

شیمی معدنی (جلد اول)

مجموعه شیمی

دکتر محمد یوسفی

مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه

پارسه

فصل اول تقارن (Symmetry)

- ۱-۱- عناصر تقارن ۱
- ۲-۱- گروه‌های نقطه‌ای ۵
- ۳-۱- دسته‌بندی گروه‌های نقطه‌ای ۵
- ۴-۱- تقارن در مولکولهای شبه هشت‌وجهی ۱۰
- ۵-۱- واپیچش‌های تقارنی در ترکیب‌های هشت‌وجهی ۱۲
- ۶-۱- حاصل ضرب‌های تقارنی ۱۳
- ۷-۱- عمل تقارنی S_n ۱۴
- ۸-۱- تصاویر برجسته نما ۲۳
- ۹-۱- نمایش ماتریسی عمل‌های تقارن ۲۵

فصل دوم آرایش الکترونی اتم

- ۱-۲- آرایش الکترونی اتم - جدول تناوبی عناصر ۴۵
- ۲-۲- بار موثر هسته اتم (Z_{eff} یا Z^*) ۴۶
- ۳-۲- ترم‌های طیفی ۴۸
- ۴-۲- قواعد هوند ۵۰
- ۵-۲- ترم‌های طیفی آرایش‌های الکترونی نا هم‌ارز ۵۱

فصل سوم خواص بنیادی اتم

- ۱-۳- یونش ۶۰
- ۲-۳- الکترون خواهی ۶۲
- ۳-۳- الکترون‌گاتیوی ۶۳

فصل چهارم جامدات یونی و فلزی

- ۱-۴- جامدهای یونی ۷۳
- ۲-۴- قواعد فاجانس ۷۴
- ۳-۴- سختی ترکیبات شیمیایی ۷۵

۷۵	۴ - ۴ - بلورها
۷۷	۴ - ۵ - بررسی ساختار بلوری چند نمونه جامد یونی
۸۱	۴ - ۶ - انتخاب ساختار اسپینل نرمال یا وارون
۸۲	۴ - ۷ - بررسی ساختار بلوری جامدهای یونی بر اساس انباشتگی آنیون
۸۳	۴ - ۸ - محاسبه انرژی شبکه بلوری
۸۶	۴ - ۹ - نقص در ساختار بلوری
۸۸	۴ - ۱۰ - محاسبه دانسیته در جامدهای یونی (فلزات)
۸۹	۴ - ۱۱ - انباشتگی در فلزات
۹۰	۴ - ۱۲ - آلیاژهای فلزی
۹۰	۴ - ۱۳ - پیوند در فلزها
۹۲	۴ - ۱۴ - نیمه رساناها

۱ / ۲۵

فصل پنجم نظریه پیوند ظرفیت

۱۰۷	۵ - ۱ - ساختار لوئیس
۱۰۷	۵ - ۲ - نظریه پیوند ظرفیت
۱۱۰	۵ - ۳ - نظریه VSEPR (دافعه الکترون‌های لایه ظرفیت)
۱۱۲	۵ - ۴ - عوامل موثر بر زوایای پیوندی
۱۱۴	۵ - ۵ - تعیین پایدارترین ساختار رزونانسی

فصل ششم اوربیتال مولکولی

۱۲۵	۶ - ۱ - مقدمه
۱۲۶	۶ - ۲ - انواع پیوندها
۱۲۷	۶ - ۳ - شرایط همپوشانی اوربیتال‌ها
۱۲۸	۶ - ۴ - نمودارهای اوربیتال‌های عناصر دوره اول
۱۲۹	۶ - ۵ - نمودارهای اوربیتال‌های مولکولی عناصر دوره دوم
۱۳۷	۶ - ۶ - طیف‌بینی فوتوالکترون
۱۳۹	۶ - ۷ - تعیین تعداد پیوندهای سه مرکزی - دو الکترونی

فصل هفتم اسیدها و بازها

۱۵۲	۷ - ۱ - تعریف‌ها
۱۵۵	۷ - ۲ - عوامل موثر در قدرت اسیدی و بازی
۱۵۶	۷ - ۳ - اسید و بازهای سخت و نرم

فصل اول

تقارن

تقارن (symmetry)

تقارن همراه با زیبایی است. هر مجموعه زیبا عنصرهایی از تقارن را در خود دارد. در این فصل عناصر و اعمال تقارن و کاربرد تقارن در اتمها و مولکولها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۱ عناصر تقارن

برای توصیف تقارن مولکول، از پنج عنصر تقارن استفاده می‌شود:

عناصر تقارن

- (الف) محور چرخشی محض (C_n)
- (ب) صفحه تقارن (σ)
- (ج) مرکز تقارن (i)
- (د) عمل یکسانی (E)
- (ه) محور چرخشی مرکب (S_n)

الف) محور چرخشی محض

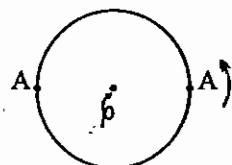
محور چرخشی خطی است که اگر سیستم را به اندازه $\frac{360}{n}$ حول آن بچرخانیم، سیستم از حالت اولیه‌اش قابل تشخیص نباشد. نماد محور تقارن C_n است.

محور C_1 :

$$1 = \frac{360}{1} = 360 = E = \text{عمل یکسانی}$$

محور C_2 :

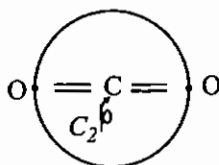
$$C_2 = \frac{360}{2} = 180$$



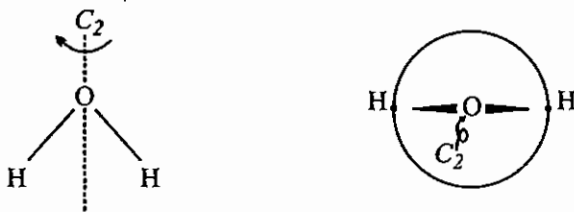
اگر در شکل فوق نقطه‌ی A را حول خط عمود بر مرکز، 180° بچرخانیم، همان شکل اولیه حاصل می‌شود، چون دو نقطه A با یکدیگر یکسان هستند. σ نمایانگر خط عمود بر صفحه در مرکز دایره است.

نکته: در گونه‌های خطی که دو سر آنها یکسان است، عمود بر مرکز، محور C_2 وجود دارد.

مثال: CO_2



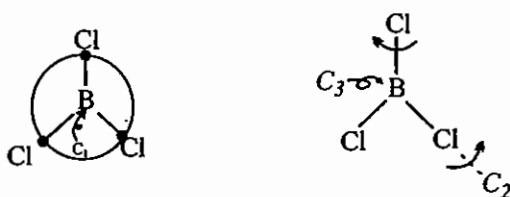
گونه‌هایی که روی محور واقعند هر قدر هم بچرخند از حالت اولیه قابل تمیز نخواهند بود بر این اساس انتظار می‌رود در مولکول‌های خمیده که دو سر آنها یکسان است، محور C_2 از اتم مرکزی و وسط دو اتم مجاور بگذرد. برای مثال مولکول H_2O را در نظر بگیرید:



محور C_3 :

$$C_3 = \frac{360}{3} = 120$$

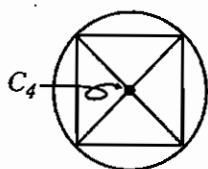
در مولکول‌های سه شاخه و مثلثی محور C_3 وجود دارد. مانند BCl_3 که محور C_3 در آن عمود بر صفحه مولکول است و از اتم مرکزی می‌گذرد. در این مولکول محورهای C_2 از یک پیوند $B-Cl$ و وسط دو پیوند دیگر می‌گذرند.



محور C_4 :

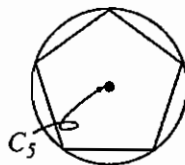
$$C_4 = \frac{360}{4} = 90$$

عمود بر مرکز ثقل مربع، محور C_4 وجود دارد. برای مثال در $PtCl_4^{2-}$ محور C_4 عمود بر صفحه مولکول است و از اتم مرکزی می‌گذرد. در این مولکول ۴ محور C_2 نیز وجود دارد. $C_4, 4C_2 \perp C_4$



محور C_5 :

$$C_5 = \frac{360}{5} = 72^\circ$$



(در دو هرمی پنج ضلعی مسطح مشروط بر اینکه همه اضلاع یکسان باشند، پنج محور C_2 عمود بر محور C_5 وجود دارد که از هر راس و وسط ضلع مقابل می‌گذرند.)

محور C_6 :

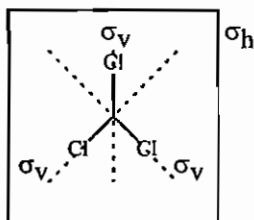
$$C_6 = \frac{360}{6} = 60^\circ$$

در گونه‌های شش ضلعی مسطح عمود بر مرکز، محور C_6 وجود دارد.



ب) صفحه تقارن:

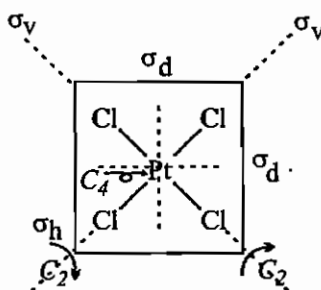
صفحه تقارن سطحی است که مولکول را به دو نیم می‌کند که هر نیمه تصویر آئینه‌ای نیمه دیگر است. نماد صفحه تقارن σ است. برای مثال در مولکول BCl_3 چهار صفحه تقارن وجود دارد.



انواع صفحه‌های تقارن

- ۱- σ_h : صفحه‌ای است که محور اصلی (محوری که بالاترین مقدار n را دارد)، بر آن عمود است، $(C_n \perp \sigma_h)$.
- ۲- σ_v : صفحه‌ای است که محور اصلی را در بر می‌گیرد.
- ۳- σ_d : نوعی σ_v است که نیمساز دو محور C_2 نیز می‌باشد.

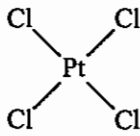
مثال: $PtCl_4^{2-}$ را در نظر بگیرید:



نکته: در مورد صفحه تقارن، هر گاه n زوج باشد، $\sigma^n = E$ است و هر گاه n فرد باشد، $\sigma^n = \sigma$ است.

ج) مرکز تقارن

مرکز تقارن نقطه‌ای است که اگر از هر یک از اتم‌ها به آن نقطه خطی وصل کنیم و به همان اندازه در همان راستا امتداد می‌دهیم، به اتم مشابهی می‌رسیم.



هرگاه n زوج باشد، $i^n = E$ است و هرگاه n فرد باشد، $i^n = i$ است. برای مثال $PtCl_4^{2-}$ مرکز تقارن دارد که این مرکز روی Pt واقع است.

د) عمل یکسانی

عنصر یکسانی، معادل محور چرخشی C_1 می‌باشد که شامل دوران به اندازه 360° است. با این عمل تقارن، هر شیء یا مولکول به حالت اولیه‌اش بر می‌گردد. افزون بر C_1 ، i^n و σ^n با n زوج، معادل عمل یکسانی هستند. عنصر یکسانی با علامت E نشان داده می‌شود و همه مولکول‌ها دارای عنصر یکسانی هستند.

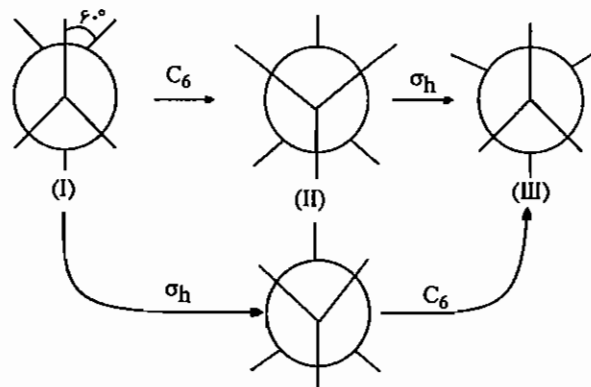
هـ) محور چرخشی مرکب (عمل چرخش - انعکاس)

محور چرخشی مرکب یک عمل تقارن ترکیبی است، این عمل تقارن شامل دو عمل، محور چرخشی C_n و انعکاس در صفحه‌ای عمود بر آن (σ_h) است. عمل‌های ترکیبی را با حاصلضرب تقارنی مشخص می‌کنند. نماد محور چرخشی S_n است.

دقت کنید که حاصلضرب‌های تقارنی همیشه از راست به چپ عمل می‌کنند (حاصل ضرب‌ها در S_n تعویض‌پذیر هستند ولی همه ضرب‌های تقارنی تعویض‌پذیر نیستند).

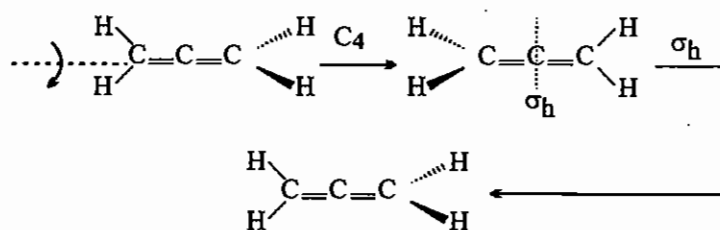
$$S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$$

مثال: اتان در حالت آنتی، محور S_6 دارد.

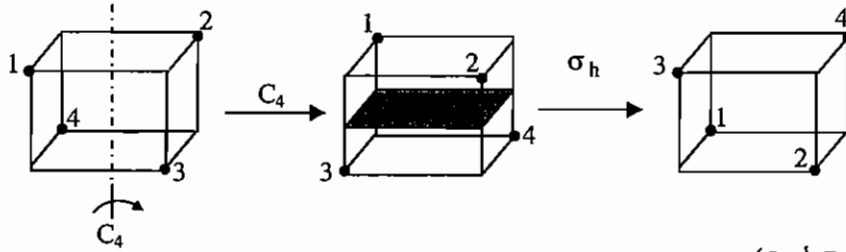


I و III هم‌ارز هستند.

به عنوان مثالی دیگر می‌توان از مولکول آلن نام برد که محور چرخشی مرکب S_4 دارد.



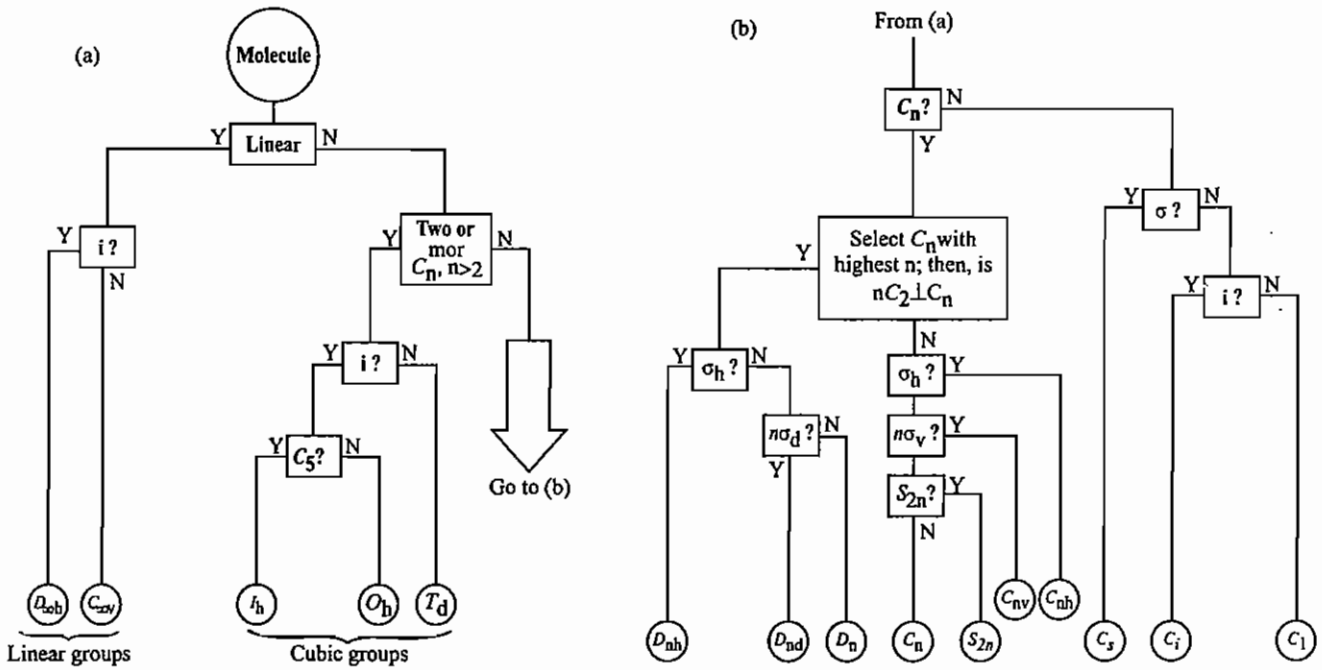
به عنوان مثالی دیگر می‌توان از ترکیب‌های چهاروجهی نام برد که محور S_4 دارند. یک چهاروجهی را می‌توان در یک مکعب محاط کرد. بر این اساس:



(صفحه خاکستری رنگ، σ_h است.)

۲-۱ گروه‌های نقطه‌ای

برای تعیین گروه‌های نقطه‌ای از نمودار زیر استفاده می‌کنند: (Y=Yes, N=NO)



۳-۱ دسته بندی گروه‌های تقارنی

۱- گروه‌های ساده

این گروه‌ها کم‌تقارن هستند و شامل C_s , C_i , C_1 می‌باشند که عمل‌های تقارنی آنها به ترتیب زیر است:

$$C_1: E$$

$$C_i: E, i$$

$$C_s: E, \sigma$$

۲- گروه‌های محوری

این گروه‌ها شامل موارد زیر هستند:

(الف) C_n : شامل n عمل تقارن است. این گروه حلقوی است یعنی همه عمل‌های تقارنی آن، از به توان رساندن یک عمل تقارنی به دست می‌آید (توان رساندن آن قدر ادامه می‌یابد تا به عنصر یکسانی برسیم).
برای مثال عمل‌های تقارنی C_3 عبارتند از:

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

(ب) C_{nv} : این گروه $2n$ عمل تقارنی دارد که شامل اعمال تقارنی C_n و $n\sigma_v$ است. برای مثال C_{2v} چهار عمل تقارنی دارد.

$$C_{2v} : C_2, 2\sigma_v, E(C_2^2)$$

(ج) C_{nh} : این گروه $2n$ عمل تقارنی دارد (C_{nh} با n فرد معادل S_n است).

(د) D_n : این گروه $2n$ عمل تقارنی دارد که شامل اعمال تقارنی C_n و $nC_2 \perp C_n$ می‌باشد.

(ه) D_{nd} : این گروه $4n$ عمل تقارنی دارد که شامل عناصر D_n و $n\sigma_d$ می‌باشد.

(و) D_{nh} : این گروه $4n$ عمل تقارنی دارد که شامل تقارن‌های D_n و σ_h است.

(ز) S_n : اگر n زوج باشد، n عمل تقارن دارد و اگر n فرد باشد، معادل C_{nh} است و $2n$ عمل تقارنی دارد.

$$S_2 \equiv i$$

نکته: S_7 معادل σ است و S_2 معادل عمل تقارنی i است.

۳- گروه‌های مکعبی

این گروه‌ها پرتقارن هستند و شامل موارد زیر می‌باشند:

(الف) گروه T : عمل‌های تقارنی مشخص‌کننده این گروه نقطه‌ای $4C_3$ است.

(ب) گروه T_d : $4C_3$ و $6\sigma_d$ مشخص‌کننده این گروه نقطه‌ای است. T_d ، 24 عمل تقارنی دارد.

(ج) گروه T_h : شامل عمل‌های تقارنی T و مرکز تقارن است.

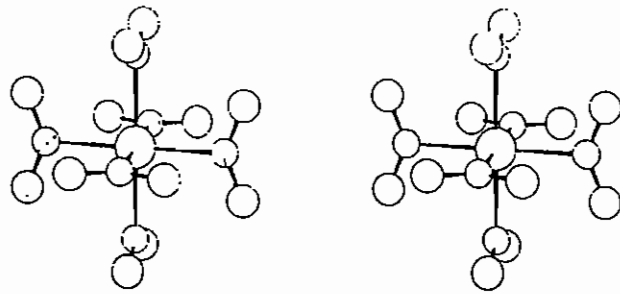
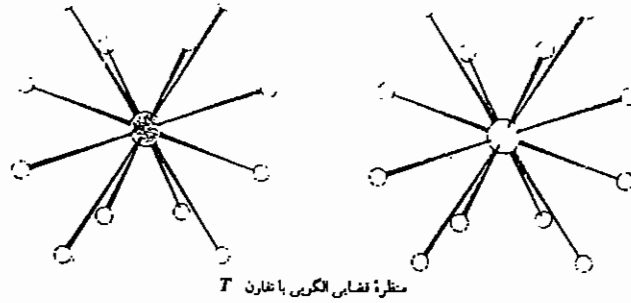
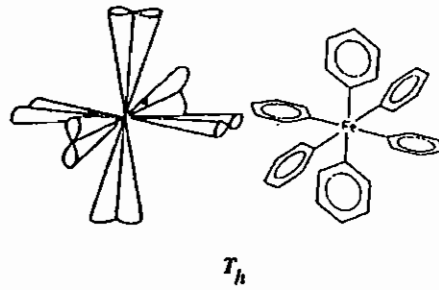
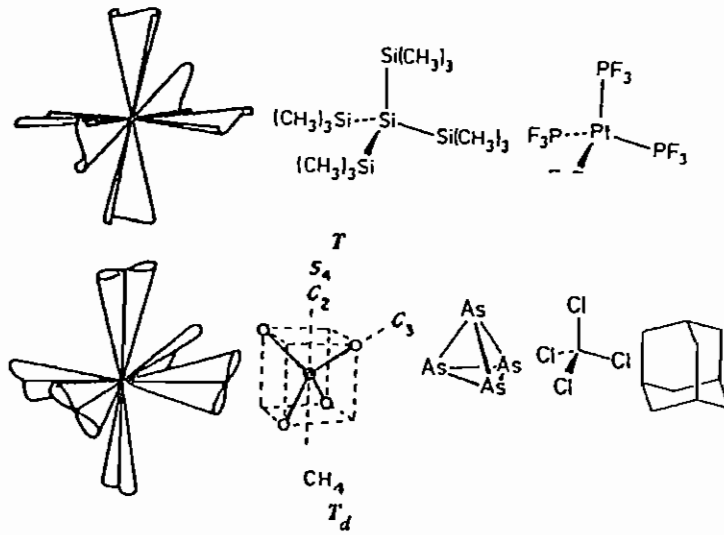
(د) گروه O : در این گروه نقطه‌ای $4C_3$ و $3C_4$ قابل تشخیص است.

(ه) گروه O_h : شامل اعمال تقارنی O و مرکز تقارن است. این گروه، 48 عمل تقارنی دارد.

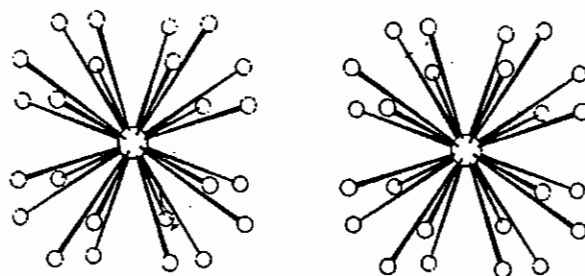
(و) گروه I : شامل محوره‌های C_5 ، C_3 و C_2 می‌باشد و 60 عمل تقارنی دارد.

(ز) گروه I_h : با اضافه کردن i به عمل‌های تقارنی I ، تقارن کامل I_h که شامل 120 عمل تقارنی است به دست می‌آید.

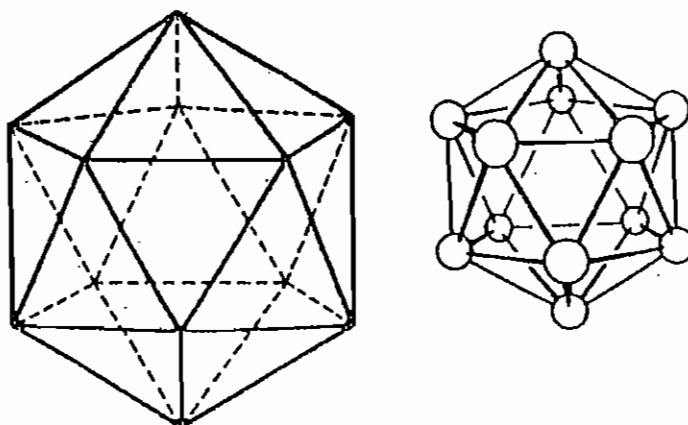
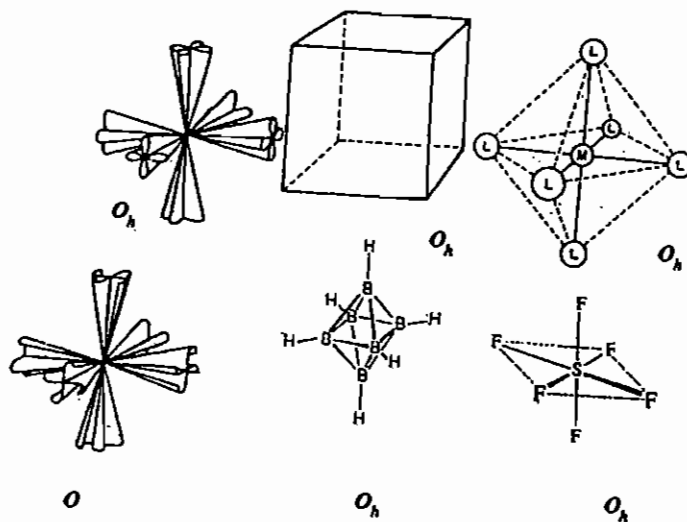
به گروهی که در آن کلیه عمل‌های ضرب، تعویض‌پذیر باشند، گروه آبلی می‌گویند (گروه‌های C_n ، S_n ، C_{2v} و D_2 از جمله گروه‌های آبلی هستند).



منظره فضایی یون کمپلکس $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ با گروه نقطه‌ای T_h



مختار: نمایش الکترون با فلز O

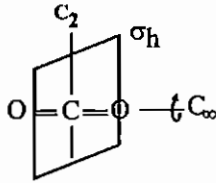


ساختار یون $B_{12}H_{12}^{2-}$ و یک بیست وجهی با تقارن I_h

نکته: گونه‌ای متقارن‌تر است که تعداد اعمال تقارنی بیشتری دارد (تعداد اعمال تقارنی هر گونه را با توجه به گروه نقطه‌ای به دست می‌آورند).

مثال: به روش تعیین گروه‌های نقطه‌ای در مولکول‌های زیر توجه کنید.

۱) CO_2



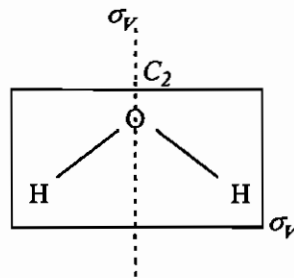
این مولکول خطی است و مرکز تقارن هم دارد، پس گروه نقطه‌ای آن $D_{\infty h}$ است.

$$C_{\infty}, \infty C_2 \perp C_{\infty} \Rightarrow D_{\infty h}$$

C_{∞} مشخص‌کننده چرخش به هر اندازه دلخواه است. در مولکول‌های خطی، محوری که از همه اتم‌ها می‌گذرد C_{∞} است.

۲) H_2O

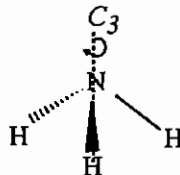
$$C_2, 2\sigma_v \rightarrow C_{2v}$$



۳) NH_3

(آمونیاک هرمی شکل است)

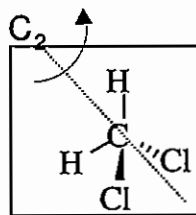
$$C_3, 3\sigma_v \rightarrow C_{3v}$$



محور C_3 عمود بر مثلثی که شامل سه اتم H است، می‌باشد. صفحه σ_v از یک اتم N و وسط دو اتم H مقابل می‌گذرد و محور C_3 را در بردارد پس سه صفحه σ_v در NH_3 وجود دارد.

۴) CH_2Cl_2

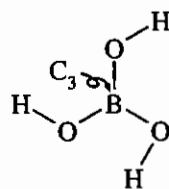
$$C_2, 2\sigma_v \rightarrow C_{2v}$$



صفحه کاغذ یکی از صفحه‌های σ_v است، صفحه دیگر شامل CCl_2 است و از وسط دو اتم H می‌گذرد.

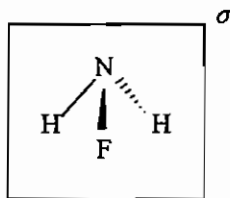
۵) B(OH)_3

$$C_3, \sigma_h \rightarrow C_{3h} \equiv S_3$$



(S_n یا n فرد هم‌ارز C_{nh} است.)

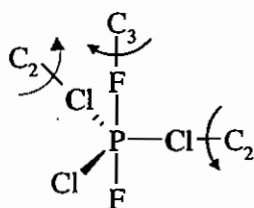
۶) NH_2F



در این مولکول فقط یک صفحه تقارن وجود دارد که دو اتم N و F را دربر می‌گیرد و از وسط دو پیوند N-H می‌گذرد (صفحه کاغذ). وجود فقط یک صفحه تقارنی مشخص کننده گروه نقطه‌ای C_s است.

۷) PF_2Cl_3

طبق قاعده بنت شکل هندسی این مولکول به صورت زیر است:



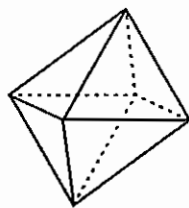
[قاعده بنت (bent): در قسمت ۵-۳ توضیح داده شده است.]

$\text{C}_3, 3\text{C}_2 \perp \text{C}_3, \sigma_h \rightarrow \text{D}_{3h}$

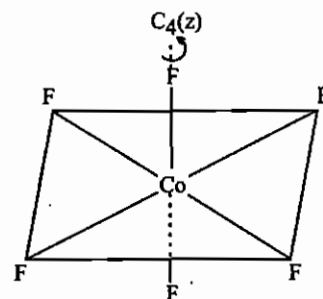
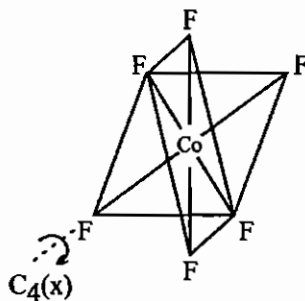
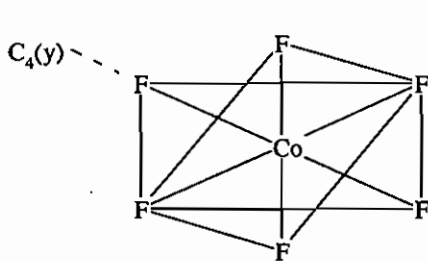
محور C_3 عمود بر مثلث، شامل سه اتم Cl است و از دو اتم F می‌گذرد. صفحه σ_h نیز در برگیرنده سه اتم Cl است.

۴-۱ تقارن در مولکول‌های شبه هشت وجهی

هشت وجهی شامل سه صفحه‌ی مربعی است پس سه محور C_4 دارد.

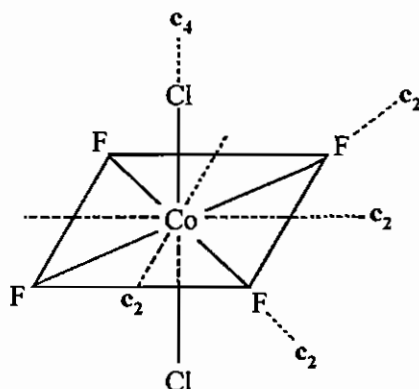


مثال: CoF_6^{3-} هشت وجهی است و سه صفحه تقارنی σ_h دارد.



پس اگر C_4 در هشت وجهی وجود داشته باشد، روی محورهای اصلی دکارتی است.

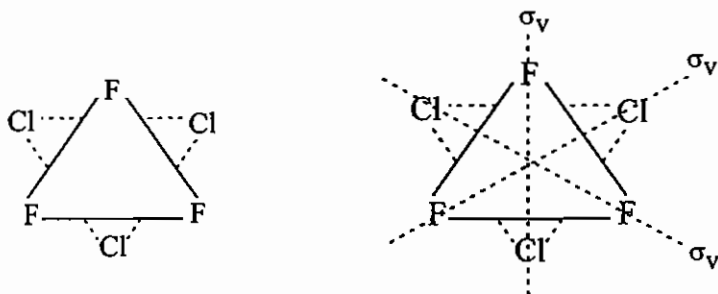
مثال: مولکول $trans-[CoF_4Cl_2]^{3-}$ یک صفحه مربعی دارد پس فقط یک محور C_4 دارد.



$$C_4, 4C_2 \perp C_4, \sigma_h \rightarrow D_{4h}$$

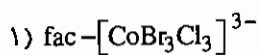
بررسی محورهای C_3 در هشت وجهی

از مرکز دو وجه مثلثی مقابل هم در یک هشت وجهی، یک محور C_3 می‌گذرد پس در مولکول زیر یک C_3 داریم.

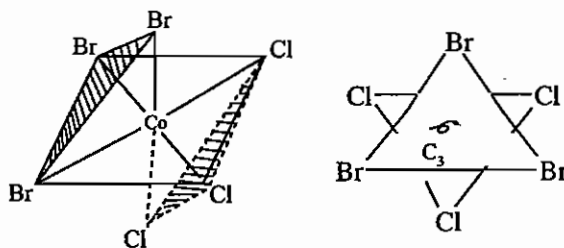


$$C_3, 3\sigma_v \rightarrow C_{3v}$$

به عبارت دیگر اگر در هشت وجهی، دو وجه مثلثی مقابل، راسهای یکسان داشته باشند از مرکز آن‌ها C_3 می‌گذرد. در این قسمت گروه‌های نقطه‌ای چندگونه شیمیایی را به دست می‌آوریم.



این ترکیب ساختار **fac** یا وجهی دارد.

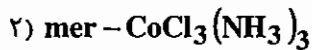


$$C_3, 3\sigma_v \rightarrow C_{3v}$$

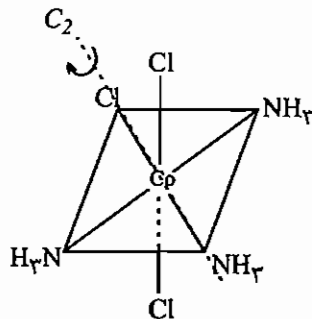
در این مولکول محور C_3 و $3\sigma_v$ وجود دارد بنابراین گروه نقطه‌ای C_{3v} است.

بررسی محورهای C_2 در هشت وجهی

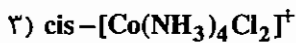
در گونه‌های هشت وجهی محورهای C_2 را روی مختصات دکارتی و یا بین آن‌ها جستجو کنید.



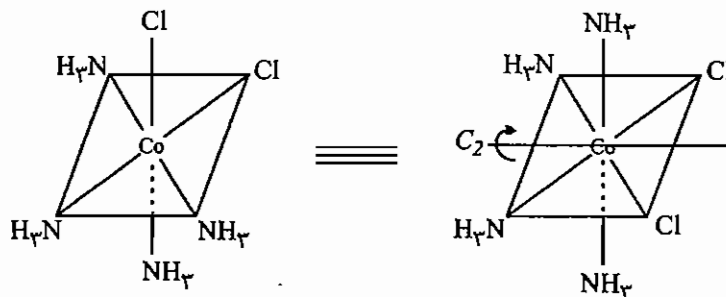
ساختار مقابل ایزومر mer یا کمربندی است:



در این مولکول محور C_2 و $2\sigma_v$ وجود دارد بنابراین گروه نقطه‌ای C_{2v} است.



برای راحت دیدن عنصرهای تقارن در این مولکول لیگاندهای cis را روی صفحه مربعی قرار می‌دهیم:



در این مولکول محور C_2 و دو σ_v وجود دارد پس گروه نقطه‌ای C_{2v} است.

نکته: مولکول‌هایی که به گروه‌های نقطه‌ای C_n ، C_{nv} و C_s تعلق دارند، ممان دو قطبی دارند (قطبی هستند).

نکته: مولکول‌هایی که به گروه‌های نقطه‌ای C_n ، D_n و T تعلق دارند (S_n ندارند) کایرال هستند و فعال نوری می‌باشند.

۵-۱ واپیچش‌های تقارنی در ترکیب‌های هشت وجهی

۱- واپیچش تتراگونالی (چهارگوشه‌ای)

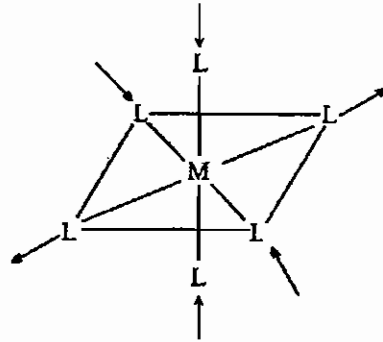
لیگاندهای روی محور Z کشیده یا فشرده می‌شوند، در نتیجه کشیدگی یا فشردگی، وجوه هشت وجهی از حالت مثلث متساوی الاضلاع خارج و محورهای C_3 از بین می‌روند. در نتیجه گروه نقطه‌ای O_h به D_{4h} کاهش می‌یابد.

۲- واپیچش تری‌گونالی (مثلثی):

اگر در یک هشت وجهی دو وجه مثلثی مقابل، کشیده یا فشرده شوند، گروه نقطه‌ای O_h به D_{3d} کاهش می‌یابد (در نتیجه این انحراف صفحه‌های مربعی و محور C_4 از بین می‌روند).

۳- واپیچش رومبیک

در این واپیچش، محورهای C_4 و C_3 هشت وجهی از بین می‌روند و تقارن از O_h به D_{2h} کاهش می‌یابد. این واپیچش به صورت زیر است:



۱-۶- حاصلضرب‌های تقارنی

حاصلضرب‌های تقارنی همیشه از سمت راست عمل می‌کنند. مثلاً در حاصلضرب $S_5 = C_5 \sigma_h$ به صورت $S_5 = C_5 \sigma_h$ ابتدا عمل σ_h و بعد C_5 انجام می‌شود:

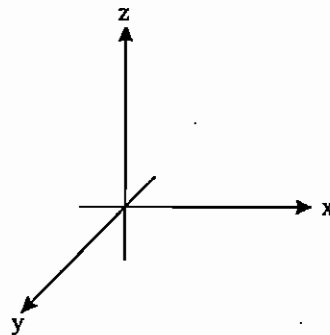
$$S_5 = C_5 \sigma_h$$

اگر در حاصلضرب‌های تقارنی فقط محورهای C_2 ، صفحات تقارنی و مرکز تقارن داشته باشیم، بهترین راه بدست آوردن حاصل ضرب، انجام عملهای تقارن روی یک نقطه با مختصات x, y, z است:

$$C_{2(z)} [x, y, z] = [\bar{x}, \bar{y}, z]$$

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

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



مثال: نتیجه حاصلضرب تقارنی زیر را بدست آورید:

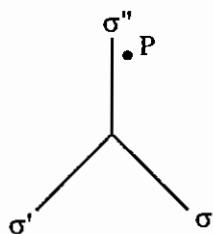
$$C_{2(z)} \sigma_{xy} i$$

حل:

$$C_{2(z)} \sigma_{xy} i [x, y, z] = C_{2(z)} \sigma_{xy} [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}] = C_{2(z)} [\bar{x}, \bar{y}, z] = [x, y, z] = E$$

نکته: اگر در حاصلضرب‌های تقارنی، اعمال تقارنی دیگری غیر از محورهای C_2 و صفحات تقارنی وجود داشته باشند، بهترین راه بدست آوردن حاصل ضرب، استفاده از تصاویر برجسته نما (توضیح تصاویر برجسته نما در ادامه فصل داده خواهد شد) و یا انجام عمل‌های تقارنی روی یک شکل فرضی است که همه عمل‌های موجود در ضرب را داشته باشد.

مثال: نتیجه ضرب عمل‌های تقارنی $C_3^2 \sigma_v'' C_3$ روی نقطه P به شکل زیر هم ارز کدام عمل تقارنی است؟



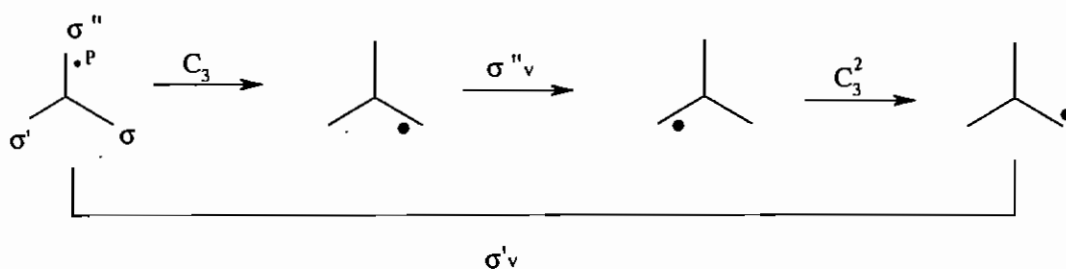
(۱) σ_v'

(۲) σ_v

(۳) σ_v''

(۴) C_3

حل: گزینه «۱» درست است.



۷-۱ عمل تقارنی S_n

گروه‌های C_n و S_n حلقوی هستند به این معنا که کلیه اعمال تقارنی آنها را می‌توان از به توان رساندن یک عمل تقارنی به دست آورد. برای مثال در C_3 عملهای تقارنی عبارتند از:

$$C_3, C_3^2, C_3^3 \equiv E$$

مثال: اعمال تقارنی S_3 را بدست آورید:

$$S_3 = C_3 \sigma_h = S_3$$

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

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

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

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

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

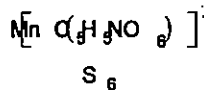
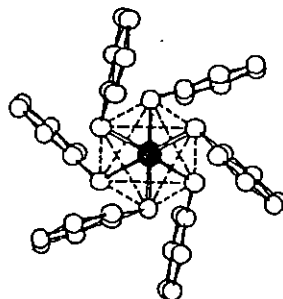
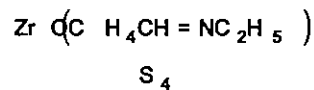
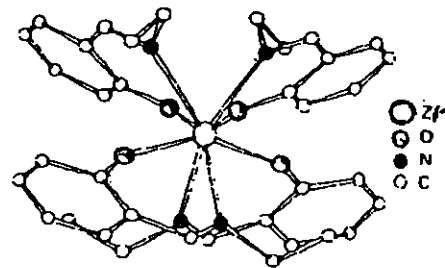
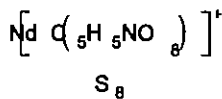
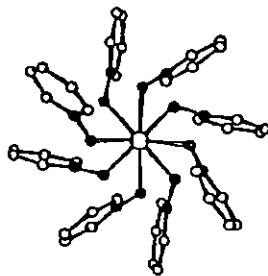
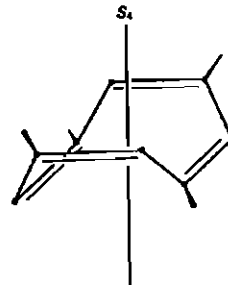
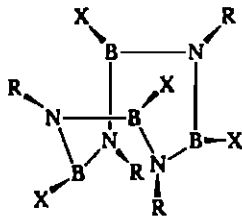
$$S_3^7 = C_3^7 \sigma_h^7 = C_3^3 C_3^3 C_3 \sigma_h = C_3 \sigma_h = S_3$$

این عمل تقارنی تکراری است.

با حذف عناصر تکراری خواهیم دید که گروه S_3 شامل ۶ عمل تقارنی است.

نمونه‌هایی از مولکول‌ها با تقارن S_n در زیر آمده است:

۱ و ۳ و ۵ و ۷ - ترامتیل سیکلو اکتا تران



نکته: گروه آبلی، گروهی است که همه عمل‌های ضرب در آن تعویض پذیر هستند. گروه‌های نقطه‌ای D_2 ، C_{2h} ، C_{2v} و C_2 آبلی هستند.

مثال: عمل تقارنی S_5^5 معادل کدام عمل تقارنی است؟

σ_h (۴)

i (۳)

E (۲)

C_2 (۱)

حل: جواب صحیح گزینه‌ی «۴» است.

$$S_5^5 = C_5^5 \sigma_h^5 = \sigma_h$$

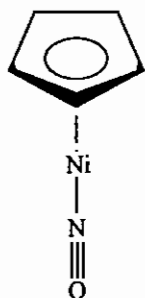
سؤال: گروه نقطه‌ای ترکیب زیر چیست؟

C_5 (۱)

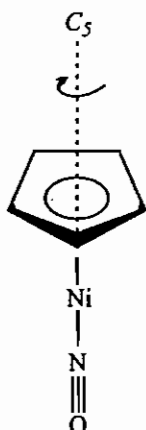
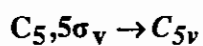
C_s (۲)

C_{5v} (۳)

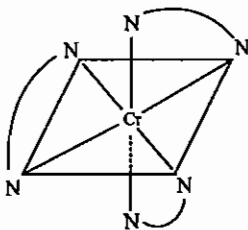
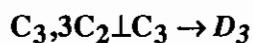
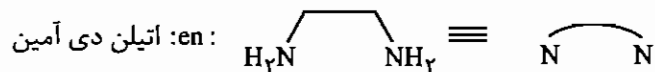
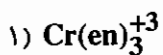
D_5 (۴)



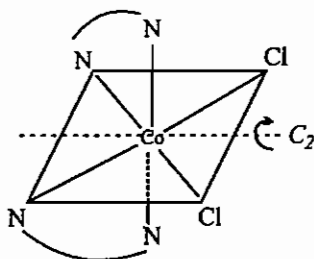
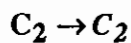
پاسخ: گزینه‌ی «۳» صحیح است.

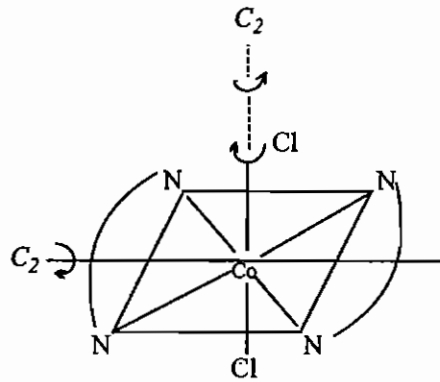
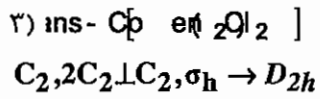


توجه: گروه‌های نقطه‌ای گونه‌های شیمیایی زیر را به دست آورید.

