}$  باز مزدوج آن است و در واکنش (d)  $PO_4^{3-}$  باز برونشتد و  $HPO_4^{2-}$  اسید مزدوج آن است.

### قدرت اسیدی و بازی

قدرت اسید برونشتد HA در محلول آبی به وسیله ثابت اسیدی (و یا ثابت تفکیک یونی اسید) تعیین می شود:



❖ چنانچه  $K_a > 1$  یا  $pK_a < 0$  باشد اسید قوی و اگر  $K_a < 1$  یا  $pK_a > 0$  باشد اسید ضعیف است.

❖ هر چه اسید قویتر باشد، باز مزدوج آن ضعیف تر و هر چه اسید ضعیف تر باشد، باز مزدوج آن قویتر خواهد

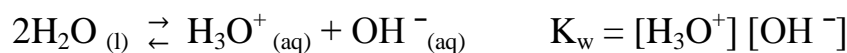
$$pK_a = -\log K_a \quad \text{بود.}$$

برای باز A نیز خواهیم داشت:



❖ چنانچه  $K_b < 1$  باشد، باز ضعیف است و مقدار اسید مزدوج آن در محلول کم خواهد بود.

از آنجا که مولکول  $H_2O$  آمفی پروتیک است واکنش انتقال پروتون از یک مولکول آب به دیگری (خود پروتون کافت) بصورت زیر می باشد:



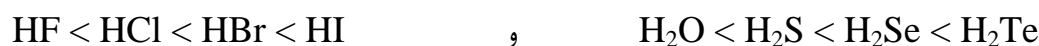
**نکته:** مقدار  $K_w$  در دمای  $25^\circ C$  برابر  $10^{-14} \times 1/100$  می باشد و از آن برای ارتباط دادن  $K_a$  و  $K_b$  یک اسید و باز مزدوج آن استفاده می شود:

$$K_a K_b = K_w \quad , \quad pK_a + pK_b = pK_w \quad , \quad pK_w = 14$$

### بررسی تغییرات قدرت اسیدی و بازی در جدول تناوبی

۱- قدرت اسیدی در گروههای جدول تناوبی، از بالا به پایین با افزایش عدد اتم مرکزی و افزایش نرمی آن افزایش می یابد.

ترتیب افزایش قدرت اسیدی:



ترتیب کاهش قدرت بازی در باز مزدوج:



۲- در هر دوره از جدول تناوبی، از چپ به راست با افزایش عدد اتمی و کاهش شعاع اتمی، قدرت اسیدی ترکیبهای دوتایی هیدروژن دار افزایش می یابد.



۳- در آمونیاک یا فسفین، جایگزینی اتمهای هیدروژن با گروههای الکترون دهنده آلکیل سبب افزایش قدرت بازی و جایگزینی آنها با گروههای الکترونکاتیو مانند فلئور یا کلر موجب کاهش قدرت بازی می شود.

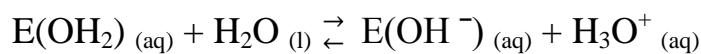


سوال ۱: یونهای  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HS}^-$  را بر اساس افزایش قدرت بازی مرتب نمایید.

نکته مهم: سه دسته اسید برونشتد می توان در نظر گرفت:

۱- اسیدهای آبدار (آپوشی شده) aqua acid

در این اسیدها، پروتون اسیدی از مولکول آب کوئوردینه شده به فلز مرکزی، جدا می شود.



برای مثال:

۲- هیدروکسو اسیدها hydroxoacid

در این اسیدها، پروتون اسیدی از گروه هیدروکسیلی جدا می شود که در مجاورت آن گروه اکسو (= O) وجود ندارد. برای مثال:

### ۳- اکسو اسیدها oxoacid

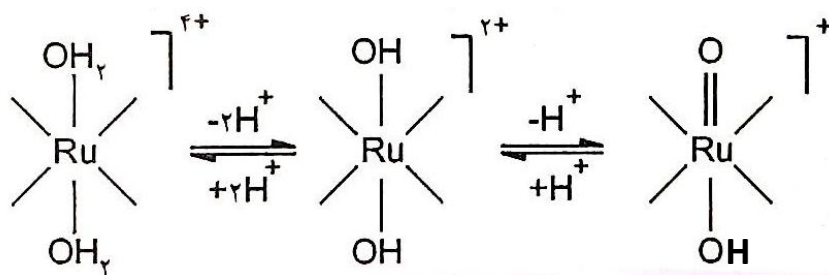
در این اسیدها، پروتون اسیدی از گروه هیدروکسیلی جدا می شود که در مجاورت آن گروه اکسو وجود دارد.

$H_2SO_4$  یک اکسو اسید است.

**نکته:** ارتباط بین اسیدها بصورت زیر است:



برای مثال:

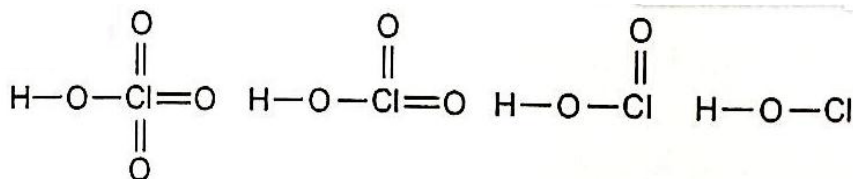
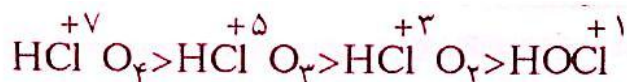


### نکات مهم:

- ❖ قدرت اسیدی در اکسو اسیدها، با افزایش تعداد پیوندهای اکسو در مقابل O-H افزایش می یابد.
- ❖ بر اساس قاعده پیشنهادی پاولینگ، برای اکسو اسیدهای تک هسته ای و با فرمول  $O_pE(OH)_q$  از رابطه  $pK_a \approx 8-5p$  محاسبه می شود که در آن p تعداد گروههای اکسو (اتمهای هیدروژن دار نشده) است.

❖ علاوه بر این، پاولینگ مطرح کرد که در اسیدهای چندپروتونه با  $q > 1$ ، مقادیر  $pK_a$  با انتقال هر پروتون به اندازه ۵ واحد افزایش می یابد.

❖ قدرت اسیدی اکسو اسیدهای کلر در محلول آبی بصورت زیر است:

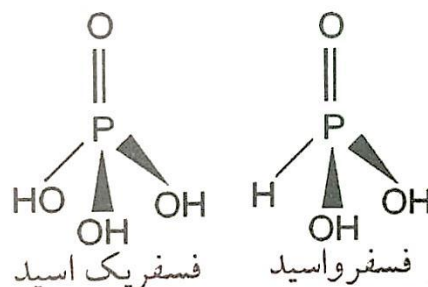
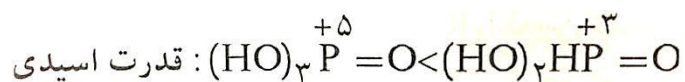


❖  $pK_a$  های محاسبه شده برای اکسو اسیدهای کلر از رابطه  $8-5p$  بصورت زیر می باشد: (مقادیر تجربی داخل پرانتز ذکر شده است)

$HClO_4$	$HClO_3$	$HClO_2$	$HClO$
-۷	-۲	۳	۸
(-۱۰)	(-۱)	(۲)	(۷/۲)

اگر به عدد اکسایش اتم کلر در این مجموعه توجه کنیم خواهیم دید که با افزایش عدد اکسایش اتم مرکزی، قدرت اسیدی نیز افزایش می یابد.

قدرت اسیدی فسفرو اسید از فسفریک اسید بیشتر است:



❖ در اسیدهای اکوا (کاتیونهای آبپوشی شده فلزهای واسطه) قدرت اسیدی عموماً با افزایش بار مثبت یون مرکزی

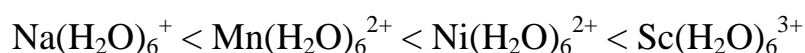
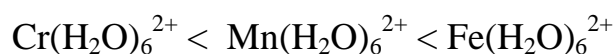
( $z$ ) و کاهش شعاع یونی آن ( $r_+$ ) افزایش می یابد. در رابطه  $\xi = \frac{z^2}{(r_+ + d)}$ ،  $z$  بار یون مرکزی،  $r_+$  شعاع یون مرکزی،  $d$  قطر مولکول آب و  $\xi$  پارامتر الکترواستاتیک است.

هر چه پارامتر  $\xi$  بزرگتر باشد، قدرت اسیدی بیشتر خواهد بود زیرا پروتون از مجاورت کاتیونی با بار مثبت بیشتر و شعاع یونی کوچکتر، راحتتر جدا می شود.

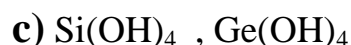
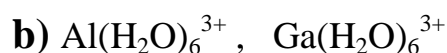
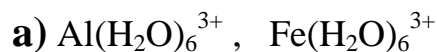
برای مثال:

❖ برای یونهایی که بار یکسانی دارند، در یک دوره از چپ به راست با کاهش  $r_+$ ، قدرت اسیدی افزایش می یابد (مقادیر  $z$  و  $d$  یکسانند).

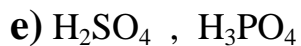
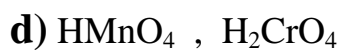
**قدرت اسیدی:**



**سوال ۲:** گونه های زیر را از نظر قدرت اسیدی با هم مقایسه کنید:







**نکته مهم:** باز مزدوج گونه ای است که یک پروتون از اسید مادر کمتر دارد.

**نکته مهم:** اسید مزدوج گونه ای است که یک پروتون از باز مادر بیشتر دارد.

**سوال ۳:** باز مزدوج اسیدهای زیر را تعیین کنید:



**سوال ۴:** اسید مزدوج بازهای زیر را تعیین کنید:



**نکته:** در محلول آبی، ترتیب قدرت اسیدی هالواستیک اسیدها بصورت زیر است:



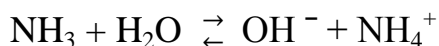
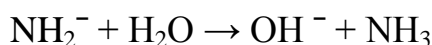
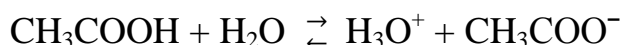
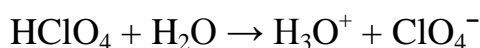
**نکته مهم:** هر چه استخلاف الکترونگاتیوتر باشد قدرت اسیدی بیشتر خواهد بود اما در فاز گازی پایداری آنیون اسید با افزایش قطبش پذیری اتم هالوژن افزایش می یابد و ترتیب قدرت اسیدی بصورت زیر می باشد:



ترتیب قطبش پذیری هالوژنها:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$

**نکته مهم:** در پدیده هم سطح کنندگی حلال، تمام اسیدها و بازهایی که از کاتیون و آنیون مخصوص حلال قوی تر باشند با آن متعادل می شوند و اسیدها و بازهایی که از کاتیون و آنیون سیستم حلال ضعیف تر باشند، با آن به حالت تعادل می رسند:

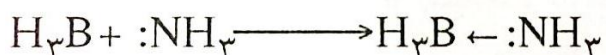
بنابراین، در محلولهای آبی رقیق، قویترین اسید بصورت  $\text{H}_3\text{O}^+$  است و قویترین باز (قلیا) بصورت  $\text{OH}^-$  است.



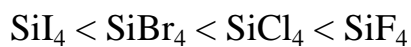
### اسید و باز لوئیس

✓ اسید مولکول یا کاتیونی است که در لایه ظرفیت خود، اوربیتال خالی داشته و می تواند جفت الکترون بپذیرد  
مانند  $\text{BH}_3$ .

✓ باز مولکول یا آنیونی است که در لایه ظرفیت خود، جفت الکترون ناپیوندی قابل واگذاری دارد مانند  $\text{NH}_3$ .



✓ قدرت اسیدی لوئیس در هالیدهای سیلیسیم با افزایش الکترونگاتیوی هالوژن افزایش می یابد:



✓ قدرت اسیدی لوئیس در هالیدهای بور (برخلاف مسئله الکترونگاتیوی) بصورت زیر است:

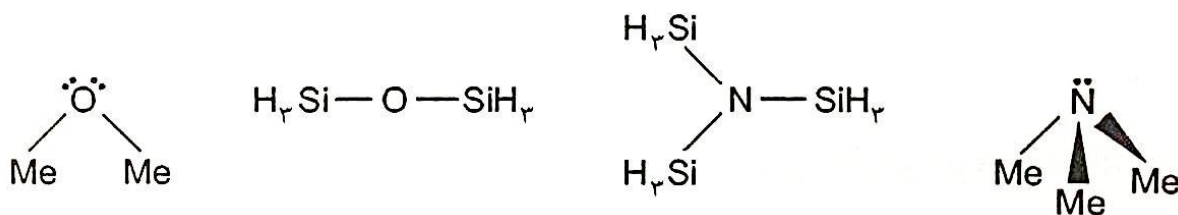


علت این است که:

**سوال ۵:** قدرت اسیدی لوئیس کدام بیشتر است؟  $\text{BeCl}_2$  یا  $\text{BCl}_3$

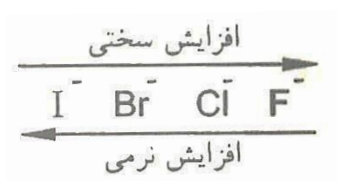
**سوال ۶:** قدرت بازی لوئیس  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  و  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$  و همچنین  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$  و  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{O}$  را با هم مقایسه کنید.

**نکته:** در سوال بالا، بدلیل تشکیل پیوند  $p\pi-d\pi$ ، ترکیب  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  ساختار مسطح مثلثی و  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$  ساختار خطی دارند.