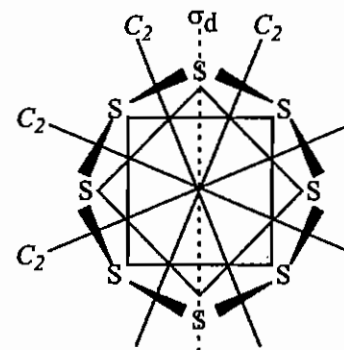
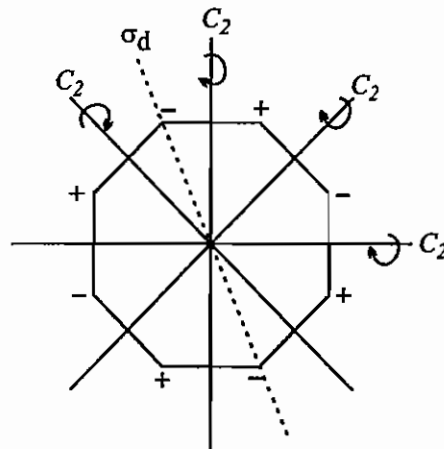
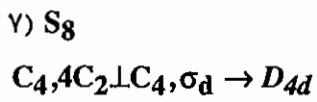
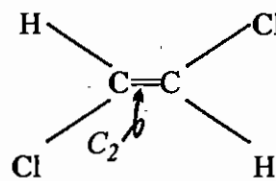
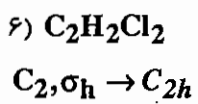
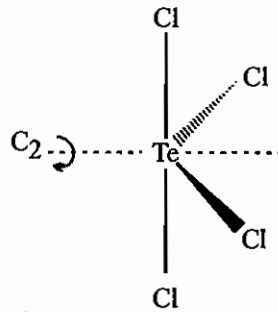
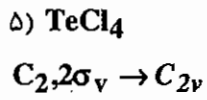
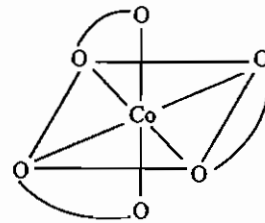
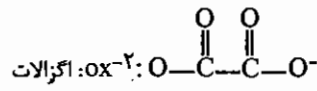
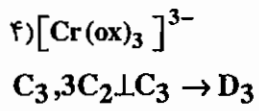


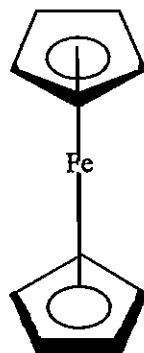
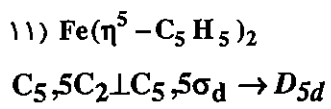
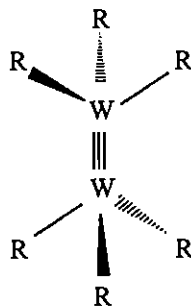
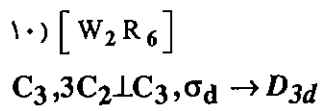
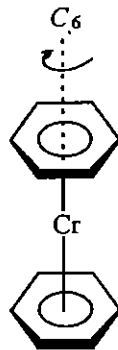
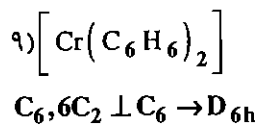
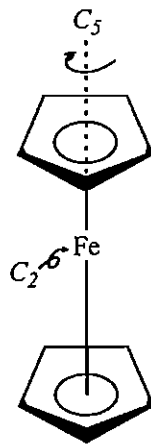
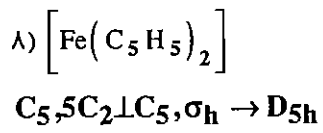
بنابراین تریس کیلیتهایی که سرهای کیلیتی آنها یکسان است به گروه نقطه‌ای D_3 تعلق دارند.

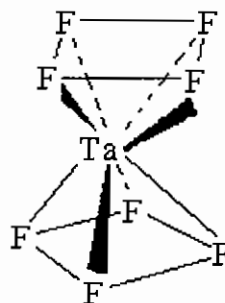
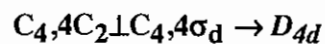
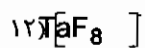




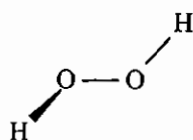
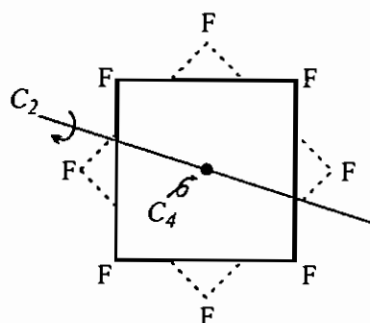
σ_h صفحه در برگیرنده دو گروه en و Co است که بر محور C_2 هم عمود است.



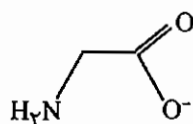
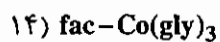




شکل فوق مشابه دو مربع پوشیده است، محورهای C_2 از وسط دو مربع می‌گذرند.

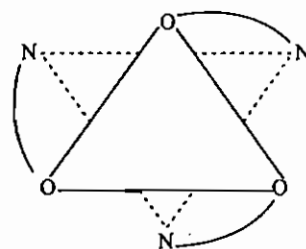
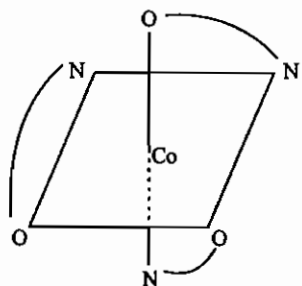


گروه نقطه‌ای این مولکول C_2 است. چنانچه دو صفحه در مولکول وجود داشته باشد که اتم‌های روی آن و وضعیت فضایی استقرار اتم‌ها نسبت به یکدیگر در آن‌ها مشابه باشد، از محل تقاطع دو صفحه یک محور C_2 می‌گذرد. در H_2O_2 دو صفحه مشابه $O-OH$ وجود دارد که از محل تقاطع این دو صفحه یک محور C_2 می‌گذرد.

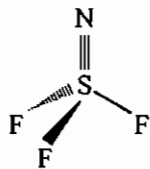
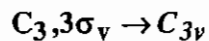


گلايسين:

گروه نقطه‌ای C_3 است. در این مولکول محور C_3 از وسط دو مثلث پوشیده O و N می‌گذرد.

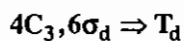


۱۵) SF₃N

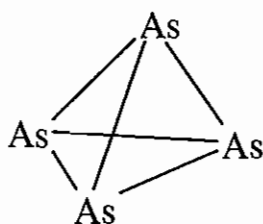


در این مولکول محور C_3 از پیوند S-N می‌گذرد و به مرکز ثقل مثلث فلئورها عمود است. سه صفحه σ_v نیز از پیوند S-N و یک اتم فلئور و وسط دو اتم فلئور می‌گذرند.

۱۶) As₄

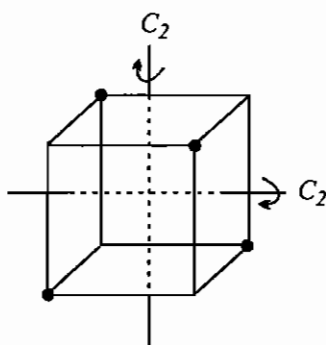


در این مولکول 4 محور C_3 از هر اتم As و مرکز وجه مثلث سه اتم As مقابل می‌گذرد. از هر دو اتم As و وسط دو As مقابل یک σ_d می‌گذرد.

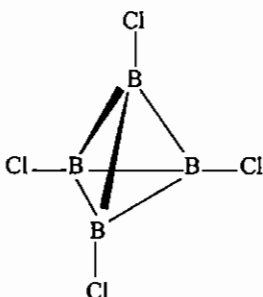


در چهار وجهی از هر رأس و مرکز وجه مثلث مقابل آن یک C_3 می‌گذرد. در چهار وجهی سه محور C_2 نیز وجود دارد. شکل زیر ترسیم یک چهار وجهی داخل یک مکعب است که در آن محورهای C_2 نمایش داده شده است.

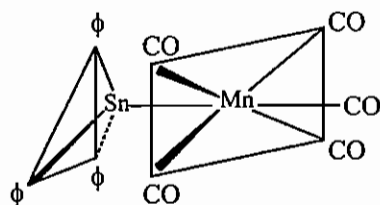
۱۷) B₄Cl₄



در این مولکول 4 C_3 و 6 σ_d وجود دارد پس گروه نقطه‌ای T_d است.



۱۸)

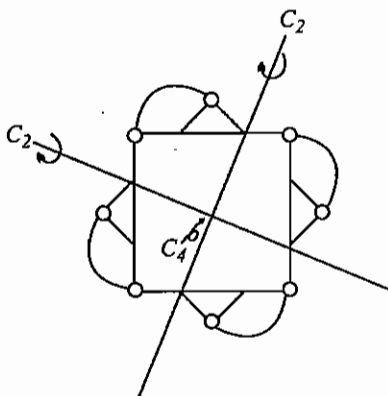


در این مولکول فقط یک صفحه تقارن (صفحه کاغذ) وجود دارد پس گروه نقطه‌ای آن C_s است.

۱۹) $Zr(acac)_4$

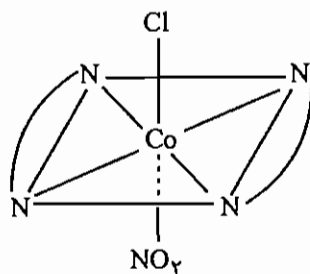
استیل استونات: (acac)

$C_4, 4C_2 \perp C_4 \rightarrow D_4$



۲۰) $Trans-[Co(en)_2ClNO_2]$

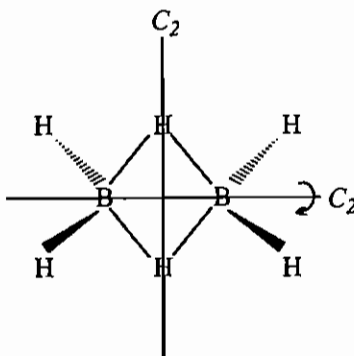
$C_2, 2\sigma_v \rightarrow C_{2v}$



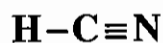
در این مولکول محور C_2 از پیوند $Cl-Co-NO_2$ می‌گذرد و چون دو صفحه σ_v نیز وجود دارد، گروه نقطه‌ای C_{2v} است.

۲۱) B_2H_6

$C_2, 2C_2 \perp C_2, \sigma_h \rightarrow D_{2h}$

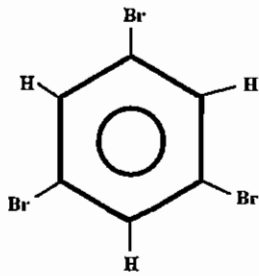


۲۲) HCN



C_∞ دارد ولی مرکز تقارن ندارد پس به گروه نقطه $C_{\infty v}$ تعلق دارد.

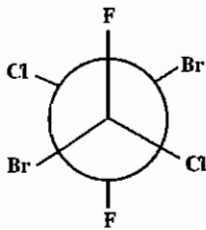
۲۳)



در این مولکول محور C_3 ، محوری است که از مرکز ثقل مثلث می‌گذرد (سه شاخه و مثلثی شکل).

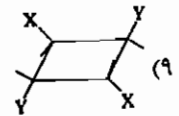
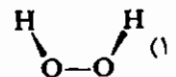
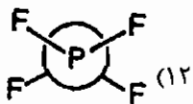
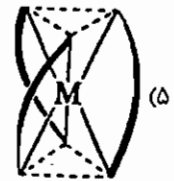
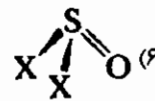
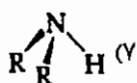
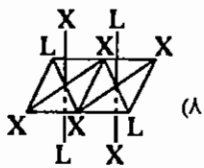
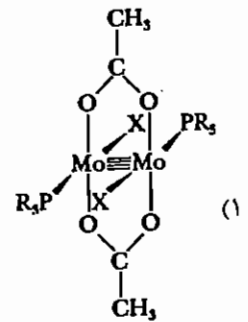
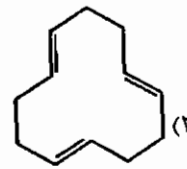
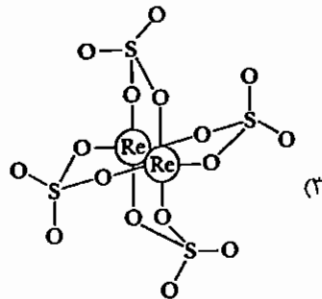
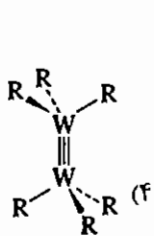
$C_3, 3C_2 \perp C_3, \sigma_h: D_{3h}$

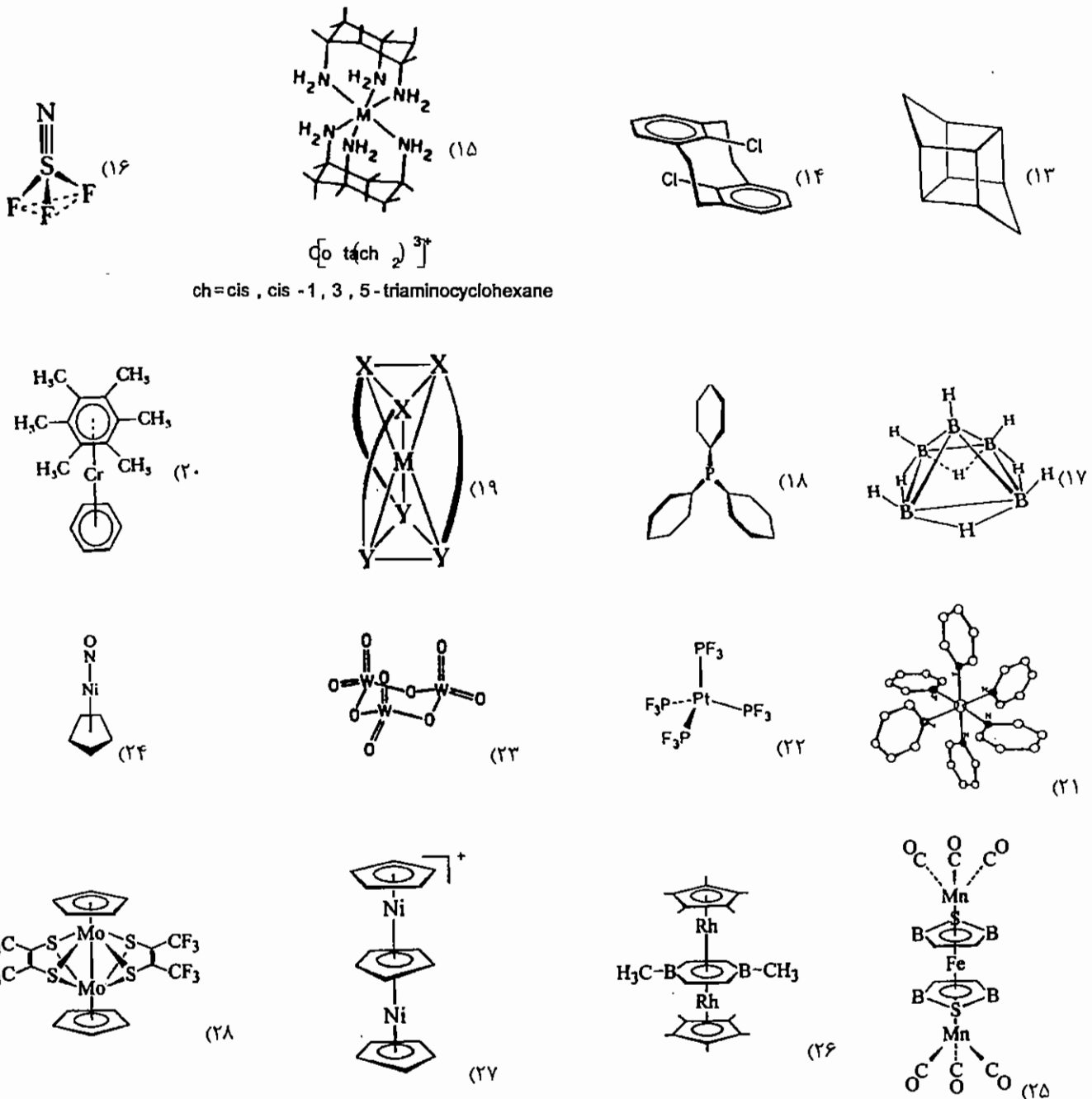
۲۴)



این مولکول فقط یک مرکز تقارن دارد و گروه نقطه‌ای آن C_i است.

تمرین : گروه نقطه‌ای مولکول‌های زیر را به دست آورید.

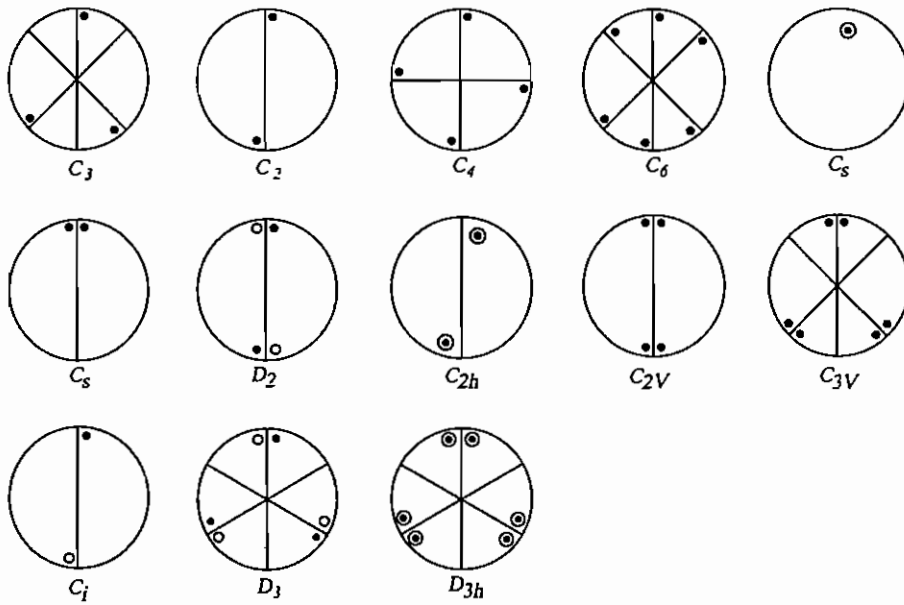




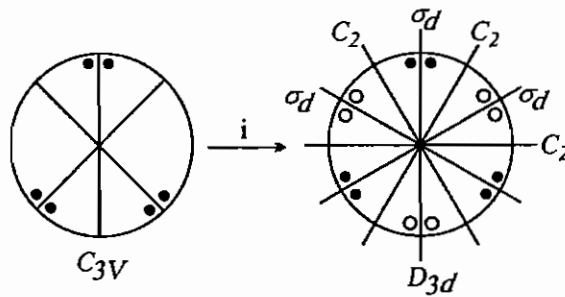
۸-۱ تصاویر برجسته‌نما

تصاویر برجسته‌نما برای درک اعمال تقارنی و انجام اعمال جمع و تفریق تقارنی در مولکول‌ها و بلورها، روش مناسبی است. در این تصاویر، همه اعمال تقارنی روی یک کره در نظر گرفته می‌شود. سطح مقطع xy این کره را به صورت دایره نمایش می‌دهند. نقاطی را که روی محور z هستند به صورت توپُر (\bullet) و نقاط روی محور $-z$ را به صورت توخالی (\circ) نشان می‌دهند. برای مشخص کردن یک نقطه خاص، از یک دایره کوچک توپُر یا توخالی روی سطح مقطع کره استفاده می‌کنیم و هر عمل تقارن مستقل را روی این نقطه ویژه انجام می‌دهیم.

مثال:



مثال: حاصل عبارت $C_{3v} + i$ کدام است؟



در تصویر برجسته نمای حاصل C_3 ، $3C_2 \perp C_3$ و $3\sigma_d$ ایجاد شده‌اند که مشخص کننده گروه D_{3d} هستند.

مثال: حاصل عبارت‌های زیر را به دست آورید.

$$D_{3d} - S_6 \quad (۳)$$

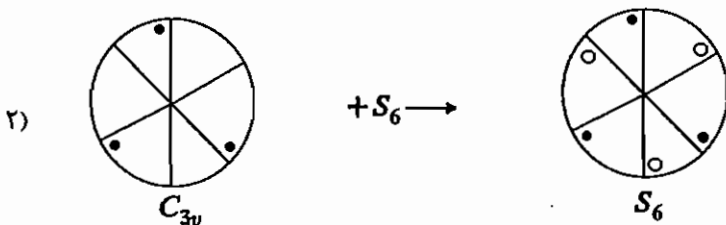
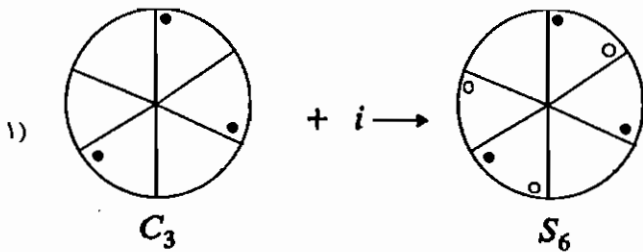
$$C_3 + S_6 \quad (۲)$$

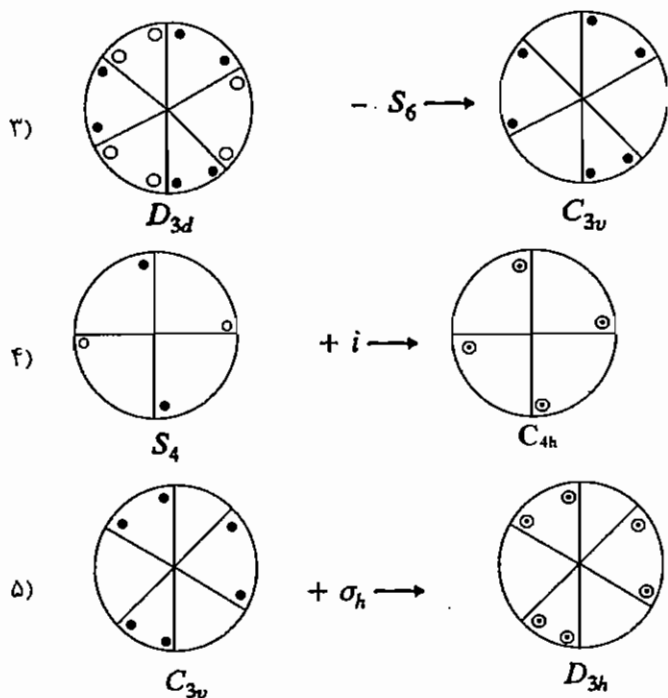
$$C_3 + i \quad (۱)$$

$$C_{3v} + \sigma_h \quad (۵)$$

$$S_4 + i \quad (۴)$$

به جدول‌های شناسایی C_3 و S_6 نیز رجوع کنید.





۹-۱ نمایش‌های ماتریسی گروه‌های تقارن

هر عمل تقارنی را می‌توان با یک ماتریس نشان داد. این عمل‌ها در زیر مشخص شده‌اند:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_n: \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(چرخش به اندازه ϕ حول محور z در جهت عقربه‌های ساعت)

$$\sigma_{xy}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{yz}: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xz}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$S_n: \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

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

مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - فصل تقارن

۱ - گروه نقطه‌ای ترکیب $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ کدام است؟ (ورودی - ۶۹)

O_h (۱) C_{2v} (۲) D_{4h} (۳) C_{4v} (۴)

۲ - کدام گونه شیمیایی دارای تقارن O_h است؟ (ورودی - ۶۹)

$[Cr(en)_3]^{3+}$ (۱) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (۲) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (۳) $[Pt(CN)_4]^{2-}$ (۴)

۳ - کدام کمپلکس فاقد فعالیت نوری است؟ (ورودی - ۷۰)

$cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ (۱) $cis-[Co(en)_2Cl(NO_2)]^+$ (۲)
 $[Cu(en)_3]^{2+}$ (۳) $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ (۴)

۴ - چنانچه دو وجه مقابل یک هشت وجهی منتظم را در امتداد محور مرتبه ۳ آن از هم دور کنیم، تقارن (گروه نقطه‌ای) بدست آمده کدام است؟ (ورودی - ۷۰)

D_{3h} (۱) O_h (۲) C_{3v} (۳) D_{3d} (۴)

۵ - تقارن (گروه نقطه‌ای) $H_2Sn(CH_3)_2$ کدام است؟ (ورودی - ۷۰)

T_d (۱) C_{2v} (۲) C_{3v} (۳) C_s (۴)

۶ - یون کمپلکس $trans-[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$ به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارد؟ (ورودی - ۷۱)

C_{2v} (۱) T_d (۲) D_{3h} (۳) D_{2h} (۴)

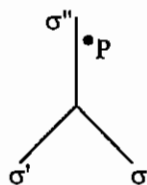
۷ - گروه نقطه‌ای مولکول fac - تری کلروتری آمین کبالت (III) کدام است؟ (ورودی - ۷۱)

D_{3d} (۱) D_3 (۲) C_{3v} (۳) D_{3h} (۴)

۸ - کدام یون کمپلکس زیر فعالیت نوری دارد؟ (ورودی - ۷۱)

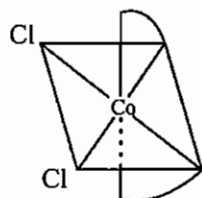
$[Cr(ox)_3]^{3-}$ (۱) $trans-[Cr(ox)_2(OH_2)_2]^-$ (۲) $cis-[Cr(ox)_2(OH_2)_2]^-$ (۳)
 (۱) و ۳ (۱) (۲) و ۱ (۲) (۳) و ۲ (۳) (۴) هر سه

۹ - نتیجه ضرب عمل‌های تقارنی $C_3^2 \sigma_v'' C_3$ روی نقطه p، با توجه به شکل زیر هم ارز کدام عمل تقارنی است؟ (ورودی - ۷۲)

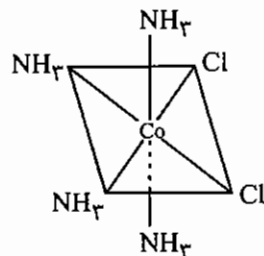


σ_v' (۱)
 σ_v (۲)
 σ_v'' (۳)
 C_3 (۴)

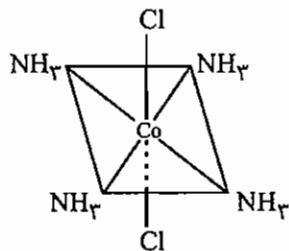
(ورودی - ۷۲)



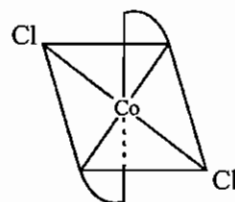
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

۱۱ - نیکل و پلاتین در یک گروه جدول تناوبی قرار دارند. اما کمپلکس‌های $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ و $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ از نظر خواص مغناطیسی، رنگ و شکل هندسی با هم تفاوت دارند. گروه نقطه‌ای این دو یون به ترتیب کدام اند؟

(ورودی - ۷۲)

D_{2d}, D_{2d} (۴)

D_{4h}, D_{2d} (۳)

T_d, D_{2d} (۲)

D_{2d}, T_d (۱)

(ورودی - ۷۳)

۱۲ - یون کمپلکس $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارد؟

C_4 (۴)

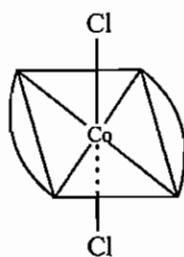
C_{4v} (۳)

D_{4d} (۲)

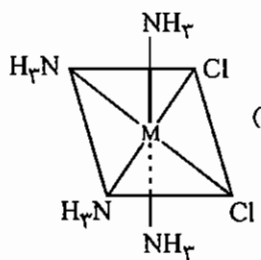
D_{4h} (۱)

(ورودی - ۷۳)

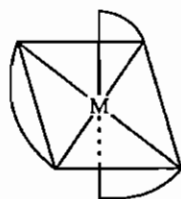
۱۳ - کدام ترکیب قطبی و دارای فعالیت نوری است؟



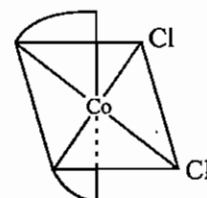
(۴)



(۳)



(۲)



(۱)

(ورودی - ۷۴)

۱۴ - کدام کمپلکس کایرال است؟

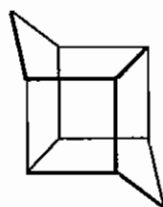
$\text{cis} - [\text{RhCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ (۲)

$[\text{Cr}(\text{OX})_3]^{3-}$ (۴)

$\text{cis} - [\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (۱)

$\text{fac} - [\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{dien})]$ (۳)

(ورودی - ۷۵)



۱۵ - شکل زیر به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارد؟

C_{2v} (۲)

C_s (۱)

D_{2d} (۴)

C_{2h} (۳)

(ورودی - ۷۵)

۱۶ - کدام ترکیب به گروه نقطه‌ای $D_{\infty h}$ تعلق دارد؟

O_3 (۴)

NO_2 (۳)

CS_2 (۲)

$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ (۱)

۱۷ - برای مولکول IF_3O_2 چند ایزومر هندسی می توان در نظر گرفت و از میان آنها، گروه نقطه‌ای کدام ایزومر پایدارتر است؟

(ورودی - ۷۶)

D_{3h} - سه (۴) C_{2v} - سه (۳) D_{2h} - دو (۲) C_s - دو (۱)

(ورودی - ۷۶)

۱۸ - کدام ترکیب تقارن D_{4h} ندارد؟

ICl_4^- (۲) $[PtCl_4]^{2-}$ (۱)
 $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ (۴) $[Ni(CN)_4]^{4-}$ (۳)

(ورودی - ۷۶)

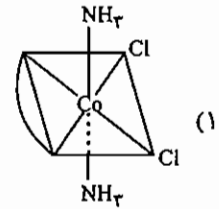
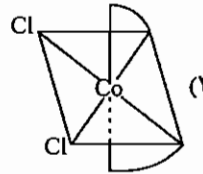
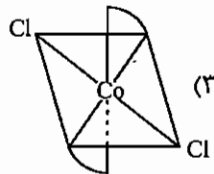
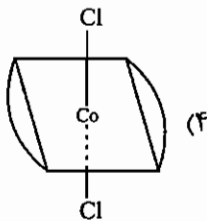
۱۹ - یون کمپلکس تری - μ - کلروبیس (تری کلروتیتانات (III)) به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارد؟

C_{3h} (۴) C_{3v} (۳) D_{3d} (۲) D_{3h} (۱)

(ورودی - ۷۶)

۲۰ - برای کدام ساختار فضایی، ایزومر نوری پیش بینی می شود؟

$\text{---} = en = H_2NCH_2CH_2NH_2$



(ورودی - ۷۷)

۲۱ - گروه نقطه‌ای ساختار حاصل از ساده ترین واپیچش تقارن O_h کدام است؟

D_{4h} (۴) D_{2h} (۳) D_{2d} (۲) C_{2v} (۱)

(ورودی - ۷۷)

۲۲ - کدام گزینه مرتبه تقارن بالاتری دارد؟

$trans-[CoCl_2(en)_2]^+$ (۲) $cis-[CoCl_2(en)_2]^+$ (۱)
 $[Co(gly)_3]$ (۴) $[Co(en)_3]^{3+}$ (۳)

(ورودی - ۷۸)

۲۳ - عمل تقارنی S_5^5 ، معادل کدام عمل تقارنی است؟

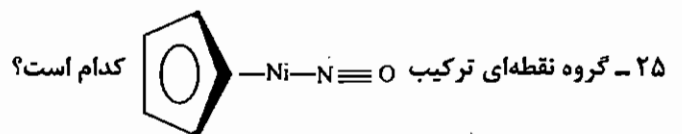
σ_h (۴) I (۳) E (۲) σ_v (۱)

(ورودی - ۷۸)

۲۴ - گروه نقطه‌ای ترکیب IF_3O کدام است؟

D_{3d} (۴) C_{3v} (۳) C_{2v} (۲) C_s (۱)

(ورودی - ۷۸)



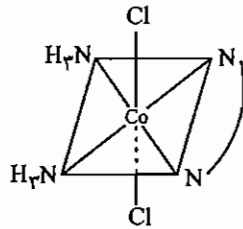
D_5 (۴) C_{5v} (۳) C_s (۲) C_5 (۱)

(ورودی - ۷۹)

۲۶ - کدام مولکول قطبی است؟

$P(CH_3)_3Cl_2$ (۴) SCl_2 (۳) PF_2Cl_3 (۲) XeF_2 (۱)

(ورودی - ۷۹)



۲۷ - گروه نقطه‌ای کمپلکس زیر کدام است؟

- C_{2v} (۱)
- C_{2h} (۲)
- C_{4v} (۳)
- D_{2d} (۴)

(ورودی - ۷۹)

۲۸ - کدام کمپلکس کایرال است؟ (dien = $H_2NCH_2CH_2N(H)CH_2CH_2NH_2$)

- $cis-[RhCl_2(NH_3)_4]^+$ (۲)
- $[Rh(en)_3]^{3+}$ (۱)
- $mer-[Co(NO_2)_3(dien)]$ (۴)
- $fac-[Co(NO_2)_3(dien)]$ (۳)

(ورودی - ۷۹)

۲۹ - گروه نقطه‌ای مولکول SF_4 چیست؟

- D_{4h} (۴)
- T_d (۳)
- C_{3v} (۲)
- C_{2v} (۱)

(ورودی - ۷۹)

۳۰ - کدام مطلب در مورد یون $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$ نادرست است؟

- (۱) تقارنی بالاتر از تقارن یون $[Co(en)_3]^{3+}$ دارد.
- (۲) دارای فعالیت نوری است.
- (۳) دارای دو قطبی الکتریکی دائمی است.
- (۴) عدد کوئودیناسیون کمپلکس، شش است.

(ورودی - ۷۹)

۳۱ - تقارن یک کمپلکس چهار وجهی منتظم در نتیجه اثر یان - تلر به کدام تقارن کاهش می‌یابد؟

- D_{2d} (۴)
- D_2 (۳)
- C_{2v} (۲)
- C_2 (۱)

(ورودی - ۷۹)

۳۲ - حاصلضرب دو عمل تقارن $\sigma_{xz} \times \sigma_{yz}$ کدام است؟

- $C_{2(z)}$ (۴)
- σ_{xy} (۳)
- $C_{2(x)}$ (۲)
- $C_{2(y)}$ (۱)

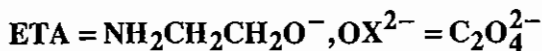
(ورودی - ۷۹)

۳۳ - گروه نقطه‌ای یون $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ کدام است؟

- C_s (۴)
- C_{2v} (۳)
- D_{2d} (۲)
- D_{2h} (۱)

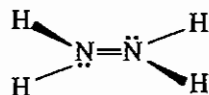
(ورودی - ۸۰)

۳۴ - کدام یک از کمپلکس‌های زیر فاقد فعالیت نوری است؟



- $mer-[Co(NH_3)_3Cl_3]$ (۲)
- $[Co(ETA)_3]$ (۱)
- $[Cr(OX)_3]^{3-}$ (۴)
- $cis-[Cr(OX)_2(OH)_2]^-$ (۳)

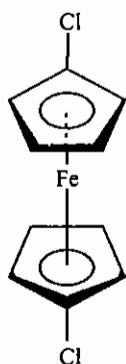
(ورودی - ۸۰)



۳۵ - گروه نقطه‌ای مولکول مقابل چیست؟

- C_2 (۲)
- C_{2h} (۱)
- C_{2v} (۴)
- D_{2h} (۳)

(ورودی - ۸۰)



۳۶ - گروه نقطه‌ای I_1 -دی کلروفروسن کدام است؟

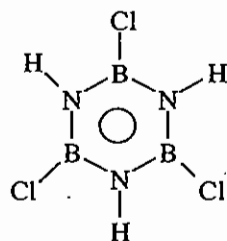
C_s (۱)

C_{2h} (۲)

C_i (۳)

C_{2v} (۴)

(ورودی - ۸۱)



۳۷ - گروه نقطه‌ای مولکول مقابل کدام است؟

C_{3h} (۱)

D_{3d} (۲)

C_{3v} (۳)

D_{3h} (۴)

(ورودی - ۸۱)

C_s (۴)

C_{4v} (۳)

۳۸ - گروه نقطه‌ای مولکول SF_4 چیست؟

D_{4h} (۲)

C_{2v} (۱)

(ورودی - ۸۲)

S_2^2 (۴)

C_2^2 (۳)

۳۹ - عمل تقارن S_4^2 با کدام عمل تقارن هم ارز است؟

C_2^1 (۲)

S_2^1 (۱)

(ورودی - ۸۲)

$[FeCl_4]^-$ (۴)

$[NiCl_4]^{2-}$ (۳)

۴۰ - کدام یون تقارن T_d ندارد؟

$[HgCl_4]^{2-}$ (۲)

$[CoCl_4]^{2-}$ (۱)

(ورودی - ۸۳)

XeF_4 (۴)

SF_4 (۳)

۴۱ - کدام مولکول یا یون مرتبه تقارن پایین تری دارد؟

BrF_5 (۲)

BrF_4^- (۱)

(ورودی - ۸۳)

Al_2Cl_6 (۴)

$XeOF_4$ (۳)

۴۲ - گروه نقطه‌ای کدام ترکیب D_{2h} است؟

XeO_3F_2 (۲)

ClF_3 (۱)

(ورودی - ۸۳)

$S_{2(z)}$ ، i (۴)

$C_{2(z)}$ ، i (۳)

۴۳ - حاصلضرب عمل‌های تقارن $\sigma_{xz}\sigma_{yz}$ و $C_{2(x)}C_{2(y)}$ به ترتیب از راست به چپ کدام‌اند؟

σ_{xy} ، $C_{2(z)}$ (۲)

$C_{2(z)}$ ، $C_{2(z)}$ (۱)

(ورودی - ۸۳)

۴۴ - کدام گونه‌های شیمیایی هم دارای ممان دو قطبی و هم از نظر نوری فعال هستند؟

mer-[Co(gly)₃]
I

fac-[Co(gly)₃]
II

[Co(en)₃]³⁺
III

gly = $NH_2CH_2COO^-$ ، en = $NH_2CH_2CH_2NH_2$

III و II و I (۴)

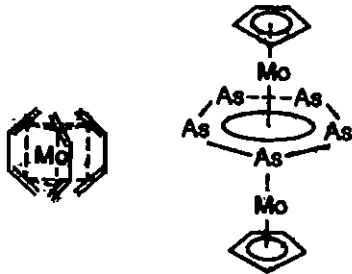
II و I (۳)

III و II (۲)

III و I (۱)

(ورودی - ۸۳)

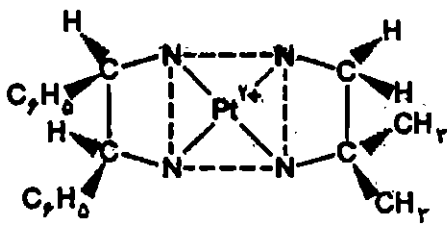
۴۵ - گونه‌های شیمیایی زیر به ترتیب از راست به چپ به کدام گروه‌های نقطه‌ای تعلق دارند؟



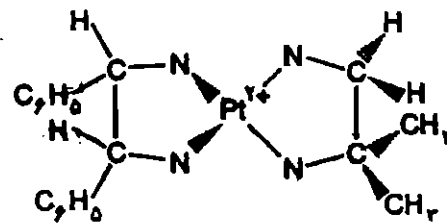
- (۱) C_{3h}, C_{5h}
- (۲) D_{3h}, D_{5h}
- (۳) D_{3d}, C_{5v}
- (۴) C_{3h}, D_{5h}

(ورودی - ۸۳)

۴۶ - در مورد کمپلکس‌های (الف) یا (ب) کدام گزینه درست است؟



(ب)



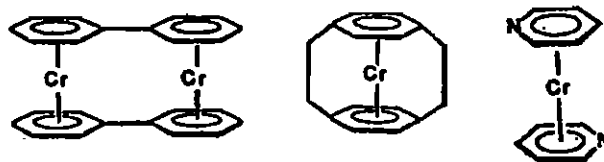
(الف)

- (۲) (الف) چهاروجهی، فعال نوری
- (۴) (ب) مسطح مربعی، فعال نوری

- (۱) (ب) مسطح مربعی، غیرفعال نوری
- (۳) (ب) چهاروجهی، فعال نوری

(ورودی - ۸۴)

۴۷ - گونه‌های شیمیایی زیر به ترتیب از راست به چپ به کدام گروه‌های نقطه‌ای تعلق دارند؟



- (۴) D_{2h}, C_{2h}, C_2
- (۳) C_{2h}, D_{2h}, C_{2h}
- (۲) C_{2h}, C_{2h}, C_{2h}
- (۱) D_{2h}, D_{2h}, C_{2h}

(ورودی - ۸۴)

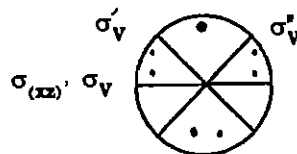
۴۸ - گروه نقطه‌ای IF_3O_2 کدام است؟

- (۴) D_{3h}
- (۳) C_{3h}
- (۲) C_{2v}
- (۱) C_s

(ورودی - ۸۴)

۴۹ - با توجه به شکل روبرو حاصلضرب عمل‌های تقارن زیر برای دایره توپر بزرگتر (•) کدام است؟

$\sigma'_v \sigma_v C_3(z)$



- (۴) σ'_v
- (۳) C_3^2
- (۲) σ_v
- (۱) E

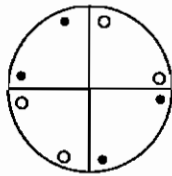
۵۰ - یون $B_{12}H_{12}^{2-}$ دارای پیوند $2e-3c$ (دو الکترونی - سه مرکزی)، تقارن و ساختار است.

(ورودی - ۸۵)

- (۱) $I_h, 10$ ، بیست وجهی
- (۲) $I_h, 12$ ، دوازده وجهی
- (۳) $I_h, 14$ ، بیست وجهی
- (۴) $I_h, 10$ ، دوازده وجهی

(ورودی - ۸۵)

۵۱ - با افزودن مرکز وارونگی به گروه نقطه‌ای D_{2d} کدام گروه نقطه‌ای حاصل می‌شود؟



- D_{2h} (۱)
- D_{4d} (۲)
- D_{4h} (۳)
- C_{4h} (۴)

(ورودی - ۸۵)

۵۲ - وجود محور دوران C_n و یک محور C_2 عمود بر آن مولد چند محور C_2 دیگر است؟

- $n+1$ (۴)
- n (۳)
- $n-1$ (۲)
- $\frac{n}{2}$ (۱)

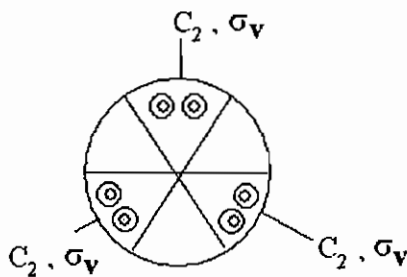
۵۳ - تعداد عمل‌های تقارن با فرد و زوج بودن عدد n در محور دوران - انعکاس S_n به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

(ورودی - ۸۵)

- $2n, 2n$ (۴)
- $2n, n$ (۳)
- $n, 2n$ (۲)
- n, n (۱)

۵۴ - با افزایش مرکز تقارن به گروه نقطه‌ای D_{3h} (شکل زیر) و حذف σ_h از آن به ترتیب از راست به چپ کدام گروه‌های نقطه‌ای

(ورودی - ۸۶)



- نتیجه می‌شود؟
- C_{3v} و D_{3d}, D_{6h} (۱)
 - D_3 و S_3, D_{6d} (۲)
 - D_3 و C_{3v}, D_{6h} (۳)
 - C_{3v} و S_3, D_{6h} (۴)

(ورودی - ۸۶)

۵۵ - وجود محور چرخش C_n و یک صفحه σ_v دربرگیرنده آن مولد چند صفحه σ_v دیگر است؟

- $2n$ (۴)
- $n+1$ (۳)
- n (۲)
- $n-1$ (۱)

(ورودی - ۸۶)

۵۶ - یون $[TaF_8]^{3-}$ دارای ساختار ضدمنشور مربعی است گروه نقطه‌ای آن کدام است؟

- D_{4h} (۴)
- D_{2d} (۳)
- D_{4d} (۲)
- D_{2h} (۱)

(ورودی - ۸۶)

۵۷ - هر یک از نمونه‌های زیر با یک گروه نقطه‌ای مشخص شده است. کدام مورد نادرست است؟

- الف) $C_{3v}, PCIF_4$ (ب)
- ب) D_{2h} (ج)
- ج) $D_3, fac-[Co(H_2NCH_2CO_2)_3]$ (د)
- د) C_{2v}, WOF_4 (۴)
- الف و ج (۱)
- ب (۲)
- د (۳)
- ج و ب (۴)

(ورودی - ۸۶)

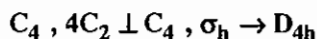
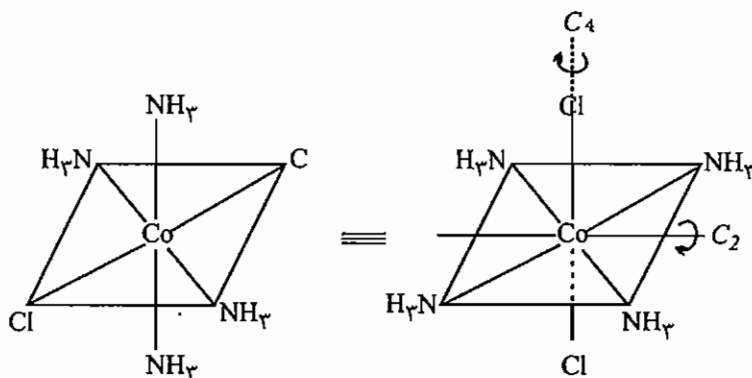
۵۸ - گروه نقطه‌ای گونه‌های شیمیایی SF_4, ClF_3 و XeF_4 به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- D_{4h} و C_{2v}, C_{2v} (۱)
- D_{4h} و D_{3h}, T_d (۳)
- C_{4v} و C_{3v}, C_{2v} (۲)
- D_{4h} و C_{3v}, T_d (۴)

پاسخنامه سوال های کنکور سراسری - فصل تقارن

۱ - گزینه «۳» صحیح است.

σ_h صفحه شامل آمونیاک ها و Co است که محور C_4 بر آن عمود است. چهار محور C_2 عمود بر C_4 در صفحه NH_3 ها واقع است.



۲ - گزینه «۳» صحیح است.

گروه نقطه‌ای $[Cr(en)_3]^{3+}$ ، D_3 است. مولکول $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ دارای انحراف یان-تدر روی محور z است. بنابراین انحراف تتراگونالی داریم و گروه نقطه‌ای از O_h به D_{4h} کاهش یافته است. مولکول $[Pt(CN)_4]^{2-}$ مسطح مربعی است و تقارن D_{4h} دارد.