## نظریه اسید و باز سخت و نرم

- تقسیم بندی گونه ها به اسید و بازهای سخت و نرم توسط پیرسون ارائه شد.
- ✓ اسید سخت گونه ای است که کوچک و فشرده بوده و قطبش پذیری اندکی داشته باشد. مانند: یونهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی،  $Al^{3+}$  و  $Ga^{3+}$  و ...
- ✓ باز سخت گونه ای است که کوچک و فشرده بوده و قطبش پذیری اندکی داشته باشد. مانند:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O$  و الکل ها،  $SO_4^{2-}$ ،  $NO_3^-$  و ...
- ✓ اسید سخت برای واکنش باز سخت را ترجیح می دهد (سخت با سخت).
- ✓ اسید سخت گونه ای است که ثابت تعادل ( $K_F$ ) واکنش آن با یونهای هالید در جهت  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$  افزایش می یابد و اسید نرم گونه ای است که  $K_F$  آن با یونهای هالید در جهت  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$  افزایش می یابد.
- ✓ اسید نرم گونه ای است که بار آن کم باشد و اندازه آن بزرگ بوده و بسیار قطبش پذیر باشد. مانند: یونهای فلزهای واسطه سنگین  $Pt^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,  $Ru^{3+}$  و ...
- ✓ باز نرم گونه ای است که اندازه آن بزرگ بوده و بسیار قطبش پذیر باشد. مانند:  $I^-$ ، مونو اکسید کربن،  $CN^-$  و ...
- ✓ اسید نرم تمایل به انجام واکنش با بازهای نرم دارند (نرم با نرم)
- سختی و نرمی اسیدها و بازها بطور تجربی از روی پایداری کمپلکسهایی که تشکیل می دهند تعیین می شود. اسید سخت تمایل به تشکیل پیوند با باز سخت و اسید نرم تمایل به تشکیل پیوند با باز نرم دارد و ترکیبهایی که از کنار هم قرار گرفتن دو گونه سخت و یا دو گونه نرم حاصل می شوند، پایدارترند. به همین دلیل ثابت تعادل واکنش اسید سخت با یون  $F^-$  که بازی سخت است و ثابت تعادل واکنش اسید نرم با یون  $I^-$  که بازی نرم است بیشتر است.



**نکته:** گونه های سخت قطبش پذیری کمتر و گونه های نرم قطبش پذیری بیشتری دارند.

**سوال ۷:** بیشتر سنگهای معدنی نیکل و مس بصورت سولفید وجود دارند درحالیکه آلومینیم بیشتر بصورت اکسید و کلسیم بصورت کربنات وجود دارد، علت چیست؟

در جدول زیر تعدادی از اسیدها و بازهای نرم و سخت آورده شده است:

تقسیم بندی اسیدها و بازهای لوئیس

نرم	متوسط	سخت	
$\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Au}^+$ , $\text{Hg}^+$ $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{BH}_3$	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ $\text{SO}_2$ , $\text{BBr}_3$	$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ $\text{SO}_3$ , $\text{BF}_3$	اسید
$\text{H}^-$ , $\text{R}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{CO}$ $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{R}_3\text{P}$ $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{R}_3\text{S}$	$\text{NO}_2^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{Br}^-$ $\text{N}_3^-$ , $\text{N}_2$ , $\text{SCN}^-$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	$\text{F}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ $\text{O}^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ $\text{ClO}_4^-$	باز

**نکته:**  $\text{SO}_2$  مایع یک اسید لوئیس نرم است و در نقش حلال بدون پروتون است و بازهای لوئیس نرم مانند بنزن، فسفینها و سولفیدهای آلکیل دار را در خود حل می کند.

**سوال ۸:** یون  $\text{Fe}^{3+}$  با کدام یون هالید  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  بهتر واکنش می دهد؟

**سوال ۹:** یون  $Ru^{3+}$  با کدام یون هالید  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  بهتر واکنش می دهد؟

### رفتار اسیدی و بازی در سیستم حلال

▪ سیستم حلال برای هر حلال بدون پروتونی که بتواند واکنش تفکیک خودبخود را انجام دهد و به آنیون و کاتیون ویژه اش تفکیک شود، بکار گرفته می شود.

برای مثال در حلال  $BrF_3$  واکنش تفکیک بصورت زیر است:



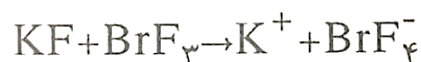
$BrF_2^+$  کاتیون ویژه حلال (اسید مزدوج) و  $BrF_4^-$  آنیون ویژه حلال (باز مزدج) است.

▪ در سیستم حلال، هر ماده ای که ضمن حل شد در حلال، از طریق مستقیم و یا واکنش با حلال، کاتیون ویژه آن را تولید کند اسید است و چنانچه آنیون ویژه حلال را تولید کند، باز است.

بدین ترتیب بر اساس واکنش های زیر  $SbF_5$  در  $BrF_3$  یک اسید است زیرا در واکنش با حلال، کاتیون  $BrF_2^+$  را تولید می کند:



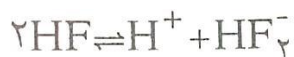
گونه  $KF$  در  $BrF_3$  باز است زیرا آنیون  $BrF_4^-$  را تولید می کند:



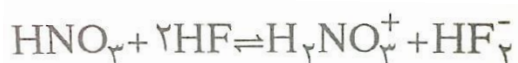
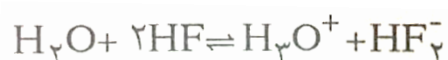
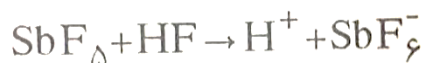
نمونه های دیگر برای حلالهای بدون پروتون (آپروتیک)  $AsBr_3$  و  $PBr_5$  می باشند:



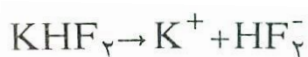
حلالهای پروتونی (پروتیک) خودبخود تفکیک شونده مانند:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  نیز با تعریف سیستم حلال مطابقت دارند. برای مثال واکنش تفکیک  $\text{HF}$  بصورت زیر است:



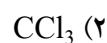
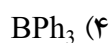
**نکته مهم:** در  $\text{SbF}_5$  اسید  $\text{HF}$  و  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{HNO}_3$  در  $\text{HF}$  باز هستند:



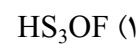
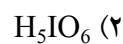
**نکته:** در  $\text{KHF}_2$  رفتار بازی دارد زیرا در نتیجه تفکیک مستقیم آنیون ویژه حلال  $\text{HF}_2^-$  تولید می کند:



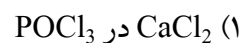
**تست ۱:** در مقابل  $\text{NH}_3$  به عنوان باز لوئیس، کدام مولکول ضعیفترین اسید لوئیس است؟



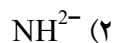
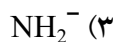
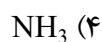
**تست ۲:** کدام اسید از همه ضعیفتر است؟



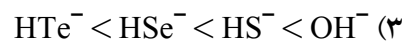
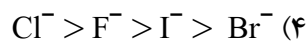
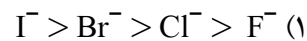
**تست ۳:** کدام جسم حل شدنی در حلال داده شده بصورت اسید عمل می کند؟



**تست ۴:** باز مزدوج NH<sub>4</sub><sup>+</sup> کدام است؟



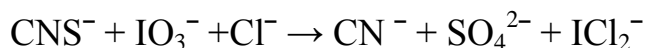
**تست ۵:** ترتیب قدرت بازی در کدام گزینه درست است؟



**تست ۶:** کدام گونه اسید لوئیس است؟



**تست ۷:** واکنش زیر را پس از انجام در محیط اسیدی موازنه کرده و نسبت  $\frac{CNS^-}{IO_3^-}$  کدام است؟





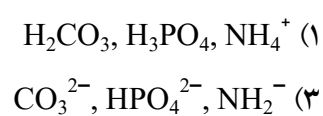
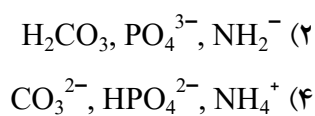
$$\frac{3}{2} \text{ (۴)}$$

$$\frac{2}{1} \text{ (۳)}$$

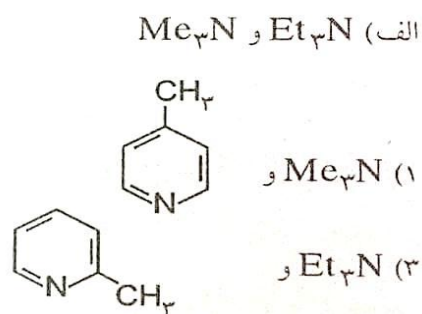
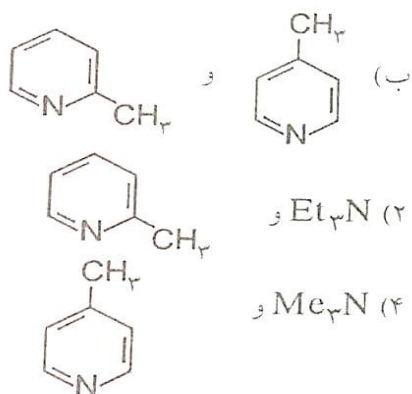
$$\frac{2}{3} \text{ (۲)}$$

$$\frac{1}{1} \text{ (۱)}$$

**تست ۸:** باز مزدوج  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NH}_3$  به ترتیب از راست به چپ کدامند؟



**تست ۹:** از هر مجموعه، کدام گونه نسبت به  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  باز قوی تری است؟



## اسید و باز لاکس - فلاد

بر اساس این تعریف، باز ماده ای است که یون اکسید  $O_2^-$  را می دهد و اسید ماده ای است که یون اکسید  $O_2^-$  را می پذیرد.

برای مثال:

**نکته:** از تعریف لاکس - فلاد در سیستم های خشک (بدون دخالت حلال) و همچنین در دماهای بالا و حالت مذاب مانند صنایع سرامیک سازی و شیشه و متالورژی کاربرد دارد. برای مثال:

**نکته مهم:** بر اساس تعریف لاکس - فلاد  $ZnO$  می تواند در برخی موارد اسید و گاهی باز باشد یعنی خاصیت آمفوتری دارد:

**نکته:** از تعریف لاکس - فلاد برای انتقال آنیونهای دیگر مانند هالیدها، سولفید و کربوآنیون هم بکار می رود. برای مثال:

## تعریف کلی اسید و باز

همه شیمییدانها اسید را ماده ای می دانند که یک گونه مثبت ( $H^+$  یا کاتیون حلال) می دهد و یا یک گونه منفی را می پذیرد (یون اکسید یا یک زوج الکترون و ...). و باز را ماده ای می دانند که یک گونه منفی ( $OH^-$  یا آنیون حلال یا یک یون اکسید) می دهد و یا یک گونه مثبت (یون  $H^+$ ) را می پذیرد.

## ابراسید superacid

ابراسیدها حدود  $10^6-10^{10}$  برابر قویتر از تمام محلولهای اسیدهای غلیظ در آب می باشند. توجه کنید که این ابراسیدها در محیط غیرآبی وجود دارند زیرا قویترین اسید در آب  $H_3O^+$  است.

گونه  $SbF_5$  یک اسید لوئیس قوی است. در یک حلال پروتون دهنده اسیدی مانند HF یا  $H_2S_2O_7$  یا  $HSO_3 \cdot nSO_3$  ترکیب  $SbF_5$  تولید یک ترکیب پروتون دهنده بسیار قوی می کند که به آن ابر اسید می گویند:

## اسید جادویی:

مخلوط یک به یک مولار از  $HSO_3F$  و  $SbF_5$  را اسید جادویی می نامند. این اسید آنقدر قوی است که می تواند ترکیبات آروماتیک را هم پروتون دار کند.

**سوال ۱۰:** گونه های  $BMe_3$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$  را بر اساس قدرت نسبی اسید لوئیس مرتب کنید.

سوال ۱۱: کدام ترکیب زیر خصلت اسیدی بیشتری دارد؟



سوال ۱۲: هیدروژن کدام هیدرکربن زیر خصلت اسیدی بیشتری دارد؟

استیلن، اتیلن، اتان

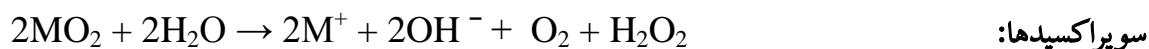
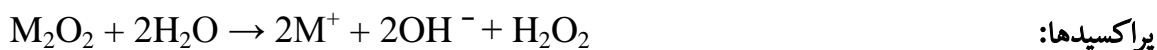
### شیمی توصیفی عناصر

- ❖ هیدروژن اولین عنصر از نظر فراوانی در کل کائنات است.
- ❖ هیدروژن در زمین از نظر فراوانی رتبه سوم را دارد.
- ❖ هیدروژن سه ایزوتوپ دارد:  $^1H$ ،  $^2H$  یا  $D$  و  $^3H$  یا  $T$
- ❖ آب سبک همان  $H_2O$  و آب سنگین  $D_2O$  است.
- ❖ مولکول دی هیدروژن ( $H_2$ ) بی رنگ و بی بو است و به مقدار کمی در حلالهای مختلف حل می شود. برای تهیه آن در آزمایشگاه می توان از الکترولیز آب یا از واکنش یک فلز مانند روی با محلول رقیق یک اسید استفاده کرد:

در صنعت بصورت زیر تهیه می شود:

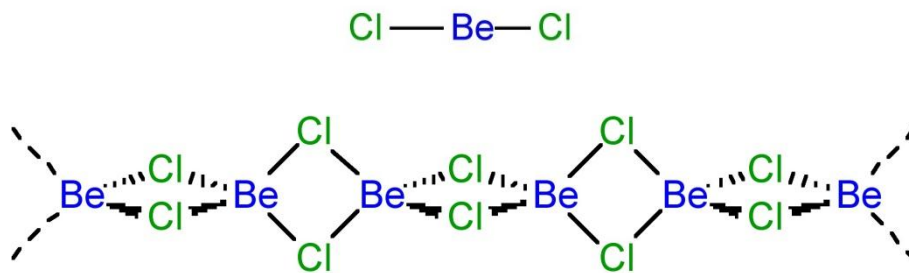
❖ در صنعت به مخلوط ( $H_2 + CO$ ) اصطلاحاً گاز سنتز می گویند.