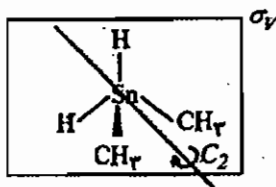
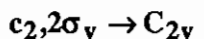
۳ - گزینه «۴» صحیح است.

مولکول های دارای گروه های نقطه ای C_n, D_n, T, O فعال نوری هستند، گزینه های ۱ و ۲ گروه نقطه ای به ترتیب C_2 و C_1 دارند. و تقارن $[Cu(en)_3]^{2+}$ ، D_3 می باشد.

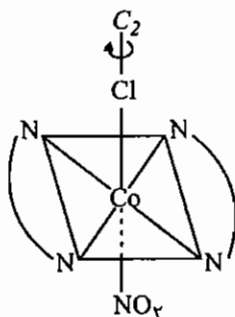
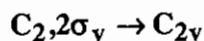
گروه نقطه ای $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ اگر ایزومر fac باشد، C_{3v} و اگر ایزومر mer باشد، C_{2v} است.

۴ - گزینه «۴» صحیح است.

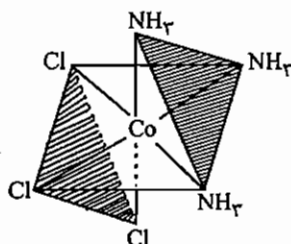
۵ - گزینه «۲» صحیح است.



۶- گزینه «۱» صحیح است.

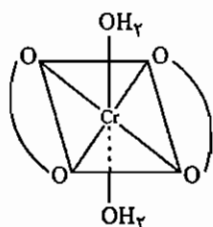


۷- گزینه «۳» صحیح است.

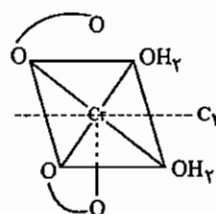


۸- گزینه «۱» صحیح است.

گروه نقطه‌ای $[Cr(OX)_3]^{3-}$ ، D_3 است پس فعال نوری است.
گروه نقطه‌ای مولکول شماره ۲، D_{2h} است (غیر فعال نوری).
گروه نقطه‌ای مولکول شماره ۳، C_2 است (فعال نوری).



$trans-[Cr(ox)_2(OH_2)_2]^-$



$Cis-[Cr(ox)_2(OH_2)_2]^-$

۹- گزینه «۱» صحیح است.

پاسخ تشریحی در متن درس آمده است.

۱۰- گزینه «۲» صحیح است.

گروه نقطه‌ای مولکول‌ها به ترتیب از راست به چپ C_2, C_{2v}, D_{2h} و D_{2h} است.

۱۱- گزینه «۳» صحیح است.

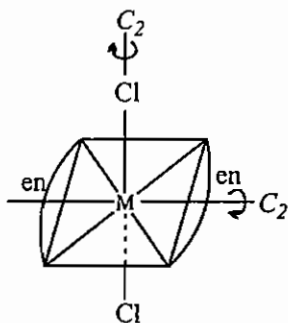
Pt^{2+} با چهار لیگاند آرایش مسطح مربعی دارد که تقارن آن D_{4h} می‌باشد. Ni^{2+} با لیگاندهای ضعیف تقارن D_{2d} دارد. پس گزینه «۳» صحیح است.

۱۲ - گزینه «۱» صحیح است.

پیوند **Re-Re** چهارگانه است و یونهای Cl^- هم آرایش مسطح مربعی دارند و گروه نقطه‌ای D_{4h} است. نحوه به دست آوردن آرایش این گونه مولکول‌ها در فصل‌های بعدی تحت عنوان کلاسترها توضیح داده می‌شود.

۱۳ - گزینه «۱» صحیح است.

گروه نقطه‌ای مولکول‌ها به ترتیب از راست به چپ C_2 ، D_3 ، C_{2v} و D_{2h} است. مولکول‌هایی که گروه نقطه‌ای C_n دارند، قطبی و فعال نوری هستند.



۱۴ - گزینه «۴» صحیح است.

گروه نقطه‌ای مولکول‌ها به ترتیب از ۱ تا ۴: C_{2v} ، C_{2v} ، C_s و D_3 می‌باشد.

۱۵ - گزینه «۳» صحیح است.

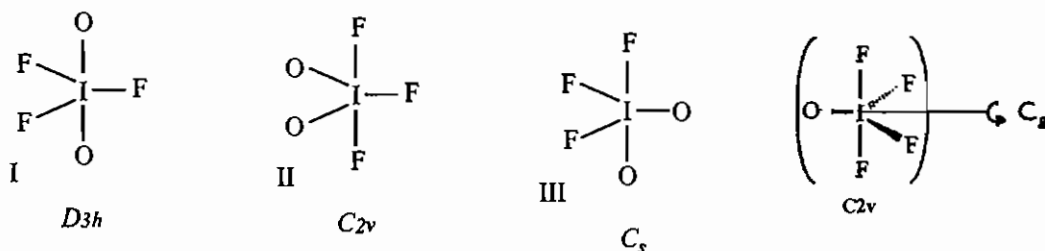
۱۶ - گزینه «۲» صحیح است.

مولکول‌های خطی که مرکز تقارن دارند دارای گروه نقطه‌ای $\text{D}_{\infty h}$ می‌باشند.



۱۷ - گزینه «۳» صحیح است.

اتم I در این مولکول دارای هیبرید sp^3d می‌باشد و به شکل دو هرمی مثلثی است که ۳ ایزومر دارد. طبق قاعده بنت در ساختار دوهرمی مثلثی اتم الکترون‌گاتیوتر در موقعیت محوری قرار می‌گیرد.



ساختار C_{2v} طبق قاعده بنت پایدارتر است.

۱۸ - گزینه «۳» صحیح است.

Pt^{2+} با همه‌ی لیگاندها آرایش مسطح مربعی دارد پس D_{4h} است. هیبریداسیون I در ICl_4^- ، sp^3d^2 است و ساختار مسطح مربعی دارد پس تقارن آن D_{4h} است. گزینه (۴) هم قبلاً گفته شد که D_{4h} است.

Ni در $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ آرایش d^{10} دارد پس، هیبریداسیون Ni، sp^3 است و ساختار آن چهاروجهی با تقارن T_d است.

۱۹ - گزینه «۱» صحیح است.

۲۰ - گزینه «۲» صحیح است.

چون دارای گروه نقطه‌ای C_2 است. اگر توجه کنید بقیه گزینه‌ها صفحه دارند پس نمی‌توانند فعال نوری باشند.

۲۱ - گزینه «۴» صحیح است.

منظور سؤال همان انحراف تراگونالی است.

۲۲ - گزینه «۲» صحیح است.

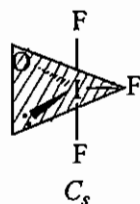
گروه نقطه‌ای مولکول‌ها از (الف) تا (د) به ترتیب: C_2 , D_{2h} , D_3 و C_3 می‌باشد.

۲۳ - گزینه «۴» صحیح است.

$$S_5 = C_5^5 \sigma_h^5 = E \sigma_h = \sigma_h$$

۲۴ - گزینه «۱» صحیح است.

هیبریداسیون sp^3d می‌باشد و شکل مولکول دو هرمی مثلثی است. نحوه‌ی قرارگیری اتم‌ها در موقعیت استوایی و محوری طبق قاعده بنت است.



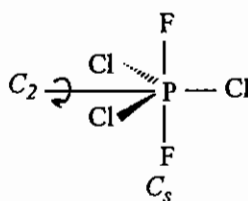
در این مولکول فقط یک صفحه قابل تشخیص است و گروه نقطه‌ای C_s می‌باشد.

۲۵ - گزینه «۳» صحیح است.

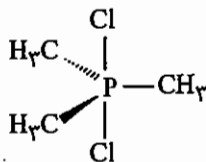
۲۶ - گزینه «۳» صحیح است.

XeF_2 خطی است و گروه نقطه‌ای آن $D_{\infty h}$ است پس غیر قطبی است.

PF_2Cl_3 دو هرمی مثلثی با گروه نقطه‌ای D_{3h} و غیر قطبی است.



$$C_3, 3C_2 \perp C_3, \sigma_h \rightarrow C_{2v}$$



SCl_2 خمیده است، گروه نقطه‌ای آن C_{2v} است پس قطبی است.

$P(CH_3)_3Cl_2$ دو هرمی مثلثی است و گروه نقطه‌ای آن D_{3h} است و غیر قطبی می‌باشد.

یادآوری: مولکول‌هایی که گروه‌های نقطه‌ای C_n , C_{nv} و C_s دارند، قطبی هستند.

۲۷ - گزینه «۱» صحیح است.

$$C_2, 2\sigma_v \rightarrow C_{2v}$$

یکی از σ_v ها، صفحه‌ای است که در برگزیده گروه en , Co و آمونیاک‌هاست. با دقت به شکل نگاه کنید تا صفحه دوم یعنی صفحه کاغذ را ببینید.

۲۸ - گزینه «۱» صحیح است.

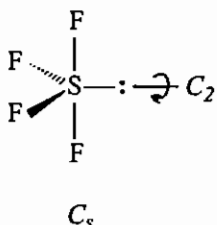
یادآوری: O, T, D_n, C_n ← کایرال و فعال نوری هستند.

تقارن گزینه‌ها به ترتیب از «۱» تا «۴»: $D_3, C_{2v}, C_{3v}, C_{2v}$ است.

۲۹ - گزینه «۱» صحیح است.

هیبریداسیون sp^3d, S است پس دو هرمی مثلثی است.

طبق قاعده بنت زوج‌های غیر پیوندی در موقعیت استوایی قرار می‌گیرند.

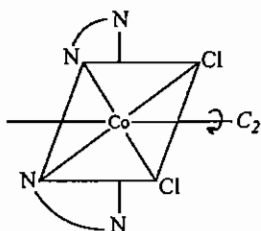


۳۰ - گزینه «۱» صحیح است.

تقارن $[Co(en)_3]^{3+}$ ، D_3 است که از C_2 بالاتر است.

C_2 جزء گروه‌های نقطه‌ای C_n است پس فعال نوری و قطبی است.

عدد کوئوردیناسیون کمپلکس هم ۶ است.



C_2 : گروه نقطه‌ای

۳۱ - گزینه «۴» صحیح است.

۳۲ - گزینه «۴» صحیح است.

همان‌طور که در متن درس گفته شد، حاصلضرب را از طریق اعمال آن روی یک نقطه به دست می‌آوریم.

$$\sigma_{xz} \times \sigma_{yz}[x, y, z] = \sigma_{xz}[\bar{x}, y, z] = [\bar{x}, \bar{y}, z]$$

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

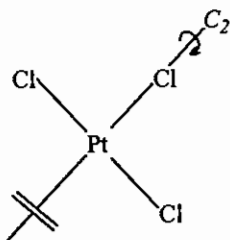
۳۳ - گزینه «۳» صحیح است.

نام این کمپلکس نمک‌زایس است و در آن، اتیلن عمود بر صفحه در برگیرنده

سه اتم Cl و پلاتین است.

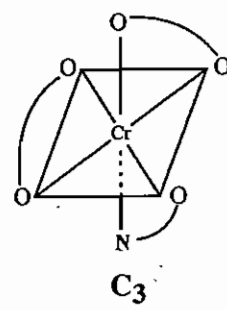
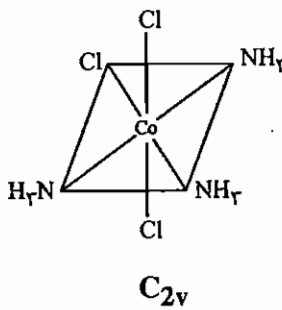
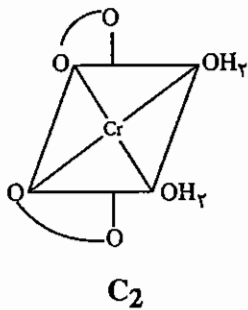
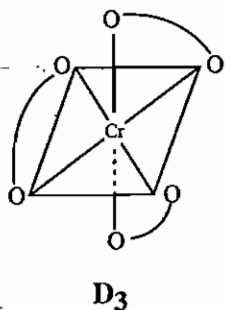
II، معادل C_2H_4 است.

$$C_2, 2\sigma_v \rightarrow C_{2v}$$



۳۴ - گزینه «۲» صحیح است.

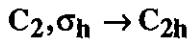
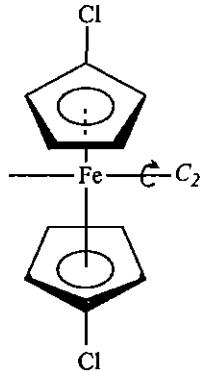
چون صفحه تقارن دارد نمی‌تواند فعال نوری باشد.



۳۵ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۶ - گزینه «۲» صحیح است.

صفحه عمود بر C_2 را به راحتی می‌توانید ببینید.



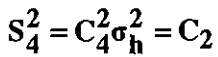
۳۷ - گزینه «۴» صحیح است.

در این مولکول محور C_3 عمود بر مرکز مولکول و $3C_2 \perp C_3$ و نیز صفحه σ_h (صفحه‌ی کاغذ) وجود دارد.

۳۸ - گزینه «۱» صحیح است.

به پاسخ سؤال ۲۹ مراجع شود.

۳۹ - گزینه «۲» صحیح است.



۴۰ - گزینه «۳» صحیح است.

گونه‌هایی که عدد کوئوردیناسیون چهار با آرایش d^8 در میدان ضعیف دارند گروه نقطه‌ای حد واسط D_{4h} و T_d یعنی D_{2d} دارند.

۴۱ - گزینه‌ی «۳» صحیح است.

گروه نقطه‌ای مولکول مسطح BrF_4^- ، D_{4h} است و پانزده عمل تقارنی دارد. گونه BrF_5 ساختار هرم مربعی با گروه نقطه‌ای C_{4v} دارد و هشت عمل تقارنی دارد. مولکول SF_4 ساختار الاکلنگی با تقارن C_{2v} دارد و چهار عمل تقارنی دارد. مولکول XeF_4 نیز گروه نقطه‌ای D_{4h} دارد.

۴۲ - گزینه‌ی «۴» صحیح است.

گروه نقطه‌ای ClF_3 ، C_{2v} و گروه‌های نقطه‌ای $XeOF_4$ و XeO_3F_2 به ترتیب D_{3h} و C_{4v} هستند. در مولکول Al_2Cl_6 دو مولکول Cl بین دو اتم Al پل زده‌اند و گروه نقطه‌ای D_{2h} است.

۴۳ - گزینه‌ی «۱» صحیح است.

$\sigma_{xz} \sigma_{yz} [x, y, z] = \sigma_{xz} [\bar{x}, y, z] = [\bar{x}, \bar{y}, z] = C_{2(z)}$

$C_{2(x)} C_{2(y)} [x, y, z] = C_{2(x)} [\bar{x}, y, \bar{z}] = [\bar{x}, \bar{y}, z] = C_{2(z)}$

۴۴ - گزینه‌ی «۳» صحیح است.

مولکول‌هایی که به گروه نقطه‌ای C_n تعلق دارند فعالیت نوری و ممان دو قطبی دارند. گونه III به گروه نقطه‌ای D_3 تعلق داشته و ممان دو قطبی ندارد.

۴۵ - گزینه‌ی «۲» صحیح است.

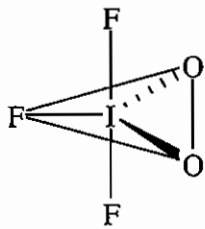
۴۶ - گزینه ی «۴» صحیح است.

گونه (الف) چهاروجهی است و صفحه تقارن دارد بنابراین فعال نوری نیست.
گونه (ب) مسطح مربعی است ولی صفحه تقارن ندارد بنابراین فعال نوری است.

۴۷ - گزینه «۱» صحیح است.

در مولکول سمت راست محور C_2 عمود بر صفحه کاغذ است و از Cr می گذرد و صفحه σ_h (صفحه کاغذ) نیز قابل تشخیص است پس گروه نقطه ای آن D_{2h} است. در دو مولکول دیگر محورهای C_2 عمود بر هم و σ_h وجود دارند پس گروه نقطه ای آن ها D_{2h} است.

۴۸ - گزینه «۲» صحیح است.

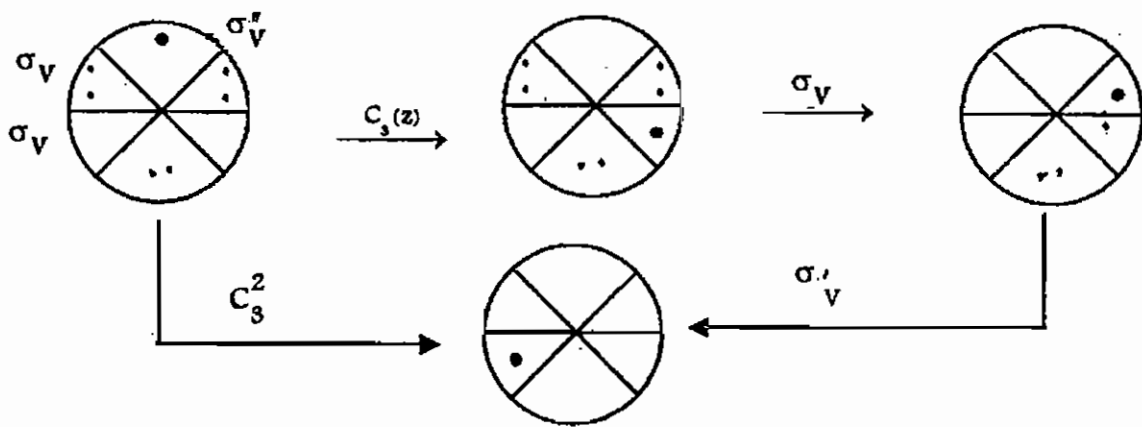


IF_3O_2 دو هرمی مثلثی است و طبق قاعده بنت اتم های O الکتروپوزیتیوتر در موقعیت استوایی قرار می گیرند. در این مولکول محور C_2 در صفحه مثلثی قابل تشخیص است و افزون بر این، دو σ_v (صفحه مثلثی و صفحه کاغذ) وجود دارد پس گروه نقطه ای C_{2v} است.

۴۹ - گزینه «۳» صحیح است.

حاصل ضرب های تقارنی از راست عمل می کنند.

عمل تقارنی حاصل، هم ارز C_3^2 است.

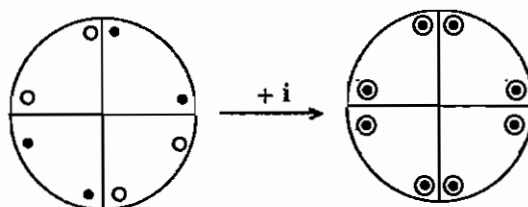


۵۰ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

تعداد پیوندها در مبحث های بعدی توضیح داده شده است. شکل مولکول در متن آمده است.

۵۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

با استفاده از تصاویر برجسته نما پاسخ درست ۲ است.



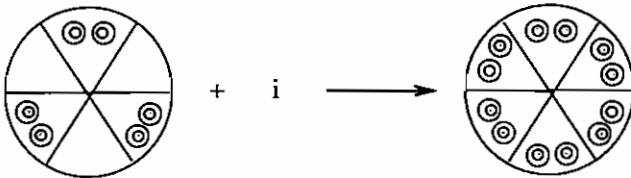
۵۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

وجود محور C_n می تواند مولد nC_2 عمود بر آن در گروه های D باشد یعنی $n-1$ محور C_2 دیگر می تواند وجود داشته باشد.

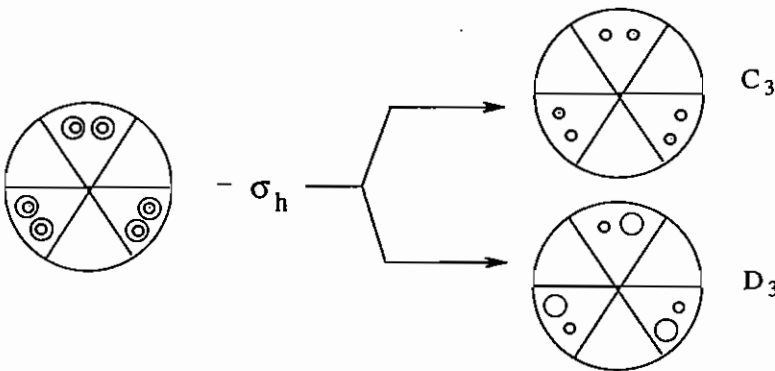
۵۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۵۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

برای افزایش مرکز تقارن و حذف صفحه σ_h از تصاویر برجسته نما استفاده می کنیم.



تصویر برجسته نمای حاصل D_{6h} است.



۵۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

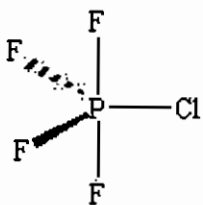
چنانچه C_n و یک صفحه σ_v وجود داشته باشد $n-1$ صفحه σ_v دیگر وجود دارد. به طور کلی در همه گروه های C_{nv} ، محور C_n و n صفحه σ_v وجود دارد.

۵۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

این مولکول محور C_4 ، $C_2 \perp C_4$ و $4\sigma_d$ دارد. بنابراین به گروه نقطه ای D_{4d} تعلق دارد.

۵۷ - گزینه صحیح وجود ندارد.

طبق قاعده بنت در PCl_4 اتم Cl در موقعیت استوایی TBP قرار می گیرد:

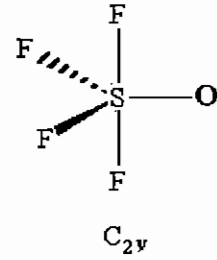
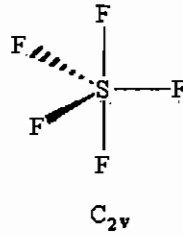
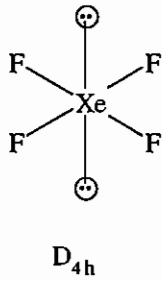


گروه نقطه ای این مولکول C_{2v} است. مولکول (ب) به گروه نقطه ای C_{2h} تعلق دارد.

مولکول (ج) نیز به گروه نقطه ای C_3 تعلق دارد. گروه نقطه ای مولکول (د) C_{4v} است.

۵۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

ClF_3 و SF_4 ساختارهای TBP دارند که به ترتیب یک و دو زوج ناپیوندی در موقعیت استوایی دارند و هر دو به گروه نقطه‌ای C_{2v} تعلق دارند. XeF_4 با هیبرید d^2sp^3 دو زوج ناپیوندی دارد و به گروه نقطه‌ای D_{4h} تعلق دارد:



آزمون

۱- گروه نقطه‌ای مولکولهای $[\text{OS}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ و $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ به ترتیب کدام است؟

D_{4h}, D_{4h} (ف)

D_{4d}, D_{4h} (ز)

D_{4d}, D_{4d} (ح)

D_{4h}, D_{4d} (ا)

۲- گروه نقطه‌ای مولکولهای XeOF_2 و IF_7 ، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ کدام است؟

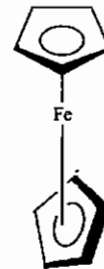
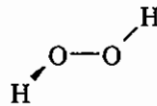
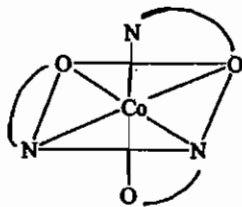
C_{2v}, C_{5h}, C_{3v} (ف)

C_{2v}, C_{5v}, C_{3v} (ز)

C_s, C_{5v}, C_s (ح)

C_s, C_{5h}, C_s (ا)

۳- گروه نقطه‌ای مولکولهای زیر از راست به چپ کدام است؟



C_3, C_2, D_5 (ف)

C_{3v}, C_2, D_{5d} (ز)

D_3, C_{2v}, D_{5h} (ح)

C_3, C_{2v}, C_{5v} (ا)

۴- کدام مولکول متقارن تر است؟

$\text{mer}-[\text{Co}(\text{dien})\text{Cl}_3]$ (ف)

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (ز)

$\text{fac}-[\text{Co}(\text{dien})\text{Cl}_3]$ (ح)

B_2H_6 (ا)

۵- کدام مولکول قطبی است؟

NH_2F (ز)

$\text{trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ (ا)

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (ف)

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ (ح)

۶- گروه نقطه‌ای کدام مولکول S_3 است؟

BF_2Cl (ف)

$[\text{Cu}(\text{SPR}_3)_3]$ (ز)

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ح)

BF_3 (ا)

۱۳ - کدام یک از موردهای زیر نادرست است؟

$iC_{2(y)} = \sigma_{xy}$ (۴)
 $C_{2(z)} \cdot \sigma_{xy} = i$ (۳)
 $C_{2(x)} \cdot C_{2(y)} = C_{2(z)}$ (۲)
 $iC_{2(z)} = S_2$ (۱)

۱۴ - در صورتی که به گروه نقطه‌ای D_{2d} مرکز تقارن کدام گروه نقطه‌ای به دست می‌آید؟

D_{6h} (۴)
 D_{4h} (۳)
 C_{4h} (۲)
 D_{4d} (۱)

۱۵ - کدام گروه‌های نقطه‌ای 12 عمل تقارن دارند؟

D_{4h}, D_{3h} (۴)
 D_{3h}, D_{3d} (۳)
 D_{4h}, C_{4v} (۲)
 C_{3h}, S_6 (۱)

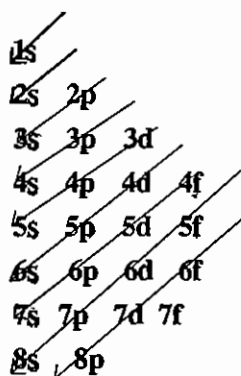
فصل دوم

آرایش الکترونی اتم

۱-۲ آرایش الکترونی اتم - جدول تناوبی عناصر

اصل بناگذاری اتم (اصل آفبا)

الکترون‌ها، ترازهای انرژی را به ترتیب پایداری اشغال می‌کنند. ترتیب پایداری ترازها بر اساس قاعده کلچکووسکی تعیین می‌شود. بر اساس این قاعده تراز پایداری پایداری است. که مقدار $n+l$ کمتری داشته باشد. در صورتیکه $n+l$ دو تراز یکسان باشد، تراز n کمتری داشته دارد پایداری است بر اساس این قاعده ترتیب پر شدن ترازها به صورت زیر است:



برای مثال آرایش $105 \text{ Db} : [\text{Rn}] 7s^2, 5f^{14}, 6d^3$ درست است.

انحراف از اصل آفبا

جهت رسیدن به حالت متقارن (پایدارتر) در آرایش الکترونی، این انحراف دیده می شود که شامل عناصر زیر است:

d^5, s^1	d^{10}, s^1
Cr	Cu
Mo	Ag
W	Au

نکته: آرایش الکترونی عناصر Pd و Pt که انتظار می رود $d^8 s^2$ باشد به صورت $d^9 s^1$ است.
* در لاتانییدها و آکتینیدها نیز در بعضی موارد اصل آفبا رعایت نمی شود.

نکته: در فرآیند یونش توجه داشته باشید که الکترون از تراز بیرونی خارج می شود که مقدار n بالاتری دارد. در ترتیب پر شدن اوربیتال های یک تراز، می بایست اصل طرد پاولی و قاعده هوند رعایت شود.

اصل طرد پاولی: هیچ دو الکترونی چهار عدد کوانتایی یکسان ندارند.

قاعده هوند: طبق این قاعده ابتدا در اوربیتال های هم تراز الکترون ها به صورت منفرد قرار می گیرند و سپس زوج می شوند.

۲-۲ بار مؤثر هسته اتم (Z_{eff} یا Z^*)

در اتم های چند الکترونی، هر الکترون مقداری از بار مثبت هسته را خنثی می کند و از تأثیر کامل بار هسته بر الکترون های دیگر می کاهد. این اثر را در اصطلاح، اثر پوششی الکترون ها می گویند. مقداری از بار مؤثر مثبت هسته که به وسیله هر الکترون در اتم پوشیده می شود به ثابت پوششی الکترون موسوم است و با علامت σ نشان داده می شود:
 $Z^* = Z - \sigma$
در این رابطه Z ، عدد اتمی و σ ، ثابت پوششی است.
- برای محاسبه بار مؤثر هسته از دو روش اسلیتر و کلمانتی - ریموندی استفاده می کنند.

الف) روش اسلیتر

در این روش آرایش الکترونی را به صورت زیر در نظر گرفته اند:

$$(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)...$$

طبق این روش، الکترون های سمت راست، الکترون های سمت چپ را محافظت نمی کنند.

در این روش برای محاسبه ثابت پوششی الکترون های nP و nS به صورت زیر عمل می شود:

۱- الکترون هایی که در همان تراز هستند به اندازه 0.35 اثر پوششی اعمال می کنند (به جز $1s$ که به اندازه 0.3 اثر پوششی دارد).

۲- الکترون هایی که در تراز $n-1$ هستند، به اندازه 0.85 اثر پوششی اعمال می کنند.

۳- الکترون هایی که در تراز $n-2$ و پایین تر هستند، به اندازه واحد (۱) اثر پوششی اعمال می کنند.

* در روش اسلیتر برای آرایش nd و nf به طریق زیر عمل می کنند:

۱- الکترون هایی که در همان تراز nd یا nf هستند، به اندازه 0.35 اثر پوششی اعمال می کنند.

۲- کلیه الکترون های سمت چپ تراز فرعی nd یا nf اثر پوششی واحد (۱) دارند.

مثال: بار مؤثر هسته اتم ^{30}Zn را محاسبه کنید.

$$(\text{K})^2(2\text{s},2\text{p})^8,(3\text{s},3\text{p})^8(3\text{d})^{10}(4\text{s})^2$$

$$Z^* = Z - \sigma$$

$$Z^* = 30 - [(1 \times 0/35) + (18 \times 0/85) + (10 \times 1)] = 4/35$$

مثال: بار مؤثر هسته اتم ^{26}Fe بر هر الکترون تراز d کدام است؟

$$(\text{K})^2(2\text{s},2\text{p})^8(3\text{s},3\text{p})^8(3\text{d})^6(4\text{s})^2$$

$$Z^* = 26 - [(5 \times 0/35) + (18 \times 1)] = 6/25$$

* روش اسلیتر روشی تقریبی است چون اسلیتر تاثیر الکترون‌هایی که در تراز بالاتر از الکترون مورد نظر قرار دارند و نیز اعداد کوانتومی فرعی را نادیده می‌گیرد (در روش کلمانتی - ریموندی این دو عامل یعنی اعداد کوانتومی فرعی و الکترون‌های تراز بالاتر در نظر گرفته شده است).

ب) روش کلمانتی - ریموندی

در این روش محاسبات بر مبنای معادله‌های موج می‌باشند و معادله مجزایی برای محاسبه ثابت پوششی الکترون‌ها در هر تراز فرعی پیشنهاد شده است.

برای مثال: N_{4s} : تعداد الکترون‌های 4s

$$\sigma_{4s} = 15/505 + 0/0971 (N_{4s} - 1) + 0/8433 N_{3d} + 0/0687 N_{4p}$$

* بار مؤثر هسته در روش کلمانتی - ریموندی همواره از روش اسلیتر بیشتر است.

روند تغییرات بار مؤثر هسته

۱- در هر دوره: از چپ به راست زیاد می‌شود (در تراز d این تغییر ناچیز است).

۲- در هر گروه: از بالا به پائین زیاد می‌شود.

روند تغییرات بار مؤثر هسته در هر گروه از فلزات واسطه به خصوص در حین حرکت از دوره پنجم به ششم شدیدتر از فلزات و غیر فلزات هم دوره شان است که علت آن پدیده انقباض لانتانیدی می‌باشد به طوری که با وارد شدن الکترون به اوربیتال f حجم اتم به جای افزایش، کاهش می‌یابد و همین امر موجب افزایش غیرعادی بار مؤثر هسته می‌گردد.

جمله‌های (ترم‌های) طیفی

با حل معادله موجی شرودینگر $H\Psi = E\Psi$ ، انرژی هر الکترون با سه متغیر n ، l و m_l مشخص می‌شود.

* عدد کوانتومی اصلی: $n = 1, 2, 3, \dots$

* عدد کوانتومی فرعی: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

* عدد کوانتومی مغناطیسی: $m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$

* عدد کوانتومی اسپینی: $m_s = +\frac{1}{2}$ یا $-\frac{1}{2}$

در نشان دادن آرایش الکترون‌ها به روش آفبا، فقط دو عدد کوانتومی اصلی و فرعی در نظر گرفته شده‌اند بنابراین، این روش برای نشان دادن انرژی مناسب نیست.

۳-۲ ترم‌های طیفی

ترم های طیفی برای مشخص کردن انرژی حالت های هم تراز به کار می‌روند. در این روش اندازه حرکت زاویه ای کل اوربیتال، L و اندازه حرکت زاویه‌ای کل اسپین، S و اندازه حرکت زاویه ای کل، J را در نظر می‌گیرند و ترم طیفی را به صورت $L_J^{(2S+1)}$ مشخص می‌کنند.

$$S = \sum m_s$$

$$L = \sum m_l$$

- برای هر مقدار L از نماد ویژه‌ای استفاده می‌کنند:

L	0	1	2	3	4	5
نماد	S	P	D	F	G	H

- مقادیر ممکن J عبارتند از:

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

تعیین نماد جمله های طیفی به روش راسل - ساندرز

در به دست آوردن ترم های طیفی به روش راسل ساندرز که برای اتم‌های سبک استفاده می‌شود، اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین، (m_s) و اندازه حرکت زاویه ای، اوربیتال (m_l) ، مستقل در نظر گرفته می‌شوند (از تاثیر Spin - Orbit چشم پوشی می‌شود). در طرح راسل ساندرز مقادیر M_L و M_S به صورت زیر تعریف شده اند:

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

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

* روش به دست آوردن ترم حالت پایه با روش راسل ساندرز

برای به دست آوردن ترم حالت پایه نمودار اوربیتالی را به ترتیب بالاترین مقدار m_l رسم می‌کنیم و الکترون‌ها را طبق قواعد هوند در اوربیتال های هم تراز قرار می‌دهیم و سپس از $\sum m_l = L$ و $\sum m_s = S$ مقادیر L و S را تعیین کرده و ترم حالت پایه را مشخص می‌کنیم. به عنوان مثال ترم طیفی آرایش d^2 در حالت پایه به صورت زیر به دست می‌آید:

$$d^2 \rightarrow \begin{array}{cccc} \uparrow & \uparrow & & \\ +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} L = \sum m_l = 3 \\ S = \sum m_s = \left(\frac{+1}{2}\right) + \left(\frac{+1}{2}\right) = 1 \\ \text{چندگانگی } 2s+1 = 2(1)+1 = 3 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^3F$$

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

$$Cr^{2+} : d^4 \Rightarrow \begin{array}{cccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} L = \sum m_l = 1(+2) + 1(+1) + 1(0) + 1(-1) = 2 \\ S = \sum m_s = 4 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 2 \\ \text{چندگانگی } 2s+1 = 2(2)+1 = 5 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^5D$$

مثال: علامت جمله طیفی اتم Cl در حالت پایه کدام است؟

$${}_{17}\text{Cl}: p^5 \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \\ +1 \quad \cdot \quad -1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} L = \sum m_l = 1 \\ S = \sum m_s = \frac{1}{2} \end{array} \Rightarrow {}^2 P$$

$2s+1 = 2(\frac{1}{2})+1 = 2$ چندگانگی

روش به دست آوردن ترم های طیفی به وسیله فاکتورگیری از اسپین

در این روش برای به دست آوردن کلیه ترم های طیفی، مجموعه های اسپینی جزئی تشکیل می دهند. با در نظر گرفتن کلیه مجموعه های اسپینی، در هر مجموعه ترم های طیفی جزئی را به دست می آورند و با استفاده از حاصلضرب ترم های طیفی جزئی، ترم های طیفی کلی به دست می آیند.

- در به دست آوردن ترم های طیفی جزئی موارد زیر رعایت می شوند:

۱- کلیه آرایش های الکترونی کاملا پر و نیمه پر به ترم طیفی S تعلق دارند.

۲- هر آرایشی که یک الکترون در یک مجموعه اوربیتالی دارد ترم طیفی جزئی آن با نماد اوربیتالی اش یکسان است.

$$d^1_{\alpha} \Rightarrow D$$

$$f^1_{\alpha} \Rightarrow F$$

۳- ترم طیفی آرایش الکترونی الکترون های لازم تا نیمه پر شدن با ترم طیفی جزئی آرایش اولیه یکسان است. برای مثال ترم طیفی آرایش الکترونی d^4 و d^1 یکسان است.

$$d^4 \Rightarrow \begin{array}{cccccc} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & \\ \vdots & & & & & \end{array} \quad d^4_{\alpha} \approx d^1_{\alpha}$$

$$d^1 \Rightarrow \begin{array}{cccccc} 1 & & & & & \\ \vdots & & & & & \end{array}$$

توجه: برای $m_s = +\frac{1}{2}$ نماد α و برای $m_s = -\frac{1}{2}$ نماد β در نظر گرفته می شود.

۴- ترم طیفی d^2_{α} برابر $F + P$ است ($d^2_{\alpha} = F + P$).

۵- زیرمجموعه ها باید حذف شوند یعنی به ازاء هر ترم با چندگانگی بالا، یک ترم مشابه با چندگانگی کمتر حذف می شود.

* حاصلضرب دو ترم طیفی جزئی با مقادیر L_1 و L_2 برابر تمام مقادیر درست $L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|$ است.

$$L_1 \times L_2 = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|$$

۱ مثال) $D \times P = 2 \times 1 = 3, 2, 1$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \mathbf{F} & \mathbf{D} & \mathbf{P} \end{array}$$

۲ مثال) $F \times F = 3 \times 3 = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$

$$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \mathbf{I} & \mathbf{H} & \mathbf{G} & \mathbf{F} & \mathbf{D} & \mathbf{P} & \mathbf{S} \end{array}$$

مثال: ترم‌های طیفی آرایش‌های الکترونی d^2, d^3, p^2 را با روش فاکتورگیری از اسپین به دست آورید.

$$1) p^2 : \begin{cases} p_{\alpha}^2 \approx p_{\beta}^2 \xrightarrow{s=1} 2s+1=3 \Rightarrow {}^3P \\ p_{\alpha}^1 \cdot p_{\beta}^1 \xrightarrow{s=0} 2s+1=1 \Rightarrow 1\bar{\times}1 = \begin{matrix} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 1_D & 1_P & 1_S \end{matrix} \end{cases}$$

1P زیر مجموعه 3P است.

$$2) d^2 : \begin{cases} d_{\alpha}^2 \xrightarrow{s=1} 2s+1=3 \Rightarrow {}^3F + {}^3P \\ d_{\alpha}^1 \cdot d_{\beta}^1 \xrightarrow{s=0} 2s+1=1 \Rightarrow D\bar{\times}D = \begin{matrix} 2\bar{\times}2 = 4, 3, 2, 1 \\ \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \\ {}^1G \quad {}^1F \quad {}^1D \quad {}^1P \quad {}^1S \end{matrix} \end{cases}$$

$$3) d^3 : \begin{cases} d_{\alpha}^3 \approx d_{\alpha}^2 \xrightarrow{s=\frac{3}{2}} 2S+1=4 \Rightarrow {}^4F + {}^4P \\ d_{\alpha}^2 \cdot d_{\beta}^1 \xrightarrow{s=\frac{1}{2}} 2S+1=2 \Rightarrow (F+P)\bar{\times}D = (F\bar{\times}D) + (D\bar{\times}P) \\ \Rightarrow (3\bar{\times}2) + (2\bar{\times}1) = \begin{matrix} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 2_H & 2_G & 2_F & 2_D & 2_P & 2_P \end{matrix} \end{cases}$$

نکته: ترم‌های طیفی آرایش‌های الکترونی زیر بدون در نظر گرفتن مقدار J یکسان هستند.

$$p^n \equiv p^{6-n}$$

$$d^n \equiv d^{10-n}$$

$$f^n \equiv f^{14-n}$$

توجه داشته باشید که در روش فاکتورگیری از اسپین برای به دست آوردن ترم‌های طیفی همیشه آرایش‌های کمتر از نیمه پر (یا نیمه پر) را در نظر می‌گیرند.

مثال:

$$d^8 \equiv d^{10-8} = d^2$$

۴-۲ قواعد هوند

این قواعد فقط برای تعیین ترم حالت پایه است و ترتیب انرژی ترم‌های طیفی را مشخص نمی‌کند، سه قاعده هوند عبارتند از:

۱- ترمی حالت پایه است که بالاترین چندگانگی را داشته باشد.

۲- چنانچه دو یا چند ترم چندگانگی یکسان داشته باشند ترمی حالت پایه است که بالاترین مقدار L را داشته باشد.

۳- در آرایش‌های کمتر از نیمه پر، ترم طیفی با J کمتر حالت پایه است و چنانچه آرایش بالاتر از نیمه پر داشته باشیم ترم طیفی با J بیشتر حالت پایه است.

تعداد ریز حالت‌ها

تعداد ریز حالت‌های یک ترم طیفی خاص را از رابطه $(2L+1)(2S+1)$ به دست می‌آورند و چنانچه مقدار J نیز مشخص شده باشد تعداد ریز حالت‌های ترم طیفی خاص از رابطه $(2J+1)$ به دست می‌آید.

مثال:

$$1) \text{ تعداد ریز حالات } {}^4F = (2L+1)(2S+1) = (2(3)+1) \left(2\left(\frac{3}{2}\right)+1 \right) = 28$$

$$2) \text{ تعداد ریز حالات } {}^5F_4 = (2J+1) = (2(4)+1) = 9$$

مثال: کدام جمله طیفی نادرست است؟

$${}^2S_{\frac{3}{2}} \text{ (۴)}$$

$${}^3D_2 \text{ (۳)}$$

$${}^3F_3 \text{ (۲)}$$

$${}^5P_3 \text{ (۱)}$$

حل: در این موارد باید بررسی کرد که J کدام یک نادرست است.

$$1) {}^5P \begin{cases} S=2 \\ L=1 \end{cases} \Rightarrow J=3, 2, 1$$

$$2) {}^3F \begin{cases} S=1 \\ L=3 \end{cases} \Rightarrow J=4, 3, 2$$

$$3) {}^3D \begin{cases} S=1 \\ L=2 \end{cases} \Rightarrow J=3, 2, 1$$

$${}^2S \begin{cases} S=\frac{1}{2} \\ L=0 \end{cases} \Rightarrow J=\frac{1}{2}$$

$J = \frac{3}{2}$ نداریم پس نادرست است.

مثال: ترم حالت پایه Ni^{2+} را تعیین کنید:

آرایش d^8 بیشتر از نیمه پر است و J بالاتر در آن پایدارتر است.

$$Ni^{2+} : d^8 \Rightarrow \begin{array}{cccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \\ +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & \end{array}$$

$$\begin{cases} S=1 \\ L=3 \end{cases} \Rightarrow {}^3F; J=4, 3, 2$$

$$\underline{{}^3F_4, {}^3F_3, {}^2F_2}$$

پایه

۲-۵ ترم‌های طیفی آرایش‌های الکترونی ناهم‌ارز

برای به دست آوردن ترم‌های طیفی آرایش‌های ناهم‌ارز، قواعد فاکتورگیری از اسپین رعایت می‌شود با این تفاوت که زیرمجموعه‌ها حذف نمی‌شوند.

مثال:

$$d^1 p^1 \begin{cases} d^1_{\alpha} p^1_{\alpha} = D \times P = 2 \times 1 = 3, 2, 1 \longrightarrow {}^3F, {}^3D, {}^3P \\ d^1_{\alpha} p^1_{\beta} = D \times P = 2 \times 1 = 3, 2, 1 \longrightarrow {}^1F, {}^1D, {}^1P \end{cases}$$

- چنانچه در آرایش‌های ناهم‌ارز حاصلضرب سه‌تایی داشته باشیم حاصلضرب دوگانه را به طریق فاکتورگیری از اسپین محاسبه می‌کنیم و جزء سوم را بطور برداری به حاصلضرب اولیه می‌افزاییم (هم مقادیر m_s و هم m_l در نظر گرفته می‌شوند).