❖ واکنش هیدرولیز اکسیدها، پراکسیدها و سوپراکسیدهای فلزهای قلیایی بصورت زیر است:



❖ مولکولهای خطی Be مانند  $BeCl_2$  در فاز گازی بصورت منفرد وجود دارند اما در حالت جامد و یا مایع دارای

عدد کوئوردیناسیون ۴ بوده و بصورت پلیمری هستند. مثلاً  $(BeCl_2)_n$



❖ از کاربرد کلسیم در تولید گاز استیلن ( $C_2H_2$ ) استفاده می شود:

❖ کاربردهای  $MC_2$  ساختار بلوری مشابه  $NaCl$  دارند.

❖ آنتالپی یونش بور بسیار زیاد است بطوریکه شبکه بلور نمی تواند انرژی لازم را تامین کند و در نتیجه کاتیون بور بصورت  $B^{3+}$  تشکیل نمی شود.

❖ بور ترکیبات کووالانسی تشکیل می دهد و ترکیبات یونی تشکیل نمی دهد.

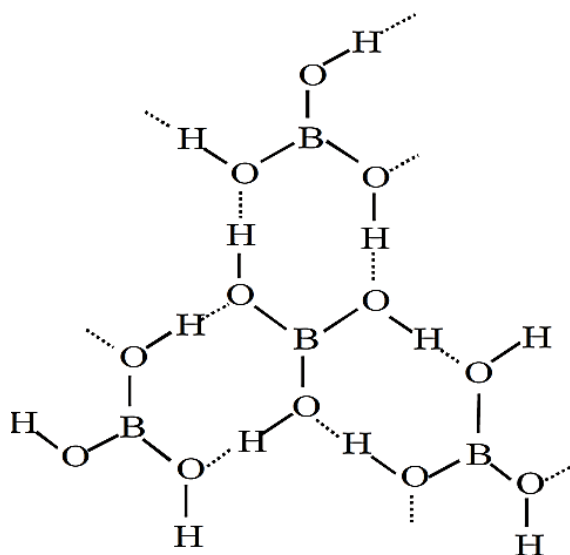
❖ گونه های  $B_2O_3$  و  $B(OH)_3$  (بوریک اسید) خصلت اسیدی دارند ولی  $Al(OH)_3$  یک هیدروکسید قلیایی است که البته خواص آمفوتری بسیار ضعیفی را از خود نشان می دهد.

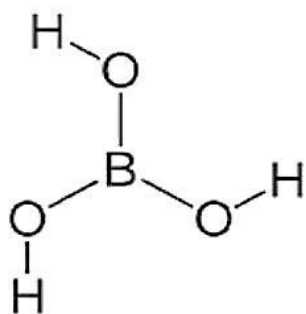
❖ تمام شکل‌های متبلور بور دارای بیست وجهی  $B_{12}$  می باشند.

❖ بورنیتريد (BN) یک ماده دیرگداز است که با  $C_2$  هم الکترون است و ساختار آن بصورت ورقه ای (مشابه گرافیت) است.

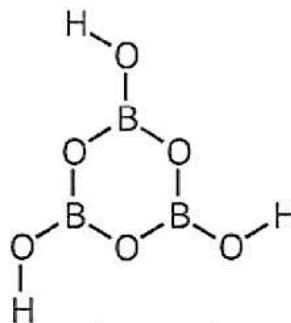
❖ گونه BN به فرم کریستالهای مکعبی نیز تشکیل شده است و به آن بورازون می گویند.

❖ از حرارت دادن بوریک اسید  $(B(OH)_3)$  که گاهی به آن اورتوبرویک اسید هم گفته می شود، متابوریک اسید  $(B_3O_3(OH)_3)$  تشکیل می شود:





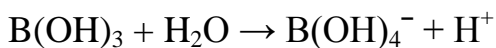
Orthoboric acid



Metaboric acid

❖ بوریک اسید به عنوان دهنده پروتون عمل نمی کند بلکه به عنوان پذیرنده  $\text{OH}^-$  یا یک اسید لوئیس عمل می

کند:



❖ بطور کلی به آنیون های اکسیژن دار بور، بورات گفته می شود:

سوال ۱۳: چرا هالیدهای بور بصورت مونومری هستند اما هالیدهای عناصر دیگر گروه سوم بصورت الیگومر

هستند؟

❖ عنصر بور تعداد زیادی هیدریدهای مولکولی به نام بوران تشکیل می دهد. بوران ها همگی جز ترکیبات با

کمبود الکترون محسوب می شوند و در آنها پیوندهای  $(3C-2e)$  وجود دارد:

❖ گونه  $BH_4^-$  یک ماده کاهنده می باشد که منبع تولید یون هیدرید  $H^-$  می باشد.

❖ بوران ها و آنیون بوران ها ساختارهای جالب و متنوعی دارند. از جمله:

#### ۱- ساختار کلاستر کلوزو یا قفس مانند:

در این حالت اسکلت بندی حاصل از اتم های بور بصورت بسته است و یک چندوجهی بوجود می آید. فرمول

عمومی بصورت  $[B_nH_n]^{2-}$  است. مانند:

#### ۲- ساختار کلاستر نیدو یا لانه مانند

در این حالت اسکلت بندی حاصل از اتم های بور بصورت باز است و یک چندوجهی ناقص بوجود می آید.

فرمول عمومی بصورت  $[B_nH_{n+3}]^-$  و  $B_nH_{n+4}$  است. مانند:

#### ۳- ساختار کلاستر آراچینو یا تار عنکبوت

در این حالت اسکلت بندی حاصل از اتم های بور بصورت باز است و میتوان با حذف دو راس از یک ساختار

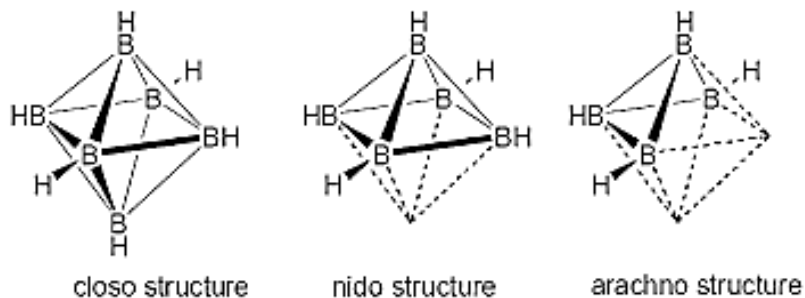
کلوزو این ساختار را بوجود آورد. فرمول عمومی بصورت  $[B_nH_{n+5}]^-$  و  $B_nH_{n+6}$  است. مانند:

#### ۴- ساختار کلاستر هیفو یا نازک

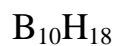
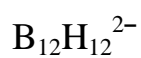
در این حالت اسکلت بندی حاصل از اتم های بور بصورت باز است و میتوان با حذف سه راس از یک ساختار

کلوزو این ساختار را بوجود آورد. فرمول عمومی بصورت  $[B_nH_{n+7}]^-$  و  $B_nH_{n+8}$  است. مانند:

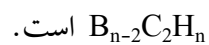




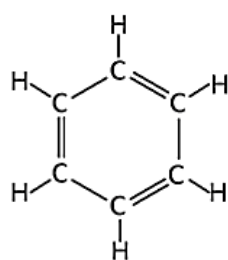
سوال ۱۴: تعداد الکترونهاي والانس در هر ساختار را مشخص کنید؟