مثال: کلیه ترم‌های طیفی آرایش $d^1 p^1 s^1$ را تعیین کنید.

$$d^1 p^1 s^1$$

$$\begin{array}{cc} \uparrow\uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow\downarrow \\ \hline s = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} & \end{array} \quad \begin{array}{cc} \uparrow\downarrow\uparrow & \uparrow\downarrow\downarrow \\ \hline s = \frac{1}{2} & \end{array}$$

$$S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$d^1 p^1 = D \tilde{\times} P = 2 \tilde{\times} 1 = 3, 2, 1$$

$$d^1 p^1 s^1 = (3 \tilde{\times} \circ); (2 \tilde{\times} \circ); (1 \tilde{\times} \circ)$$

$$d^1 p^1 s^1 = 3, 2, 1$$

$$s = \frac{3}{2} \quad 4F^4 D^4 P$$

$$s = \frac{1}{2} \quad 2F^2 D^2 P$$

$$s = \frac{1}{2} \quad 2F^2 D^2 P$$

مثال: کلیه ترم‌های طیفی آرایش $d^1 p^1 f^1$ را تعیین کنید.

$$S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$d^1 p^1 = D \tilde{\times} P = 2 \tilde{\times} 1 = 3, 2, 1$$

$$d^1 p^1 f^1 = (3 \tilde{\times} 3); (2 \tilde{\times} 3); (1 \tilde{\times} 3)$$

$$d^1 p^1 f^1 = 6, 5, 4, 3, 2, 1, \circ; 5, 4, 3, 2, 1; 4, 3, 2$$

$$s = \frac{3}{2} \quad 4I^4 H^4 G^4 F^4 D^4 P^4 S^4 H^4 G^4 F^4 D^4 P^4 G^4 F^4 D$$

$$s = \frac{1}{2} \quad 2I^2 H^2 G^2 F^2 D^2 P^2 S^2 H^2 G^2 F^2 D^2 P^2 G^2 F^2 D$$

$$s = \frac{1}{2} \quad 2I^2 H^2 G^2 F^2 D^2 P^2 S^2 H^2 G^2 F^2 D^2 P^2 G^2 F^2 D$$

مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - فصل آرایش الکترونی اتم

۱- کدام یک از جمله های طیفی زیر مربوط به حالت پایه اتم اکسیژن است؟ (ورودی - ۶۸)

3P (۱) 2F (۲) 1D (۳) 1S (۴)

۲- کدام یک از مجموعه اعداد کوانتومی زیر مربوط به آخرین (سطحی ترین) الکترون در اتم کروم (^{24}Cr) است؟ (ورودی - ۶۸)

$n=3, l=2, m_l=+1, m_s=+\frac{1}{2}$ (۱) $n=4, l=1, m_l=+1, m_s=+\frac{1}{2}$ (۲)
 $n=3, l=2, m_l=+2, m_s=+\frac{1}{2}$ (۳) $n=4, l=0, m_l=0, m_s=+\frac{1}{2}$ (۴)

۳- ترتیب الکترون خواهی در هالوزن ها کدام است؟ (ورودی - ۷۰)

$F > Cl > Br > I$ (۱) $F > Cl > Br > I$ (۲) $F < Cl > Br > I$ (۳) $F < Cl < Br < I$ (۴)

۴- علامت جمله طیفی یون Cr^{2+} در حالت پایه کدام است؟

4F (۱) 5S (۲) 3D (۳) 5D (۴)

۵- مقدار L کدام جمله طیفی حالت پایه مربوط به آرایش های الکترونی $1p^4, 2d^{10}, 3d^8$ و $4d^3$ برابر صفر است؟

۲ و ۳ (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ و ۴ (۴)

۶- در اتم Mo (مولیبدن)، چند الکترون با اعداد کوانتومی $l=0$ و $m_l=0$ وجود دارد؟ (ورودی - ۷۰)

۱۱ (۱) ۹ (۲) ۱۰ (۳) ۱۴ (۴)

۷- بار مؤثر هسته بر خارجی ترین الکترون در ^{23}V کدام است؟ (ورودی - ۷۰)

$۳/۳$ (۱) $۴/۳$ (۲) $۴/۸$ (۳) $۲/۳$ (۴)

۸- بار مؤثر هسته اتم ^{26}Fe بر هر الکترون تراز d آن بر اساس قواعد اسلیتر کدام است؟ (ورودی - ۷۲)

$۴/۷۵$ (۱) $۵/۷۵$ (۲) $۶/۲۵$ (۳) $۷/۲۵$ (۴)

۹- کدام آرایش های الکترونی زیر جمله های طیفی یکسانی دارند؟ (ورودی - ۷۲)

p^4, p^2 (۱) f^2, d^2 (۲) d^2, p^2 (۳) f^2, p^2, d^2 (۴)

۱۰- مجموعه جمله های طیفی 4S و 2D و 2P به کدام آرایش الکترونی تعلق دارند؟ (ورودی - ۷۲)

p^2 (۱) d^2 (۲) p^3 (۳) d^3 (۴)

۱۱- کدام جمله طیفی نادرست است؟ (ورودی - ۷۴)

5P_3 (۱) 3F_3 (۲) 3D_2 (۳) $^2S_{3/2}$ (۴)

۱۲- نماد جمله طیفی حالت پایه اتمی 5D_4 است. عدد اتمی آن چند است؟ (ورودی - ۷۴)

۲۶ (۱) ۲۴ (۲) ۲۳ (۳) ۲۲ (۴)

۱۳ - جمله طیفی $4F$ شامل چند ریز حالت است؟

- (۱) ۱۲ (۲) ۱۴ (۳) ۲۸ (۴) ۳۲

۱۴ - حالت های ($1D$ و $3D$) مربوط به کدام آرایش الکترونی است؟

- (۱) s^1d^1 (۲) s^2d^1 (۳) s^1p^1 (۴) $s^1p^1p^1$

۱۵ - آرایش الکترونی حالت پایه عنصر ۱۰۵ کدام است؟

- (۱) $[Rn]7s^2,6f^{14},7p^3$ (۲) $[Rn]7s^2,5f^{14},7p^3$ (۳) $[Rn]7s^2,6f^{14},6d^3$ (۴) $[Rn]7s^2,5f^{14},6d^3$

۱۶ - بار مؤثر هسته روی الکترون $4s$ در اتم اسکاندیم کدام مورد است؟ ($Sc = 21$)

- (۱) $2/2$ (۲) ۳ (۳) $2/3$ (۴) $3/5$

۱۷ - نماد جمله طیفی حالت پایه آرایش الکترونی p^3 کدام است؟

- (۱) $2S$ (۲) $1S$ (۳) $2S$ (۴) $4S$

۱۸ - کدام جمله طیفی مربوط به آرایش الکترونی $[Ar]3d^7$ در حالت پایه می باشد؟

- (۱) $3F_{9/2}$ (۲) $4F_{3/2}$ (۳) $3F_{3/2}$ (۴) $4F_{9/2}$

۱۹ - چند الکترون در حالت پایه Cu و دارای مجموعه اعداد کوانتومی $l = 0$ است؟

- (۱) ۸ (۲) ۷ (۳) ۱ (۴) ۲

۲۰ - جمله طیفی حالت پایه اتم Cl کدام است؟

- (۱) $2D$ (۲) $6P$ (۳) $2P$ (۴) $6D$

۲۱ - برای کدام یک از یون های زیر حالت پایه شامل ۱۰ ریز حالت است؟

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

۲۲ - کدام یک از داده های زیر بر اساس قاعده اسلیتر برای بار مؤثر هسته بر الکترون ظرفیت در اتم پتاسیم با فرض این که الکترون به ترتیب در تراز $3d$ و یا در تراز $4s$ باشد، درست است؟

- (۱) ۱ و $2/2$ (۲) $2/2$ و ۱ (۳) $1/2$ و ۲ (۴) ۲ و $1/2$

۲۳ - با استفاده از قواعد اسلیتر، بار مؤثر هسته برای الکترون ظرفیت در اتم Zn کدام است؟

- (۱) $21/15$ (۲) $15/65$ (۳) $8/85$ (۴) $4/35$

۲۴ - کدام جمله طیفی مربوط به آرایش الکترونی کاتیون V^{3+} است؟

- (۱) $3F, 1D, 3P, 1S, 1G$ (۲) $2F, 2D, 2P, 3P$ (۳) $2F, 1D, 2P, 2S, 2G$ (۴) $3F, 2D, 2P, 3P, 1S, 1G$

۲۵ - برای جمله طیفی $3P$ مقادیر S, M_L, M_S به ترتیب می توانند باشند.

- (۱) $(1, 0, -1), 1, (1, 0, -1), 1$ (۲) $3, 1, 3, 1$
 (۳) $(1, 0, -1), 3, (1, 0, -1), 3$ (۴) $1, 1, 3, 3$

- ۲۶ - جمله طیفی حالت پایه برای یون Ni^{2+} در حالت گازی کدام است؟
 (۱) $3D_1$ (۲) $3D_3$ (۳) $3F_2$ (۴) $3F_4$ (ورودی - ۷۹)
- ۲۷ - بار مؤثر هسته روی یک الکترون لایه ظرفیت اتم کلر به روش اسلیتر کدام است؟
 (۱) $2/5$ (۲) $3/4$ (۳) $6/1$ (۴) $10/2$ (ورودی - ۷۹)
- ۲۸ - کدام جمله طیفی مربوط به یون آزاد تعداد ریز حالت های (microstates) بیشتری دارد؟
 (۱) $1G$ (۲) $2D$ (۳) $2S$ (۴) $4P$ (ورودی - ۷۹)
- ۲۹ - جمله طیفی کدام دو آرایش الکترونی یکسان نیست؟
 (۱) p^4, p^2 (۲) d^3, d^2 (۳) d^8, d^2 (۴) d^7, d^3 (ورودی - ۷۹)
- ۳۰ - بار مؤثر هسته اتم $35Br$ و یون Br^- برای الکترون لایه ظرفیت آنها به روش اسلیتر به ترتیب از راست به چپ کدام است؟
 (۱) $7/60$ و $7/25$ (۲) $7/60$ و $7/25$ (۳) $27/40$ و $27/75$ (۴) $27/40$ و $27/75$ (ورودی - ۸۲)
- ۳۱ - کدام جمله طیفی به آرایش الکترونی p^5 مربوط است؟
 (۱) $1S$ (۲) $2P$ (۳) $3D$ (۴) $4P$ (ورودی - ۸۲)
- ۳۲ - بار مؤثر هسته روی یکی از الکترون های d در وانادیم بر اساس روش اسلیتر کدام است؟ (عدد اتمی $V = 23$ است.) (ورودی - ۸۳)
 (۱) $2/3$ (۲) $4/3$ (۳) $18/7$ (۴) $20/7$
- ۳۳ - جمله طیفی $6S$ مربوط به کدام گونه شیمیایی است؟
 (۱) یون گازی $26Fe^{3+}$ (۲) $[26Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (۳) $[25Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (۴) یون گازی $26Fe^{2+}$ (ورودی - ۸۳)
- ۳۴ - طبق قاعده های 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) $3P_4, 3P_2$ (ورودی - ۸۴)
- ۳۵ - جمله های طیفی $4S$ و $2D, 2P$ به کدام آرایش الکترونی مربوط هستند؟
 (۱) P^2 (۲) P^3 (۳) P^4 (۴) d^2 (ورودی - ۸۴)
- ۳۶ - بار مؤثر هسته کدام اتم برای آخرین الکترون لایه خارجی با توجه به قاعده اسلیتر بزرگ تر است؟
 (۱) Ne (۲) Na (۳) Ar (۴) K (ورودی - ۸۵)
- ۳۷ - چندگانگی اسپین برای کدام آرایش الکترونی از همه کمتر است؟
 (۱) $t_{2g} \uparrow \uparrow \uparrow$ (۲) $t_{2g} \uparrow - -$ (۳) $t_{2g} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ (۴) $t_{2g} \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ (ورودی - ۸۵)
- ۳۸ - بار مؤثر هسته برای یک الکترون $3d$ در اتم نیکل کدام است؟ ($Ni = 28$)
 (۱) 3 (۲) $6/85$ (۳) $7/55$ (۴) $10/25$ (ورودی - ۸۶)

پاسخنامه سوال های کنکور سراسری - آرایش الکترونی اتم

۱ - گزینه «۱» صحیح است.

۲ - گزینه «۴» صحیح است.

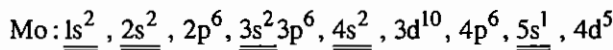
۳ - گزینه «۳» صحیح است.

۴ - گزینه «۴» صحیح است.

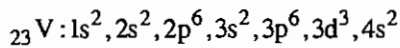
۵ - گزینه «۳» صحیح است.

۶ - گزینه «۲» صحیح است.

$l=0$ مربوط به اوربیتال s می باشد که در آن m_l نیز صفر است.

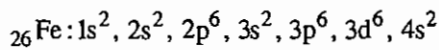


۷ - گزینه «۱» صحیح است.



$$\sigma = (1 \times 0.35) + (11 \times 0.85) = 19.70 \rightarrow Z^* = 23 - 19.70 = 3.3$$

۸ - گزینه «۳» صحیح است.



$$\sigma(3d) = (5 \times 0.35) + (18 \times 1) = 19.75 \rightarrow Z^* = 26 - 19.75 = 6.25$$

۹ - گزینه «۱» صحیح است.

۱۰ - گزینه «۳» صحیح است.

وجود جمله طیفی $4S$ نشانگر این است که این آرایش با ۳ الکترون منفرد آرایش مقارنی دارد که m_l آن صفر شده است بنابراین این آرایش p^3 است.

۱۱ - گزینه «۴» صحیح است.

در جمله طیفی $2S$ که $L=0$ و $S=\frac{1}{2}$ می باشد، J تنها می تواند مقدار $\frac{1}{2}$ را داشته باشد.

۱۲ - گزینه «۱» صحیح است.

چندگانگی اسپین ۵ نمایانگر ۴ الکترون منفرد می باشد که در این آرایش L برابر ۲ است در این حالت J بین اعداد ۱ و ۲ و ۳ و ۴ می تواند متغیر باشد که اگر آرایش الکترونی بیشتر از نیمه پر باشد، بیشترین J را برای جمله حالت پایه در نظر می گیرند لذا آرایش مورد نظر به صورت d^6 است.

۱۳ - گزینه «۳» صحیح است.

$$N = (2S+1)(2L+1) = 4(2 \times 3 + 1) = 28 \quad \text{ریز حالت}$$

۱۴ - گزینه «۱» صحیح است.

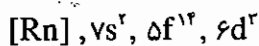
چون هر دو ترم 3D و 1D وجود دارند باید آرایش الکترونی، ناهم ارز باشد و با توجه به چندگانگی، دو الکترون فرد وجود داشته باشد.

۱۵ - گزینه «۴» صحیح است.

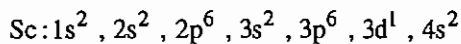
بر اساس اصل آفبا نحوه پر شدن اوربیتالها بر حسب پایداری آنهاست و برای پر شدن اوربیتالها باید ترتیب زیر رعایت شود.

(۱) $n+1$ کوچک باشد.

(۲) در صورتی که اوربیتالها $n+1$ یکسان باشند، n کوچک پایدارتر می باشد لذا آرایش الکترونی درست به صورت زیر می باشد.



۱۶ - گزینه «۲» صحیح است.

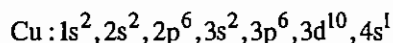


$$\sigma = (1 \times 0.35) + (9 \times 0.85) + (10 \times 1) = 18 \Rightarrow Z^* = 21 - 18 = 3$$

۱۷ - گزینه «۴» صحیح است.

۱۸ - گزینه «۴» صحیح است.

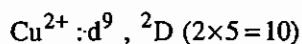
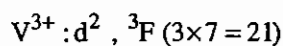
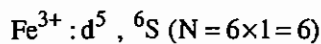
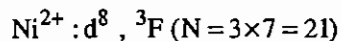
۱۹ - گزینه «۲» صحیح است.



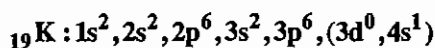
$l = 0$ نشانگر اوربیتال s می باشد.

۲۰ - گزینه «۳» صحیح است.

۲۱ - گزینه «۴» صحیح است.



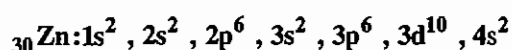
۲۲ - گزینه «۱» صحیح است.



$$\left[4s^1: \sigma = (8 \times 0.85) + (10 \times 1) = 16.8 \rightarrow Z^* = Z - S = 19 - 16.8 = 2.2 \right.$$

$$\left. \left[3d^1: \sigma = (18 \times 1) = 18 \rightarrow Z^* = Z - S = 19 - 18 = 1 \right. \right.$$

۲۳ - گزینه «۴» صحیح است.



$$S = (1 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + (10 \times 1) = 25.65 \rightarrow Z^* = Z - S = 30 - 25.65 = 4.35$$

۲۴ - گزینه «۱» صحیح است.

$$d^2 \begin{cases} d^2_{\alpha} \Rightarrow {}^3F + {}^3P \\ d^1_{\alpha} \Rightarrow 2 \times 2 = 4, 3, 2, 1, 0 = {}^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1P, {}^1S \end{cases}$$

بنابراین گزینه هایی که جمله طیفی با چندگانگی اسپین غیر از ۱ و ۳ دارند نادرست هستند.

۲۵ - گزینه «۱» صحیح است.

۲۶ - گزینه «۴» صحیح است.

۲۷ - گزینه «۳» صحیح است.

$$\begin{aligned} {}_{17}\text{Cl}: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5 \\ \sigma = (6 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 10.9 \\ Z^* = Z - \sigma \Rightarrow Z^* = 17 - 10.9 = 6.1 \end{aligned}$$

۲۸ - گزینه «۴» صحیح است.

۲۹ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۰ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۱ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۲ - گزینه «۲» صحیح است.

$$\begin{aligned} \text{V}: 1s^2, (2s, 2p)^8, (3s, 3p)^8, (3d)^3, (4s)^2 \\ \sigma = (2 \times 0.35) + (18 \times 1) = 18.70 \\ Z^* = Z - \sigma = 23 - 18.70 = 4.30 \end{aligned}$$

۳۳ - گزینه «۱» صحیح است.

چندگانگی شش، مشخص کننده وجود پنج الکترون منفرد است $\left(2S+1=6 \Rightarrow S=\frac{5}{2}\right)$. حالت پایه یون گازی Fe^{3+} با آرایش d^5 و پنج الکترون زوج نشده S^6 است. توجه داشته باشید که در گونه‌های هشت وجهی ترم طیفی S به A_{1g} تبدیل می‌شود، یعنی در $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ حالت پایه A_{1g} است.

۳۴ - گزینه «۲» صحیح است.

آرایش‌های d^2 و d^8 به ترم طیفی پایه 3F تعلق دارند، چون برای آرایش‌های کمتر از نیمه پر L کوچکتر و برای آرایش‌های بیشتر از نیمه پر L بزرگتر حالت پایه است، گزینه ۲ درست است.

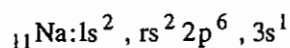
۳۵ - گزینه «۲» صحیح است.

حالت پایه S^4 است، چون چندگانگی بالاتری دارد. این حالت پایه مشخص می‌کند که آرایش موردنظر باید سه الکترون فرد داشته باشد و نیمه پر نیز باشد.

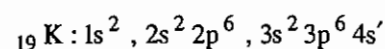
$$2S+1=4 \Rightarrow S=\frac{3}{2}$$

۳۶ - گزینه «۳» صحیح است.

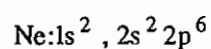
در هر دوره فلزات قلیایی، کمترین مقدار و گازهای نجیب بیشترین مقدار بار موثر هسته را نسبت به عنصرهای اصلی دیگر آن دوره دارند. در هر گروه نیز با افزایش عدد اتمی عنصرها مقدار بار موثر هسته اتم افزایش می‌یابد. با توجه به توضیحات، گزینه «۳» صحیح است.



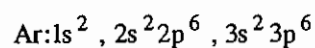
$$\sigma = 8 \times 0.85 + 2 \times 1 = 8.8 \rightarrow z^* = 11 - 8.8 = 2.2$$



$$\sigma = (8 \times 0.85) + (10 \times 1) = 16.8 \rightarrow z^* = 19 - 16.8 = 2.2$$



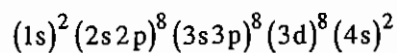
$$\sigma = 7 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 4.15 \rightarrow z = 10 - 4.15 = 5.85$$



$$\sigma = 7 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1 = 11.25 \rightarrow z = 18 - 11.25 = 6.75$$

۳۷ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۳۸ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



$$\sigma_{3d} = (7 \times 0.35) + (18 \times 1) = 20.45$$

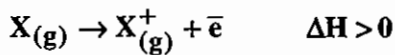
$$z_{\text{eff}} = 28 - 20.45 = 7.55$$

فصل سوم

خواص بنیادی اتم

۳-۱- یونش

جدا شدن سست ترین الکترون از اتم گازی شکل و تبدیل آن به یون مثبت گازی را «یونش» گویند:



با استفاده از رابطه رییدبرگ می‌توان انرژی یونش را به دست آورد. در این مورد e^- از تراز $n_1 = n$ به تراز $n_2 = \infty$ منتقل می‌شود. انرژی‌های یونش دوم و سوم و ... نسبت به انرژی یونش اول به مراتب بیشتر است، زیرا جدا شدن الکترون از گونه‌ای با بار مثبت، انرژی زیادی می‌خواهد. انرژی یونش را به صورتهای زیر می‌توان محاسبه کرد:

الف) استفاده از چرخه بورن - هابر

این روش بر اساس قانون هس (Hess) استوار است و طبق این قانون، آنتالپی یک واکنش را می‌توان از مجموع آنتالپی‌های واکنش‌هایی که به واکنش مورد نظر منتهی می‌شوند به دست آورد. چنانچه واکنشی عکس شود علامت ΔH عوض می‌شود.

ب) روش طیف نمایی

بررسی طیف اتم‌های گازی شکل نشان می‌دهد که در قسمت طول موج‌های کوتاه، طیف خطی به طیف پیوسته تبدیل می‌شود. طیف پیوسته مشخص کننده‌ی این است که الکترون از جاذبه‌ی هسته اتم رها شده است، به عبارتی دیگر «فرآیند یونش اتفاق افتاده است». مرز طیف خطی و طیف پیوسته مشخص کننده‌ی انرژی یونش است.

مثال: آخرین خط طیفی اتم هیدروژن (H) در طول موج 912\AA مشاهده می‌شود. انرژی یونش اتم H را حساب کنید.

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 3 \times 10^8 \text{ m/s}}{912 \times 10^{-10} \text{ m}} = 2.2 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_{\text{ion}} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \times \frac{1 \text{ e.V}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ J}} = 13.6 \text{ e.V}$$

ج) استفاده از مدل اتمی بوهر

انرژی یونش، مقدار انرژی لازم برای غلبه بر جاذبه الکترون با هسته اتم است.

$$E_{\text{ion}} = E = \frac{2\pi^2 m Z^{*2} \cdot e^4}{n^2 h^2} = A \frac{Z^{*2}}{n^2} = 13.6 \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2$$

برای تطبیق بیشتر این رابطه با مقادیر تجربی، اصلاحی به صورت زیر انجام گرفته است:

$$E_{\text{ion}} = 13.6 \left(\frac{Z^*}{n - \sigma}\right)^2$$

در این رابطه، σ ، افت کوانتومی نامیده می‌شود که مقادیر زیر را دارد:

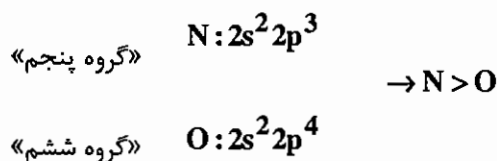
$$n = 1, 2, 3 \rightarrow \sigma = 0$$

$$n = 4, 5, 6 \rightarrow \sigma = 0.3, 1, 1.8$$

روند تغییرات انرژی یونش

در هر دوره از چپ به راست با افزایش بار موثر هسته، انرژی یونش افزایش می‌یابد و در هر گروه از بالا به پایین با افزایش شعاع، انرژی یونش کاهش می‌یابد. در این روند استثنائاتی به خاطر پایداری ترازهای نیمه پر و ترازهای فرعی کاملاً پر در هر دوره و نیز پدیده انقباض لانتانیدی در هر گروه دیده می‌شود. برای مثال با وجود این که **Be** با آرایش $2S^2$ در گروه دوم و **B** با آرایش $2S^2 2P^1$ در گروه سوم است، انرژی یونش **Be** از **B** بیشتر است.

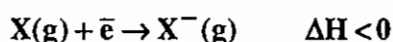
انرژی یونش عنصر گروه دوم از انرژی یونش عنصر گروه سوم هم دوره آن بیشتر است. افزون بر این انرژی یونش عنصری از گروه پنجم از انرژی یونش عنصر گروه ششم هم دوره آن بیشتر است.



همین حالت بین اتم‌های **Mg** و **Al** و نیز **P** با **S** دیده می‌شود. روند تغییرات انرژی یونش در گروه‌ها، انرژی نخستین یونش عنصر دوره ششم از انرژی یونش عنصر هم گروه خود در دوره پنجم بیشتر است، علت این پدیده انقباض لانتانیدی است به عبارت دیگر عنصرهای دوره ششم شعاع کمتری از عنصرهای هم گروه خود در دوره پنجم دارند (علت این است که در عنصرهای دوره ششم، الکترون، وارد ترازهای داخلی f می‌شود. توجه داشته باشید که انرژی یونش مولکول‌ها اغلب از اتم‌های تشکیل دهنده آن بیشتر است، چون در مولکول‌ها به‌طور معمول فقط اوربیتال‌های پیوندی اشغال شده اند که سطح انرژی کمتری از اوربیتال‌های اتمی دارند).

۳-۲ الکترون خواهی

فرآیندی است که یک اتم در حالت گازی، یک الکترون می‌گیرد و به یون منفی تبدیل می‌شود:



$$E_{EA} = -\Delta H_{EA} \quad (\text{انرژی الکترون خواهی})$$

نکته: هر چه E_{EA} عنصری بیشتر باشد، اتم آن تمایل بیشتری به جذب الکترون در حالت گازی و تبدیل شدن به یون منفی دارد.

روند تغییرات الکترون خواهی

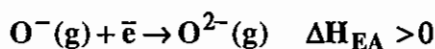
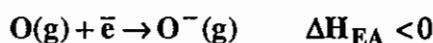
عموماً الکترون خواهی از چپ به راست در هر دوره افزایش می‌یابد و در هر گروه از بالا به پایین کاهش می‌یابد، اما در این روند استثنای متعدد دیده می‌شود. برای مثال انرژی الکترون خواهی فلزات قلیایی به نسبت بالا است، ولی انرژی الکترون خواهی فلزات قلیایی خاکی بسیار پایین است و حتی منفی است ($\Delta H > 0$).

انرژی الکترون خواهی فلزات قلیایی به این دلیل بالا است که در نتیجه فرآیند جذب الکترون، تراز نیمه پر ns^1 به ns^2 تبدیل می‌شود. در گونه‌های قلیایی خاکی بدلیل آن که حالت متقارن ns^2 با جذب الکترون به حالت نامتقارن $ns^2 np^1$ تبدیل می‌شود ΔH الکترون خواهی مثبت است. در مقایسه الکترون خواهی عنصرهای N و P در گروه پنجم مشاهده می‌شود که الکترون خواهی $P > N$ است، علت این است که N اتمی کوچک و متقارن است و اضافه شدن الکترون به آن دافعه شدیدی ایجاد می‌کند و منجر به مثبت شدن ΔH می‌شود (ΔH الکترون خواهی نیتروژن تقریباً برابر صفر است). توجه داشته باشید به همین علت الکترون خواهی عنصرهای دوره سوم از دوره دوم بیشتر است (ΔH آن‌ها منفی تر است).

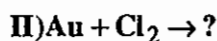
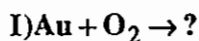
انرژی الکترون خواهی مولکول‌ها همواره مثبت است و گازهای نجیب، انرژی الکترون خواهی منفی دارند.

ΔH الکترون خواهی دوم برای همه اتم‌ها، مثبت است یا به عبارت دیگر انرژی الکترون خواهی دوم، منفی است:

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



مثال: کدام واکنش با در نظر گرفتن پدیده الکترون خواهی، بهتر انجام می‌شود؟



حل: واکنش شماره دوم راحت تر انجام می‌پذیرد، فلزات یونیزه می‌شوند و الکترون از دست می‌دهند و طلا زمانی راحت تر یونیزه می‌شود که گونه مجاور آن الکترون خواهی بیشتری داشته باشد، از آنجایی که Cl_2 الکترون خواهی بیشتری از O_2 دارد، بنابراین واکنش دومی بهتر و آسانتر انجام می‌شود زیرا انرژی کمتری احتیاج دارد.

بهترین روش محاسبه الکترون خواهی، استفاده از چرخه بورن - هابر است.

۳-۳ الکترونگاتیوی

میزان تمایل اتم به جذب الکترون‌های پیوندی را «الکترونگاتیوی» گویند. الکترونگاتیوی را به چندین روش محاسبه می‌کنند که به قرار زیر است:

(I) روش پاولینگ: در این روش الکترونگاتیوی را به صورت نسبی به دست می‌آورند. در این مورد روابط زیر در نظر گرفته می‌شوند:

$$E_{A-B} > \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$$

$$\Delta E_{A-B} = E_{A-B} - \frac{1}{2}[E_{A-A} + E_{B-B}]$$

$$\Delta \approx 0.102 \sqrt{E_B}$$

در روابط فوق E_{A-A} و E_{B-B} انرژی‌های پیوند $A-A$ و $B-B$ و E_{A-B} انرژی پیوند $A-B$ است.

برای محاسبه مقادیر مطلق الکترونگاتیوی به روش فوق مقدار $\chi_H = 2.1$ فرض می‌شود.

(II) روش مولیکن: مقدار الکترونگاتیوی یک عنصر را برابر میانگین حسابی انرژی یونش و انرژی الکترون‌خواهی را بر حسب eV فرض می‌کنیم:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(E_{ion} + E_{e.A})$$

الکترونگاتیوی مولیکن و پاولینگ طبق رابطه زیر به هم تبدیل می‌شوند:

$$\chi_P = 0.34\chi_M - 0.2$$

(III) روش آلرد - روکو: طبق این روش بهتر می‌توان روند تغییرات الکترونگاتیوی را ارزیابی کرد. در این روش الکترونگاتیوی از رابطه زیر به دست می‌آید:

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

نکته: روش آلرد - روکو از دو روش قبلی دقیق‌تر است.

نکته: در هر دوره از چپ به راست الکترونگاتیوی افزایش می‌یابد و در هر گروه از بالا به پایین، کاهش می‌یابد.

نکته: الکترونگاتیوی را به روش اسپکتروسکوپی نیز می‌توان محاسبه کرد. برای مثال:

$$\chi = \frac{\epsilon_s n_s + \epsilon_p n_p}{n_s + n_p}$$

در این روش n_s و n_p به ترتیب تعداد الکترون‌ها در اوربیتال‌های s و p هستند.

نکته: هر چه سهم اوربیتال s در یک هیبرید بیشتر شود، الکترونگاتیوی افزایش می‌یابد. بر همین اساس:

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

مثال: در ترکیب‌های CHF_3 ، $CHBr_3$ و CHI_3 الکترونگاتیوی C در پیوند $C-H$ را مقایسه کنید.

$$CHF_3 > CHBr_3 > CHI_3 \quad \text{پاسخ}$$

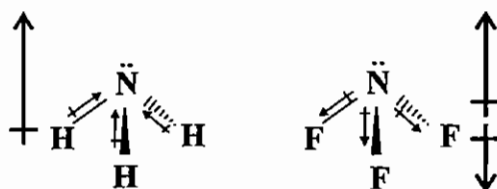
کاربردهای الکترونگاتیوی

الف) پیشگویی قطبیت پیوندها

اگر الکترونگاتیویته دو اتم که با یکدیگر پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند یکسان نباشد، پیوند قطبی خواهد بود. وجود پیوند قطبی لزوماً سبب قطبی شدن مولکول نمی‌شود. در واقع مولکول زمانی قطبی است که بردارهای قطبیت یکدیگر را خنثی نکنند. ممان دو قطبی، کمیتی است برداری و چنانچه دو پیوند با یکدیگر زاویه α تشکیل دهند برآیند آن‌ها را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \alpha$$

در مورد مولکول‌هایی که اتم مرکزی آن‌ها زوج الکترون غیر پیوندی دارند باید در نظر داشت که این زوج الکترون‌ها بردار قطبیت را به سمت خود می‌کشند که مقادیر آن معمولاً از بردارهای پیوندی بیشتر است مثلاً NH_3 قطبی‌تر از NF_3 است زیرا در NF_3 دو بردار جهت‌های مخالف با یکدیگر دارند. ممان دو قطبی NH_3 برابر $1/27$ دبای و ممان دو قطبی NF_3 برابر $0/2$ دبای است.



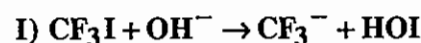
ب) تعیین درصد خصلت یونی پیوندهای قطبی

$$P = 16 \Delta\chi + 3.5 \Delta\chi^2$$

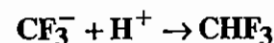
درصد خصلت یونی را می‌توان به اختلاف الکترونگاتیوی نسبت داد:

ج) توجیه مکانیسم واکنش‌های جانشینی

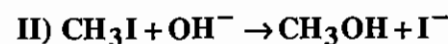
برای مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



در این واکنش گروه CF_3 الکترونگاتیوی بالایی دارد بنابراین OH^- به جزو مثبت یعنی I متصل می‌شود، چون هیپویدو اسید، یک اسید قوی است و به صورت زیر تفکیک می‌شود:



اما واکنش زیر محصول متفاوتی می‌دهد:



مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - فصل خواص بنیادی اتم

۱ - نخستین انرژی یونش اتم Li با تقریب اسلیتر کدام یک از مقادیر زیر است؟ مقدار σ (ثابت پوششی) برای اتم Li برابر $1/28$ و انرژی یونش اتم H برابر 13.6 eV است. (ورودی - ۶۸)

(۱) $5/74$ (۲) $4/42$ (۳) $17/86$ (۴) $11/48$

۲ - ترتیب الکترون خواهی در هالوژن ها کدام است؟ (ورودی - ۶۸)

(۱) $F > Cl > Br > I$ (۲) $F > Cl < Br < I$ (۳) $F < Cl > Br > I$ (۴) $F < Cl < Br < I$

۳ - الکترون خواهی اتم اکسیژن گازی با 141 kJ/mol تبادل انرژی همراه است و گرمای واکنش $O(g) + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$ برابر 639 kJ/mol است. آنتالپی الکترون خواهی $O^-(g)$ چند kJ/mol است؟ (ورودی - ۷۰)

(۱) 498 (۲) $780/2$ (۳) $639/2$ (۴) 780

۴ - با در دست داشتن داده های زیر، انرژی الکترون خواهی اتم اکسیژن چند کیلوژول بر مول است؟ انرژی شبکه بلور $MgO = -3950$ ، گرمای تصعید $MgO = 150$ ، انرژی های اولین و دومین یونش $Mg = 2188$ ، آنتالپی تشکیل $MgO = -602$ و گرمای تفکیک $O_2 = 498$ است (واحد kJ/mol). (ورودی - ۷۲)

(۱) -512 (۲) -761 (۳) 512 (۴) 761

۵ - با این که بار هسته اتم اکسیژن هشت برابر بار هسته اتم هیدروژن است، چرا انرژی نخستین یونش اتم های هیدروژن و اکسیژن تقریباً برابر 1200 kJ/mol است؟ (ورودی - ۷۲)

(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) به علت اثر دافعه الکترون ها، الکترون هشتم اکسیژن اتصال سست تری با هسته دارد.

(۴) بار مؤثر هسته روی الکترون لایه بیرونی در هر دو اتم یکسان است.

۶ - با استفاده از داده های زیر، برای کلسیم سولفید، الکترون خواهی $S \longrightarrow S^-$ کدام است؟ (kJ/mol) (ورودی - ۷۴)

$\Delta H_f(\text{CaS}) = -470 \text{ kJ/mol}$ $S^{-1} \longrightarrow S^{-2} = 590 \text{ kJ/mol}$ (ΔH_{EA}) $IE_{1,2}(\text{Ca}) = 1725 \text{ kJ/mol}$

Ca گرمای تصعید $= 178 \text{ kJ/mol}$ S گرمای تصعید $= 279 \text{ kJ/mol}$ $U_0 = -3052 \text{ kJ/mol}$ (ΔH_L)

(۱) -200 (۲) $+200$ (۳) $+390$ (۴) $+490$

۷ - انرژی الکترون خواهی اتم های عنصرهای تناوب دوم (Li تا F) بر حسب kJ/mol در گزینه ها آمده است، ترتیب درست کدام است؟ (ورودی - ۷۶)

(۱) 241 و 0 و -23 و -58 و -123 و -142 و -333 (۲) -333 و -142 و -123 و -58 و -23 و 0 و 241

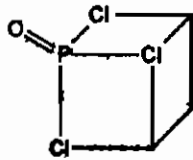
(۳) -333 و -142 و 0 و -123 و -23 و 241 و -58 (۴) -33 و -123 و -142 و -58 و 0 و 241 و -23

۸ - با در نظر گرفتن چرخه بورن - هابر برای تشکیل یک بلور کدام فرآیند درست است؟ (ورودی - ۷۸)

(۱) $Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$ معرف تفکیک است. (۲) $Na(g) \longrightarrow Na(s)$ معرف تبخیر است.

(۳) $Na(g) + Cl(g) \longrightarrow NaCl(s)$ معرف انرژی شبکه است. (۴) $Cl^-(g) \longrightarrow Cl(g) + e^-$ معرف یونش است.

۹- در مولکول POCl_3 که در شکل نشان داده شده است (زاویه ClPCl برابر 90° است) گشتاور دو قطبی پیوند $\text{P}-\text{Cl}$ برابر با $2.7 \times 10^{-30} \text{ cm}$ و ممان دو قطبی پیوند $\text{P}=\text{O}$ برابر $9.0 \times 10^{-30} \text{ cm}$ است. گشتاور دو قطبی کل مولکول و جهت آن برای مولکول کدامند؟ (ورودی - ۶۹)



(۱) 0.9×10^{-30} در جهت کلرها

(۲) 17.1×10^{-40} در جهت $\text{P}=\text{O}$

(۳) 4.323×10^{-30} در جهت $\text{P}=\text{O}$

(۴) در جهت $\text{P}=\text{O}$

۱۰- کدام ترتیب با در نظر گرفتن انرژی نخستین یونش عناصرها صحیح است؟ (ورودی - ۷۹)

(۱) $\text{F} > \text{Ar} > \text{Na} > \text{Cs}$ (۲) $\text{Cs} > \text{Na} > \text{Ar} > \text{F}$ (۳) $\text{Ar} > \text{F} > \text{Na} > \text{Cs}$ (۴) $\text{Cs} > \text{Na} > \text{F} > \text{Ar}$

۱۱- علت اساسی این که الکترون خواهی کربن بیشتر از الکترون خواهی نیتروژن است کدام است؟ (ورودی - ۷۳)

(۱) انرژی یونش نیتروژن بیش از کربن است.

(۲) بار مؤثر هسته نیتروژن بیشتر است.

(۳) اتم کربن بزرگتر از اتم نیتروژن است.

(۴) اتم نیتروژن آرایش الکترونی متقارن تری دارد.

۱۲- ترتیب انرژی یونش در کدام مورد درست است؟

(۱) $\text{He} < \text{Li}^+ < \text{Be}^{2+} < \text{B}^{3+} < \text{C}^{4+} < \text{N}^{5+}$

(۲) $\text{Li} < \text{B}^{2+} < \text{Be}^+ < \text{C}^{3+} < \text{O}^{5+} < \text{N}^{4+}$

(۳) $\text{H} < \text{He}^+ < \text{Li}^{2+} < \text{B}^{4+} < \text{Be}^{3+} < \text{C}^{5+}$

(۴) $\text{He}^+ < \text{H} < \text{Li}^{2+} < \text{Be}^{3+} < \text{B}^{4+} < \text{C}^{5+}$

۱۳- کدام یک از گزینه‌های زیر نادرست است؟

(۱) الکترون خواهی اتم نیتروژن نیم‌واکنش گرماگیر و ΔH آن مثبت است.

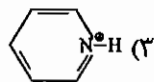
(۲) الکترون خواهی اتم فسفر نیم‌واکنش گرماده و ΔH آن منفی است.

(۳) الکترون خواهی اتم فلورور از کلر بیشتر است و به همین دلیل پیوند در F_2 از Cl_2 قوی‌تر است.

(۴) الکترون خواهی $\text{F} > \text{O} > \text{N}$ است و به همین دلیل HF اسید، H_2O خنثی و NH_3 باز است.

۱۴- الکترون‌نگاتیویته اتم نیتروژن در پیوند $\text{N}-\text{H}$ در کدام یک از گونه‌های زیر بیشتر است؟

(۴) $\text{H}_3\text{CC} \equiv \text{N}^+\text{H}$



(۲) NH_2^-

(۱) NH_4^+

۱۵- در واکنش $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + e^- \longrightarrow [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ΔH_{reac} (واکنش) چند کیلوکالری بر مول است؟

(ورودی - ۷۵)

$\text{Mn}^{3+}(\text{g}) \longrightarrow \text{Mn}^{3+}(\text{aq}) ; \Delta H = -1098$

$\text{Mn}^{2+}(\text{g}) \longrightarrow \text{Mn}^{3+}(\text{g}) + e^- ; IE = 777$

$\text{Mn}^{2+}(\text{g}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) ; \Delta H_{\text{hyd}} = -445$

+۷۶۶ (۴)

+۱۲۴ (۳)

-۱۲۴ (۲)

-۷۶۶ (۱)

۱۶- اتم کربن در ترکیب‌های خود به صورت کدام اوربیتال (خالص یا هیبریدی)، دارای حداکثر الکترونگاتیوی است؟ (ورودی - ۷۷)

(۱) p (۲) sp (۳) sp^2 (۴) sp^3

۱۷- برای گسستگی ناجور مولکول O_2 ، 249 کیلوژول به ازای هر مول اتم اکسیژن لازم است. انرژی لازم برای گسستگی ناجور مولکول O_2 به O^+ و O^- کدام است؟ (ورودی - ۸۴)

$EA = -141 \text{ kJ mol}^{-1}$, $IE_1 = 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$

(۱) -1667KJ (۲) -1418KJ (۳) +1418 KJ (۴) +1667KJ

۱۸- ترتیب پتانسیل یونش برای عناصر C، N، O و F چگونه است؟ (ورودی - ۸۵)

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

پاسخنامه سوال های کنکور سراسری - خواص بنیادی اتم

۱ - گزینه «۱» صحیح است.

$$E_{\text{ion}} = 13.6 \left(\frac{Z^*}{n-\sigma} \right)^2 = 13.6 \left(\frac{1.28}{2} \right)^2 = 5.74$$

۲ - گزینه «۳» صحیح است.

۳ - گزینه «۴» صحیح است.

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 \rightarrow -141 + x = 639 \\ \rightarrow x = 780 \text{ kJ/mol}$$

۴ - گزینه «۴» صحیح است.

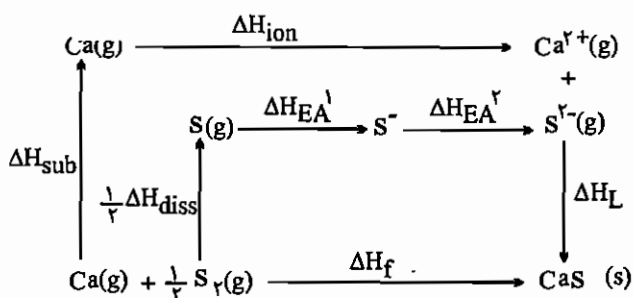
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \frac{1}{2} \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_6$$

$$150 + 2188 + \frac{1}{2} \times 498 + x - 3950 = -602 \rightarrow x = 761 \text{ kJ/mol}$$

۵ - گزینه «۲» صحیح است.

در این مورد افزایش شعاع اتم اکسیژن به عنوان عامل منفی بر افزایش بار موثر هسته اتم غلبه می کند.

۶ - گزینه «۱» صحیح است.



$$\Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{ion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{EA}} + \Delta H_{\text{L}} = \Delta H_{\text{f}} \quad \Delta H_{\text{EA}} = \Delta H_{\text{EA}}^1 + \Delta H_{\text{EA}}^2$$

$$178 + 1735 + 279 + [\Delta H_{\text{EA}}^2 + 590] - 3052 = -470 \rightarrow \Delta H_{\text{EA}}^2 = -200 \text{ kJ/mol}$$

ΔH_{EA} مربوط به مجموع اولین و دومین الکترون خواهی S می باشد.

۷ - گزینه «۳» صحیح است.

با توجه به بحث تقارن و بر یا نیمه پر بودن اوربیتال و همچنین اندازه اتم قابل بحث است.

۸ - گزینه «۱» صحیح است.

۹ - گزینه «۳» صحیح است.

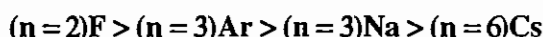
برآیند بردارهای منطبق بر پیوندهای P-Cl روی قطر مکعب قرار گرفته است، پس این برآیند برابر با $\sqrt{3}a$ است.

$$P-Cl = \sqrt{3} \times (2.7 \times 10^{-30}) = 4.678 \times 10^{-30} \text{ cm}$$

$$P=O = 9.0 \times 10^{-30} - (4.678 \times 10^{-30}) = 4.322 \times 10^{-30} \text{ cm}$$

۱۰ - گزینه «۱» صحیح است.

در هر دوره از چپ به راست و در هر گروه از پایین به بالا انرژی یونش افزایش می‌یابد.



۱۱ - گزینه «۴» صحیح است.

اتم نیتروژن از نظر آرایش الکترونی از تقارن نسبتاً بالایی برخوردار است و تمایل چندانی به پذیرش الکترون ندارد.

۱۲ - گزینه «۱» صحیح است.

در گزینه ۱ همگی دارای آرایش الکترونی $1s^2$ هستند و الکترون در همه آن‌ها از اوربیتال اتمی $1s$ جدا می‌شود. هر چه بار مثبت یون بیشتر باشد، شعاع یونی آن کوچک‌تر و جدا کردن الکترون از آن مستلزم صرف انرژی بیشتر می‌باشد. ضمن این‌که از چپ به راست با افزایش عدد اتمی، بار موثر هسته نیز زیاد می‌شود و میزان جاذبه بر الکترون‌های لایه $1s$ افزایش می‌یابد بنابراین ترتیب ارایه شده در این گزینه درست است. در گزینه ۲، یون‌ها همگی آرایش الکترونی $1s^2 2s^1$ دارند و الکترون در همه آن‌ها از اوربیتال اتمی $2s$ جدا می‌شود بنابراین ترتیب صحیح انرژی یونش در این گزینه $O^{5+} < N^{4+} < C^{3+} < B^{2+} < Be^+ < Li$ می‌باشد. در گزینه‌های ۳ و ۴ یون‌ها همگی آرایش الکترونی $1s^1$ دارند و الکترون در همه آن‌ها از اوربیتال اتمی $1s$ جدا می‌شود و ترتیب صحیح انرژی یونش عبارت است از:



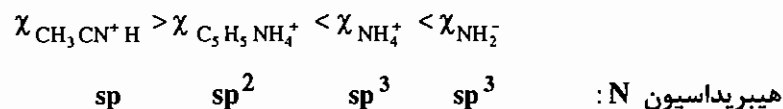
۱۳ - گزینه «۳» صحیح است.

کوچک بودن اتم فلئور و دافعه الکتروستاتیک قابل توجهی که در اثر اضافه شدن یک الکترون در آن ایجاد می‌شود باعث شده که الکترون‌خواهی آن از اتم کلر کمتر باشد. در مولکول‌های دو اتمی (X_2) الکترون‌خواهی اتم و تمایل آن در پذیرش الکترون از اتم دیگر ملاک قدرت پیوند است. بنابراین با توجه به کمتر بودن الکترون‌خواهی فلئور، پیوند F-F از Cl-Cl ضعیف‌تر است. کوچک بودن اتم نیتروژن موجب می‌شود که بر اثر اضافه شدن یک الکترون، مقدار دافعه الکتروستاتیک درون اتم به شدت افزایش یابد، بنابراین الکترون‌خواهی اتم نیتروژن، نیم واکنشی‌گرماگیر است. در مورد عنصرهای نافلز هر دوره از جدول تناوبی، هر چه الکترون‌خواهی عنصری بیشتر باشد، خصلت اسیدی ترکیب آن عنصر با هیدروژن و تمایل اتم آن به تشکیل آنیون بیشتر خواهد بود. با توجه به ترتیب الکترون‌خواهی $F > N > O$ ، مولکول HF به طور کامل خصلت اسیدی دارد، H_2O ترکیب خنثی است و NH_3 خصلت بازی دارد. در مورد اتم فسفر اگرچه مانند نیتروژن آرایش الکترونی متقارنی دارد، اما حجیم بودن آن شرایط مناسبی را برای جذب

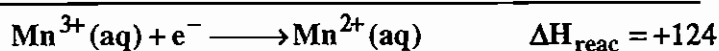
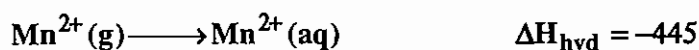
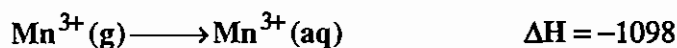
الکترون فراهم می‌کند و اضافه شدن یک الکترون دافعه الکتروستاتیک قابل توجهی ایجاد نمی‌کند. بنابراین الکترون خواهی اتم فسفر نیم‌واکنشی گرماده است.