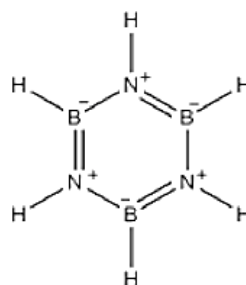
❖ کربورانها ترکیباتی هستند که از کربن، هیدروژن و بور تشکیل شده اند و فرمول عمومی کربوران ها بصورت



❖ بورازین یا بنزن معدنی شباهت ظاهری با بنزن دارد و هر دو هم الکترون هستند:



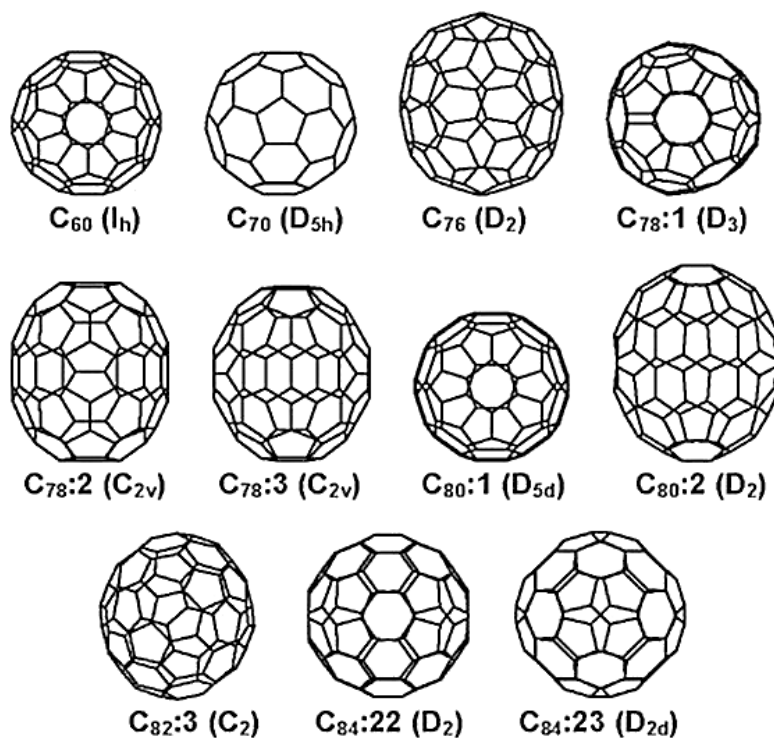
Benzene

Borazine  
Inorganic Benzene

❖ حملات الکتروفیلی و نوکلئوفیلی در بورازین بصورت زیر است:

❖ آلکیل های آلومینیوم معمولا بصورت دimer هستند. مانند:

❖ فولرن ها سومین حالت آلوتروپی کربن بعد از الماس و گرافیت می باشند. این ترکیبات بصورت توپ هایی با فرمول  $C_{60}$ ،  $C_{70}$  و ... وجود دارند.



❖ ساختار Si مشابه با الماس است.

❖ سیلیسیم برخلاف کربن پیوند  $p\pi-p\pi$  تشکیل نمی دهد.

❖ سیلیسیم تحت تاثیر هیچ اسیدی قرار نمی گیرد بجز HF و HCl که بصورت زیر واکنش می دهد:

- ❖  $\text{SiO}_2$  به دو صورت کوارتز و کریستوبالیت در طبیعت وجود دارد. در این ترکیبات هر اتم Si به چهار اتم O در آرایش چهاروجهی متصل شده است.
- ❖  $\text{SiO}_2$  خاصیت اسیدی دارد.
- ❖ ژرمانیوم یک شبه فلز است که در ساخت نیمه هادی ها از آن استفاده می شود.
- ❖ سرب یک اکسید جالب با فرمول  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  دارد که به آن سرب قرمز می گویند.
- ❖ ترکیبات تتراهالید قلع همگی اسید لوئیس هستند و قدرت اسیدی آنها بصورت:  
 $\text{SnF}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$  است.
- ❖ هیدرازین با فرمول  $\text{N}_2\text{H}_4$  یک باز دو ظرفیتی است:
- ❖ از هیدرازین در سوخت موشک استفاده می شود.
- ❖ آنیون آزید  $\text{N}_3^-$  با فلزات سنگین قابل انفجار هستند.
- ❖ از سدیم آزید در ساخت کیسه ایمنی در اتومبیل استفاده می شود.
- ❖ گاز NO یک را دیکال است که پارامغناطیس است.
- ❖  $\text{NO}_2$  قهوه ای و پارامغناطیس است.
- ❖  $\text{N}_2\text{O}_4$  بی رنگ است و دیامغناطیس است و اکسند ه قوی محسوب می شود.
- ❖  $\text{N}_2\text{O}_5$  ساختار مسطح دارد و دیامغناطیس می باشد.
- ❖ در جدول زیر نام، فرمول و ساختار چند اکسو اسید فسفر آورده شده است:

Oxoacids of Phosphorous-Structure:

Name	Formula	Structure
Hypophosphorous acid	$H_3PO_2$	$\begin{array}{c} H \\   \\ H - P - OH \\    \\ O \end{array}$
Orthophosphorous acid	$H_3PO_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ HO - P - OH \\   \\ H \end{array}$
Hypophosphoric acid	$H_4P_2O_6$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ HO - P - P - OH \\   \quad   \\ HO \quad OH \end{array}$
Orthophosphoric acid	$H_3PO_4$	$\begin{array}{c} O \\    \\ HO - P - OH \\   \\ OH \end{array}$
Pyrophosphoric acid	$H_4P_2O_7$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ HO - P - O - P - OH \\   \quad   \\ HO \quad OH \end{array}$

❖ فسفازین ها ترکیباتی هستند که بصورت حلقوی یا زنجیری هستند و اتم های N و P بصورت یک در میان قرار

دارند و بر روی هر اتم فسفر دو استخلاف قرار می گیرد:

❖  $O_2$  پارامغناطیس و  $O_3$  دیامغناطیس است.

❖  $H_2O_2$  در محیط اسیدی پایدارتر است و در محیط بازی بسرعت تجزیه می شود و گاز  $O_2$  آزاد می کند.

❖ پرواکسیدها بصورت  $O_2^{2-}$  و سوپراکسیدها بصورت  $O_2^-$  هستند.