۱۴ - گزینه «۴» صحیح است.

با افزایش خصلت s اوربیتال‌های هیبریدی و افزایش بار مثبت قراردادی روی اتم، الکترونگاتیویته آن نیز افزایش می‌یابد. بنابراین خواهیم داشت:



۱۵ - گزینه «۳» صحیح است.

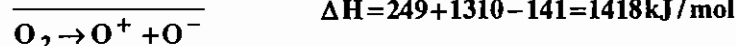
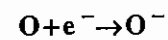
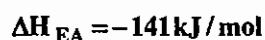


۱۶ - گزینه «۲» صحیح است.

هرچه درصد s اوربیتال هیبریدی بیش‌تر باشد، اتم الکترونگاتیوتر است.

۱۷ - گزینه «۳» صحیح است.

با استفاده از قانون هس می‌توان از معادله‌های زیر انرژی موردنظر را محاسبه کرد:



۱۸ - گزینه «۳» صحیح است.

با توجه به توضیحات داده شده در متن درس $F > N > O > C$ است.

آزمون - فصل دوم و سوم

۱ - بار موثر هسته، به روش اسلیتر، برای الکترون‌های تراز $4s$ و $3d$ در اتم ${}_{29}\text{Cu}$ به ترتیب کدام است؟

- (۱) $7/85, 2/7$ (۲) $21/25, 25/2$ (۳) $9/0.5, 2/2$ (۴) $8/0.5, 4/6$

۲ - ترتیب انرژی یونش در کدام مورد درست است؟

- (۱) $\text{He} < \text{Li}^+ < \text{Be}^{2+} < \text{B}^{2+} < \text{C}^{2+} < \text{N}^{2+}$ (۲) $\text{Li} < \text{B}^{2+} < \text{Be}^+ < \text{B}^{2+} < \text{O}^{5+} < \text{N}^{2+}$
 (۳) $\text{H} < \text{He}^+ < \text{Li}^{2+} < \text{B}^{2+} < \text{Be}^{2+} < \text{C}^{5+}$ (۴) $\text{He}^+ < \text{H} < \text{Li}^{2+} < \text{Be}^{2+} < \text{B}^{2+} < \text{C}^{5+}$

۳ - تعداد گره‌ها در توابع موج شعاعی و سطوح گرهی در تابع موج زاویه‌ای اوربیتال $5f$ به ترتیب کدام است؟

- (۱) $1, 2$ (۲) $2, 1$ (۳) $2, 2$ (۴) $1, 1$

۴ - انرژی یونش اول کدام عنصر بیشتر است؟

- (۱) لیتیم (۲) نیتروژن (۳) برلیم (۴) اکسیژن

۵ - ترم حالت پایه Zn^{2+} کدام است و چندریز حالت دارد؟

- (۱) $7, {}^2F$ (۲) $21, {}^4F$ (۳) $10, {}^1S$ (۴) $1, {}^1S$

۶ - جمله طیفی حالت پایه آرایش d^2 کدام است؟

- (۱) ${}^4F_{3/2}$ (۲) ${}^4F_{9/2}$ (۳) ${}^4P_{1/2}$ (۴) ${}^4P_{5/2}$

۷ - ترم طیفی حالت پایه کدام یون آزاد ${}^4F_{9/2}$ است؟

- (۱) CO^{2+} (۲) Cr^{2+} (۳) Ni^{2+} (۴) این ترم درست نیست

۸ - بار موثر هسته برای الکترون لایه ظرفیت $1s$ Ne، طبق روش اسلیتر کدام است؟

- (۱) $5/85$ (۲) $5/2$ (۳) $4/15$ (۴) $1/7$

۹ - ترم حالت پایه یون آزاد ${}_{74}\text{W}^{2+}$ کدام است؟

- (۱) 5G (۲) 5D (۳) 4F (۴) 5P

۱۰ - بار موثر هسته برای الکترون ظرفیت اتم اکسیژن بر اساس روش اسلیتر کدام است؟

- (۱) $2/45$ (۲) $4/25$ (۳) 8 (۴) $4/25$

۱۱ - ترم‌های طیفی CO^{2+} در کدام یک از گزینه‌های زیر داده شده است؟

- (۱) ${}^4S, {}^4D, {}^4G, {}^4P, {}^4F$ (۲) ${}^2D, {}^2H, {}^2G, {}^2I, {}^2P, {}^2F$
 (۳) ${}^4P, {}^4F, {}^2({}^2D), {}^2G, {}^2H, {}^2H, {}^2P, {}^4F$ (۴) $2({}^2P), {}^2F, {}^2G, 2({}^2D), {}^4F$

۱۲ - ترم‌های طیفی S^1d^1 کدام است؟

- (۱) ${}^2D, {}^2S, {}^1S$ (۲) ${}^2D, {}^1P, {}^2S$ (۳) ${}^1D, {}^2D$ (۴) ${}^2P, {}^1D, {}^1S$

۱۳- در کدام اتم سطح تراز $3d$ از سطح تراز $4s$ بالاتر است؟

- (۱) Ne $_{10}$ (۲) Cl $_{17}$ (۳) K $_{19}$ (۴) Ti $_{22}$

۱۴- تفاوت بار موثر هسته اتم منگنز برای الکترون‌های تراز $4s$ و $3d$ به روش اسلیتر کدام است؟

- (۱) $2/8$ (۲) $1/4$ (۳) $1/8$ (۴) هیچ کدام

۱۵- انرژی نخستین الکترونخواهی کدام عنصر بیشتر است؟

- (۱) ید (۲) اکسیژن (۳) نیتروژن (۴) فلورور

۱۶- کدام عنصر الکترون‌گاتیوی بیشتری دارد؟

- (۱) O $_8$ (۲) Cl $_{17}$ (۳) N $_7$ (۴) P $_{15}$

۱۷- کدام ترکیب غیرقطبی است؟

- (۱) BrF_5 (۲) ClF_3 (۳) OF_2 (۴) PF_5

۱۸- کدام ترکیب در مورد افزایش انرژی نخستین یونش چهارعنصر داده شده درست است؟

- (۱) $Cs > Na > Ar > F$ (۲) $F > Ar > Na > Cs$

- (۳) $Ar > F > Na > Cs$ (۴) $Cs > Na > F > Ar$

فصل چهارم

جامدات یونی و فلزی

۴-۱ جامدهای یونی

- در جامدهای یونی، انرژی پیوند، جاذبه الکتروستاتیکی یون‌های مثبت و منفی است. به‌طور کلی در یک شبکه بلور انرژی‌های زیر وجود دارد:

۱- انرژی واندروالسی مربوط به هسته هر یون بر الکترون‌های لایه ظرفیت یون‌های مجاور.

۲- انرژی جاذبه الکتروستاتیک بین یون‌های ناهمنام.

دو انرژی فوق پایدارکننده سیستم بلوری هستند، اما انرژی‌های دافعه بین یون‌های همنام و انرژی دافعه الکترون‌های یون‌های مجاور و انرژی دافعه هسته‌های مجاور، سیستم بلوری را تضعیف می‌کنند.

در ساختار بلورهای یونی شرط‌های زیر وجود دارد:

۱- بار الکتریکی کلی بلور خنثی است.

۲- آنیون‌ها و کاتیون‌ها در شبکه بلور به یکدیگر مماس هستند.

۳- در هر بلور تا حد امکان یون ناهمنام اطراف هر یون قرار می‌گیرد تا نیروی جاذبه ماکزیمم شود و یون‌های همنام باید بیشترین فاصله را از یکدیگر داشته باشند.

۴-۱-۱ خواص جامدهای یونی

۱- همگی جامد هستند و انرژی یونش کاتیون‌های آن پایین است.

۲- این‌گونه‌ها به صورت جامد رسانا نیستند، ولی در حالت مذاب یا محلول، الکتریسیته را هدایت می‌کنند. علت این‌که در حالت جامد رسانایی دیده نمی‌شود این است که در این حالت شدت اثر حلال‌پوشی، قابلیت تحرک و رسانایی یون‌ها را کاهش می‌دهد.

۳- جامدهای یونی نقاط ذوب و جوش بالا دارند (در الماس و ترکیباتی مانند **SiC** و **BN** با وجود این‌که پیوند کووالانسی است، ولی چون شبکه غول‌پیکری از اتم‌ها به هم متصل‌اند برای ذوب کردن آن‌ها تعداد زیادی پیوند باید شکسته شود به همین دلیل این گونه‌ها

نقطه ذوب و جوش بالاتری از جامدهای یونی دارند).

۴- جامدهای یونی بسیار سخت و شکننده هستند.

۵- جامدهای یونی در حلال‌های قطبی بهتر از حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند.

۲-۴ قواعد فاجانس

این قواعد مشخص کننده میزان خصلت یونی در پیوند کووالانسی است. فاجانس برای تشریح خصلت کووالانسی در پیوند یونی سه قاعده بیان کرد:

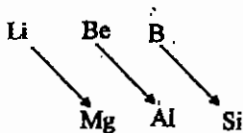
۱- هر چه کاتیون قطبنده‌تر باشد پتانسیل یونش (نسبت بار به شعاع یعنی $\frac{q}{r}$) بیشتری دارد و ترکیب‌های آن خصلت کووالانسی بیشتری دارند. در واقع کاتیون قطبنده‌تر بهتر می‌تواند ابر الکترونی آنیون را به سمت خود بکشد و خصلت کووالانسی را افزایش دهد.

مثال: در دسته‌های BeCl_2 و LiCl و نیز NaCl با CaCl_2 کدام یک پیوند کووالانسی‌تر دارند؟

حل:

$\text{BeCl}_2 > \text{LiCl}$ و $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$: خصلت کووالانسی

نکته: در دوره‌های دوم و سوم، تشابه خواص به صورت زیر مشاهده می‌شود:



علت تشابه این است که این عناصرها پتانسیل یونش تقریباً یکسانی دارند.

توجه داشته باشید هرچه ترکیب یونی‌تر باشد، در حلال‌های قطبی بهتر حل می‌شود.

۲- هرچه آنیون نرم‌تر باشد (یعنی بار آن بیشتر و شعاع آن بزرگ‌تر باشد) قطبش پذیرتر است، یعنی ابر الکترونی آن بیشتر به سمت کاتیون کشیده می‌شود و ترکیب آن کووالانسی‌تر است. از این قاعده در ترکیباتی که کاتیون یکسان و آنیون متفاوت دارند استفاده می‌شود.

مثال: حلالیت گونه‌های AlF_3 ، AlCl_3 ، AlBr_3 و AlI_3 در آب را مرتب کنید.

پد از همه نرم‌تر بوده، لذا خصلت کووالانسی آن بیشتر است در نهایت حلالیت کمتری در حلال‌های قطبی دارد. بنابراین ترتیب حلالیت در آب به صورت $\text{AlF}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{AlI}_3$ است.

۳- هرچه بار مؤثر هسته کاتیون بیشتر باشد کاتیون قطبنده‌تر است، چون بهتر می‌تواند الکترون‌های لایه خارجی آنیون‌های مجاور را به سمت خود بکشد و هرچه کاتیون قطبنده‌تر باشد ترکیب کووالانسی‌تر است (چنانچه قواعد اول و دوم کاربرد نداشته باشند از این قاعده استفاده می‌شود).

مثال: با توجه به این که شعاع یون‌های Ca^{2+} و Hg^{2+} تقریباً یکسان است، مشخص کنید HgCl_2 یونی‌تر است یا CaCl_2 ؟

یون Hg^{2+} دارای بار مؤثر هسته بیش‌تری است، لذا قطبنده‌تر بوده و خصلت کووالانسی بیش‌تری دارد. بنابراین CaCl_2 یونی‌تر می‌باشد.

* هرچه ترکیبی یونی تر باشد دمای ذوب بیش تری دارد و سخت تر تجزیه می شود، به عنوان مثال BeCO_3 در دمای 100°C تجزیه می شود، ولی BaCO_3 که یونی تر است در دمای 1360°C تجزیه می شود.

۳-۴ سختی ترکیبات شیمیایی

جامدهای یونی بسیار سخت هستند. در مورد سختی جامدهای یونی می توان سه قاعده زیر را بیان کرد:

- ۱- چنانچه ساختار بلوری یکسان باشد و بار یون ها برابر باشد، هرچه فاصله یون ها کمتر باشد، سختی بلور بیشتر است.
- ۲- چنانچه ساختار دو بلور یکسان باشد، گونه ای که در آن بار کاتیون و آنیون بیشتر است سخت تر است.
- ۳- جامدهای یونی که آرایش گاز نجیب دارند، در صورت یکسان بودن سایر شرایط نسبت به جامدهایی که آرایش شبه گاز نجیب دارند سخت ترند.

۴-۴ بلورها

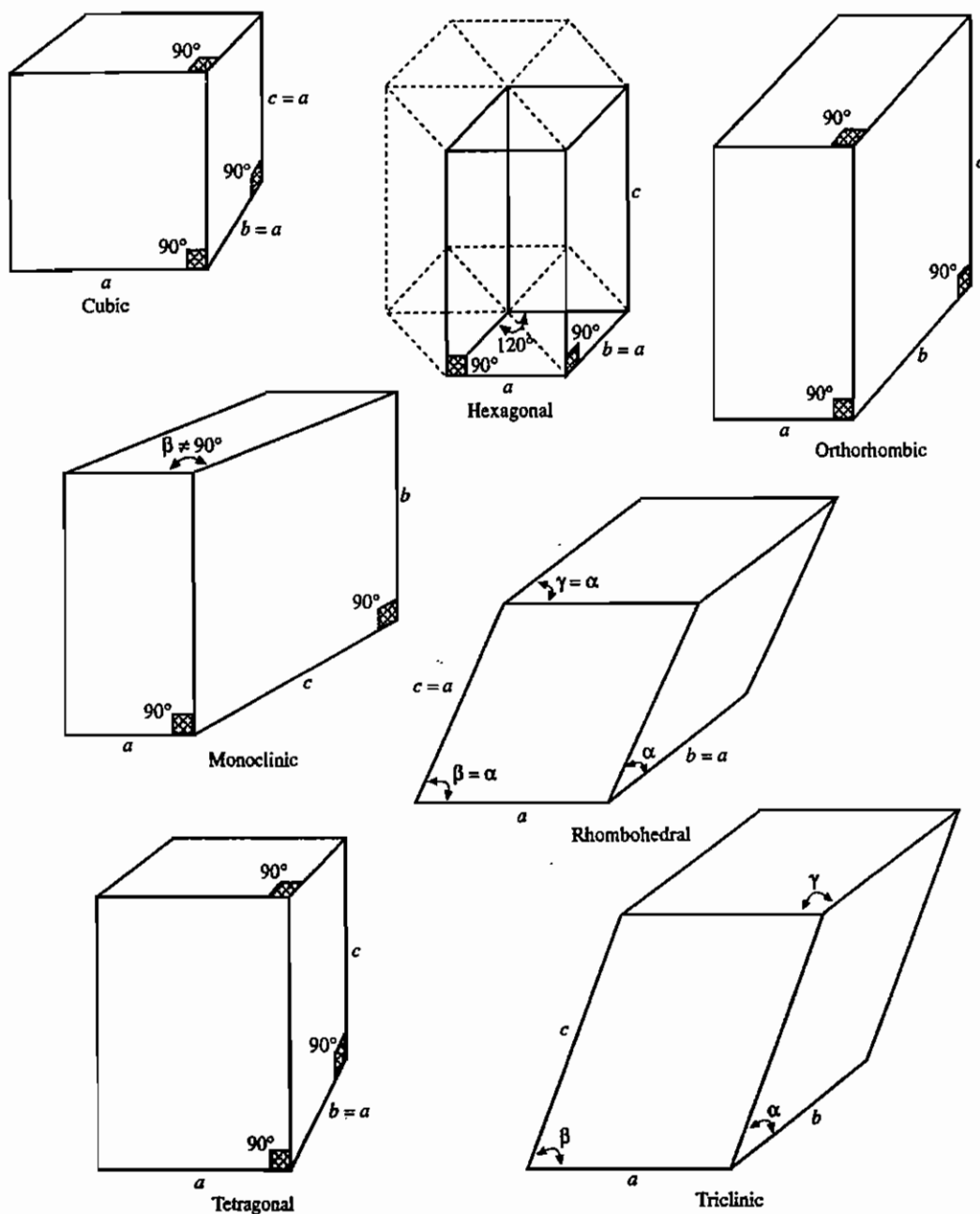
جامدی را که شکل هندسی منظم و مشخصی داشته باشد بلور می گویند. سیستمی از نقاط را که با تکرار آن در سه بعد فضا شکل خارجی بلور مشخص می شود شبکه بلور می گویند.

۴-۴-۱ سلول واحد شبکه (واحد سلولی)

کوچک ترین جزو شبکه بلور را که از تکرار آن در سه بعد فضا، کل بلور حاصل می شود، سلول واحد می گویند. در سلول واحد، سه بعد a ، b و c و زوایای α ، β و γ که بین این سه بعد قرار دارند توصیف می شوند. بر این اساس هفت شبکه بلوری وجود دارد که با توجه به موقعیت قرار گرفتن یون ها در آن ها به چهارده شبکه برآه تبدیل می شوند.

جدول ۴-۱ سیستم های بلوری و شبکه های برآه

گروه نقطه ای	زوایا و ابعاد	شبکه های برآه	سیستم بلوری
O_h	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ساده - متمرکز 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}	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 90^\circ$	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)



۴-۴-۲ عدد کوئوردیناسیون یون‌ها در شبکه بلور

به تعداد یون‌های با بار مخالف که با کمترین فاصله اطراف یون مورد نظر قرار گرفته‌اند، عدد کوئوردیناسیون می‌گویند.

۴-۴-۳ نحوه محاسبه تعداد یون‌ها در سلول واحد مکعبی

- ۱- هر یونی که در داخل سلول واحد است فقط متعلق به همان سلول است و سهم آن برای سلول واحد 1 در نظر گرفته می‌شود.
- ۲- هر یونی که در راس سلول واحد مکعبی قرار گرفته باشد، بین هشت سلول واحد مشترک است. بنابراین سهم هر سلول واحد از این یون برابر $\frac{1}{8}$ است.

۳- هر یونی که در یال سلول واحد مکعبی قرار گرفته باشد بین چهار سلول واحد مشترک است، پس سهم هر سلول واحد $\frac{1}{4}$ می‌شود.

۴- هر یونی که در وجه سلول واحد مکعبی قرار گیرد بین دو سلول واحد مشترک است، پس سهم هر سلول واحد $\frac{1}{2}$ است.

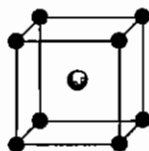
۴-۵ بررسی ساختار بلوری چند نمونه جامد یونی

۴-۵-۱ بلورهایی که استوکیومتری ۱:۱ دارند

الف) CsCl: در سلول واحد این بلور، کاتیون‌ها در راس سلول واحد مکعبی و آنیون در مرکز سلول واحد قرار گرفته‌اند (و یا برعکس). توجه داشته باشید که CsCl سلول واحد مکعبی ساده دارد و مرکزپر نیست (Primitive).

نکته: در بلورهایی که استوکیومتری ۱:۱ دارند می‌توان جای کاتیون و آنیون را در سلول واحد تعویض کرد. در این بلورها عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون یکسان است. در سلول واحد CsCl، عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون ۸ است.

$$\text{عدد کوئوردیناسیون} \begin{cases} \text{CN}_{\text{Cl}^-} = 8 \\ \text{CN}_{\text{Cs}^+} = 8 \end{cases}$$



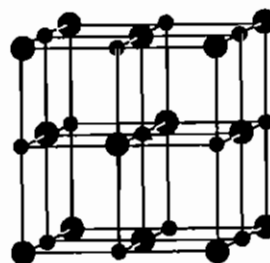
$$\text{تعداد یون‌ها در سلول واحد} \begin{cases} \text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ \text{Cs}^+ : 1 \times 1 = 1 \end{cases}$$

بر این اساس در هر سلول واحد $1[\text{CsCl}]$ وجود دارد.

ب) NaCl: سلول واحد ساختار مکعبی مرکزوجه‌پر دارد. در سلول واحد این بلور آنیون‌ها در راس‌ها و مراکز وجوه و کاتیون‌ها در یال‌ها و مرکز سلول واحد قرار گرفته‌اند (و یا برعکس).

$$\text{عدد کوئوردیناسیون} \begin{cases} \text{CN}_{\text{Cl}^-} = 6 \\ \text{CN}_{\text{Na}^+} = 6 \end{cases}$$

$$\text{تعداد یون‌ها در سلول واحد} \begin{cases} \text{Na}^+ = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \\ \text{Cl}^- = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \end{cases}$$



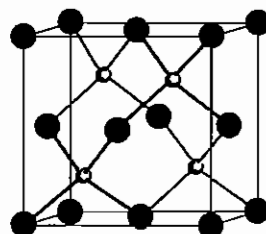
$$\text{تعداد واحدهای فرمولی} \Rightarrow 4[\text{NaCl}]$$

ج) ZnS (روی بلاند): یکی از شکل‌های بلوری ZnS، روی بلاند یا اسفالریت است که در آن کاتیون‌ها در راس‌ها و مراکز وجوه و آنیون‌ها در نیمی از حفره‌های چهاروجهی ایجاد شده قرار گرفته‌اند (و یا برعکس).

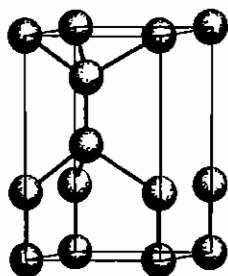
$$\text{عدد کوئوردیناسیون} \begin{cases} \text{CN}_{\text{S}^{2-}} = 4 \\ \text{CN}_{\text{Zn}^{2+}} = 4 \end{cases}$$

$$\text{تعداد یون‌ها در سلول واحد} \begin{cases} \text{S}^{2-} : \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \\ \text{Zn}^{2+} : 4 \times 1 = 4 \end{cases}$$

$4[\text{ZnS}] \Rightarrow$ تعداد واحدهای فرمولی



د) ZnS (وورتزیت): وورتزیت شکلی از ZnS است که در شبکه هگزاگونالی متبلور می‌شود و عدد کوئوردیناسیون هر دو یون در این ساختار ۴ می‌باشد. در سلول واحد این گونه شش واحد فرمولی ZnS وجود دارد.



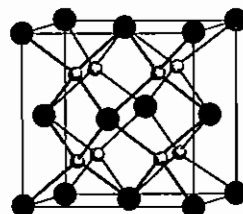
۴-۵-۲ بلورهایی که استوکیومتری ۱:۲ دارند

الف) CaF_2 (فلوئوریت): یکی از شکل‌های بلوری فلوئوریت CaF_2 است. در سلول واحد این گونه کاتیون‌ها در راس‌ها قرار داشته و مراکز وجوه و آنیون‌ها هشت حفره چهاروجهی داخلی را اشغال کرده‌اند (شبکه fcc).

$$\text{عدد کوئوردیناسیون} \begin{cases} \text{CN}_{\text{F}^-} = 4 \\ \text{CN}_{\text{Ca}^{2+}} = 8 \end{cases}$$

$$\text{تعداد یون‌ها در سلول واحد} \begin{cases} \text{F}^- : 8 \times 1 = 8 \\ \text{Ca}^{2+} : \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \end{cases}$$

$4[\text{CaF}_2] \Rightarrow$ تعداد واحدهای فرمولی



نکته: در بلورهایی که نسبت یون‌ها در آن‌ها $\frac{m}{n}$ است، نسبت‌های عدد کوئوردیناسیون آن‌ها $\frac{n}{m}$ خواهد بود.

ب) Na_2O (آنتی فلوئوریت): شبکه‌ای مشابه فلوئوریت دارد. این شبکه که در آن Na_2O متبلور می‌شود دقیقاً مشابه فلوئوریت است با این تفاوت که در آن جای کاتیون‌ها و آنیون‌ها عوض شده است، یعنی آنیون‌ها در راس و مراکز وجوه و کاتیون‌ها در هشت حفره چهاروجهی ایجاد شده از آنیون‌ها قرار گرفته‌اند (شبکه fcc).

$$\text{عدد کوئوردیناسیون} \begin{cases} \text{CN}_{\text{O}^{2-}} = 8 \\ \text{CN}_{\text{Na}^+} = 4 \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{تعداد یون‌ها در سلول واحد} \\ O^{2-} : (8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4 \\ Na^+ : 8 \times 1 = 8 \end{array} \right.$$

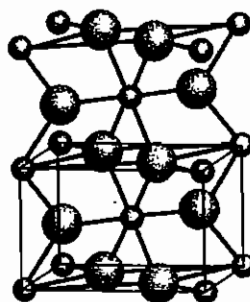
تعداد واحدهای فرمولی $\Rightarrow 4[Na_2O]$

ج) TiO_2 (روتیل): یکی از اشکال بلوری روتیل TiO_2 است که در سیستم تتراگونالی متبلور می‌شود که کاتیون‌ها راس‌ها و مرکز سلول واحد را اشغال می‌کنند و چهار آنیون در دو وجه مقابل (در هر وجه دو آنیون) و دو آنیون در داخل سلول واحد قرار دارد. (سلول واحد روتیل را می‌توان هگزاگونالی واپیچیده نیز در نظر گرفت).

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{عدد کوئوردیناسیون} \\ CN_{Ti^{4+}} = 6 \\ CN_{O^{2-}} = 3 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{تعداد یون‌ها در سلول} \\ Ti^{4+} : (8 \times \frac{1}{8}) + (1 \times 1) = 2 \\ O^{2-} : (4 \times \frac{1}{2}) + (2 \times 1) = 4 \end{array} \right.$$

تعداد واحدهای فرمولی $\Rightarrow 2[TiO_2]$



د) شبکه‌های CdI_2 و $CdCl_2$: ساختارهای لایه‌ای

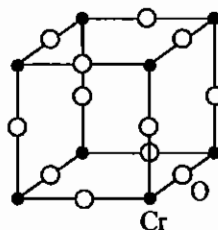
در شبکه CdI_2 یون‌های I^- آرایش hcp دارند که یون‌های Cd^{2+} حفره‌های هشت وجهی را به صورت یک لایه در میان اشغال می‌کنند (به صورت ... AB AB). شبکه $CdCl_2$ با ساختارهای لایه‌ای CdI_2 در ارتباط است، اما در آن یون‌های Cl^- در یک ترتیب مکعبی انباشته قرار دارند.

۴-۵-۳ بلورهایی که استوکیومتری ۱:۳ دارند

از این دسته می‌توان ReO_3 ، WO_3 ، CrO_3 و CoO_3 را نام برد. در سلول واحد این گونه‌ها، کاتیون‌ها در روس سلول واحد مکعبی و آنیون‌ها در وسط یال‌های قرار می‌گیرند. این دسته از بلورها در سیستم مکعبی ساده متبلور می‌شوند.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{عدد کوئوردیناسیون} \\ CN_{Cr^{6+}} = 6 \\ CN_{O^{2-}} = 2 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{سهم یون‌ها در سلول واحد} \\ Cr^{6+} : 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ O^{2-} : 12 \times \frac{1}{4} = 3 \end{array} \right.$$



تعداد واحدهای فرمولی در این بلورها یک است.

۴-۵-۴ ساختار بلوری اکسیدهای مختلط

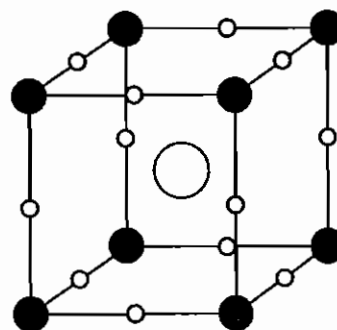
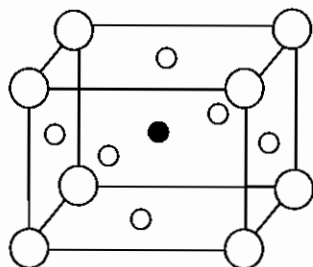
در اکسیدهای مختلط چند کاتیون همراه با یون O^{2-} (یا S^{2-}) وجود دارد. اکسیدهای مختلط در واقع مخلوطی از دو اکسید هستند و چند ساختار مهم آن‌ها به صورت زیر است:

الف) پرووسکیت

نام بلورشناسی $CaTiO_3$ است و در واقع مخلوطی از $CaO \cdot TiO_2$ است. این گونه در سیستم مکعبی متبلور می‌شود. در ساختار پرووسکیت کاتیونی که بار بیشتر یا به عبارتی شعاع کمتر دارد (Ti^{4+}) در مرکز سلول واحد و کاتیونی که بار کمتر و شعاع بزرگ‌تر دارد (Ca^{2+}) در راس سلول واحد قرار می‌گیرد و آنیون‌ها نیز در مراکز وجوه یال‌ها قرار می‌گیرند. البته می‌توان در پرووسکیت ساختار را به این صورت در نظر گرفت که کاتیون بزرگ‌تر در مرکز و کاتیون کوچک‌تر در رووس و آنیون‌ها در وسط یال‌ها قرار گرفته باشند.

$$\begin{cases} Ti^{4+}: 1 \times 1 = 1 \\ Ca^{2+}: 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ O^{2-}: 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{cases}$$

$$\text{عدد کوئوردیناسیون} \begin{cases} CN_{Ti^{4+}} = 6 \\ CN_{Ca^{2+}} = 12 \end{cases}$$



ب) ایلمنیت

نام بلورشناسی کانی $FeTiO_3$ است. ایلمنیت در سیستم هگزاگونالی متبلور می‌شود. در این کانی، یون‌های اکسید آرایش انباشته هگزاگونالی دارند و کاتیون‌های Fe^{2+} و Ti^{4+} ، $\frac{2}{3}$ حفره‌های هشت‌وجهی ایجاد شده آنیون‌ها را اشغال می‌کنند و عدد کوئوردیناسیون هر دو کاتیون برابر ۶ است.

اگر مجموع عدد اکسایش کاتیون در یک اکسید مختلط برابر ۶+ باشد یکی از دو ساختار ایلمنیت (سیستم هگزاگونالی) یا پرووسکیت (سیستم مکعبی) انتخاب می‌شود. اگر اختلاف شعاع دو کاتیون زیاد باشد (مانند Ti^{4+} و Ca^{2+}) ساختار پرووسکیت انتخاب می‌شود و چنان‌چه اختلاف شعاع ناچیز باشد (مانند Fe^{2+} و Ti^{4+}) شبکه هگزاگونالی ایلمنیت ترجیح داده می‌شود.

ج) اسپینل

ترکیباتی با فرمول عمومی $M^{II}M_2^{III}S_4$ یا $M^{II}M_2^{III}O_4$ در ساختار اسپینل متبلور می‌شوند. در اسپینل یون‌های اکسیژن یا گوگرد یک شبکه مکعبی با حفره‌های چهار وجهی و هشت وجهی تشکیل می‌دهند که در آن‌ها کاتیون‌ها قرار می‌گیرند. دو نوع ساختار اسپینل وجود دارد:

۱- اسپینل نرمال: یون‌های سه ظرفیتی در حفره‌های هشت وجهی و یون‌های دو ظرفیتی در حفره‌های چهاروجهی قرار می‌گیرند.

۲- اسپینل وارون: یون‌های دو ظرفیتی در حفره‌های هشت وجهی و نیمی از یون‌های سه ظرفیتی در حفره‌های چهاروجهی قرار

می‌گیرند.

۴-۶ انتخاب ساختار اسپینل نرمال یا وارون

به CFSE وابسته است. هر سیستمی که CFSE کمتری داشته باشد، پایدارتر است و در عمل دیده می‌شود. به عنوان مثال FeCr_2O_4 در ساختار اسپینل نرمال متبلور می‌شود.

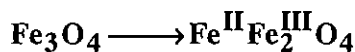
$$\left. \begin{array}{l} \text{نرمال} \\ \text{O}_h : \text{Cr}^{3+} : \begin{cases} +\frac{2}{5}Dq & \text{---} & \text{---} & e_g \\ -\frac{4}{5}Dq & \uparrow \uparrow \uparrow & t_{2g} \end{cases} & \text{CFSE} = -12Dq_0 \\ \text{T}_d : \text{Fe}^{2+} : \begin{cases} +\frac{4}{5}Dq & \uparrow & \uparrow & \uparrow & t_2 \\ -\frac{2}{5}Dq & \uparrow \uparrow & \uparrow & e \end{cases} & \text{CFSE} = -6Dq_0 \end{array} \right\}$$

$$\text{CFSE}_{\text{نرمال}} = -12Dq_0 - 6Dq_t = -12\left(\frac{9}{4}Dq_t\right) - 6Dq_t = -33Dq_t$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{وارون} \\ \text{T}_d : \text{Cr}^{3+} : d^3 \begin{cases} +\frac{4}{5}Dq & \uparrow & \text{---} & \text{---} & t_2 \\ -\frac{2}{5}Dq & \uparrow & \uparrow & e \end{cases} & \text{CFSE} = -8Dq_t \\ \text{O}_h : \text{Fe}^{2+} : d^6 \begin{cases} +\frac{2}{5}Dq & \uparrow & \uparrow & e_g \\ -\frac{4}{5}Dq & \uparrow \uparrow \uparrow & t_{2g} \end{cases} & \text{CFSE} = -4Dq_0 \end{array} \right\}$$

$$\text{CFSE}_{\text{وارون}} = -8Dq_t - 4Dq_0 = -8Dq_t - 4\left(\frac{9}{4}Dq_t\right) = -17Dq_t$$

چون انرژی شبکه اسپینل نرمال کمتر است، ساختار اسپینل نرمال دیده می‌شود.



ترکیب Fe_3O_4 نیز اسپینل است :

Fe_3O_4 در ساختار اسپینل وارون متبلور می‌شود. زیرا اگر انرژی پایداری محاسبه شود مشخص می‌شود که انرژی اسپینل وارون کمتر است.

Pb_3O_4 اسپینل نیست، بلکه اکسید مضاعف است که به صورت $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ می‌باشد.

مثال: MgCr_2O_4 در چه ساختاری متبلور می‌شود؟

Mg^{2+} چون الکترونی در اوربیتال d لایه ظرفیت ندارد، لذا در انتخاب ساختار نقشی ندارد و باید Cr^{3+} را بررسی کرد.

$$\left. \begin{array}{l} \text{نرمال} \\ \text{Cr}^{3+} : \begin{cases} +\frac{2}{5}Dq & \text{---} & \text{---} & e_g \\ -\frac{4}{5}Dq & \uparrow \uparrow \uparrow & t_{2g} \end{cases} & \text{CFSE} = -12Dq_0 = -12\left(\frac{9}{4}Dq_t\right) = -27Dq_t \\ \text{وارون} \\ \text{Cr}^{3+} : \begin{cases} +\frac{4}{5}Dq & \uparrow & \text{---} & \text{---} & t_2 \\ -\frac{2}{5}Dq & \uparrow & \uparrow & e \end{cases} & \text{CFSE} = -8Dq_t \end{array} \right\}$$

بنابراین MgCr_2O_4 در ساختار اسپینل نرمال متبلور می‌شود.

۴-۷ بررسی ساختار بلوری جامدهای یونی بر اساس انباشتگی آنیون

- آنیون‌ها می‌توانند لایه‌های انباشته‌ای ایجاد کنند که در حفره‌های آن‌ها کاتیون‌ها قرار گیرند. چنان‌چه در آنیون‌ها تکرار لایه‌ها به صورت ABAB... باشد، شبکه انباشته هگزاگونالی است. ولی چنان‌چه تکرار این لایه‌ها به صورت ABCABC... باشد، شبکه انباشته مکعبی به دست می‌آید. در هر دو سیستم انباشته، ماکزیمم عدد کوئوردیناسیون ممکن، ۱۲ است.

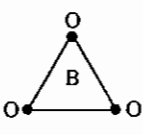
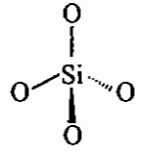
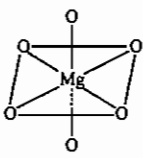
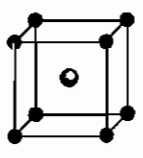
مثال: کدام یک از ساختارهای زیر جزو شبکه‌های انباشته نیست؟

الف) ABAB... ب) ABCABCBA... ج) ABCBACBA... د) ABCABBCA

حل: چنان‌چه دو لایه مشابه مجاور هم قرار گیرند شبکه غیر انباشته می‌شود پس گزینه (د) به علت این‌که B دو بار پشت سر هم آمده، غیر انباشته است.

در جدول ۲-۴ ارتباط ساختار بلورهای یونی با اندازه نسبی یون‌ها داده شده است.

جدول ۲-۴ ارتباط ساختار بلوری با اندازه نسبی یون‌ها

$\frac{r_c}{r_a}$	عدد کوئوردیناسیون	شکل هندسی	مثال
0 - 0.155	۲	خطی	$[F-H-F]^-$
0.155 - 0.225	۳	مثلثی	
0.225 - 0.414	۴	چهار وجهی	
0.414 - 0.732	۶	هشت وجهی	
0.732 - 1	۸	مکعبی	
۱	۱۲	دوازده وجهی	

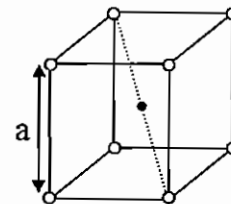
نسبت شعاع کاتیون به آنیون ($\frac{r_c}{r_a}$) از روابط ریاضی به دست آمده است. در سلول واحد همه یون‌ها بر هم مماس اند. برای مثال در شبکه CsCl می‌توان محاسبات را به صورت زیر انجام داد:

$$a = 2r_a$$

$$a\sqrt{3} = \text{قطر مکعب}$$

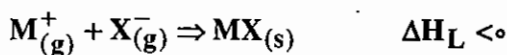
$$a\sqrt{3} = 2(r_c + r_a)$$

$$(a\sqrt{3})/a = 2(r_c + r_a)/2r_a \Rightarrow \sqrt{3} = \frac{r_c}{r_a} + 1 \Rightarrow \frac{r_c}{r_a} = 0.732$$



۴-۸ محاسبه انرژی شبکه بلوری

انرژی شبکه بلور یونی مقدار انرژی است که چنانچه یون‌های گازی تشکیل دهنده بلور به یکدیگر نزدیک شوند، آزاد می‌شود.



ΔH_L برابر انرژی شبکه بلور است، ولی علامت متفاوت دارد (انرژی شبکه بلور را با U_0 مشخص می‌کنند).

در بعضی از منابع علامت ΔH_L و U_0 یکسان در نظر گرفته می‌شود، در این موارد حتماً به این نکته داشته باشید که ΔH_L همواره منفی است.

برای محاسبه انرژی شبکه از روش‌های زیر استفاده می‌کنند:

(۱) روش بورن - لاندو: در این روش انرژی جاذبه یون‌های مثبت و منفی را اندازه می‌گیرند.

$$E = -K \frac{e^2}{r} \quad \text{انرژی جاذبه}$$

برای هر نوع جامد یونی می‌توانیم بنویسیم:

$$\text{مقدار } K \begin{cases} \text{SI} \Rightarrow K = 8.9 \times 10^9 \\ \text{CGS} \Rightarrow K = 1 \end{cases}$$

که در این رابطه، e بار آنیون و یا کاتیون، r فاصله یون‌ها از یکدیگر و k مقدار ثابت است که در سیستم cgs برابر واحد و در سیستم بین‌المللی SI برابر $8.99 \times 10^9 \text{ J.m/C}^2$ است.

توجه داشته باشید که این انرژی فقط برای دو یون متصل به هم (زوج یون) است، ولی در شبکه بلور بر هم‌کنش‌های بیشتری وجود دارد. به عنوان مثال در بلور سدیم کلرید (NaCl) هر یون Na^+ با شش یون Cl^- در کوتاه‌ترین فاصله ارتباط دارد که نیروی بین آن‌ها جاذبه است، علاوه بر این با دوازده یون Na^+ دیگر که به فاصله $r\sqrt{2}$ از آن قرار گرفته‌اند ارتباط دارد، به همین ترتیب سدیم (Na^+) با بیست و چهار یون Cl^- در فواصل دورتر و ... ارتباط دارد. بر این اساس می‌توان انرژی‌های دافعه و جاذبه را به صورت زیر نمایش داد:

$$\text{دافعه } P_{\text{cou}} = -\frac{Ke^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) \rightarrow P_{\text{cou}} = -\frac{KAe^2}{r}$$

مقادیر داخل پرانتز یک سری نامحدود را تشکیل می‌دهند که با A نمایش داده می‌شود و به نام ثابت مادلانگ مشهور است. این ثابت به نوع یون‌ها و ماهیت آن‌ها وابسته نیست و فقط به نوع شبکه بلوری وابسته است. برای مثال کلیه سیستم‌هایی که در شبکه NaCl متبلور می‌شوند ثابت مادلانگی برابر $1/74$ دارند.

علاوه بر نیروی جاذبه و دافعه بین یون‌ها، انرژی دافعه بین هسته‌ها و بین الکترون‌های لایه ظرفیت یون‌ها نیز در انرژی شبکه موثر است. این انرژی، انرژی دافعه بورن نامیده می‌شود و از رابطه $E = \frac{B}{r^n}$ محاسبه می‌شود (در این رابطه B ضریب دافعه بورن و n ضریب تراکم پذیری یون‌ها یا نمای بورن است) لذا:

$$P_{\text{coul}} = -\frac{KAe^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

اگر محاسبات برای یک مول از ترکیب انجام شود انرژی به دست آمده از این روابط همان انرژی شبکه بلور است که برابر است با:

$$U_0 = \frac{KANe^2 Z^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$\frac{KNe^2 = -333}{r_0} \rightarrow U_0 = -333 \frac{AZ^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

در این رابطه $Z^+ Z^-$ قدر مطلق بار کاتیون و آنیون است، N عدد آووگادرو است و A ثابت مادلانگ است و r فاصله بین کاتیون و آنیون و n نمای بورن است.

مقادیر نمای بورن به آرایش الکترونی یون‌ها بستگی دارد. در ترکیب یونی MX مقدار n بر اساس آرایش $M^+ X^-$ محاسبه می‌شود.

جدول ۳-۴ مقادیر نمای بورن

n (واحد ندارد)	مثالی از یون‌ها	آرایش الکترونی در ترکیب یونی MX
۵	H^- و Li^+	$[He][He]$
۷	F^- و O^{2-} ، Na^+ ، Mg^{2+}	$[Ne][Ne]$
۹	Cl^- و S^{2-} ، K^+ ، Ca^{2+} ، Cu^+	$[Ar][Ar]$ یا $3d^{10}[Ar]$
۱۰	Br^- و Rb^+ ، Sr^{2+} ، Ag^+	$[Kr][Kr]$ یا $4d^{10}[Kr]$
۱۲	I^- و Cs^+ ، Ba^{2+} ، Au^+	$[Xe][Xe]$ یا $5d^{10}[Xe]$

ثابت‌های مادلانگ A با بررسی محیط‌های کوئوردیناسیون یون‌ها (همسایه‌های دور و نزدیک) به دست آمده‌اند. در CsCl مقدار A کمی بزرگ‌تر از NaCl است اما این مقدار بیشتر با ضریب $\frac{8}{6}$ نسبت عددهای کوئوردیناسیون هم‌ارز نیست. دلیل این است که اگرچه اولین جمله (جاذبه) در سری جبری ثابت مادلانگ CsCl بیشتر از NaCl است (با ضریب $\frac{8}{6}$) ولی جمله دوم (دافعه) نیز بزرگ‌تر است. ثابت‌های مادلانگ جدول ۴-۴ نشان می‌دهد که برای ساختارهای MX_2 ثابت مادلانگ حدود 50٪ بیشتر از جامدهای MX است.

جدول ۴-۴ ثابت‌های مادلانگ برخی شبکه‌ها

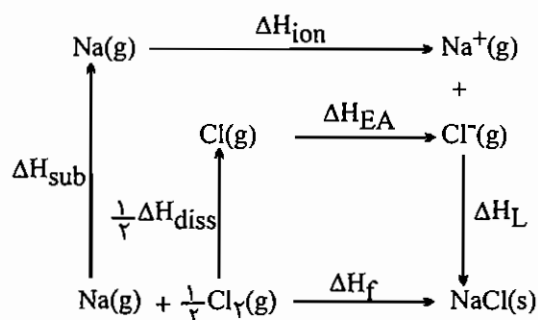
A	آرایش الکترونی در ترکیب یونی MX
۱/۷۴۷۶	NaCl
۱/۷۶۲۷	CsCl
۱/۶۴۱۳	Zns (وورتزیت)
۱/۶۳۸۱	Zns (دوی بلاند)
۲/۵۱۹۴	CaF ₂
۲/۴۰۸	TiO ₂ (روتیل)

* یکی از معایب این روش این است که برای محاسبه انرژی شبکه باید ساختار بلوری را بدانیم، ولی همیشه به سادگی نمی‌توان نوع شبکه بلوری را تشخیص داد. بر این اساس کاپوستینسکی برای محاسبه انرژی شبکه رابطه زیر را پیشنهاد کرد که در آن لزومی به دانستن ثابت مادلانگ وجود ندارد.

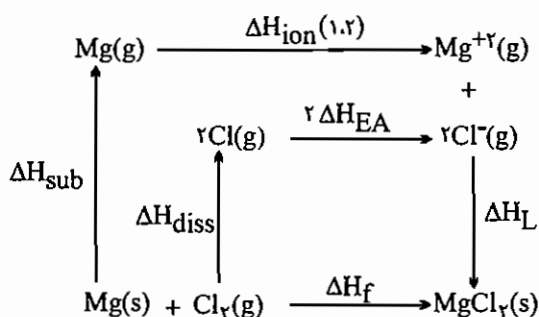
$$U_o = \frac{(1.214 \times 10^5) v Z^+ Z^-}{r_o} \left(1 - \frac{34.5}{r_o}\right) \text{ kJmol}^{-1}$$

در این رابطه v تعداد یون‌ها در واحد فرمولی، Z^+ و Z^- به ترتیب قدر مطلق بار آنیون و کاتیون و r_o برابر مجموع شعاع کاتیون و آنیون است.

(۲) روش ترمودینامیکی: در این روش محاسبات بر اساس «قانون هس» استوار است. در این مورد برای محاسبه انرژی شبکه از چرخه بورن - هابر استفاده می‌کنند.



$$\text{NaCl} : \Delta H_{\text{f}} = \Delta H_{\text{L}} + \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{EA}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{ion}}$$



$$\text{MgCl}_2 : \Delta H_{\text{f}} = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{ion}}(1,2) + \Delta H_{\text{diss}} + 2\Delta H_{\text{EA}} + \Delta H_{\text{L}}$$

۹-۴ نقص در ساختار بلوری

شبکه جامدهای یونی همواره منظم نیست، دگرگونی‌هایی که در نظم آرایش ذرات در بلور ایجاد شده است را نقص می‌نامند. به طور کلی نقص ساختار بلوری را به دو دسته می‌توان تقسیم کرد که شامل نقص‌های استوکیومتری و غیراستوکیومتری می‌شود.