❖ در جدول زیر نام، فرمول و ساختار چند اکسو اسید گوگرد آورده شده است:

Name	Molecular Formula	Structure
Sulphurous acid	$H_2SO_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ HO-S-OH \end{array}$
Sulphuric acid	$H_2SO_4$	$\begin{array}{c} O \\    \\ HO-S-OH \\    \\ O \end{array}$
Thiosulphuric acid	$H_2S_2O_3$	$\begin{array}{c} S \\    \\ HO-S-OH \\    \\ O \end{array}$
Dithionous acid	$H_2S_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ HO-S-S-OH \end{array}$
Dithionic acid	$H_2S_2O_5$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ HO-S-S-OH \\    \\ O \end{array}$

❖ اکسو اسیدهای هالوژنی قابل تشکیل شدن به اضافه نام، ساختار و فرمول آنها در دو جدول زیر آورده شده است:

	Oxidation State	Fluorine	Chlorine	Bromine	Iodine
Hypochalous acids	+1	HOF	HOCl	HOBr	HOI
Halous acids	+3	----	HClO <sub>2</sub>	----	----
Halic acids	+5	----	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
Perhalic acids	+7	----	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub>

**Oxoacids of Halogens**

COMPOUND	STRUCTURE	FORMULA
Hypochlorous acid		HOCl
Chlorous acid		HOClO
Chloric acid		HOClO <sub>2</sub>
Perchloric acid		HOClO <sub>3</sub>

❖ واکنش بین هالوژن ها بسیار مهم است. مثال:

❖ هلیوم از مخازن گاز طبیعی استخراج می شود و نمی توان آنرا از تقطیر جز به جز هوا بدست آورد.

❖ Ne, Ar, Kr و Xe از تقطیر جز به جز هوا بدست می آیند.

# شیمی معدنی

## تست های فصل ششم

مفاهیم اسید و باز و شیمی توصیفی عناصر

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- کدام ترتیب در مورد قدرت نسبی اسیدهای لوئیس درست است؟



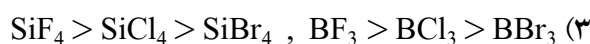
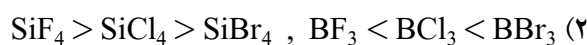
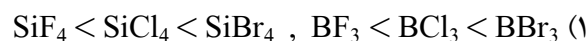
۲- کدامیک از ترکیبهای زیر اسید قوی تری است؟



۳- نام کدام یون نادرست است؟



۴- کدام ترتیب در مورد قدرت اسیدی هالیدهای بور و سیلیسیم صحیح است؟



۵- در واکنش سدیم هیدرید با آمونیاک مایع، کدام گونه شیمیایی آزاد نمی شود؟



۶- کدامیک از نمونه های زیر مثالی زیر از یک کربوران است؟



۷- کدام ترکیب طبیعی کلسیم به ژئیس معروف است؟







۱۳- کدام گونه قدرت اسیدی بیشتری دارد؟



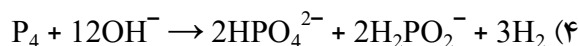
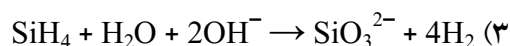
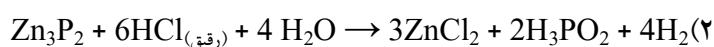
۱۴- کدامیک از ترکیبات الف)  $\text{SiMe}_4$  ب)  $\text{SiCl}_4$  ج)  $\text{CCl}_4$  د)  $\text{CMe}_4$  با آب واکنش می دهد؟

(۱) ب (۲) الف و ب (۳) الف و ب و ج (۴) هیچکدام

۱۵- کدام گونه حلال بازی بدون پروتون نیست؟

(۱) فسفین آلکیل (۲) بنزن (۳)  $\text{SO}_2$  (۴) سولفید آلکیل

۱۶- کدامیک از واکنشهای زیر درست است؟



۱۷- نام گونه های  $\text{H}_3\text{IO}_5$ ،  $\text{HIO}_4$ ،  $\text{IOH}$ ،  $\text{H}_5\text{IO}_6$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

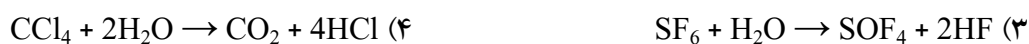
(۱) اسید فروپریدیک، اسید متاپریدیک، اسید هیپویدو و اسید پاراپریدیک

(۲) اسید پاراپریدیک، اسید هیپویدو، اسید پریدیک و اسید مزوپریدیک

(۳) اسید متاپریدیک، هیدروکسیدید، اسید پاراپریدیک و اسید هیپویدو

(۴) اسید مزوپریدیک، اسید هیپویدو، اسید پاراپریدیک و اسید متاپریدیک

۱۸- کدامیک از واکنش های زیر در شرایط عادی انجام پذیر است؟



۱۹- از ترکیبات  $a = \text{BaH}_2$ ,  $b = \text{PbH}_{0.9}$ ,  $c = \text{NaH}$ ,  $d = \text{AsH}_3$  هیدرید نمکی کدام است؟

- (۱) تنها b (۲) تنها c (۳) b و d (۴) a و c

۲۰- بنزن معدنی کدام است؟

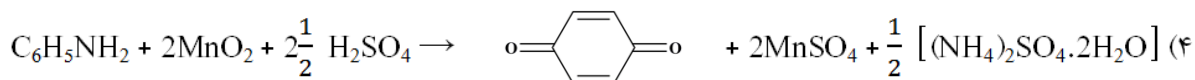
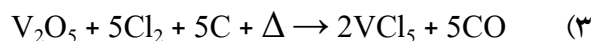
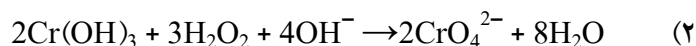
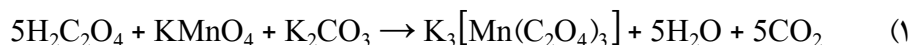
- (۱)  $(\text{BN})_n$  (۲)  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  (۳)  $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$  (۴)  $\text{B}_6\text{H}_6$

۲۱- برای تهیه  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  کدام مواد بکار می روند؟

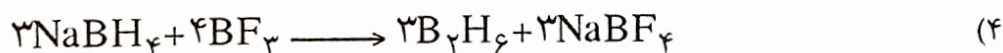
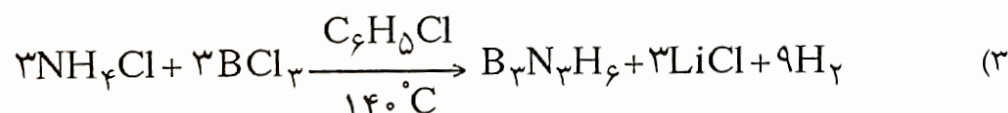
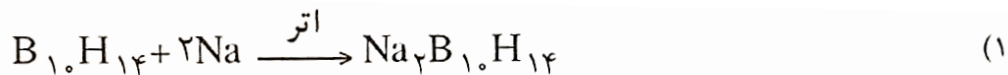
- (۱)  $\text{TiCl}_4$  و  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (۲)  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

- (۳)  $\text{TiCl}_4$  و  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  و پیریدین (۴)  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

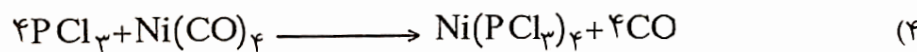
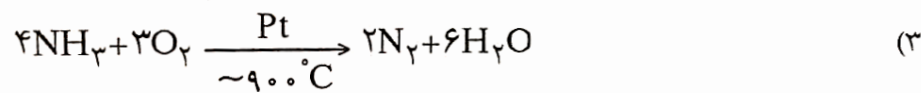
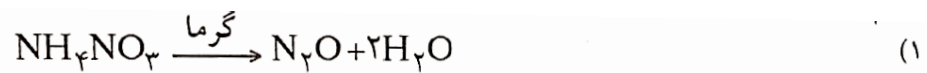
۲۲- کدام واکنش نادرست است؟