۹-۴-۱ نقص غیر استوکیومتری

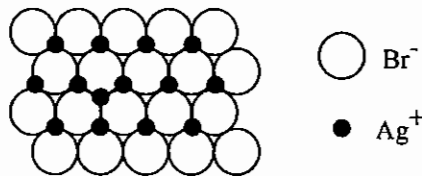
این نوع نقص شامل نقص نقطه‌ای و نقص جابه‌جایی است.

۱- نقص نقطه‌ای

خود به دو دسته نقص فرنکل و نقص شاتکی (اسکاتکی) تقسیم می‌شود.

الف) نقص فرنکل

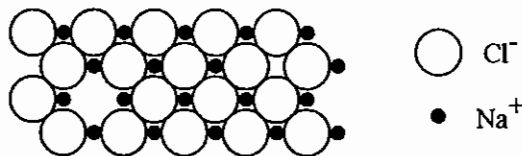
این نقص در بلورهای یونی مشاهده می‌شود که در آن‌ها اندازه کاتیون نسبت به آنیون بسیار کوچک‌تر است (مانند AgBr ، AgCl و AgI). در این نوع نقص، تعدادی از کاتیون‌ها موضع اصلی خود را در شبکه بلور رها کرده و در فضای بین آنیون‌ها قرار می‌گیرند.



با افزایش دما امکان تحرک یون‌ها بیشتر می‌شود و این نقص در بلور افزایش می‌یابد. به همین دلیل به آن نقص ترمودینامیکی نیز گفته می‌شود. افزون بر این، در این نوع نقص مکان‌های خالی ایجاد شده می‌توانند توسط کاتیون‌های دیگر اشغال شوند. برای مثال، در حفره‌های کاتیونی بلور LiTiO_3 یون‌هایی مانند Mg^{2+} می‌توانند جای بگیرند، به همین دلیل TiO_2 و MgO می‌توانند با گرم شدن، محلول جامد تشکیل دهند. (ترکیباتی نظیر BaSO_4 ، SrSO_4 ، NiO و LiO نیز می‌توانند با گرم شدن، محلول جامد تشکیل دهند، که به این ترکیبات الکترولیت‌های جامد نیز گفته می‌شود). توجه داشته باشید با افزایش دما میزان نقص فرنکل افزایش می‌یابد.

ب) نقص اسکاتکی (شاتکی)

این نقص در شبکه‌هایی دیده می‌شود که اندازه‌ی آنیون و کاتیون اختلاف زیادی نداشته باشد (مثل NaCl). در این نوع نقص تعداد مساوی از مواضع کاتیون و آنیون خالی می‌مانند.



نکته: هر چه میزان نقص اسکاتکی افزایش یابد دانسیته کاهش می‌یابد.

۲- نقص جابه‌جایی

این نوع نقص ویژه فلزات بوده و به دو صورت جابه‌جایی لبه‌ای و جابه‌جایی پیچشی دیده می‌شود.

۴-۹-۲ نقص استوکیومتری

این نقص در بلورهایی دیده می‌شود که در آن‌ها نسبت استوکیومتری یون‌ها قابل تغییر است و به دو دسته زیر تقسیم می‌شود:

۱- نقص کاتیونی:

در بلورهایی مشاهده می‌شود که در آن‌ها کاتیون می‌تواند اعداد اکسایش مختلفی را داشته باشد این نوع نقص برای کاتیون‌هایی مانند کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و Zn^{2+} دیده نمی‌شود، چون این کاتیون‌ها قابلیت تغییر عدد اکسایش ندارند. گونه‌های CuI و Cu_2O ، NiO ، FeO ، FeS و... این نقص را نشان می‌دهند.

در این نوع نقص، به جای تعدادی از کاتیون‌های موجود در شبکه بلور، کاتیونی با عدد اکسایش بالاتر قرار گرفته است، به همین علت برای خنثی ماندن بلور موضعی از کاتیون‌ها خالی باقی می‌مانند.

در نقص کاتیونی FeO فرمول استوکیومتری به $Fe_{1-\delta}O$ تغییر پیدا می‌کند. این فرآیند در FeO سبب زنگ زدن آهن می‌شود، چون فضای خالی موجود در شبکه بلور سبب نفوذ اکسیژن به داخل آن و اکسید شدن Fe^{2+} به Fe^{3+} می‌شود.

Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{3+}	O^{2-}
O^{2-}		O^{2-}	Fe^{2+}
Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{3+}	O^{2-}
O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}

نقص کاتیونی ممکن است به علت وارد شدن کاتیونی با عدد اکسایش بالاتر از کاتیون موجود در بلور ایجاد شود برای مثال، اگر در بلور $AgCl$ مقداری $CdCl_2$ افزوده شود، Cd^{2+} جایگزین یکی از مکان‌های Ag^+ می‌شود و به همین دلیل برای خنثی ماندن شبکه بلور یکی از مکان‌های Ag^+ دیگر نیز خالی می‌شود.

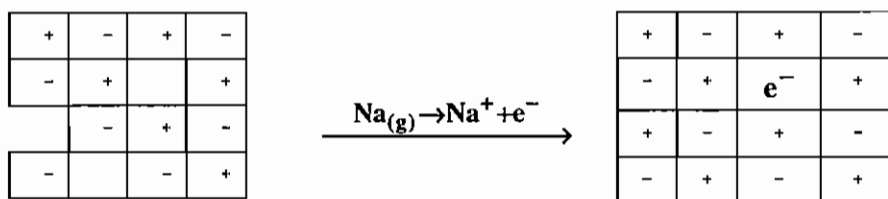
Ag^+	Cl^-	Ag^+	Cl^-
Cl^-	Cl^-	Cl^-	Ag^+
Ag^+	Cl^-		Cl^-
Cl^-	Ag^+	Cl^-	Ag^+

چنانچه کاتیونی با عدد اکسایش کمتر در شبکه بلور وارد شود، برای خنثی ماندن شبکه بلور در نقص کاتیونی، عدد اکسایش کاتیون اصلی افزایش می‌یابد برای مثال، اگر در شبکه NiO مقداری LiO وارد کنیم تعدادی از یون‌های Ni^{2+} به Ni^{3+} تبدیل می‌شوند.

Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Li^+	O^{2-}	Ni^{2+}
Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}

۲- نقص آنیونی

اگر به بلوری که مستعد نقص اسکاتکی است فلز به صورت گازی اضافه شود این نوع نقص دیده می‌شود. برای مثال، در شبکه NaCl با نقص اسکاتکی که یک موضع کاتیون و یک موضع آنیون خالی است Na(g) (سدیم به صورت گازی) اضافه کنیم، برای این که Na در شبکه گازی قرار گیرد باید اندازه‌ای برابر با Na^+ پیدا کند (یعنی یونیزه شود)، در این حالت Na^+ ایجاد شده از فرآیند یونش، موضع خالی کاتیون را اشغال می‌کند و الکترون منفی در فضای متعلق به آنیون وارد می‌شود. این الکترون توانایی جذب نور در ناحیه مرئی را دارد به همین علت معمولاً بلورهایی که این نقص را دارند رنگی هستند، از این رو الکترون‌های وارد شده در آن‌ها را مرکز رنگ (F.C) نیز می‌نامند.



۴-۱۰ محاسبه دانسیته در جامدهای یونی (فلزات)

با استفاده از رابطه زیر می‌توان دانسیته را در جامدهای یونی محاسبه کرد:

$$d = \frac{Mn}{Na^3}$$

در این رابطه n سهم سلول واحد، M جرم مولکولی جامد یونی، N عدد آووگادرو و a طول یال سلول واحد می‌باشد.

مثال: بریلیم سولفید در سیستم روی بلاند متبلور می‌شود. در صورتی که طول یال سلول واحد برابر $4/87$ آنگستروم باشد، جرم حجمی سلول واحد ($Mw(\text{BeS}) = 41\text{g}$) را به دست آورید.

سهم سلول در روی بلاند ۴ است، پس در بریلیم سولفید نیز ۴ است. $n = 4$

$$d = \frac{Mn}{Na^3}$$

$$d = \frac{41 \times 4}{6.02 \times 10^{23} \times (4/87 \times 10^{-8})^3} = 2.35 \text{ g/cm}^3$$

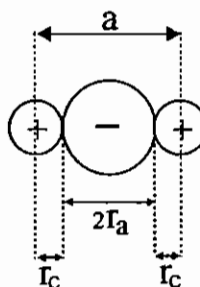
مثال: با توجه به این که MgO در ساختار NaCl متبلور می‌گردد و $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.7\text{Å}$ و $r_{\text{O}^{2-}} = 1.32\text{Å}$ است، دانسیته سلول واحد

MgO ($Mw(\text{MgO}) = 40\text{g}$) را محاسبه کنید.

$$d = \frac{Mn}{Na^3}$$

$$a = 2r_a + 2r_c = 2(1.32) + 2(0.7) = 4.04\text{Å} \Rightarrow n = 4$$

$$d = \frac{40 \times 4}{6.02 \times 10^{23} \times (4.04 \times 10^{-8})^3} = 0.03 \text{ gcm}^{-3}$$

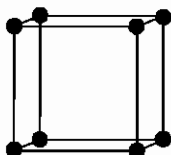


۴-۱۱ انباشتگی در فلزات

۱- ساده

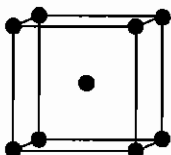
در این نوع انباشتگی (Packing)، فلزات راسهای یک مکعب را اشغال می‌کنند. به عنوان مثال سلول واحد سزیم کلرید CsCl را می‌توان نام برد. عدد کوئوردیناسیون در این انباشتگی شش است.

مکعبی p - Primitive



۲- مکعبی مرکز پر (bcc)

در این نوع انباشتگی، مرکز سلول واحد مکعبی نیز اشغال شده است. در bcc، فلز عدد کوئوردیناسیون ۸ دارد و انباشتگی کامل نیست. ساختار bcc را اصطلاحاً «تیمه انباشته» می‌گویند. در این ساختار ۶۴ درصد از فضای مکعب به وسیله اتم‌های فلز اشغال می‌شود.

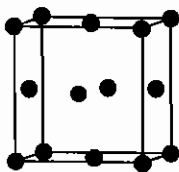


۳- ساختارهای کاملاً انباشته

ساختارهای کاملاً انباشته یکی از دو ساختار hcp (با شبکه هگزاگونالی) یا ccp (فشرده ترین انباشتگی مکعبی) می‌باشند. در ساختارهای کاملاً انباشته، عدد کوئوردیناسیون اتم فلز، ۱۲ است.

توجه داشته باشید که ساختار ccp یعنی انباشته‌ترین ساختار مکعبی (cubic closest packing) همان شبکه مکعبی مرکز وجوه پر (face centered cubic) است (fcc ≡ ccp).

در ساختار کاملاً انباشته ۷۴ درصد فضای مکعب به وسیله اتم‌های فلز اشغال شده است.



نکته: فلزاتی که چکش خواری و مفتول پذیری بالایی دارند، ساختار ccp را اختیار می‌کنند.

نکته: فلزها چکش خوار هستند و اغلب ساختار ccp دارند و نقطه ذوب فلزات به قدرت پیوند در آنها بستگی دارد. بلورهای یونی، سخت و شکننده هستند و جایه‌جایی لایه‌ها در آنها سبب خرد شدن بلور می‌شود. همچنین بلورهای کووالانسی نیز سخت و شکننده، ولی بلورهای مولکولی نرم و چکش خوار هستند و نقاط ذوب و جوش پایینی دارند.

۴-۱۲ آلیاژهای فلزی

ویژگی اصلی فلزها، قابلیت رسانایی آن‌ها می‌باشد که با افزایش دما، کاهش می‌یابد. اگر فلزها را با حرارت دادن با یکدیگر مخلوط کنیم و سپس بگذاریم تا سرد شوند، آلیاژها تشکیل می‌شوند. آلیاژها در واقع محلول‌های جامد هستند (Solid Solution) که به دو دسته تقسیم می‌شوند:

(I) محلول‌های جانشینی

در این محلول‌های جامد، فلز حل شده در بعضی از موقعیت‌های ویژه فلز حلال قرار می‌گیرد.

(II) محلول‌های درون حفره‌ای (Interstitial)

در این محلول‌ها، فلز حل شده در حفره‌هایی بین فلز حلال قرار می‌گیرد. توجه داشته باشید که این تقسیم‌بندی زیاد اساسی نیست. در بعضی از موارد خود فلز حل شده شبکه جداگانه‌ای تشکیل می‌دهد علاوه بر این بعضی از آلیاژهای کلاسیک مانند Brass (که شامل بیش از ۴۰٪ روی در مس است) و برنز (که شامل ۱۰٪ قلع و ۵٪ سرب در مس است) و استاینلس استیل (Stainless Steel) (که بیش از ۱۲٪ کروم در آهن است)، زمانی که مایع آن‌ها سرد می‌شود فلزهایی با ساختار معین تشکیل می‌دهند که این ساختارها را بین فلزی (intermetallic) می‌نامند.

۴-۱۳ پیوند در فلزها

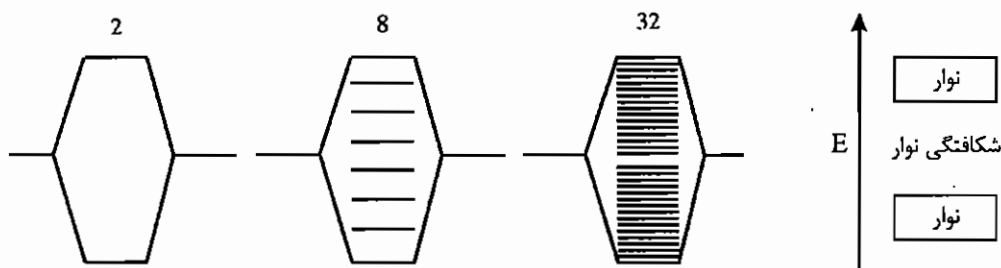
چون فلزها در همه حال رسانا هستند پس طبیعتاً نوع پیوندهای آن‌ها با پیوندهای یونی و کووالانسی متفاوت است. عدد کوئوردیناسیون در جامدهای کووالانسی در نهایت به عدد ۹ می‌رسد، اما در گونه‌های فلزی عمدتاً عدد کوئوردیناسیون ۱۲ دیده می‌شود. پیوندهای فلزی را با نظریه‌های زیر توجیه می‌کنند.

(الف) نظریه دریای الکترون

طبق این نظریه چون انرژی یونش در فلزها پایین است، e^- به راحتی از جاذبه‌ی هسته خارج می‌شود که در نتیجه این فرآیند دریایی از الکترون‌ها ایجاد می‌شود که کاتیون‌ها در آن غوطه‌ورند.

(ب) نظریه پیوند ظرفیت

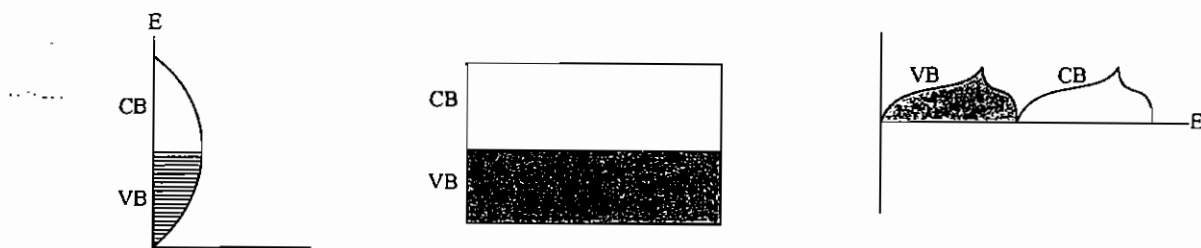
در این نظریه از دیدگاه‌های اوربیتال مولکولی استفاده می‌کنند.



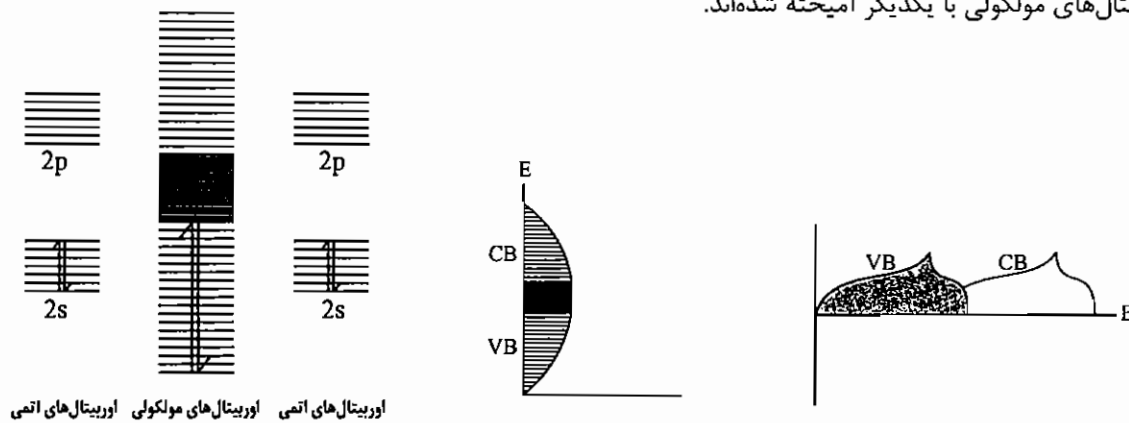
توضیح نمودارهای فوق:

اگر دو اتم لیتیم با یکدیگر همپوشانی کنند یک اوربیتال پیوندی و یک اوربیتال ضدپیوندی ایجاد می‌شود. چنانچه تعداد زیادی اتم لیتیم با هم همپوشانی کنند اختلاف انرژی اوربیتال‌های پیوندی پر و ضدپیوندی خالی به صفر می‌رسد. نوار کاملاً پر را نوار ظرفیت می‌گویند و با VB (Valance Band) نشان می‌دهند و نوار خالی را نوار هدایت (رسانش) می‌گویند و با CB (Conductive Band) نمایش می‌دهند.

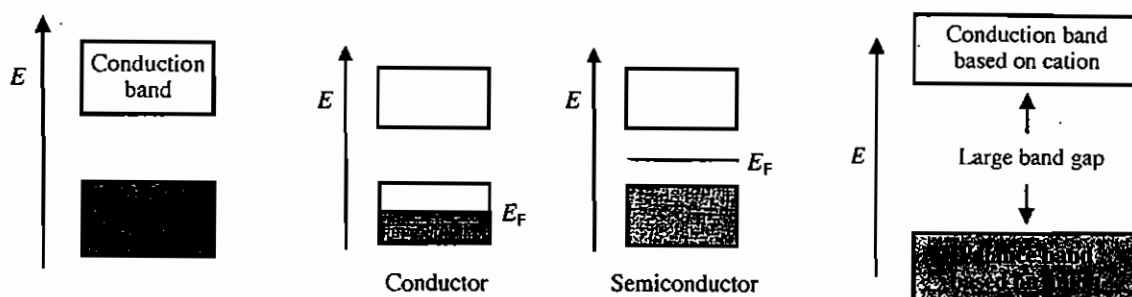
در فلزات قلیایی چون اختلاف انرژی این دو نوار صفر است، e^- به سادگی از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل می‌شود که نتیجه این انتقال، سهولت در رسانایی است. نمودارهایی که برای مشخص کردن رسانایی در فلزات قلیایی به کار می‌روند به صورت زیر می‌باشند:



در فلزات قلیایی خاکی همانطور که در نمودار زیر مشخص است دیاگرام‌ها تقریباً شبیه به دیاگرام‌های فلزات قلیایی هستند، با این تفاوت که اوربیتال‌های مولکولی با یکدیگر آمیخته شده‌اند.



نکته: علت رسانایی در فلزها این است که باند ظرفیت در مجاور باند رسانایی قرار دارد و شکاف انرژی (Band Gap) ، $B.G$ ، برابر با صفر است. در گونه‌های رسانا $B.G$ مساوی صفر است و در گونه‌های نیمه‌رسانا $B.G$ بین 0.0-0.7 الکترون ولت است و چنانچه $B.G \geq 0.7\text{ev}$ باشد گونه مورد نظر عایق (**Insulator**) است.



۴-۱۴ نیمه رساناها (Semiconductors)

ترکیب‌هایی را که در آن‌ها B.G بین رساناها و عایق‌هاست، نیمه‌رسانا می‌گویند.

نیمه رساناها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

(I) نیمه رساناهای ذاتی (Intrinsic): که با افزایش دما، رسانا می‌شوند.

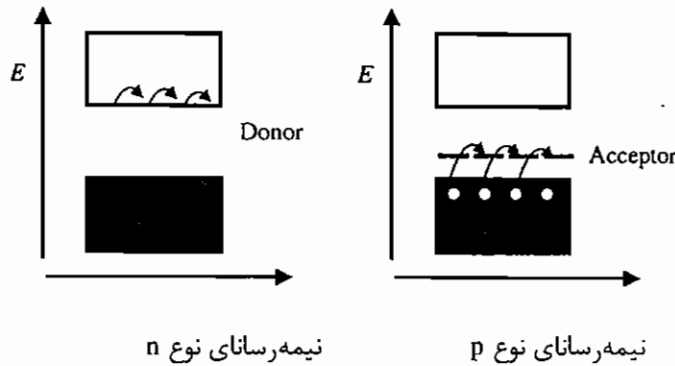
(II) نیمه رساناهای غیر ذاتی (extrinsic): در این نیمه‌رساناها با افزایش ناخالصی، فاصله باند ظرفیت و باند رسانایی را کاهش

می‌دهند. فرآیند افزایش ناخالصی را اصطلاحاً دوپینگ (Dopping) می‌گویند. فرآیند دوپینگ سبب ایجاد دو نوع نیمه‌رسانا می‌شود که

عبارت‌اند از:

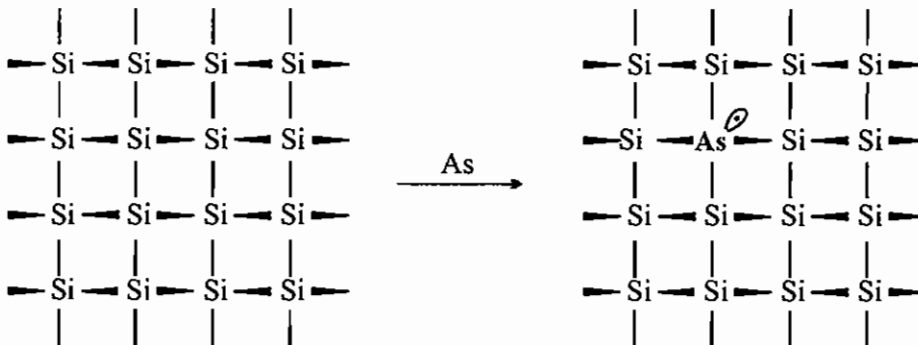
الف) نیمه رساناهای خارجی نوع n

ب) نیمه رسانای خارجی نوع p



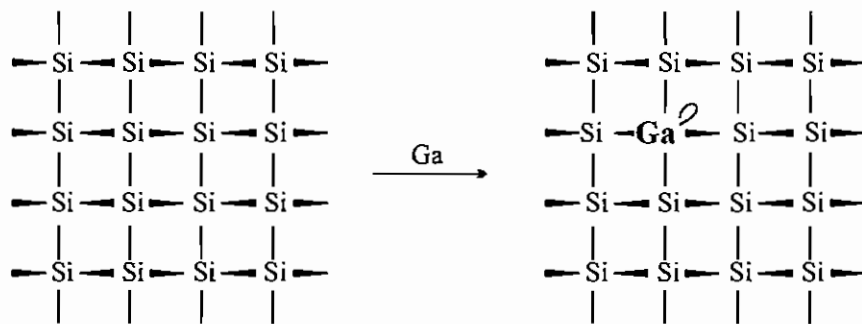
الف) نیمه رساناهای خارجی نوع n

در این نیمه‌رسانا برای کاهش B.G به فلز، ناخالصی فلزی اضافه می‌کنند که تعداد الکترون بیشتری از فلز زمینه دارد. الکترون اضافی در شبکه بلور مسوول عمل رسانش است. مثلاً اگر به فلزی در گروه چهارم، ناخالصی فلزی از عنصرهای گروه پنجم افزوده شود این نوع نیمه‌رسانا به دست می‌آید.



ب) نیمه رسانای خارجی نوع p

در این نوع نیمه‌رسانا به فلز زمینه، ناخالصی فلزی افزوده می‌شود که تعداد الکترون کمتری از فلز زمینه دارد. در این فرآیند یک حفره در شبکه بلور ایجاد می‌شود که مسوول انجام عمل رسانش است.



نکته: چنانچه به یک شبکه مخلوط فلزی، فلز جدیدی اضافه شود، فلز جدید ترجیحاً موضعی را اشغال می‌کند که از لحاظ الکترونی به خودش شبیه باشد.

مثال: کدام عنصر وقتی به Si اضافه شود، نیمه‌رسانای نوع n ایجاد می‌کند؟

O (۴) P (۳) Ge (۲) Al (۱)

حل: صحیح گزینه «۳» است. زیرا سیلیسیم عنصری از گروه چهارم و فسفر عنصری از گروه پنجم می‌باشد که یک e^- از سیلیسیم بیشتر دارد.

مثال: با اضافه کردن کدام عنصر به Si، نوع نیمه‌رسانای حاصل نظیر GaAs می‌شود؟

Ge (۴) As (۳) B (۲) Se (۱)

حل: صحیح گزینه «۱» است. زیرا در نیمه‌رسانای GaAs، دو عنصر دو الکترون با یکدیگر اختلاف دارند و نیمه‌رسانای SiSe همین‌طور است. چون سیلیسیم عنصری از گروه چهارم و سلنیم عنصری از گروه ششم است.

نکته: به طور کلی اگر به فلزات گروه چهارم، فلزی از گروه پنجم افزوده شود نیمه‌رسانای نوع n و چنانچه فلزی از گروه سوم افزوده شود، نیمه‌رسانای نوع p بوجود می‌آید.

مثال: اگر Ge به شبکه GaAs افزوده شود، Ge چه موقعیت‌هایی را انتخاب می‌کند؟

حل: ژرمانیم تقریباً بین موقعیت‌های گالیم و آرسنیک توزیع می‌شود زیرا Ge، Ga و As به ترتیب عضو گروه‌های چهارم، سوم و پنجم هستند.

مثال: اگر به سیستم فوق علاوه بر Ge، Se نیز افزوده شود Ge چه موقعیت‌هایی را ترجیح می‌دهد؟

حل: Se موقعیت‌های As را ترجیح می‌دهد، چون از نظر الکترونی به آن نزدیک‌تر است و در نتیجه Ge مجبور است موقعیت‌های Ga را اشغال کند.

مجموعه سوالات کنکور کارشناسی ارشد - جامدهای یونی

(ورودی - ۶۸)

۱ - در رابطه با کانی اسپینل، کدام یک از مطالب زیر درست است؟

- (۱) منیزیم دارای عدد کوئوردیناسیون ۶ و آلومینیوم دارای عدد کوئوردیناسیون ۴ است.
- (۲) عدد کوئوردیناسیون هر دو برابر است.
- (۳) عدد کوئوردیناسیون منیزیم برابر ۱ و عدد کوئوردیناسیون آلومینیوم برابر ۲ است.
- (۴) منیزیم دارای عدد کوئوردیناسیون ۴ و آلومینیوم دارای عدد کوئوردیناسیون ۶ است.

(ورودی - ۶۸)

۲ - در مورد ساختار بلور سدیم کلرید، کدام یک از مطالب زیر صحیح است؟

- (۱) نسبت به هر سدیم، ۶ آنیون در فاصله d و ۱۲ کاتیون در فاصله $\sqrt{2}d$ قرار دارند.
- (۲) نسبت به هر سدیم، ۱۲ آنیون در فاصله d و ۶ کاتیون در فاصله $\sqrt{2}d$ قرار دارند.
- (۳) نسبت به هر سدیم، ۶ آنیون در فاصله d و ۶ کاتیون در فاصله $\sqrt{2}d$ قرار دارند.
- (۴) نسبت به هر سدیم، ۱۲ آنیون در فاصله d و ۱۲ کاتیون در فاصله $\sqrt{2}d$ قرار دارند.

۳ - در کدام یک از نمک‌های زیر که در سیستم NaCl متبلور می‌شود، تفاوت مقدار محاسبه شده و تجربی انرژی شبکه بلسور از

(ورودی - ۷۰)

همه بیشتر است؟

- | | | | |
|------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| (۴) CsF | (۳) NaF | (۲) KI | (۱) AgCl |
|------------------|------------------|-----------------|-------------------|

(ورودی - ۷۰)

۴ - در کدام یک از ساختارهای زیر برای اتم‌های یکسان، درصد حجم فضای خالی بیشتر است؟

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (۴) h.c.p | (۳) b.c.c | (۲) f.c.c | (۱) c.c.p |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

(ورودی - ۷۰)

۵ - با اضافه کردن کدام عنصر به Si نوع نیم‌رسانای حاصل نظیر GaAs می‌شود؟

- | | | | |
|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| (۴) Ge | (۳) As | (۲) B | (۱) Se |
|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|

۶ - انرژی شبکه بلور برای NaCl و برای RbF در حدود 184 kcal/mol - است. انرژی یونش سدیم و روبیدیم به ترتیب برابر

۱۱۸.۵ و ۹۶.۸ کیلوکالری بر مول و انرژی الکترونخواهی کلروفلوئور به ترتیب برابر ۸۳.۳- و ۷۷.۰- کیلوکالری بر مول است.

گرمای تشکیل گاز Na(g) ، Rb(g) ، F(g) و Cl(g) به ترتیب برابر ۲۵.۹۸، ۲۰.۵۱، ۱۸.۳، ۲۹.۰۱ کیلوکالری بر مول است. کدام

(ورودی - ۶۸)

یک از این دو نمک پایدارتر است؟

(۱) پایداری آن‌ها با توجه به برابر بودن شبکه آن‌ها، یکسان است.

(۲) سدیم کلرید

(۳) روبیدیم فلئورید

(۴) داده‌ها برای دادن پاسخ کافی نیست.

(ورودی - ۷۲)

۷ - کدام ترکیب نقطه جوش بالاتری دارد؟

- | | | | |
|------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| (۴) SiC | (۳) LiF | (۲) LiBr | (۱) CCl_4 |
|------------------|------------------|-------------------|--------------------|

(ورودی - ۷۲)

۸ - عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در ساختار فلئوریت به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (۴) ۸ و ۴ | (۳) ۶ و ۶ | (۲) ۶ و ۳ | (۱) ۴ و ۸ |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

۹ - در رابطه $U_0 = \frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ ، برای محاسبه انرژی شبکه بلورهای یونی، M نماینده چیست؟ (ورودی - ۷۲)

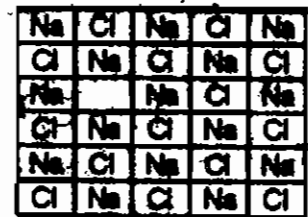
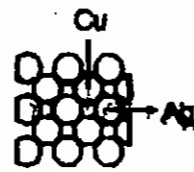
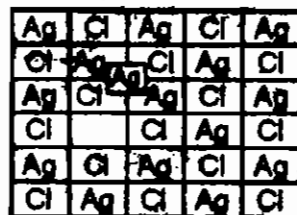
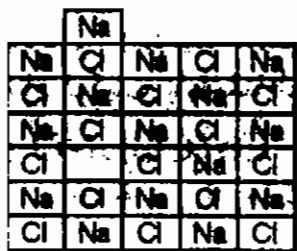
- (۱) بار مؤثر هسته (۲) ثابت مادلانگ (۳) جرم مولی نمک (۴) فاصله بین هسته‌ای

۱۰ - کدام ساختار بلوری، با نسبت کوئوردینانس کاتیون و آنیون ۴:۴ مطابقت دارد؟ (ورودی - ۷۴)

- (۱) روتیل (۲) پرووسکیت (۳) روی بلاند (۴) آنتی فلونوریت

۱۱ - کدام شکل، نمایش نقص فرنکل است؟ (ورودی - ۷۴)

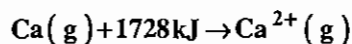
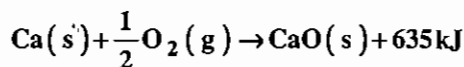
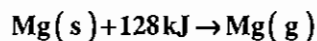
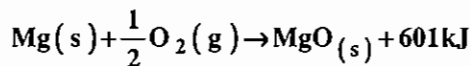
- (۱) (۲) (۳) (۴)



۱۲ - تفاوت بین آرایش فشرده مکعبی (c.c.p) و آرایش فشرده شش گوشه‌ای (h.c.p) برای اتم‌های یک اندازه در بلور فلز، کدام است؟ (ورودی - ۷۴)

- (۱) عدد کوئوردیناسیون فلز (۲) درصد فضای خالی بین اتم‌ها (۳) نوع حفره‌هایی که بین اتم‌ها به وجود می‌آید (۴) نحوه قرار گرفتن لایه‌های اتم‌ها روی یکدیگر

۱۳ - داده‌های زیر، برای محاسبه انرژی شبکه اکسیدهای کلسیم و منیزیم در دست است. کدام عبارت صحیح است؟ (ورودی - ۷۶)



(۱) انرژی شبکه منیزیم اکسید بیشتر است.

(۲) انرژی شبکه هر دو اکسید برابر است.

(۳) انرژی شبکه کلسیم اکسید بیشتر است.

(۴) داده‌های این مسأله برای مقایسه انرژی شبکه این دو اکسید کافی نیست.

۱۴ - انتظار می‌رود که کدام ترکیب نقص استوکیومتری با حالت‌های اکسایش مختلف فلز، داشته باشد؟ (ورودی - ۷۶)

- (۱) AgBr (۲) ZnO (۳) CdCl_2 (۴) FeO

۱۵ - کدام ترکیب نیم‌رسانای نوع p است؟ (ورودی - ۷۸)

- (۱) $\text{Fe}_{0.95}\text{S}$ (۲) $\text{ZnO}_{0.95}$ (۳) Na_{1+y}Cl (۴) GeAs

۱۶ - سهم اتم‌های کربن در سلول واحد الماس کدام است؟
 (۱) ۳ (۲) ۴ (۳) ۶ (۴) ۸ (ورودی - ۷۸)

۱۷ - عبارت کدام گزینه درست نیست؟
 (۱) ژرمانیوم با کمی فسفر نیم‌رسانای منفی است.
 (۲) ژرمانیوم با کمی بور نیم‌رسانای مثبت است.
 (۳) ژرمانیوم خالص نیم‌رسانای ذاتی است.
 (۴) ژرمانیوم خالص نیم‌رسانا نمی‌باشد. (ورودی - ۸۰)

۱۸ - برای محاسبه انرژی شبکه لانتان فلئورید بر اساس معادله کاپوستینسکی کدام گزینه از راست به چپ مقادیر Z^+ ، Z^- و d را به درستی نشان می‌دهد؟ (ورودی - ۸۰)

$$U_0 = \frac{(1.202 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{pm} / \text{mol})(\gamma) Z^+ Z^-}{d} \left(1 - \frac{34.5}{d} \right)$$

شعاع آنیون = r_a و شعاع کاتیون = r_c

(۱) $r_a + r_c, 3(-1), +3, 4$ (۲) $r_a + r_c, -1, +2, 3$ (۳) $r_a + r_c, -1, +3, 4$ (۴) $r_c, -1, +2, 3$

۱۹ - به ترتیب از راست به چپ تعداد حفره‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی در سیستم انباشته مکعبی (f.c.c) چیست؟ (ورودی - ۸۰)

(۱) ۸ و ۸ (۲) ۴ و ۸ (۳) ۴ و ۸ (۴) ۴ و ۴

۲۰ - فلز نیکل دارای سلول واحد از نوع مکعبی مرکز وجوه پر (f.c.c) است. هر اتم نیکل با چند اتم نیکل دیگر در تماس است؟ (ورودی - ۸۰)

(۱) ۴ (۲) ۶ (۳) ۸ (۴) ۱۲

۲۱ - انرژی شبکه بلور کلسیم فلئورید (CaF_2) کدام یک از مقادیر زیر است؟ (واحدهای داده شده بر حسب kcal mol^{-1} می‌باشد) (ورودی - ۶۹)

(انرژی تصعید = 172، انرژی یونش کلسیم برای تولید $\text{Ca}^{2+} = 1640$ ، انرژی تفکیک فلئور = 165، انرژی الکترون‌خواهی فلئور = -322، گرمای تشکیل کلسیم فلئورید جامد = 1200)

(۱) -2855 (۲) -3499 (۳) -3821 (۴) -2533

۲۲ - کدام یک از عنصرهای زیر، وقتی به سیلیسیم خالص افزوده می‌شود، تولید مرکز الکترون‌دهنده می‌کند؟ (ورودی - ۶۹)

(۱) آلومینیوم (۲) ژرمانیوم (۳) فسفر (۴) اکسیژن

۲۳ - سهم سلول واحد در ساختار بلور روتیل از اتم‌های تیتانیوم و اکسیژن کدام است؟ (ورودی - ۷۱)

(۱) یک اتم تیتانیوم، ۴ اتم اکسیژن (۲) ۳ اتم تیتانیوم، ۴ اتم اکسیژن
 (۳) دو اتم تیتانیوم، ۴ اتم اکسیژن (۴) ۹ اتم تیتانیوم، ۶ اتم اکسیژن

۲۴ - سلول واحد بلور ترکیبی شامل کلسیم و تلور از نوع مکعبی است. اتم‌های کلسیم در نیمی از گوشه‌های مکعب و اتم‌های تلور در مراکز دو وجه از وجوه مکعب قرار دارند. فرمول این ترکیب کدام است؟ (ورودی - ۷۱)

(۱) CaTe_3 (۲) CaTe (۳) Ca_3Te (۴) CaTe_2

۲۵ - حالت‌های اکسایش سرب در Pb_3O_4 کدام است؟

(ورودی - ۷۱)

- (۱) $+۲$ و $+۳$ (۲) $+۲$ و $+۴$ (۳) $+۲$ و $+\frac{4}{3}$ (۴) $+۲$

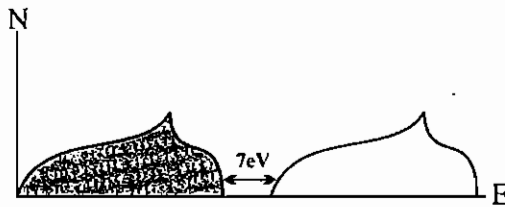
۲۶ - $ZnO_{0.95}$ و ژرمانیوم آرسنید از نظر رسانایی الکتریکی کدام ویژگی زیر را دارند؟

(ورودی - ۷۱)

- (۱) هر دو ترکیب نیم‌رسانای نوع n هستند.
 (۲) ژرمانیوم آرسنید نیم‌رسانای نوع n و $ZnO_{0.95}$ جامد یونی و نارسا است.
 (۳) هر دو ترکیب رسانایی فلزی دارند.
 (۴) ژرمانیوم آرسنید، نیم‌رسانای نوع n و $ZnO_{0.95}$ نیم‌رسانای نوع p است.

۲۷ - اگر نمودار زیر، بر مبنای نظریه اوربیتال مولکولی رسم شده باشد، به طور کلی نشان دهنده وضعیت رسانایی الکتریکی کدام

(ورودی - ۷۳)



دسته از اجسام زیر است؟

- (۱) رسانا
 (۲) نارسا
 (۳) نیم‌رسانای نوع n
 (۴) نیم‌رسانای نوع p

۲۸ - کدام نقص استوکیومتری است؟

(ورودی - ۷۳)

- (۱) اسکاتکی (۲) جابه‌جایی (۳) کاتیونی (۴) فرنکل

۲۹ - عدد کوئوردیناسیون و عدد اکسایش برای تیتانیوم در روتیل و پرووسکیت ...

(ورودی - ۷۳)

- (۱) به ترتیب ۶ و ۴ می‌باشد.
 (۲) در روتیل ۶ و ۴ در پرووسکیت ۳ و ۲ می‌باشد.
 (۳) به ترتیب ۳ و ۲ می‌باشد.
 (۴) در روتیل ۳ و ۲ در پرووسکیت ۶ و ۳ می‌باشد.

۳۰ - از ترکیبات $a = BaH_2$ و $b = PbH$ و $c = NaH$ و $d = AsH_3$ هیدرید نمکی کدام است؟

(ورودی - ۷۳)

- (۱) تنها b (۲) تنها c (۳) b و d (۴) a و c

۳۱ - می‌دانید بلور MgO در سیستم سدیم کلرید متبلور می‌شود. چگالی این بلور چند g/cm^3 است؟ ($g = 2/12 \times 10^{-24} cm$)

(ورودی - ۷۵)

- (۱) ۰/۸۷۷ (۲) ۱/۷۶۰ (۳) ۲/۸۱ (۴) ۳/۵۱

۳۲ - در سیستم‌های انباشته بلور فلزات، هر اتم فلز به چند اتم دیگر آن با کوتاه‌ترین فاصله ممکن متصل است؟

(ورودی - ۷۵)

- (۱) ۶ (۲) ۸ (۳) ۱۲ (۴) ۱۴

۳۳ - در تیتانات باریم، به جای تعداد کمی از اتم‌های باریم، از اتم‌های La جانشین می‌کنیم یک نیم‌رسانای نوع منفی به دست

(ورودی - ۷۵)

می‌آید فرمول درست این نیم‌رسانا کدام است؟

- (۱) $La_x Ba_{1-x} Ti_x^{III} Ti_{1-x}^{IV} O_3$
 (۲) $La_{2x} Ba_{1-3x} TiO_3$
 (۳) $BaLa_x Ti_{1-x} O_3$
 (۴) $LaBaTi_3 O$

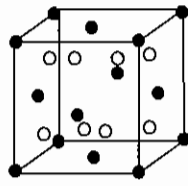
۳۴ - در کدام مورد، عدد کوئوردیناسیون کاتیون از همه کوچک‌تر است؟

(ورودی - ۷۵)

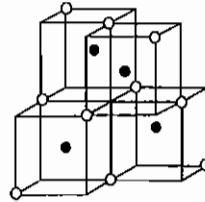
- (۱) روتیل (۲) فلوئوریت (۳) سدیم کلرید (۴) وورتزیت

۳۵ - کدام نمایش بلور کلسیم فلورید (فلوئوریت) است؟

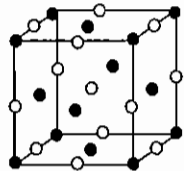
(ورودی - ۷۹)



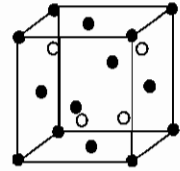
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

(ورودی - ۷۹)

۳۶ - بلور K_2PtCl_6 در سیستم آنتی فلوئوریت متبلور می‌شود، کدام توصیف درباره آن درست است؟

(۱) یون‌های K^+ در حفره‌های هشت وجهی به وجود آمده از آنیون‌ها قرار دارند.

(۲) عدد کوئوردیناسیون یون‌های K^+ برابر ۸ است.

(۳) یون‌های $PtCl_6^{2-}$ سلول‌های واحد انباشته شش گوشه‌ای به وجود می‌آورند.

(۴) یون‌های $PtCl_6^{2-}$ سلول‌های واحد مکعبی مرکز وجوه پر بوجود می‌آورند.

(ورودی - ۸۱)

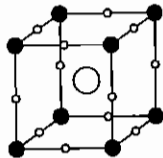
۳۷ - کدام گزینه ترتیب درست نیم رسانایی را از راست به چپ نشان می‌دهد؟

الف) $Fe_{0.9}O$ ب) $GeAs$ + ناخالصی Sb ج) $Li_{0.05}Ni_{0.95}O$

(۱) مثبت، منفی، مثبت (۲) منفی، مثبت، مثبت (۳) مثبت، مثبت، مثبت (۴) منفی، مثبت، منفی

(ورودی - ۸۱)

۳۸ - شکل زیر سلول واحد چه ساختاری را نشان می‌دهد؟



(۱) روی بلاند

(۲) پرووسکیت

(۳) فلوئوریت

(۴) وورتزیت

۳۹ - بر اساس معادله کاپوستینسکی عبارت کدام گزینه درباره انرژی شبکه بلور MgI_2 و Na_2O درست است؟ (ورودی - ۸۱)

$$O^{2-} = 140 \text{ pm}; I^- = 216 \text{ pm}; Na^+ = 95 \text{ pm}; Mg^{2+} = 65 \text{ pm}$$

(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 حاصل ضرب بار آنیون و کاتیون برابر است.

(ورودی - ۸۲)

۴۰ - ترکیب $Li_xV_2O_5$ از کدام نوع است؟ $V_2O_5 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xV_2O_5 (x < 1)$

(۱) نیم رسانای نوع n (۲) رسانا (۳) نیم رسانای نوع p (۴) نارسانا

۴۱ - شعاع یون‌های Br^- و Cs^+ در سزیم برمید بترتیب ۱/۶۹ و ۲/۰۳ آنگستروم و ساختار آن از نوع $CsCl$ است. طول لبه سلول

(ورودی - ۸۲)

واحد $CsBr$ چیست؟

(۱) $2.15^\circ A$ (۲) $3.38^\circ A$ (۳) $4.06^\circ A$ (۴) $4.29^\circ A$

۴۲ - کدام نقص از نوع استوکیومتری است؟

- (۱) کاتیونی (۲) فرنکل (۳) اسکاتکی (۴) جابه‌جایی (ورودی - ۸۲)

۴۳ - در جامد یونی ZrO_2 ، کاتیون‌ها راس‌ها و مراکز وجوه مکعب و آنیون‌ها تمام حفره‌های چهار وجهی را اشغال می‌کنند. این جامد در کدام شبکه بلوری متبلور می‌شود؟

- (۱) CaF_2 (۲) TiO_2 (۳) Li_2O (۴) ZnS وورترزیت (ورودی - ۸۲)

۴۴ - اثر قطبندگی (polarizing effect) کدام کاتیون بیشتر است؟

- (۱) $11Na^+$ (۲) $12Mg^{2+}$ (۳) $13Al^{3+}$ (۴) $20Ca^{2+}$ (ورودی - ۸۳)

۴۵ - با وارد کردن تعداد محدودی اتم‌های گالیم در بلور سیلیسیم چه ترکیبی حاصل می‌شود؟

- (۱) ابر رسانا (۲) اتصال p-n (۳) نیم‌رسانای نوع n (۴) نیم‌رسانای نوع p (ورودی - ۸۳)

۴۶ - عدد کوئوردیناسیون کدام فلز یا شبه فلز در شبکه بلوری ترکیب‌های زیر از همه کوچک‌تر است؟

- (۱) CaF_2 (۲) $NaCl$ (۳) TiO_2 (۴) SiO_2 (ساختار الماس) (ورودی - ۸۳)

۴۷ - کدام گزینه رسانای نوع P است؟

- (۱) سیلیسیم دوپه شده با گالیم (۲) سیلیسیم خالص (۳) سیلیسیم دوپه شده با کربن (۴) سیلیسیم دوپه شده با فسفر (ورودی - ۸۴)

۴۸ - ساختار بلور فلز پالادیم مکعبی مرکز وجوه پر است. چند درصد از حجم این سلول واحد به وسیله اتم‌های فلز اشغال شده است؟

- (۱) ۵۲٪ (۲) ۵۴٪ (۳) ۶۴٪ (۴) ۷۴٪ (ورودی - ۸۵)

۴۹ - عدد کوئوردیناسیون کاتیون در کدام ساختار بزرگ‌تر است؟

- (۱) بلاندروی (ZnS) (۲) روتیل (TiO_2) (۳) فلوئوریت (CaF_2) (۴) وورترزیت (ZnS) (ورودی - ۸۵)

۵۰ - آنتالپی تشکیل KBr از واکنش برم و پتاسیم از کدام رابطه به دست می‌آید؟

- (۱) $\Delta H_f = \frac{1}{4}$ (انرژی شبکه) - (انرژی یونش پتاسیم) + (گرمای تصعید پتاسیم) + (انرژی الکترونخواهی برم) + گرمای تبخیر برم
 (۲) $\Delta H_f =$ (انرژی شبکه) - (انرژی یونش پتاسیم) + (گرمای تصعید پتاسیم) + (انرژی الکترونخواهی برم) + (انرژی تفکیک برم) + (گرمای تبخیر برم)
 (۳) $\Delta H_f = \frac{1}{4}$ (انرژی شبکه) + (انرژی یونش پتاسیم) + (گرمای تصعید پتاسیم) - (انرژی الکترونخواهی برم) + (انرژی تفکیک برم)
 (۴) $\Delta H_f = \frac{1}{4}$ (انرژی شبکه) + (انرژی یونش پتاسیم) + (گرمای تصعید پتاسیم) + (انرژی الکترونخواهی برم) + (انرژی تفکیک برم) + (گرمای تبخیر برم)

۵۱ - کسر انباشتگی در کدام سیستم‌های بلوری برابر است؟

- (الف) مکعبی ساده (sc) (ب) مکعبی مراکز وجوه پر (ج) مکعبی مرکز پر (bcc) (د) شش گوشه‌ای (hcp)
 (۱) الف و د (۲) ب و ج (۳) الف و ج (۴) ب و د (ورودی - ۸۶)

۵۲ - در سیستم مکعبی مراکز وجوه پر الف حفره چهار وجهی 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 (ورودی - ۸۶)

پاسخنامه سوال های کنکور سراسری - جامدهای یونی

۱ - گزینه «۴» صحیح است.

۲ - گزینه «۱» صحیح است.

در سدیم کلرید عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون شش است و ۱۲ کاتیون در فاصله $\sqrt{2}d$ در اطراف Na^+ قرار دارند.

۳ - گزینه «۱» صحیح است.

CsF خصلت کووالانسی کمتری دارد و هر چه خصلت کووالانسی یک ترکیب یونی کمتر باشد، تفاوت مقادیر تجربی و محاسبه شده انرژی شبکه بلور کمتر است. AgCl گزینه درست است چون کووالانسی تر است.

۴ - گزینه «۳» صحیح است.

b.c.c نیمه انباشته است، ولی f.c.c (همان c.c.p است) و h.c.p انباشته هستند.

۵ - گزینه «۱» صحیح است.

As و Ga دو الکترون اختلاف دارند و تنها Se با Si اختلاف ۲ الکترونی در لایه ظرفیت دارد.

۶ - گزینه «۳» صحیح است.

بر اساس قانون هس و با توجه به چرخه بورن هابر می توان ΔH_f را محاسبه کرد:

$$\Delta H_f(\text{ML}) = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_{\text{EA}} + \Delta H_{\text{L}}$$

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = 29.98 + 29.01 + 118.5 - 83.3 - 184 = -93.81$$

$$\Delta H_f(\text{RbF}) = 20.51 + 83.1 + 96.81 - 77.0 - 184 = -125.39$$

آنتالپی تشکیل در RbF منفی تر است، بنابراین این نمک پایدارتر است.

۷ - گزینه «۴» صحیح است.

C^{4+} با پتانسیل یونی بسیار بالا، خصلت کووالانسی بسیار بالایی را در پیوندهای خود دارد، ولی CCl_4 جامدی مولکولی با نیروهای وان دروالسی ضعیف بین مولکولی می باشد. LiF و LiBr هر دو جامد یونی هستند که اگر چه LiBr خصلت کووالانسی بیشتر دارد ولی هر دو دارای نقطه ذوب و جوش بالایی نسبت به CCl_4 می باشند. SiC نه تنها پیوند بین اتمی کووالانسی دارد بلکه پیوند بین مولکولی در آن نیز کووالانسی بوده و بیشترین نقطه ذوب و جوش را دارد.

۸ - گزینه «۱» صحیح است.

۹ - گزینه «۲» صحیح است.

در این رابطه $\frac{N}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ معادل ۳۳۲ - و e^2 معادل $Z_C Z_A$ می باشد، و M ثابت شبکه یا مادلانگ است.

۱۰ - گزینه «۳» صحیح است.

۱۱ - گزینه «۳» صحیح است.

در نقص فرنکل، کاتیون به علت کوچکی موضع خود را ترک کرده و به حفرات بین شبکه می‌رود.

۱۲ - گزینه «۴» صحیح است.

ترتیب لایه‌ها در ABAB...، h.c.p و در ABCABC...، c.c.p می‌باشد.

۱۳ - گزینه «۱» صحیح است.

برای CaO و MgO؛ ΔH_L به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta H_f = \Delta H_{sub} + \Delta H_{ion}(1,2) + \Delta H_{dis} + \Delta H_{EA}(1,2) + \Delta H_L$$

$$\text{CaO} : \Delta H_L = -635 - 1927 - a = (-2562 - a) \text{kJmol}^{-1}$$

$$\text{MgO} : \Delta H_L = (-2937 - a) \text{kJmol}^{-1}$$

۱۴ - گزینه «۴» صحیح است.

عده‌های اکسایش ممکن در Ag (+1)، Zn (+2) و Cd (+2) می‌باشند، در حالی که Fe (+۲ و +۳) است.

۱۵ - گزینه «۱» صحیح است.

تنها در $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ کمبود در نسبت استوکیومتری کاتیون مشاهده می‌شود و گزینه چهار نیم رسانای نوع n (نقص آنیونی) است.

۱۶ - گزینه «۴» صحیح است.

۱۷ - گزینه «۳» صحیح است.

Ge، Si و $\alpha\text{-Sn}$ در نیمه‌هادی‌های ذاتی طبقه‌بندی می‌شوند، ولی C عایق است.

۱۸ - گزینه «۳» صحیح است.

$Z^+ = +3$ و $Z^- = -1$ می‌باشند و با فرمول LaF_3 مشاهده می‌کنیم که ۴ یون در واحد فرمولی وجود دارد.

۱۹ - گزینه «۲» صحیح است.

۲۰ - گزینه «۴» صحیح است.

۲۱ - گزینه «۴» صحیح است.

با استفاده از چرخه‌ی بورن - هابر و قانون هس رابطه‌ی زیر به دست می‌آید.

$$\Delta H_f = \Delta H_{sub} + \Delta H_{ion} + \Delta H_{dis} + 2\Delta H_{EA} + \Delta H_L$$

$$-1200 = 172 + 1640 + 165 - 322 \times 20 + \Delta H_L$$

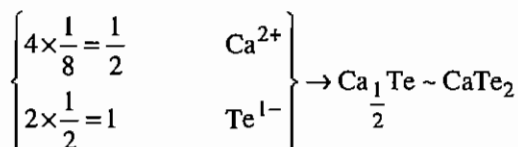
$$\Delta H_L = -2533$$

۲۲ - گزینه «۳» صحیح است.

هر دو عنصر فسفر و اکسیژن، الکترون اضافی نسبت به Si دارند و می‌توانند نیم رسانای نوع n ایجاد کنند، ولی اکسیژن سبب اکسایش Si می‌شود.

۲۳ - گزینه «۳» صحیح است.

۲۴ - گزینه «۴» صحیح است.



۲۵ - گزینه «۲» صحیح است.

۲۶ - گزینه «۱» صحیح است.

۲۷ - گزینه «۲» صحیح است.

۲۸ - گزینه «۳» صحیح است.

۲۹ - گزینه «۱» صحیح است.

روتیل TiO_2 و پرووسکیت CaTiO_3 است.

۳۰ - گزینه «۴» صحیح است.

فلزهایی که الکتروپوزیتوئیته بالایی دارند، هیدریدهای نمکی تشکیل می‌دهند.

۳۱ - گزینه «۴» صحیح است.

$$\text{جرم سلول واحد } m \quad \rho = \frac{m}{V \text{ حجم سلول واحد}} \quad a_0 = 2r_a + 2r_c = 2r_0 \quad (\text{طول سلول واحد})$$

$$\rho = \frac{4(M_{\text{MgO}})}{8r^3 N} = \frac{4 \times 40.3}{8 \times 6.02 \times 10^{23} \times (2.12 \times 10^{-8})^3}$$

۳۲ - گزینه «۳» صحیح است.

۳۳ - گزینه «۱» صحیح است.

۳۴ - گزینه «۴» صحیح است.

۳۵ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۶ - گزینه «۴» صحیح است.

۳۷ - گزینه «۱» صحیح است.

۳۸ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۹ - گزینه «۳» صحیح است.

در معادله کاپوستینسکی، انرژی شبکه با طول پیوند نسبت معکوس دارد. با توجه به این که طول پیوند Na_2O از طول پیوند MgI_2 کمتر است، بنابراین انرژی شبکه Na_2O بیش از MgI_2 است.

$$U_0 = -287.2 \frac{vZ_c Z_a}{r_0} \left[1 - \frac{0.345}{r_0} \right]$$

$$U_0 (\text{MgI}_2) = -287.2 \frac{(3)(+2)(-1)}{(0.65 + 2.16)} \left[1 - \frac{0.345}{(0.65 + 2.16)} \right] = 537.94 \text{ k Cal/mol}$$

$$U_f(\text{Na}_2\text{O}) = -287.2 \frac{(3)(+1)(-2)}{(1.4+0.95)} \left[1 - \frac{0.345}{(1.4+0.95)} \right] = 625.62 \text{ kCal/mol}$$

۴۰ - گزینه «۱» صحیح است.

e^- یک $V(V)$ را به $V(IV)$ کاهش می‌دهد که چون تعداد الکترون بیش‌تری دارد نیم رسانای نوع n می‌باشد.

۴۱ - گزینه «۴» صحیح است.

$$a \sqrt{2} r_d + r_a \quad) \quad a \sqrt{2} \quad 1.69 + 2.03 = 7.44 \Rightarrow a = \frac{7.44}{\sqrt{2}} = 4.29 \text{ \AA}$$

۴۲ - گزینه «۱» صحیح است.

۴۳ - گزینه «۱» صحیح است.

۴۴ - گزینه «۳» صحیح است.

هر چه پتانسیل یونش یعنی نسبت بار به شعاع بیشتر باشد کاتیون قطبیده‌تر است (بار تأثیر بیشتری از شعاع دارد).

۴۵ - گزینه «۴» صحیح است.

۴۶ - گزینه «۴» صحیح است.

۴۷ - گزینه «۱» صحیح است.

چون تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت Ga کم‌تر از Si است سیلیسیم دوپه شده با گالیم، نیم رسانای نوع P است.

۴۸ - گزینه «۴» صحیح است.

در سلول واحد مکعبی مرکز وجوه پر ۴ اتم pd وجود دارد $\left(6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4 \right)$ با توجه به این‌که حجم مکعب a^3 است و

$\sqrt{2} a = 4r$ می‌باشد و حجم کره $\frac{4}{3} \pi r^3$ است می‌توان درصد حجمی سلول واحد که به وسیله اتم‌های pd اشغال شده است را به صورت زیر به دست آورد.

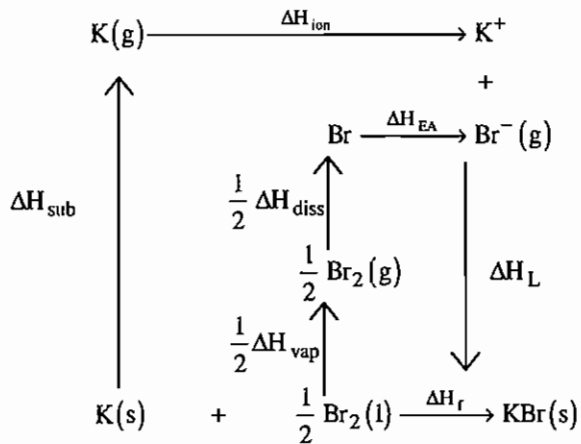
$$\sqrt{2} a = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \times 100}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3} \times 100 = 74$$

۴۹ - گزینه «۳» صحیح است.

۵۰ - گزینه «۴» صحیح است.

با توجه به قانون هس گزینه ۴ درست است.



۵۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

سیستم‌های fcc (ccp) و hcp انباشته‌ترین سیستم‌های بلوری هستند.

۵۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

در سیستم fcc به ازاء هر راس، یک حفره T_d وجود دارد، یعنی ۸ حفره چهاروجهی در این سیستم وجود دارد و چون دو چهاروجهی معادل یک هشت‌وجهی است، بنابراین چهار حفره هشت‌وجهی در این سیستم‌ها موجود می باشد.

آزمون

۱- در کدام بلور عدد کوئوردیناسیون کاتیون با بقیه فرق دارد؟

ReO_۲ (۱) NaCl (۲) TiO_۲ (۳) CsCl (۴)

۲- کدام ترکیب در هر جفت، انرژی شبکه بلور بیشتری دارد؟

(LiF, NaCl), (MgF_۲, TiO_۲), (Al_۲O_۳, Ga_۲O_۳)

Al_۲O_۳, MgF_۲, NaCl (۱) Ga_۲O_۳, TiO_۲, NaCl (۲)

Al_۲O_۳, TiO_۲, LiF (۳) Ga_۲O_۳, MgF_۲, LiF (۴)

۳- در سلولهای واحد TiO_۲ و CsCl به ترتیب چند واحد فرمولی وجود دارد؟

۲,۴ (۱) ۱,۲ (۲) ۲,۱ (۳) ۴,۲ (۴)

۴- در کدام یک از بلورهای زیر نقص کاتیونی انتظار نمی‌رود؟

CoO (۱) ZnO (۲) FeS (۳) CuI (۴)

۵- تعداد مولکولها در سلول واحد در تزیت ورودی بلاند به ترتیب کدام است؟

۲,۴ (۱) ۴,۲ (۲) ۲,۲ (۳) ۴,۴ (۴)

۶- NaSbF_۶ در ساختار NaCl متبلور می‌شود. با توجه به داده‌های زیر شعاع SbF_۶⁻ کدام است؟

جرم مولکولی NaSbF_۶ = ۲۵۹ gr.mol^{-۱} چگالی = ۴/۳۷ $\frac{g}{cm^3}$ r_{Na+} = ۱۱۶ pm

۳۰۷ pm (۱) ۲۵۰ pm (۲) ۲۸۱ pm (۳) ۴۲۰ pm (۴)

۷- کدام یک از روش‌های زیر انباشتگی فشرده ندارند؟

ABCABC (۱) ABCBC... (۲) ABBA... (۳) ABCCAB... (۴)

۸- در کدام ساختار انباشتگی از نوع هگزاگونالی است؟

WO_۲ (۱) روتیل (۲) روی بلاند (۳) وورتزیت (۴)

۹- ژرمانیم دوپه شده به وسیله آرسینک کدام ویژگی زیر را دارد؟

(۱) نارساناست. (۲) ابر رساناست. (۳) نیم رسانای نوع n است. (۴) نیم رسانای نوع p است.

۱۰- کدام یک از نقص‌های زیر استوکیومتری است؟

(۱) فرنکل (۲) لبه‌ای (۳) آنیونی (۴) پیچشی

۱۱- کدام یک از جملات زیر نادرست است؟

(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 وابسته است.

۱۲ - اگر به شبکه GeAs، Ge و Se افزوده شود، چه مکان‌هایی را ترجیح می‌دهد؟

- (۱) موقعیت‌های As
 (۲) موقعیت‌های Ga
 (۳) موقعیت‌های Se
 (۴) بطور یکسان بین As, Ga توزیع می‌شود.

۱۳ - پتانسیل یونی کدام یون بیشتر است؟

- (۱) Al^{3+} (۱۳)
 (۲) Mg^{2+} (۱۲)
 (۳) Cu^{2+} (۲۹)
 (۴) Li^+ (۳)

۱۴ - انباشتگی کدام یک از ساختارهای زیر کمتر است؟

- (۱) fcc
 (۲) ccp
 (۳) hcp
 (۴) bcc

۱۵ - در کدام نمونه پیوند، خصلت کووالانسی قوی‌تری دارد؟

- (۱) $BeCl_2$
 (۲) $MgCl_2$
 (۳) $NaCl$
 (۴) KCl

فصل پنجم

نظریه پیوند ظرفیت

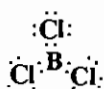
۵-۱ ساختار لوویس

برای رسم ساختارهای لوویس قواعد زیر در نظر گرفته می‌شود:

(۱) برای تشکیل هر پیوند دو الکترون با هم زوج می‌شوند.

(۲) در بیش‌تر اتم‌ها حداکثر هشت الکترون در لایه‌ی ظرفیت قرار می‌گیرد و اتم‌هایی که کم‌تر از چهار الکترون دارند، هشتایی شان

کامل تشکیل نمی‌شود. برای مثال اتم بریلیم در BeH_2 و B در BCl_3 را در نظر بگیرید.



(۳) عناصری که در لایه‌ی والانس خود اوربیتال d دارند، می‌توانند بیش از هشت الکترون اطراف خود بپذیرند مانند I در IF_7 .

(۴) اگر برای رسم ساختار لوویس الکترون کافی برای هشت‌تایی شدن وجود نداشته باشد، پیوند چندگانه ایجاد می‌شود. برای رسم

ساختارهای لوویس به طور معمول اتمی که کمترین الکترونگاتیویته را دارد، به عنوان اتم مرکزی انتخاب می‌شود.

برای ترسیم ساختار، تعداد کل الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت را شمرده و ساختارها را به نحوی ترسیم کرده که تا حد امکان هشتایی

همه‌ی اتم‌ها کامل شود. $\text{SO}_2 \rightarrow \text{:O=S-O:}$

۵-۲ نظریه‌ی پیوند ظرفیت

اساس این نظریه برانگیختگی اتم مرکزی و هیبرید شدن اوربیتال‌های لایه ظرفیت است. این نظریه مستقیماً از ایده‌های لوویس در مورد زوج شدن الکترون‌ها به دست آمده است.

اوربیتال‌های هیبریدی و هیبریداسیون: آرایش الکترونی اتم کربن در لایه ظرفیت $2s^2, 2p^2$ است. انتظار می‌رود اتم کربن در

ترکیباتش دو ظرفیتی باشد و دو پیوند عمود بر هم داشته باشد، چون اوربیتال‌های p بر هم عمودند. اما ترکیبات کربن چهار ظرفیتی

هستند. لازمه‌ی تشکیل چهار پیوند کووالانسی، داشتن چهار اوربیتال نیمه‌پر است. در کربن یک الکترون $2s$ با جذب مقداری انرژی به

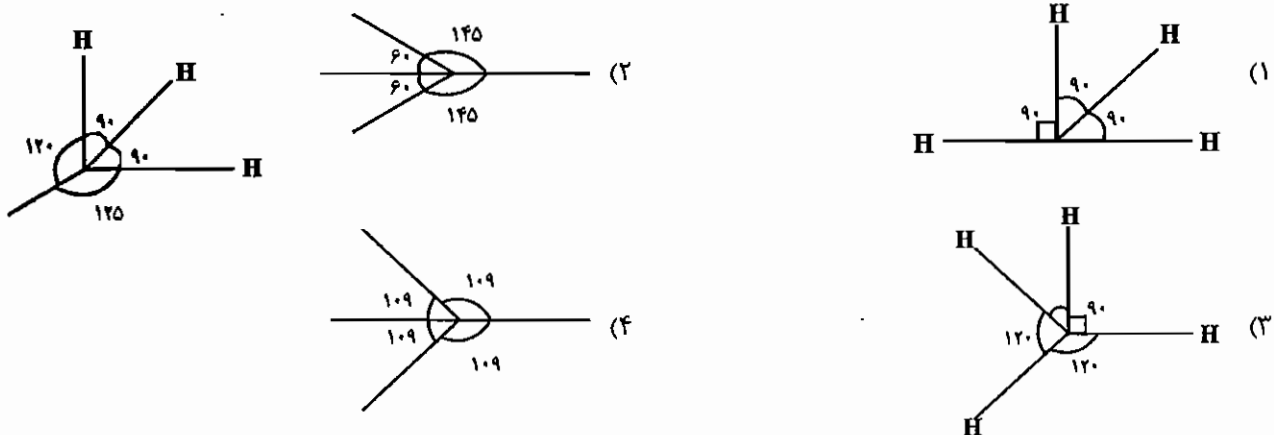
اوربیتال $2p$ منتقل می‌شود تا چهار الکترون منفرد تأمین شود.

در کربن چون چهار پیوند یکسان هستند اوربیتال‌های آن‌ها یکسان است به عبارت دیگر یک اوربیتال s و سه اوربیتال p در یکدیگر آمیخته شده‌اند و چهار اوربیتال sp^3 ایجاد می‌شود.

مجموع یک اوربیتال s و سه اوربیتال p زمانی پایدارترین حالت را انتخاب می‌کنند که زوج‌هایی که در آن‌ها قرار می‌گیرند، ماکزیمم فاصله را داشته باشند. برای هیبرید sp^3 این حالت زمانی ایجاد می‌شود که شکل ترکیب چهاروجهی باشد. به طور کلی ساختن اوربیتال‌های هیبریدی با زاویه‌ی کم‌تر از ۹۰ درجه در ترکیب‌های s و p امکان‌پذیر نیست. انواع هیبریداسیون و ساختارهای پایدار آن‌ها به صورت زیر است:

هیبرید	sp	sp^2	sp^3	sp^3d	sp^3d^2	sp^3d^3
ساختار	خطی	مثلثی	چهاروجهی	دو هرمی مثلثی	هشت وجهی	دو هرمی پنج ضلعی
زاویه	۱۸۰	۱۲۰	۱۰۹	۱۲۰ و ۹۰	۹۰ و ۱۸۰	۷۲ و ۹۰

مثال: بر اساس نظریه‌ی هیبریداسیون کدام یک از ساختارهای زیر برای متان امکان‌پذیر نیست؟



حل: ساختار ۲ امکان‌پذیر نیست زیرا زاویه کم‌تر از ۹۰ درجه دارد.

نظریه‌ی هیبریداسیون آرایش برتری را مشخص نمی‌کند و فقط بعضی از آرایش‌ها را ممنوع می‌کند. توجه داشته باشید در نظریه‌ی هیبریداسیون اکثر هیبریدها معادل و متقارن هستند. مثلاً چهار اوربیتال sp^3 به گوشه‌های یک چهاروجهی منتقل می‌شوند و شش اوربیتال sp^3d^2 به گوشه‌های یک هشت وجهی منتقل می‌شوند. اما هیبرید dsp^3 متقارن نیست و مخلوطی از $sp^2 + pd$ است. بر این اساس در هیبرید dsp^3 سه پیوند sp^2 با ساختار مثلثی با دو پیوند pd با ساختار خطی کاملاً متفاوت‌اند.

در بعضی از مولکول‌ها اوربیتال‌های هیبریدی به طور یکسان اشغال نمی‌شوند. برای مثال در مولکول آب دو اوربیتال هیبریدی sp^3 توسط زوج‌های پیوندی و دو اوربیتال با زوج‌های غیر پیوندی اشغال می‌شوند. چون زوج‌های غیر پیوندی زاویه‌های پیوندی را تغییر می‌دهند، بنابراین نوع هیبریداسیون نیز تغییر می‌یابد. هرچه اوربیتال‌های هیبریدی پیوندی درصد s بیش‌تر و p کم‌تر داشته باشند، اوربیتال‌های هیبریدی غیر پیوندی درصد s کم‌تر و p بیش‌تر خواهند داشت.

درصد هیبرید شدن با زاویه‌ی بین پیوندها نسبت زیر را دارد:

$$\cos \alpha = \frac{s}{s-1} \times 100$$

$$\cos \alpha = \frac{p-1}{p} \times 100$$

مثال: زاویه بین دو پیوند O-H در آب 104.5 درجه است. درصد s و p را به دست آورید:

حل:

$$\alpha = 104.5^\circ \Rightarrow \cos 104.5 = \frac{s}{s-1} \times 100 \quad s = 20 \%$$

بر این اساس درصد p برابر 80 می شود.

۵-۲-۲ انرژی هیبرید شدن

انرژی اوربیتال هیبرید برابر میانگین انرژی اوربیتال های اتمی شرکت کننده در هیبرید است. برای مثال: انرژی اوربیتال هیبریدی

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_p) \quad sp^3 \text{ برابر:}$$

انرژی هیبرید شدن را می توان به صورت زیر محاسبه کرد:

انرژی الکترون ها قبل از هیبرید - انرژی الکترون ها در اوربیتال های هیبریدی = هیبرید E
* زمانی هیبرید شدن رخ می دهد که برای انجام آن نیاز به صرف انرژی نباشد.

مثال: با توجه به این که انرژی اوربیتال های s کربن -448.7 kcal و فسفر -431.7 kcal است و انرژی اوربیتال های p در کربن و فسفر به ترتیب $8/245 - \text{ kcal}$ و $5/234 - \text{ kcal}$ است. انرژی هیبرید شدن در CH_4 و PH_3 به دست آورید؟

$$\text{برای اتم کربن } E_{sp^3} = \frac{1}{4} [(-448.7) + 3(-245.8)] = -296.5 \text{ kcal}$$

$$E = 4(-296.5) = -1186 \text{ kcal. mol}^{-1} \quad sp^3 \text{ (برای کربن)}$$

$$= 1(-448.7) + 3(-245.8) = -1186$$

$$E = -1186 - (-1186) = 0$$

برای هیبرید، انرژی لازم نیست در نتیجه هیبرید انجام می شود.

$$\text{برای اتم فسفر } E_{sp^3} = \frac{1}{4} [(-431.7) + 3(-234.5)] = -283.8$$

$$E = 5(-283.8) = -1419 \text{ kcal} \quad sp^3 \text{ در هیبرید}$$

$$E = 2(-431.7) + 3(-234.5) = -1567$$

$$E = -1419 - (-1567) = 148 \text{ kcal} \quad \text{انرژی هیبرید شدن}$$

بر این اساس PH_3 هیبرید نمی شود. 148 کیلوکالری انرژی باید صرف شود تا اوربیتال های s و p هیبرید شوند. زاویه پیوندی در مولکول فسفان 93.5° است (یعنی هیبرید شدن رخ نمی دهد چون بسیار کم تر از 109° چهار وجهی است).

انواع اوربیتال های شرکت کننده در هیبرید

اوربیتال هایی در هیبرید شرکت می کنند که ماکزیمم هم پوشانی را ایجاد کند. اوربیتال s در همه هیبریدها وجود دارد. در بررسی هیبرید محور اصلی را محور z و صفحه اصلی را صفحه xy در نظر می گیرند. نوع اوربیتال های اتمی شرکت کننده در هیبریداسیون مشخص شده است.

خطی	$sp \longrightarrow sp_z$
مثلثی (مسطح)	$sp^2 \longrightarrow sp_x p_y$
دو هرمی مثلثی	$sp^3 d \longrightarrow sp^2 + pd \longrightarrow sp_x p_y + p_z d_{z^2}$
هرم مربعی	$sp^3 d \longrightarrow sp_x p_y p_z d_{x^2-y^2}$
هشت وجهی	$sp^3 d^2 \longrightarrow sp_x p_y p_z d_{x^2-y^2} dz^2$
دو هرمی پنج ضلعی	$sp^3 d^3 \longrightarrow sp_x p_y p_z d_{z^2} d_{x^2-y^2} d_{xy}$

سه اوربیتال p از نظر تقارن با سه اوربیتال d بین محوری یکسان هستند (در واقع می‌توانند جایگزین هم شوند به عبارت دیگر sd^3 نیز چهاروجهی است).

۵-۳ نظریه VSEPR (دافه‌ی جفت الکترون‌های لایه ظرفیت)

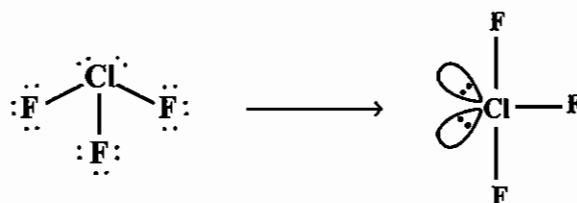
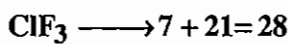
این قاعده ساختار را پیش‌بینی می‌کند. برای تعیین ساختار به صورت زیر عمل می‌کنیم:

- ۱) تعداد کل الکترون‌های ظرفیت را می‌شماریم.
- ۲) در یک ساختار ترسیمی همه‌ی اتم‌ها را به اتم مرکزی متصل می‌کنیم و هشت تایی همه‌ی آن‌ها را کامل می‌کنیم.
- ۳) اگر الکترون‌های ترسیمی برابر با الکترون‌های واقعی بودند با شمارش تعداد زوج‌های روی اتم مرکزی، ساختار را با استفاده از جدول تعیین می‌کنیم.

چنانچه تعداد الکترون‌های ترسیمی کمتر از الکترون‌های واقعی بود، الکترون‌های باقیمانده را روی اتم مرکزی اضافه می‌کنیم و با شمارش تعداد زوج‌های اتم مرکزی، ساختار را تعیین می‌کنیم و چنانچه تعداد الکترون‌های ترسیمی بیش از الکترون‌های واقعی باشد، با ایجاد پیوند چندگانه ضمن حفظ هشتایی لویس تعداد الکترون‌ها را کاهش می‌دهیم. برای تعیین ساختار توجه داشته باشید هر پیوند چندگانه معادل یک زوج الکترون روی اتم مرکزی در نظر گرفته می‌شود.

تعداد زوج‌های روی اتم مرکزی	۲	۳	۴	۵	۶	۷
ساختار	خطی	مثلثی	چهار وجهی	دو هرمی مثلثی	هشت وجهی	دو هرمی پنج ضلعی
هیبرید	sp	sp^2	sp^3	$sp^3 d$	$sp^3 d^2$	$sp^3 d^3$

برای مثال ساختار ClF_3 را بررسی می‌کنیم.



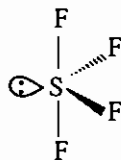
گروه نقطه‌ای: C_{2v}

T شکل با گروه نقطه‌ای C_{2v}

بر طبق قاعده VSEPR، ساختار ارجح T، شکل با گروه نقطه‌ای C_{2v} است.

طبق قاعده‌ی بنت در ساختار دو هرمی مثلثی با هیبرید dsp^3 اتم‌هایی که الکترونگاتیویته بیش‌تری داشته باشند، موقعیت محوری (ax) را ترجیح می‌دهند و چنان‌چه در این نوع هیبریداسیون زوج غیرپیوندی وجود داشته باشد، ترجیحاً در موقعیت استوایی (eq) قرار می‌گیرد.

برای مثال به ساختار گونه SF_4 توجه کنید.



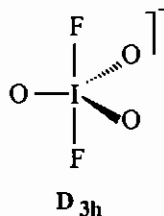
گروه نقطه‌ای C_{2v} است.

در بسیاری از موارد تعداد زوج‌های روی اتم مرکزی را می‌توان از رابطه زیر به‌دست آورد:

$$\text{بار کاتیون} - \text{بار آنیون} + \text{تعداد اتم‌های متصل به آن (به جز O و S)} + \text{شماره گروه اتم مرکزی} = \frac{\text{تعداد زوج‌های روی اتم مرکزی}}{2}$$

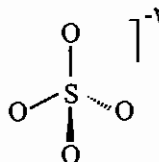
به ساختار گونه‌های زیر توجه کنید.

مثال $(IO_3F_2)^-$ $\frac{7+2+1}{2} = 5$

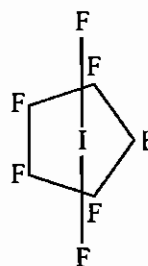


(گروه نقطه‌ای T_d)

مثال SO_4^{2-} $\frac{6+2}{2} = 4$

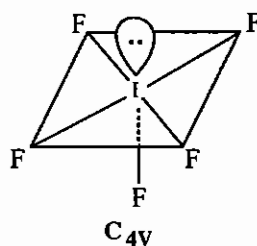


مثال IF_7 $\frac{7+7}{2} = 7$



در این ساختار به دلیل اثرات فضایی، اتم I کمی بالاتر از صفحه پنج ضلعی قرار گرفته است. (گروه نقطه‌ای C_{5v} است.)

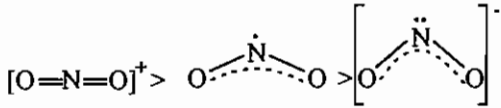
مثال IF_5 $\frac{7+5}{2} = 6$



۵-۴ عوامل مؤثر بر زوایای پیوندی

(۱) الکترون‌های ناپیوندی روی اتم مرکزی : هرچه تعداد الکترون‌های ناپیوندی روی اتم مرکزی بیشتر باشد. به دلیل اعمال دافعه بیشتر زاویه پیوندی را کاهش می‌دهند.

مثال $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2 > \text{NO}_2^-$



مثال $\text{BeCl}_2 > \text{SnCl}_2$

(۲) الکترون‌گاتیویته اتم مرکزی : هرچه الکترون‌گاتیویته اتم مرکزی بیشتر باشد، بار جزئی اتم‌های متصل به آن و دافعه الکتروستاتیک میان آن‌ها بیشتر شده و زاویه پیوندی افزایش می‌یابد.

مثال $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3$

(۳) مرتبه پیوند : هرچه مرتبه پیوند بیشتر شود تعداد الکترون‌های پیوندی بیشتر می‌شود و دافعه بین آن‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه زاویه بزرگ‌تر می‌شود.

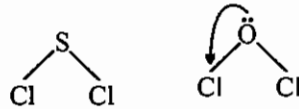
مثال: زاویه پیوندی در PF_3 و PH_3 را با یکدیگر مقایسه کنید.

حل: زاویه پیوندی در PF_3 بزرگ‌تر است، زیرا در پیوند P-F به دلیل وجود زوج غیر پیوندی روی F و اوربیتال خالی d روی اتم فسفر، امکان تشکیل پیوند π وجود دارد و درجه پیوند بیشتر است.

مثال $\text{PF}_3 > \text{PH}_3$



مثال $\text{OCl}_2 > \text{SCl}_2$



- در مولکول OCl_2 امکان هم‌پوشانی اوربیتال‌های p بر اتم اکسیژن و اوربیتال‌های خالی d اتم کلر وجود دارد. در مولکول SCl_2 به دلیل زیاد بودن طول پیوند این امکان وجود ندارد.

(۴) حجم اتم مرکزی: هرچه حجم اتم مرکزی بیشتر باشد، طول پیوند بیشتر شده و زاویه پیوندی کوچک‌تر می‌شود. در واقع هرچه حجم اتم مرکزی بیشتر شود اوربیتال‌های مورد استفاده گسترده‌تر می‌شوند و با کم شدن دافعه امکان کوچک‌تر شدن زوایا وجود دارد.

مثال $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$

(۵) اندازه‌ی اتم متصل به اتم مرکزی : هرچه گونه‌های متصل به اتم مرکزی بزرگ‌تر باشند، زوایای پیوندی بزرگ‌تر است.

مثال $\text{PI}_3 > \text{PBr}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PF}_3$

(۶) هیبرید اتم مرکزی : هرچه سهم اوربیتال s در اوربیتال‌های هیبریدی بیشتر باشد، زاویه بین اوربیتال‌های هیبریدی افزایش می‌یابد.

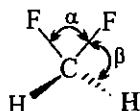
مثال $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3 > \text{p}$

زاویه ۱۸۰ ۱۲۰ ۱۰۹ ۹۰

سهم s %۵۰ %۳۳ %۲۵ ۰

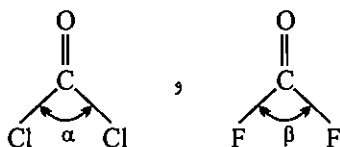
(Bent) بر اساس این قاعده اجزای الکترونگاتیوتر، اوربیتال‌های هیبریدی با درصد s کمتر را انتخاب می‌کنند. به همین دلیل اتم الکترونگاتیوتر F در مولکول NF_3 در مقایسه با هیدروژن در NH_3 ، اوربیتال‌های هیبریدی با درصد s کمتر را برای هم‌پوشانی انتخاب می‌کند و هر چه درصد s بیشتر باشد زاویه پیوندی بزرگ‌تر است بر این اساس زاویه پیوند در NH_3 بزرگ‌تر از NF_3 است.

مثال $\text{NH}_3 > \text{NF}_3$



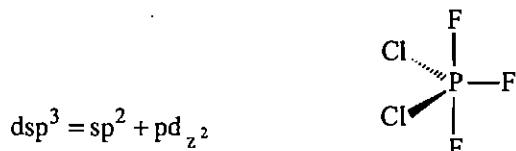
مثال: زوایای α و β را در گونه زیر با یکدیگر مقایسه کنید.

اتم F از H الکترونگاتیوتر است و طبق قاعده بنت اوربیتال‌های هیبریدی با درصد s کمتر را انتخاب می‌کند، بر این اساس $\alpha < \beta$ است.



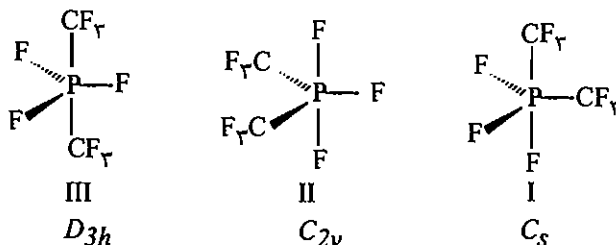
مثال: α و β را در گونه‌های زیر با یکدیگر مقایسه کنید.

اتم F الکترونگاتیو است بر این اساس اوربیتال‌های با درصد s کمتر را انتخاب می‌کند و زاویه کوچک‌تری دارد، یعنی $\beta < \alpha$ است. قاعده بنت در ترکیبات دو هرمی مثلثی کاربرد زیادی دارد. هیبرید dsp^3 در گونه‌های دوهرمی مثلثی ترکیبی از sp^2 مثلثی و pd_z خطی است. اتم‌های الکترونگاتیوتر پیوند با هیبرید pd_z را ترجیح می‌دهند که درصد s کمتری دارد (هیبرید pd_z روی موقعیت‌های محوری است).



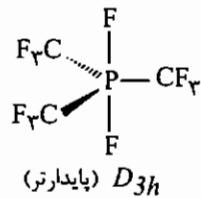
در جایی که قاعده بنت کاربرد ندارد گونه‌ی متقارن‌تر، پایدارتر است.

مثال: با توجه به این که الکترونگاتیوی CF_3 و F تقریباً یکسان است، کدام ساختار برای $\text{PF}_3(\text{CF}_3)$ پایدارتر است؟



پاسخ: ساختار III تقارن D_{3h} دارد و تعداد عمل‌های تقارنی آن از C_{2v} و C_s بیشتر است، بنابراین پایدارتر است.

مثال: پایدارترین ساختار $PF_2(CF_3)_3$ چیست؟



حل:

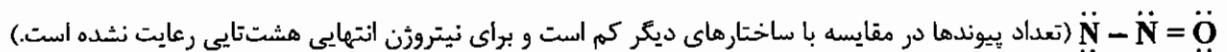
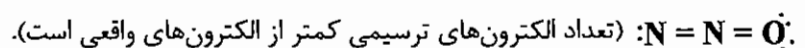
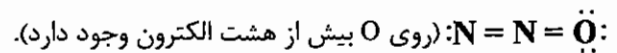
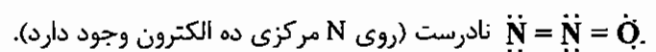
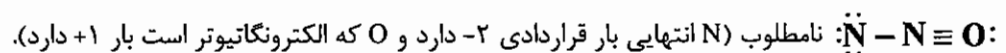
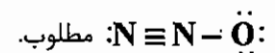
* در ترکیب PF_4CF_3 مخلوطی از دو ایزومر وجود دارد که در نیمی از آن‌ها CF_3 در موقعیت محوری و در نیمی دیگر CF_3 در موقعیت استوایی قرار دارد.

۵-۵ تعیین پایدارترین ساختار رزونانسی

پس از رسم ساختارهای رزونانسی مختلف برای یک مولکول، پایدارترین ساختار رزونانسی بر اساس موارد زیر تعیین می‌شود.

- ۱) ساختاری پایدارتر است که در آن اتم‌ها بار قراردادی نداشته باشند.
- ۲) از میان ساختارهایی که اتم‌ها بار قراردادی دارند، ساختاری پایدارتر است که در آن بار الکتریکی روی یکی از اتم‌ها تمرکز نداشته باشد و نیز بار قراردادی منفی روی اتم الکترونگاتیوتر باشد.
- ۳) ساختاری پایدارتر است که بارهای همنام مجاور هم نباشند.
- ۴) بیشترین تعداد پیوند در ساختار رزونانسی وجود داشته باشد.
- ۵) ساختارهای رزونانسی که در آن‌ها تعداد الکترون‌های ظرفیت رعایت نشده‌اند به طور کلی غلط و نامطلوب هستند. علاوه بر این ساختاری که در آن در اطراف اتم‌های عناصر دوره‌ی دوم بیش از ۸ الکترون قرار گرفته باشد، نیز غلط هستند.

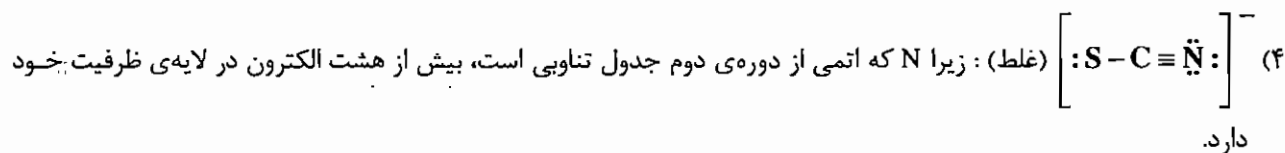
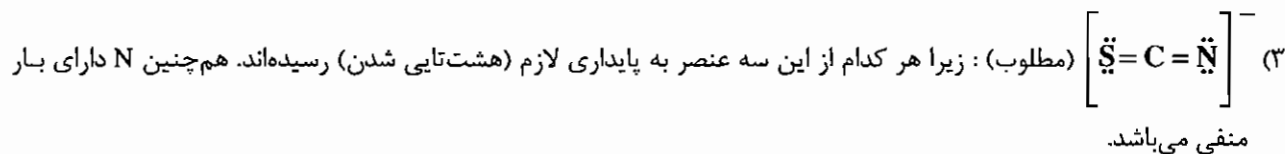
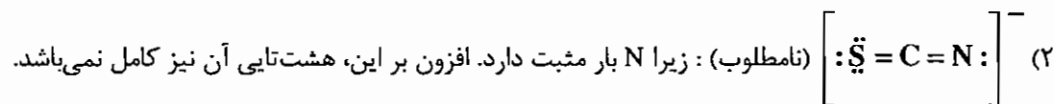
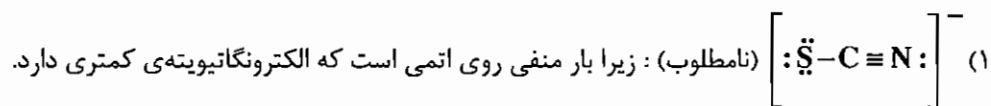
مثال: کدام یک از ساختارهای زیر برای N_2O غلط یا نامطلوب است؟



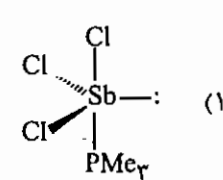
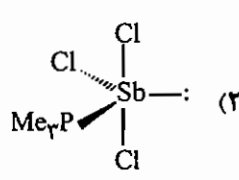
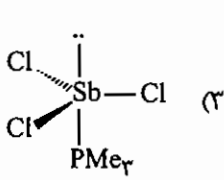
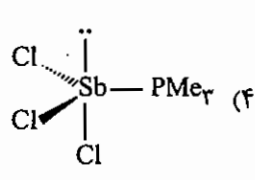
نحوه‌ی محاسبه‌ی تعداد بار قراردادی به صورت زیر است:

$$\text{(الکترون‌های غیر پیوندی)} - \frac{1}{2} \text{ (الکترون‌های پیوندی)} - \text{گروه عنصر شماره} = \text{بار قراردادی}$$

مثال: کدام یک از ساختارهای زیر مطلوب‌تر است؟



مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - نظریه پیوند ظرفیت

- ۱ - کدام مطلب در مورد شکل فضایی مولکول $(CH_3)_2PF_3$ صحیح است؟ (ورودی ۶۸)
- (۱) دو هرمی مثلثی با سه فلونئور استوایی
(۲) هرم مربعی با یک اتم فلونئور در راس
(۳) دو هرمی مثلثی با دو اتم فلونئور محوری
(۴) دو هرمی مثلثی با دو اتم فلونئور استوایی
- ۲ - کدام یک از مطالب زیر در مورد نوع هیبرید شدن و حالت اکسایش اتم گوگرد در مولکول $SF_2(CH_3)_2$ صحیح است؟ (ورودی ۶۸)
- (۱) هیبرید شدن به صورت dsp^3 ، حالت اکسایش صفر
(۲) هیبرید شدن به صورت dsp^3 ، حالت اکسایش +۴
(۳) هیبرید شدن به صورت sp^3 ، حالت اکسایش +۴
(۴) هیبرید شدن به صورت sp^3 ، حالت اکسایش صفر
- ۳ - کدام مطلب در مورد نوع پیوند در مولکول دیمترتری متیل آلومینیوم صحیح است؟ (ورودی ۶۸)
- (۱) دارای سه پیوند سه مرکزی دو الکترونی 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.
- ۴ - شکل هندسی مولکول $XeOF_4$ کدام است؟ (ورودی ۶۸)
- (۱) هشت وجهی
(۲) هرم با قاعده مربع
(۳) دو هرمی مثلثی
(۴) پنج ضلعی
- ۵ - کدام یک از گونه‌های زیر، مسطح است؟ (ورودی ۷۰)
- (۱) CH_3^-
(۲) BrF_3
(۳) SO_4^{2-}
(۴) SO_3^{2-}
- ۶ - کدام یک از گونه‌های زیر، به شکل هرم با قاعده مربعی است؟ (ورودی ۷۰)
- (۱) $[SiF_5]^-$
(۲) $[SnCl_5]^-$
(۳) BrF_5
(۴) PF_5
- ۷ - زاویه‌ی پیوندی در کدام دو گونه برابر است؟ (ورودی ۷۲)
- (۱) NH_4^+ ، CF_4
(۲) NH_4^+ ، H_3O^+
(۳) NH_3 ، NF_3
(۴) OF_2 ، H_2O
- ۸ - ساختار مولکولی ClF_3 کدام است؟ (ورودی ۷۲)
- (۱) مسطح مربعی
(۲) هرمی
(۳) مسطح مثلثی
(۴) T - شکل
- ۹ - کدام ساختار برای مولکول $(Me_3P)SbCl_3$ درست است؟ (ورودی ۷۲)
- (۱) 
(۲) 
(۳) 
(۴) 
- ۱۰ - کدام یک از یون‌ها یا مولکول‌های زیر، خمیده است؟ (ورودی ۷۴)
- (۱) O_3
(۲) CN_2^-
(۳) N_2O
(۴) NO_2^+

۱۱ - طیف ^{19}F NMR ترکیب SF_4 در حد دمای پایین، چند پیک (Signal) و به کدام نسبت نشان می‌دهد؟ (ورودی ۷۴)

(۱) دو، ۵ : ۱ (۲) دو، ۱ : ۱ (۳) سه، ۳ : ۲ : ۱ (۴) چهار، ۱ : ۱ : ۱ : ۱

۱۲ - آرایش هندسی جفت‌الکترون‌های لایه ظرفیت در اطراف اتم‌های آنتیموان در یون Sb_2F_7^- به صورت و جفت‌الکترون تنها در است. (ورودی ۷۴)

(۱) هرم مربع القاعده، صفحه قاعده مربعی (۲) هرم مربع القاعده، رأس هرم
(۳) دو هرمی مثلثی، موقعیت محوری (۴) دو هرمی مثلثی، موقعیت استوایی

۱۳ - کدام نمونه، ساختار لایه‌ای دارد؟ (ورودی ۷۴)

(۱) آلومینیوم اکسید (۲) بوریک اسید (۳) روی سولفید (۴) سیلیسیم‌دی‌اکسید

۱۴ - ساختار نمونه‌های کدام گزینه بترتیب بر اساس اوربیتال‌های هیبریدی داده شده در بالای ستون، معین می‌شود؟ (ورودی ۷۶)

d^2sp^3	dsp^3	sp^2	sp^3
XeF_4	$\text{PF}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	BCl_3	NH_3 (۱)
XeO_2F_2	SF_4	SnCl_2	BF_3 (۲)
SF_6	SnCl_3^-	CO_3^{2-}	SO_3^{2-} (۳)
XeF_5^+	PF_5	BH_4^-	BF_3 (۴)

۱۵ - در کدام مورد، شکل هندسی مسطح مربعی و نوع اوربیتال‌های هیبریدی، d^2sp^3 است؟ (ورودی ۷۶)

SF_4 (۴) XeF_4 (۳) PCl_4^+ (۲) BrF_5 (۱)

۱۶ - بنزن معدنی کدام است؟ (ورودی ۷۶)

B_6H_6 (۴) $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$ (۳) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (۲) $(\text{BN})_n$ (۱)

۱۷ - در کدام نمونه اتم مرکزی از اوربیتال‌های هیبریدی sp^3d^3 استفاده می‌کند؟ (ورودی ۷۶)

$[\text{IO}_2\text{F}_2]^-$ (۴) XeF_6 (۳) $[\text{IOF}_4]^-$ (۲) SNF_3 (۱)

۱۸ - شکل هندسی و نوع اوربیتال‌های هیبریدی اتم مرکزی در یون ICl_2^- کدام است؟ (ورودی ۸۰)

(۱) خمیده، sp^2 (۲) خمیده، dsp^3 (۳) خطی، sp (۴) خطی، dsp^3

۱۹ - آرایش هندسی کدام مولکول متفاوت از مولکول‌های دیگر است؟ (ورودی ۸۰)

IF_5 (۴) ClO_2F_3 (۳) SOF_4 (۲) XeO_3F_2 (۱)

۲۰ - در کدام یک از گونه‌های زیر، شکل فضایی بر اساس اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 قابل توجیه است؟ (ورودی ۶۹)

ICl_4^- (۴) SnCl_5^{3-} (۳) XeO_4 (۲) SF_4 (۱)

۲۱- زاویه پیوندی در متان 109.5° و در مولکول فسفین برابر 93.5° می‌باشد. با توجه به انرژی اوربیتال‌های s و p لایه والانس در اتم‌های کربن و فسفر، تفاوت زوایای پیوندی فوق به کدام یک از موارد زیر مربوط است؟ (ورودی ۶۹)

$$E_{3S,P} = -1806 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_{2S,C} = -1878 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{3P,P} = -981 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_{2P,C} = -1028 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(۱) این تفاوت به علت وجود زوج الکترون تنها روی اتم فسفر است.