۲۳- کدام واکنش نادرست است؟



۲۴- کدام واکنش نادرست است؟



# شیمی معدنی

## کلید تست های فصل ششم

### مفاهیم اسید و باز و شیمی توصیفی عناصر

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

سوال	جواب
۱	۱
۲	۴
۳	۲
۴	۲
۵	۱
۶	۳
۷	۲
۸	۴
۹	۱
۱۰	۱
۱۱	۲
۱۲	۳
۱۳	۴
۱۴	۲
۱۵	۳
۱۶	۳
۱۷	۲
۱۸	۲
۱۹	۴
۲۰	۲
۲۱	۳
۲۲	۳
۲۳	۳
۲۴	۳

# شیمی معدنی

## پاسخ تست های فصل ششم

مفاهیم اسید و باز و شیمی توصیفی عناصر

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

11)  $BMe_3$  کمترین خاصیت اسیدی دارد زیرا در وهله اول (Me) اثر القای مثبت

دارند. در حالت دیگر، ها به دلیل ششام بسیار کوچک آم فلورید و منگن بسیار کوتاه میوند / با بور

انگازیل میوند  $\pi$  از راه همبستگی اوربیتال هب الکترون / ناپویندی آم F با اوربیتال خالی

آم بور را بیشتر کرده است. پس قدرت اسیدی لوئیس  $BF_3$  از  $BCl_3$  و  $BBr_3$  کمتر در صفت

اسید  $BBr_3$  از صفت بیشتر است.

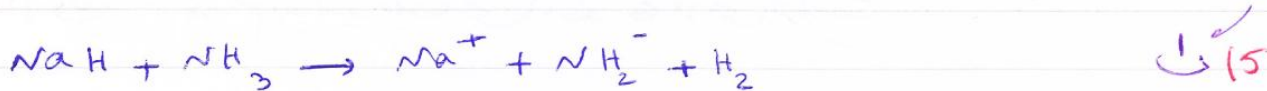
12) 4 قدرت اسیدی در نرده ها از بالا به پایین افزایش می یابد.

13) 2  $O^{2-}$  مورد اسید است.

14) 2 قدرت اسیدی لوئیس در حالتی که سیستم با افزایش الکترون دنا تقوی حالت / افزایش می یابد:



قدرت اسیدی لوئیس در حالتی که بور بر خلاف سلسله الکترون دنا تقوی (در باسغ فعال است)



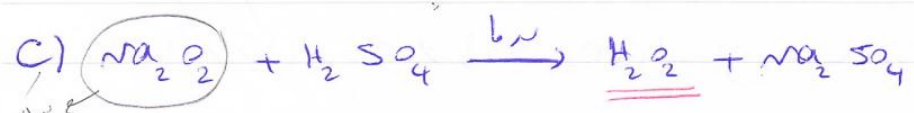
16) 3  $B_{(n-2)} C_2 H_n$  هستند زیرا فلز جزیره نشسته است.

17) 2

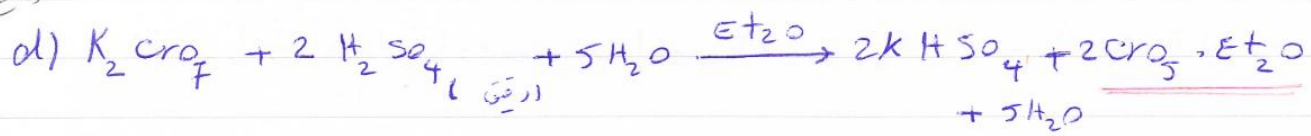




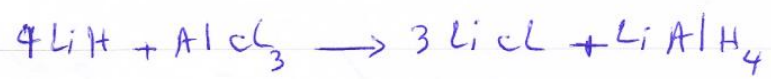
4 (8)



2  
2  
اسید



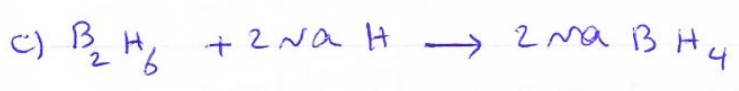
1 (9)



1 (10)



2 (11)

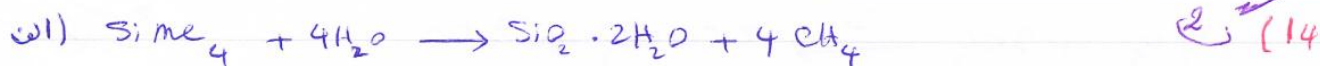


3 (12) هر کدام که اسید ضعیف تر باشد باز قوی تر است.



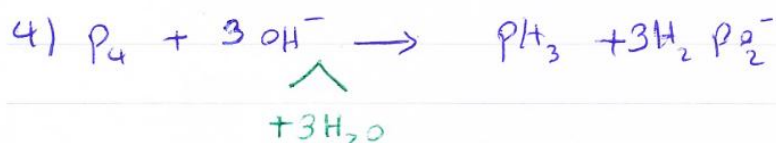
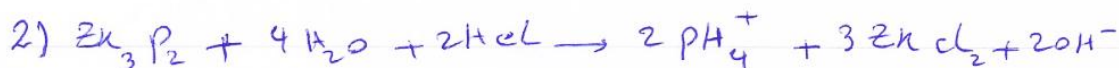
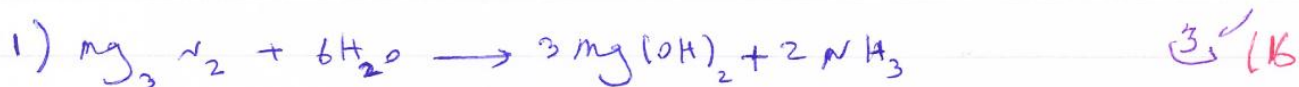
به دلیل اینکه بار مثبت بیشتری روی اتم  $Sc^{3+}$  است پس  $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$  اسید قوی تر است.

4 (13)



15) <sup>3</sup> دی اسید نوردیامیک ( $SO_2$ ) یک حلال هم بزرگ/5 و در آب اسید لوئیس نرم است و

باز هم نرم لوئیس مانند نیتروژن، سولفید هیدروژن و فسفینا در فرورد حل می کند.

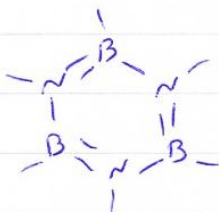


(17) <sup>2</sup>

18) <sup>2</sup> 1) مولکول  $CF_4$  پایدار است و با  $LiAlH_4$  واکنش نمی دهد.

3 و 4) مولکول های  $SF_6$  و  $CCl_4$  بسیار پایدار هستند و هیچ رادیکالی نمی توانند.

19) <sup>4</sup>  $BaH_2$  و  $NaAlH_4$  هیدرید های متالی هستند.



20) <sup>2</sup> بورازین یا هگزا/نیترو/سدی  $B_3H_6$