(۲) با توجه به انرژی هیبرید شدن اتم کربن (صفر) و انرژی هیبرید شدن اتم فسفر (630 kJ mol^{-1}) تمایل فسفر به هیبرید شدن کمتر است.

(۳) به علت بزرگی اتم فسفر، دافعه زوج پیوندی - زوج پیوندی در فسفین بیشتر از متان است.

(۴) الکترونگاتیوی فسفر از کربن بیشتر است.

۲۲- کدام یک از شکل‌های هندسی مشخص شده برای گونه‌های شیمیایی زیر درست است؟ (ورودی ۷۱)

(۱) ICl_2^+ ، خطی (۲) $XeOF_2$ ، به شکل T (۳) XeF_4 ، چهار وجهی (۴) I_3^- ، خمیده

۲۳- کدام مطلب درباره یون‌ها و مولکول‌های CO_2 ، N_3^- ، NO_2^+ و CN_2^{2-} درست است؟ (ورودی ۷۱)

(۱) شکل‌های رزونانسی هر کدام از نمونه‌های فوق فقط شامل دو ساختار لوویس هستند.

(۲) نمونه‌های بدون بار ساختار خمیده و نمونه‌های باردار ساختار خطی دارند.

(۳) نمونه‌های فوق، هم‌الکترون و هم ساختارند و برای هر کدام دو ساختار لوویس می‌توان رسم کرد.

(۴) نمونه‌های فوق هم‌الکترون‌اند و برای هر کدام سه ساختار لوویس می‌توان رسم کرد.

۲۴- کدام مطلب زیر در مورد مولکول $N(SiH_3)_3$ درست است؟ (ورودی ۷۱)

(۱) مولکول مسطح و هیبرید شدن sp^2 برای سیلیسیم (۲) مولکول هرمی و هیبرید شدن sp^3 برای نیتروژن

(۳) مولکول هرمی و هیبرید شدن d^3s برای سیلیسیم (۴) مولکول مسطح و هیبرید شدن sp^2 برای نیتروژن

۲۵- در مورد زوایای پیوندی \hat{XCO} در $1-F_2CO$ و $2-Cl_2CO$ کدام مقایسه درست است؟ (زاویه بین دو هالوژن) (ورودی ۷۳)

(۱) $2 > 1$ و از 120° کوچک‌تر است. (۲) $2 > 1$ و از 120° بزرگ‌تر است.

(۳) $1 > 2$ و از 120° بزرگ‌تر است. (۴) $1 > 2$ و از 120° کوچک‌تر است.

۲۶- از دو مولکول (الف) $PClF_4$ و (ب) PCl_2F_3 ، کدام یک شبه چرخش بری انجام می‌دهند؟ (ورودی ۷۳)

(۱) الف (۲) ب (۳) هر دو (۴) هیچ‌کدام

۲۷- نوع هیبرید شدن و ساختار یون $[SbF_5]^{2-}$ کدام است؟ (ورودی ۷۳)

(۱) sp^3d_{xy} ، دو هرمی مثلثی (۲) sp^3d^2 ، هرم مربعی

(۳) $sp^3d^2_z$ ، هرم با قاعده مربع (۴) $sp^3d_{x^2-y^2}$ ، دو هرم مربعی

۲۸- انرژی اوربیتال‌های s و p اتم اکسیژن به ترتیب برابر $32/4-$ و $15/9-$ الکترون ولت است. انرژی هیبرید شدن اتم

اکسیژن بر حسب الکترون ولت در مولکول آب کدام است؟ (ورودی ۷۵)

(۱) $+8/25$ (۲) $+120/15$ (۳) $-248/55$ (۴) $-8/25$

۲۹ - برای مولکول تترامر $(TiOC_2H_5)_4$ شکل هندسی در اطراف اتم تالیوم کدام است؟
 (۱) خطی (۲) چهاروجهی (۳) سه ضلعی مسطح (۴) هرم با قاعده مثلثی (ورودی ۷۵)

۳۰ - برای مولکول IF_3O_2 ایزومر هندسی می توان در نظر گرفت که از آن ها ایزومری که گروه نقطه‌ای دارد، پایدارتر است. (ورودی ۷۵)

(۱) دو - C_5 (۲) دو - C_3h (۳) سه - C_{2v} (۴) سه - D_{3h}

۳۱ - کدام نمونه، ساختار شبیه گرافیت دارد؟

(۱) کربورانندوم (۲) کربید کلسیم (۳) سیلیس (۴) نیتريد بور

۳۲ - اوربیتال های هیبریدی و شکل هندسی مولکول یونیزه F_2ClO^+ کدام است؟
 (۱) sp^2 - مسطح مثلثی (۲) $T - dsp^2$ شکل (۳) sp^3 - هرمی (۴) dsp^3 - دو هرمی مثلثی (ورودی ۷۷)

۳۳ - مولکول کدام ترکیب خمیده است؟ (ورودی ۷۷)

(۱) $SnCl_2$ (۲) $BeCl_2$ (گازی) (۳) XeF_2 (۴) IBr_2^-

۳۴ - کدام یک از ترکیبات زیر کمبود الکترون دارند؟ (ورودی ۷۷)

(۱) $NaBH_4$ (۲) $Be[BH_4]_2$ (۳) Al_2Cl_6 (۴) H_3BCO

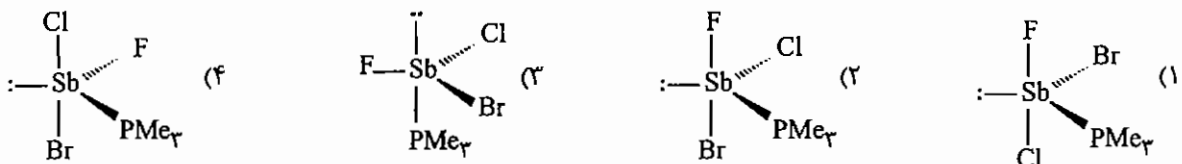
۳۵ - ترتیب درست زاویه پیوندی در گونه های NH_3 ، NF_3 و AsH_3 کدام است؟ (ورودی ۷۵)

(۱) $NF_3 > NH_3 > AsH_3$ (۲) $NH_3 > NF_3 > AsH_3$
 (۳) $NH_3 > AsH_3 > NF_3$ (۴) $AsH_3 > NH_3 > NF_3$

۳۶ - در کدام گونه شیمیایی هیبرید شدن اوربیتال های اتم مرکزی از نوع sp^3d^3 و ساختار آن هشت وجهی نامنظم کج شکل است؟

(۱) SiF_6^{2-} (۲) CrF_6^{3-} (۳) SF_6 (۴) XeF_6

۳۷ - کدام ساختار برای مولکول $SbFClBr(PMe_3)$ پایدار است؟ (ورودی ۷۹)



۳۸ - توزیع جفت الکترون های لایه ظرفیت اتم مرکزی در یون SbF_4^- ، با کدام یک از یون ها یا مولکول های زیر یکسان است؟ (ورودی ۷۹)

(۱) SF_4 (۲) ICl_4^- (۳) IO_4^- (۴) $SnCl_4$

۳۹ - هیبرید شدن اوربیتال های اتم Br برای تشکیل مولکول BrF_5 و ساختار هندسی این مولکول کدام است؟ (ورودی ۸۱)

(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

۴۰ - در کدام گزینه هر سه مولکول یا یون داده شده ساختار مسطح دارند؟ (ورودی ۸۱)



۴۱ - کدام یون دارای هیبرید sp^3 می باشد؟ (ورودی ۸۱)



۴۲ - در یون $[Bi_2Cl_8]^{2-}$ نوع اوربیتال های هیبریدی بیسموت و آرایش هندسی اتم ها در اطراف آن چیست؟ (ورودی ۸۲)

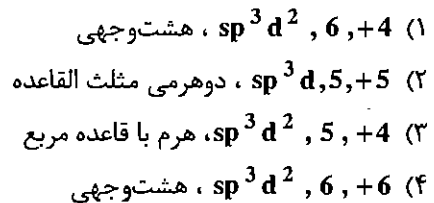
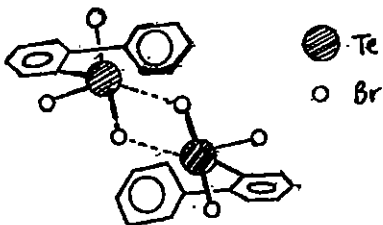


۴۳ - کدام دو ترکیب ساختار هندسی یکسان دارند؟ (ورودی ۸۳)



۴۴ - مولکول دیمر بی فنیل تلور تری برمید را در نظر بگیرید. حالت اکسایش، عدد کوئوردیناسیون، نوع اوربیتال های هیبریدی و

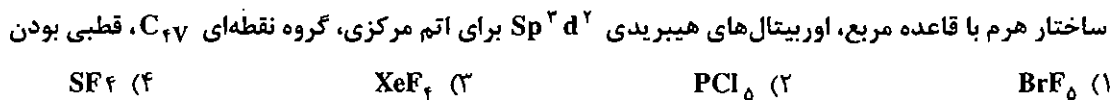
آرایش فضایی پیوندها در اطراف اتم تلور به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ (ورودی ۸۴)



۴۵ - پیوند در ترکیب آبوشیده گاز رادون $Rn \cdot 6H_2O$ از چه نوع است؟ (ورودی ۸۴)



۴۶ - ویژگی های داده شده زیر در مورد کدام مولکول صادق است؟ (ورودی ۸۵)



۴۷ - همه گونه های شیمیایی زیر دارای ممان دوقطبی اند، به جز: (ورودی ۸۵)



۴۸ - مناسب ترین ساختار لوویس برای یون SCN^- کدام است؟ (ورودی ۸۵)



۴۹ - برای کدام ترکیب نوع اوربیتال های هیبریدی زنون d^2sp^3 و آرایش هندسی هرم مربعی است؟



پاسخنامه سوال های کنکور سراسری - نظریه پیوند ظرفیت

۱- گزینه «۳» صحیح است.

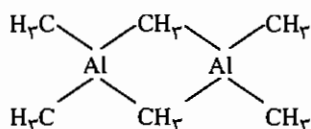
برای عدد کوئوردیناسیون ۵، شکل دو هرمی مثلثی پایدارتر است و طبق قاعده‌ی بنت فلونورها که الکترونگاتیوترند در موقعیت‌های محوری که خصلت s کمتری دارند، قرار می‌گیرند.

۲- گزینه «۱» صحیح است.

دو اتم F الکترونگاتیوتر از S عدد اکسایش (-2) و دو گروه میتل الکتروپوزیتیوتر از S عدد اکسایش (+2) دارند، بنابراین عدد اکسایش گوگرد صفر است.

۳- گزینه «۳» صحیح است.

شکل دایمر به صورت مقابل می‌باشد که چهار میتل انتهایی پیوند $2c - 2e^-$ و دو میتل در پل، پیوند $3c - 2e^-$ با Al برقرار کرده‌اند.



۴- گزینه «۲» صحیح است.

هیبرید d^2sp^3 است و چون یک زوج غیر پیوندی وجود دارد ساختار هرم مربعی است.

$$\text{تعداد زوج اتم مرکزی} = \frac{8 + 4}{2} = 6$$

۵- گزینه «۲» صحیح است.

۶- گزینه «۳» صحیح است.

۷- گزینه «۱» صحیح است.

در صورتی تغییرات زاویه پیوندی در اثر عوامل مختلف مطرح می‌شود که شکل هندسی نامنتظم (عدم وجود پیوندهای مشابه) باشد، CF_4 و NH_4^+ هر دو چهار وجهی منتظم با زاویه 109.5° می‌باشند، در حالی که H_3O^+ چهاروجهی نامنتظم بوده و به علت وجود جفت الکترون پیوندی، زاویه پیوندی کوچکتر می‌شود. NF_3 و NH_3 هر دو چهاروجهی نامنتظم می‌باشند و F، که الکترونگاتیوتر است، اوربیتال با سهم S کمتر را اشغال می‌کند و زاویه پیوندی کاهش می‌یابد.

۸- گزینه «۴» صحیح است.

این گونه هیبرید dsp^3 دارد و چون زوج‌های غیرپیوندی در موقعیت استوایی قرار می‌گیرند ClF_3 ، شکل T است.

۹- گزینه «۲» صحیح است.

$P(Me)_3$: جفت الکترون خود را در اوربیتال d اتم Sb قرار داده و هیبرید dsp^3 را تشکیل می‌دهد و با در نظر گرفتن قاعده‌ی بنت، گزینه‌ی «۲» صحیح است.

۱۰- گزینه «۱» صحیح است.

۱۱ - گزینه «۲» صحیح است.

گوگرد در ترکیب هیبرید sp^3d و ساختار دو هرمی مثلثی دارد که در آن دو اتم F در موقعیت استوایی و دو اتم در موقعیت محوری قرار می‌گیرد، بنابراین این‌گونه ساختار دو هرمی مثلثی با پل هالوژنی دارد که زوج غیر پیوندی در موقعیت استوایی آن قرار دارد. در دمای پایین، دو نوع فلوئور با نسبت یکسان داریم که نمی‌توانند با هم جابه‌جا شوند.

۱۲ - گزینه «۴» صحیح است.

۱۳ - گزینه «۲» صحیح است.

آلومینیوم اکسید به صورت شبکه سه بعدی، روی سولفید جامد یونی و سیلیسیم دی اکسید نیز ساختار سه بعدی مانند الماس دارد.

۱۴ - گزینه «۱» صحیح است.

در گزینه‌ی «۲»، اتم Xe در XeO_2F_2 ، هیبرید dsp^3 دارد.

در گزینه‌ی «۳»، Sn در $SnCl_3^-$ ، هیبرید sp^3 دارد.

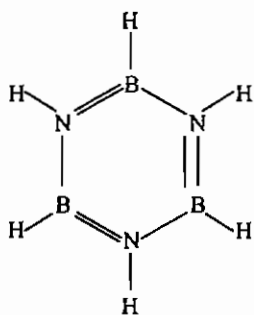
در گزینه‌ی «۴»، اتم B در BF_3 هیبرید sp^2 دارد و در BH_4^- هیبرید sp^3 است.

۱۵ - گزینه «۳» صحیح است.

اگرچه BrF_5 ، هیبرید d^2sp^3 دارد، ولی شکل آن به صورت هرم مربعی است، چون یک زوج غیر پیوندی دارد. XeF_4 با هیبریداسیون d^2sp^3 ، شکل مسطح مربعی دارد (چون دو زوج غیر پیوندی دارد).

۱۶ - گزینه «۲» صحیح است.

مانند بنزن به صورت شش ضلعی مسطح می‌باشد.



۱۷ - گزینه «۳» صحیح است.

XeF_6 با زوج الکترون آزاد هیبرید d^3sp^3 دارد.

۱۸ - گزینه «۴» صحیح است.

۱۹ - گزینه «۴» صحیح است.

۲۰ - گزینه «۲» صحیح است.

۲۱ - گزینه «۲» صحیح است.

E_h (انرژی اوربیتال در اوربیتال‌های هیبریدی) = E_a (انرژی هیبرید) - E_b (انرژی اوربیتال در الکترون‌های اتمی)

P:

$$E_b = 2E_{3s} + 3E_{3p} = -6555 \quad , \quad E_{sp^3} = \frac{1}{4}[E_{3s} + 3E_{3p}] = -1187$$

$$E_a = 5E_{sp^3} = -5936$$

$$\rightarrow E_h(P) = E_a - E_b = +619$$

C:

$$E_b = E_{2s} + 3E_{2p} = -4962 \quad , \quad E_{sp^3} = \frac{1}{4}[E_{2s} + 3E_{2p}] = -1240.5$$

$$E_a = 4E_{sp^3} = -4962$$

$$\rightarrow E_h(C) = 0$$

۲۲ - گزینه «۲» صحیح است.

۲۳ - گزینه «۳» صحیح است.

۲۴ - گزینه «۴» صحیح است.

نیترژن به خاطر تشکیل پیوند $(d_{sp} - p_N)\pi$ هیبریداسیون sp^2 و ساختار مسطح مثلثی دارد.

۲۵ - گزینه «۱» صحیح است.

۲۶ - گزینه «۱» صحیح است.

در شبه چرخش بری موقعیت‌های استوایی، با محوری جابه‌جا می‌شوند. در گونه (ب) این جابه‌جایی سبب نقض قاعده بنت می‌شود و انجام نمی‌شود.

۲۷ - گزینه «۲» صحیح است.

هیبرید این گونه d^2sp^3 است و چون یک زوج غیر پیوندی وجود دارد ساختار هرم مربعی است.

۲۸ - گزینه «۱» صحیح است.

هیبرید اکسیژن در H_2O ، sp^3 می‌باشد.

$$E_b = n_s E_s + n_p E_p = 2 \times 32.4 + 4 \times (-15.9) = -128.4 \text{ eV}$$

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4}[E_s + 3E_p] = -20.025$$

$$E_a = 6E_{sp^3} = -120.5 \rightarrow E_h = E_a - E_b = -8.25 \text{ eV}$$

$E_h =$ انرژی الکترون‌ها در اوربیتال‌های هیبریدی

۲۹ - گزینه «۴» صحیح است.

۳۰ - گزینه «۳» صحیح است.

۳۱ - گزینه «۴» صحیح است.

۳۲ - گزینه «۳» صحیح است.

۳۳ - گزینه «۱» صحیح است.

۳۴ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۵ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۶ - گزینه «۴» صحیح است.

۳۷ - گزینه «۱» صحیح است.

زوج‌های غیر پیوندی موقعیت استوایی و گونه‌های الکترونگاتیوتر موقعیت‌های محوری را انتخاب می‌کنند.

۳۸ - گزینه «۱» صحیح است.

SF_4 و SbF_4^- هر دو دارای هیبرید dsp^3 با یک زوج غیر پیوندی هستند.

۳۹ - گزینه «۳» صحیح است.

۴۰ - گزینه «۲» صحیح است.

۴۱ - گزینه «۴» صحیح است.

۴۲ - گزینه «۱» صحیح است.

۴۳ - گزینه «۳» صحیح است.

XeO_3 و SeF_3^+ هر دو هیبرید sp^3 و ساختار هرمی با یک زوج غیر پیوندی دارند.

۴۴ - گزینه «۳» صحیح است.

عدد اکسایش در این ترکیب +4 و عدد کوئوردیناسیون 5 می‌باشد.

۴۵ - گزینه «۲» صحیح است.

۴۶ - گزینه «۱» صحیح است.

این گونه به گروه نقطه‌ای C_{4v} تعلق دارد و هیبرید آن $d^2 sp^2$ است.

۴۷ - گزینه «۴» صحیح است.

گونه‌هایی که به گروه‌های نقطه‌ای C_s ، C_n و C_{nv} تعلق دارند قطبی هستند. گروه نقطه‌ای گزینه ۴، D_{3h} است. علت مسطح بودن

این گونه هم‌پوشانی $p\pi-d\pi$ زوج غیرپیوندی اتم N با اوربیتال خالی d اتم Si است.

۴۸ - گزینه «۴» صحیح است.

به متن درس مراجعه شود.

۴۹ - گزینه «۳» صحیح است.

$$\text{XeOF}_4 \text{ در } \text{Xe} \text{ تعداد زوج روی } \text{Xe} = \frac{8+4}{2} = 6$$

شش زوج روی اتم مرکزی متناسب با هیبرید $d^2 sp^3$ است. ساختار این هیبرید هشت‌وجهی است، ولی چون پنج اتم متصل به Xe وجود دارد یک مکان هشت‌وجهی به زوج ناپیوندی اختصاص دارد و ساختار این ترکیب هرم مربعی خواهد بود.

فصل ششم

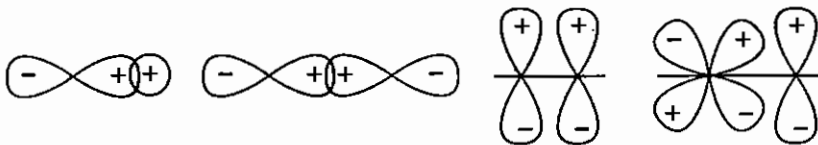
اوربیتال مولکولی

۶-۱ مقدمه

نظریه اوربیتال مولکولی یکی از کامل‌ترین نظریه‌ها در بررسی خواص و ساختار مولکول‌هاست. این نظریه روش‌های متعددی دارد که از میان این روش‌ها روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی (Linear Combination Of Atomic Orbitals) LCAO مورد بررسی قرار می‌گیرد.

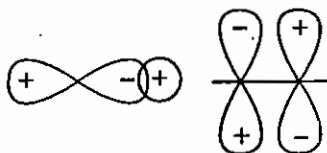
در این روش از ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی، اوربیتال‌های مولکولی را به دست می‌آورند. در این روش هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی را در نظر می‌گیرند. انواع هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی به صورت زیر است:

(۱) هم‌پوشانی مثبت: اگر اوربیتال‌های دو اتم با لپ‌های هم علامت خود با یکدیگر هم‌پوشانی کنند، هم‌پوشانی را مثبت می‌گویند. در این نوع هم‌پوشانی، انتگرال هم‌پوشانی مثبت است.



* هم‌پوشانی مثبت منجر به تشکیل اوربیتال‌های مولکولی پیوندی می‌شود.

(۲) هم‌پوشانی منفی: از طریق لپ‌های ناهم‌نام صورت می‌گیرد و منجر به تشکیل اوربیتال‌های مولکولی ضدپیوندی می‌شود.



مثال:

هم‌پوشانی منفی منجر به تشکیل اوربیتال‌های مولکولی ضدپیوندی می‌شود.

(۳) هم‌پوشانی صفر: چنانچه هم‌پوشانی مثبت و منفی به یک اندازه صورت گیرد، هم‌پوشانی را از درجه‌ی صفر گویند. علاوه بر این زمانی که جهت‌گیری اوربیتال‌ها برای هم‌پوشانی مناسب نباشد و هیچ نوع هم‌پوشانی صورت نگیرد، هم‌پوشانی را از درجه صفر می‌گویند.

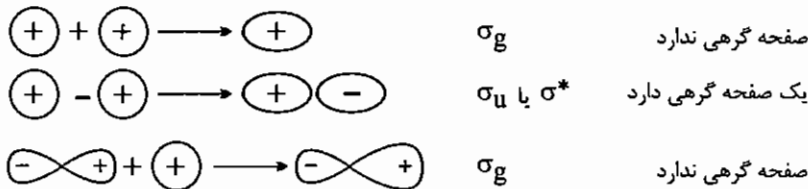


مثال:
 مثبت ← + ← پیوندی
 ← - ← ضدپیوندی
 ← - ← ضدپیوندی

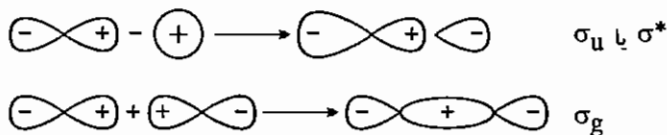
هم‌پوشانی صفر منجر به تشکیل اوربیتال‌های مولکولی غیر پیوندی می‌شود.

۶-۲ انواع پیوندها

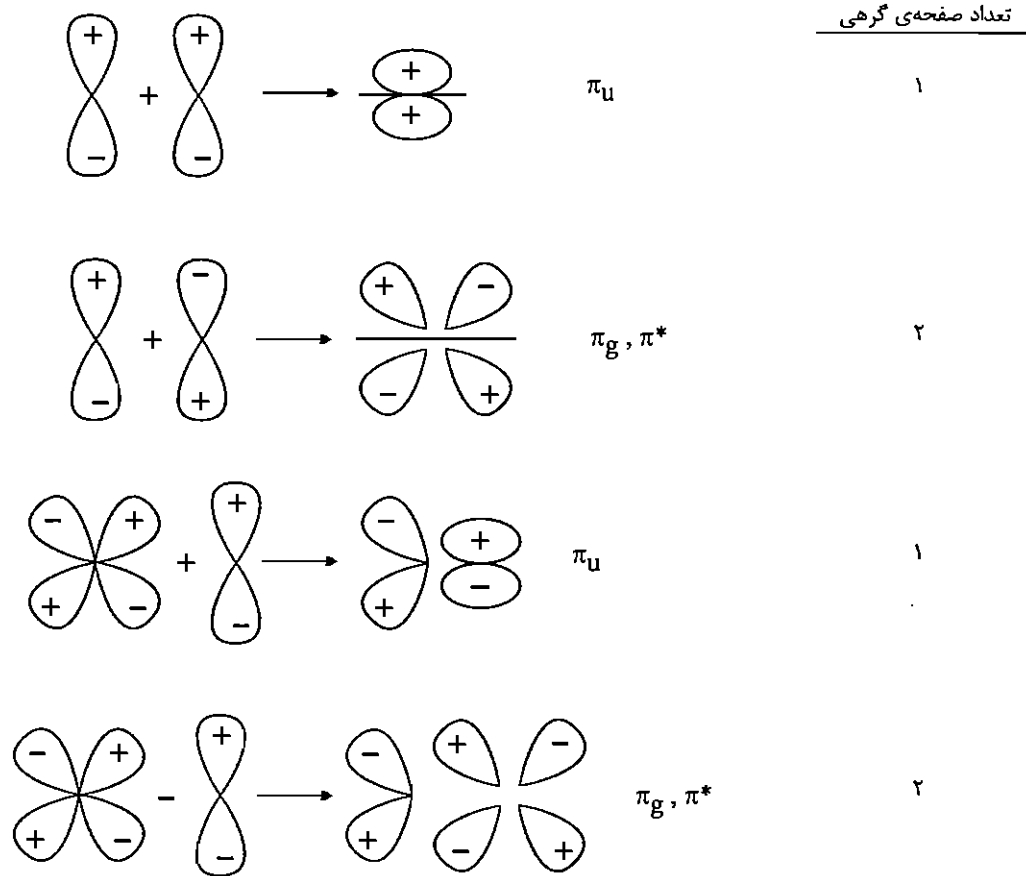
(۱) پیوند سیگما (σ): از هم‌پوشانی سر به سر اوربیتال‌ها ایجاد می‌شود. اوربیتال‌های پیوندی سیگما صفحه‌ی گرهی ندارد و نسبت به مرکز متقارن است (g هستند یعنی grada). اوربیتال‌های ضدپیوندی سیگما که با σ^* یا σ_u مشخص می‌شوند یک صفحه گرهی دارند و نسبت به مرکز نامتقارن هستند (u هستند، یعنی ungrada).



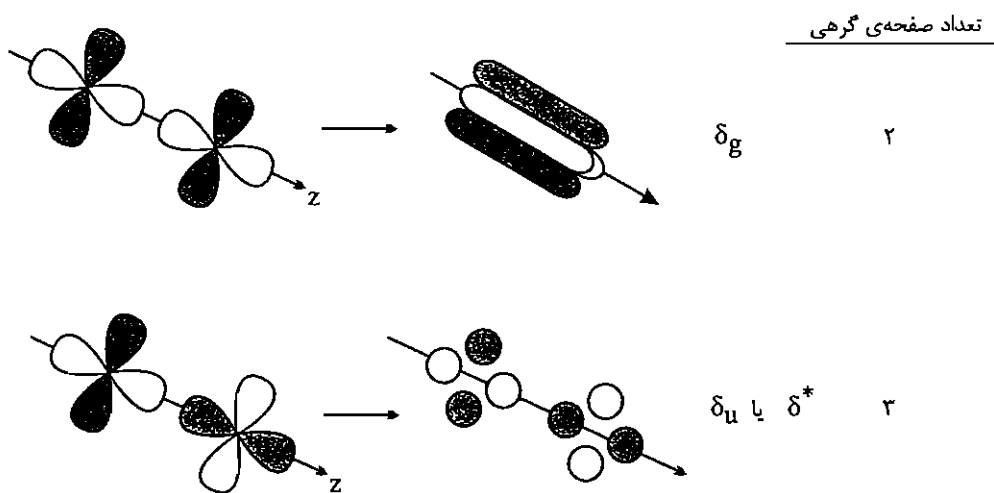
* تقارن نسبت به مرکز و صفحات گرهی را فقط در ناحیه تشکیل پیوند در نظر می‌گیرند.



(۲) پیوند پای (π): از هم‌پوشانی جانبی دو اوربیتال p یا یک اوربیتال p با یک اوربیتال d به دست می‌آید. اوربیتال‌های پیوندی π از نوع u هستند (π_u) و اوربیتال‌های π^* از نوع g هستند (π_g). اوربیتال‌های π یک صفحه گرهی دارند و اوربیتال‌های π^* دو صفحه گرهی دارند.



۳} پیوند دلتا (δ) : از هم‌پوشانی صفحه‌ای دو اوربیتال **d** یکسان (d_{xy} یا $d_{x^2-y^2}$) ایجاد می‌شوند. اوربیتال پیوندی دلتا دو صفحه‌ی گرهی دارد و از نوع **g** است (δ_g) و اوربیتال ضدپیوندی δ سه صفحه‌ی گرهی دارد و از نوع **u** است (δ_u).



۶-۳ شرایط هم‌پوشانی اوربیتال‌ها

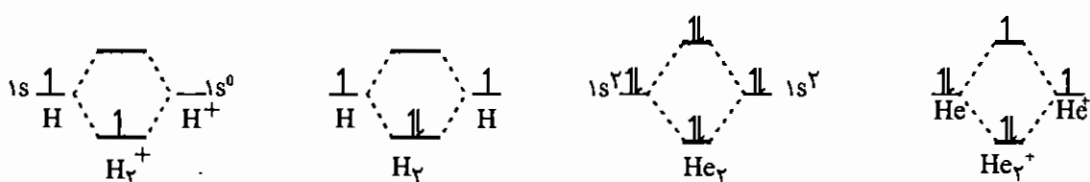
برای هم‌پوشانی اوربیتال‌ها، آن‌ها باید تقارن یکسانی داشته باشند و اختلاف انرژی آن‌ها خیلی زیاد نباشد.

۶-۴ نمودارهای اوربیتال‌های مولکولی عناصر دوره اول

در دوره اول جدول تناوبی فقط اوربیتال 1s وجود دارد. از ترکیب خطی دو اوربیتال اتمی 1s یک اوربیتال مولکولی پیوندی σ و یک اوربیتال مولکولی ضدپیوندی σ^* به دست می‌آید. در مولکول الکترون‌ها به ترتیب انرژی اوربیتال‌های مولکولی را اشغال می‌کنند و درجه پیوند را می‌توان از رابطه زیر بدست آورد:

$$\text{درجه پیوند} = \frac{\text{تعداد الکترون‌های ضد پیوندی} - \text{تعداد الکترون‌های پیوندی}}{2}$$

بر این اساس نمودار گونه‌های مولکولی H_2 ، H_2^+ ، He_2 و He_2^+ به صورت زیر است:



$$\text{H}_2 \text{ درجه‌ی پیوند در } = \frac{2-0}{2} = 1$$

$$\text{H}_2^+ \text{ درجه‌ی پیوند در } = \frac{1-0}{2} = 0.5$$

$$\text{He}_2 \text{ درجه‌ی پیوند در } = \frac{2-2}{2} = 0$$

$$\text{He}_2^+ \text{ درجه‌ی پیوند در } = \frac{2-1}{2} = 0.5$$

نکته: هر چه درجه پیوند بیشتر شود، طول پیوند کوتاه‌تر می‌شود.

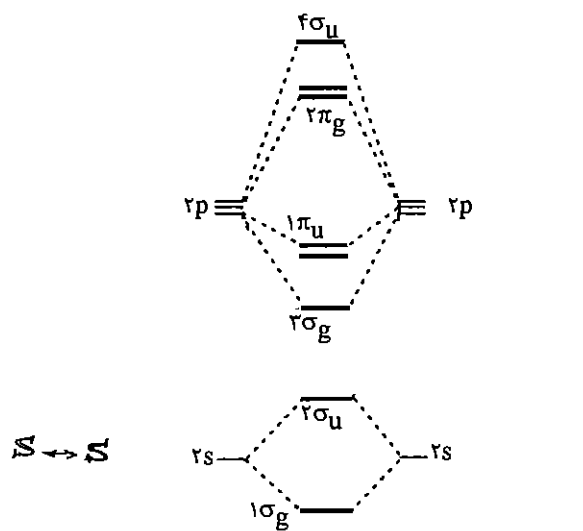
۶-۵ نمودارهای اوربیتال‌های مولکولی عناصر دوره دوم

(۱) مولکول‌های دو اتمی جور هسته

مولکول‌های O_2 ، F_2 و Ne_2 

در این دسته از مولکول‌ها اوربیتال‌های $2s$ لایه ظرفیت دو اتم با هم هم‌پوشانی می‌کنند و دو اوربیتال مولکولی پیوندی σ_{2s} و σ_{2s}^* ایجاد می‌شوند. در هم‌پوشانی اوربیتال‌های p چون محور پیوند، محور z در نظر گرفته می‌شود دو اوربیتال p_z به طور سر به سر هم‌پوشانی می‌کنند و اوربیتال‌های پیوندی σ_{p_z} و ضدپیوندی $\sigma_{p_z}^*$ ایجاد می‌شوند.

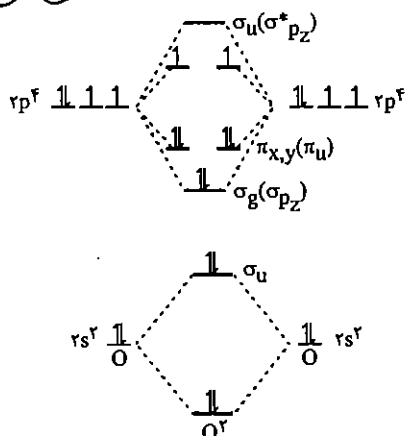
اما دو اوربیتال p_x و p_y هم‌پوشانی جانبی دارند، اوربیتال‌های π_u با پایداری کمتر از σ_{p_z} و π_g با ناپایداری کمتر از σ_u ایجاد می‌کنند.



(ب) مولکول‌های Li_2 تا N_2

در این مولکول‌ها از Li_2 تا N_2 ترازهای s و p لایه ظرفیت به یکدیگر نزدیک هستند و امکان هم‌پوشانی بین اوربیتال‌های مولکولی σ_{2p_z} و σ_{2s} که انرژی نزدیک به هم دارند وجود دارد. در نتیجه این هم‌پوشانی، اوربیتال پایدارتر σ_{2s} مقدار پایدارتر می‌شود و اوربیتال σ_{2p_z} کمی ناپایدارتر می‌شود. این ناپایداری به حدی است که σ_{2p_z} بالاتر از $\pi_{x,y}$ قرار می‌گیرد. اما در مولکول‌های O_2 و F_2 اختلاف ترازهای s و p زیاد است. به همین دلیل امکان این نوع هم‌پوشانی وجود ندارد.

بر این اساس نمودار اوربیتال مولکولی O_2 به صورت مقابل است:



$$O_2 \text{ درجه پیوند} = \frac{6-2}{2} = 2$$

پس در مولکول O_2 یک پیوند σ و یک پیوند π داریم.

گونه‌هایی که الکترون منفرد دارند پارامغناطیس هستند و گونه‌هایی که الکترون منفرد ندارند، دیامغناطیس هستند.

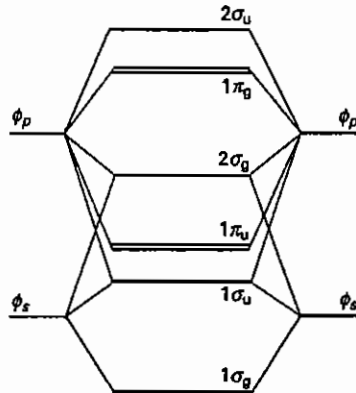
مثال: طول پیوند در گونه‌های O_2 ، O_2^- ، O_2^{2-} را با یکدیگر مقایسه کنید.

$$O_2 > O_2^- > O_2^{2-} \text{ طول پیوند}$$

$$B.O \quad 1 \quad 1.5 \quad 2$$

نکته: در نظریه پیوند ظرفیت مولکول O_2 دیامغناطیس است، اما در نظریه اوربیتال مولکولی دو الکترون منفرد دارد و پارامغناطیس است (به طور تجربی مشخص شده مولکول O_2 پارامغناطیس است).

نمودار اوربیتال مولکولی F_2 مشابه O_2 است با این تفاوت که در π^* چهار الکترون قرار گرفته است. این گونه دیامغناطیس است، چون الکترون فرد ندارد و درجه پیوند در آن نیز برابر یک است. نمودار اوربیتالی مولکولی گونه N_2 به صورت زیر است:



از Li_2 تا N_2 سطح انرژی اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ به یکدیگر نزدیک است. بعد از هم‌پوشانی اوربیتال‌ها نیز سطح انرژی σ_{2s} و σ_{2p_z} اختلاف چندانی با یکدیگر ندارد. چون این دو اوربیتال تقارن یکسانی دارند، می‌توانند با هم هم‌پوشانی کنند (در هم‌پوشانی دو اوربیتال ناهم‌تراز، اوربیتالی که سطح انرژی کمتری دارد، پایدارتر می‌شود و اوربیتالی که سطح انرژی بیشتری دارد ناپایدارتر می‌شود) در نتیجه این هم‌پوشانی، σ_{2s} پایدارتر شده و σ_{2p_z} به حدی ناپایدار می‌شود که بالاتر از $\pi_{x,y}$ قرار می‌گیرد. افزون بر این σ_{2s}^* و σ_{pz}^* نیز با هم هم‌پوشانی می‌کنند که σ_{2s}^* پایدار و σ_{pz}^* ناپایدار می‌شود.

- در مولکول N_2 ، σ_{2p_z} به حدی ناپایدار شده است که از وضعیت پیوندی تقریباً به حالت غیر پیوندی تبدیل شده است. σ_{2s}^* نیز تا حد غیر پیوندی پایدار می‌شود.

مثال: درجه پیوند در مولکول B_2 را حساب کنید.

$$B_2: (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{x,y})^2 \text{ پارامغناطیس}$$

$$\text{درجه پیوند} = \frac{2-0}{2} = 2.5$$

این مولکول پارامغناطیس است و پیوند آن فقط از نوع π است.

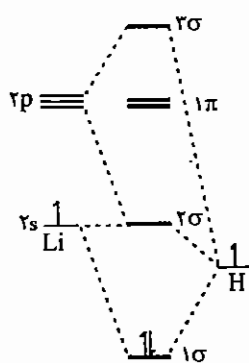
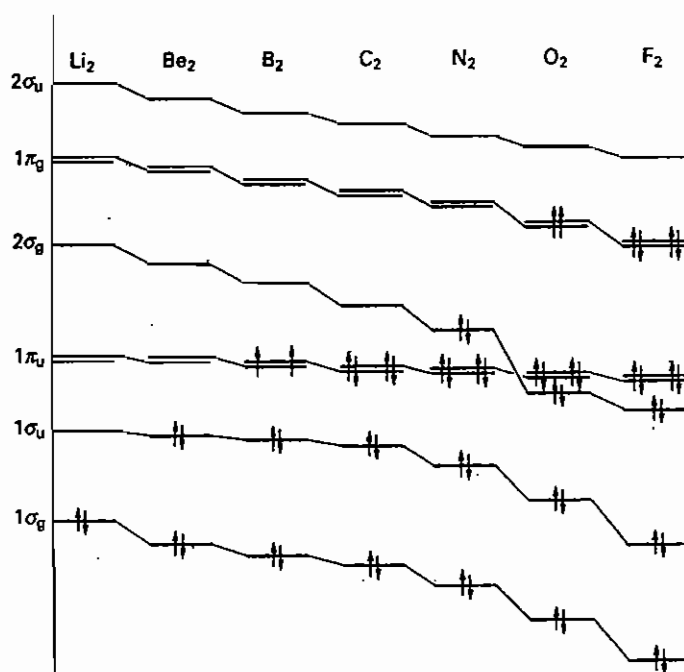
مثال: درجه پیوند در مولکول N_2^+ را حساب کنید.

$$N_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_{2p_z})^1$$

$$\text{درجه پیوند} = \frac{5-0}{2} = 2.5$$

این مولکول پارامغناطیس است.

جزئیات نمودارهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی عناصر ردیف دوم که با استفاده از طیف‌های فوتوالکترون و محاسبات کامپیوتری به دست آمده است در زیر داده شده است.



۲) مولکول‌های دو اتمی ناجور هسته: در این دسته هر مولکول ویژگی خاص خود را دارد. الف- LiH : اوربیتال $1s$ اتم هیدروژن با اوربیتال‌های $2s$ و $2p_z$ اتم لیتیم هم‌پوشانی می‌کند. در این مولکول چون هیدروژن الکترونگاتیوتر است سطح انرژی پایین‌تر از $2s$ و $2p$ فلز لیتیم دارد.

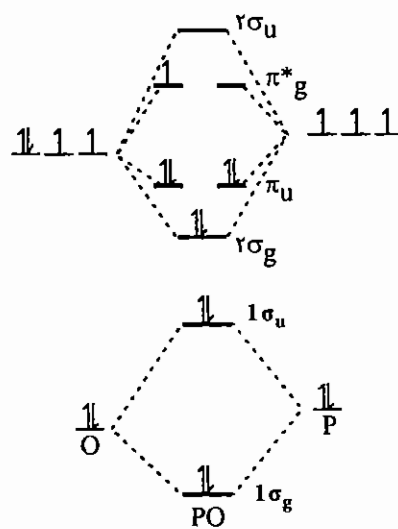
ب- HF :

در مولکول کربونیل زوج غیر پیوندی روی اکسیژن در مولکول مدفون است ($\text{:C}\equiv\text{O:}$) و برای تشکیل پیوند استفاده نمی‌شود. در واقع در تشکیل پیوند فقط اوربیتال‌های **HOMO**، یعنی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و **LUMO**، یعنی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده مورد استفاده قرار می‌گیرند. اوربیتال **HOMO** در این ترکیب σ_{2s} کربن (3σ) است و اوربیتال **LUMO**، $\pi^* (2\pi)$ خالی می‌باشند که هر دو به‌طور عمده ماهیت کربنی دارند.

مثال: مرتبه پیوند در نمونه‌های PO و PO^+ را به دست آورید.

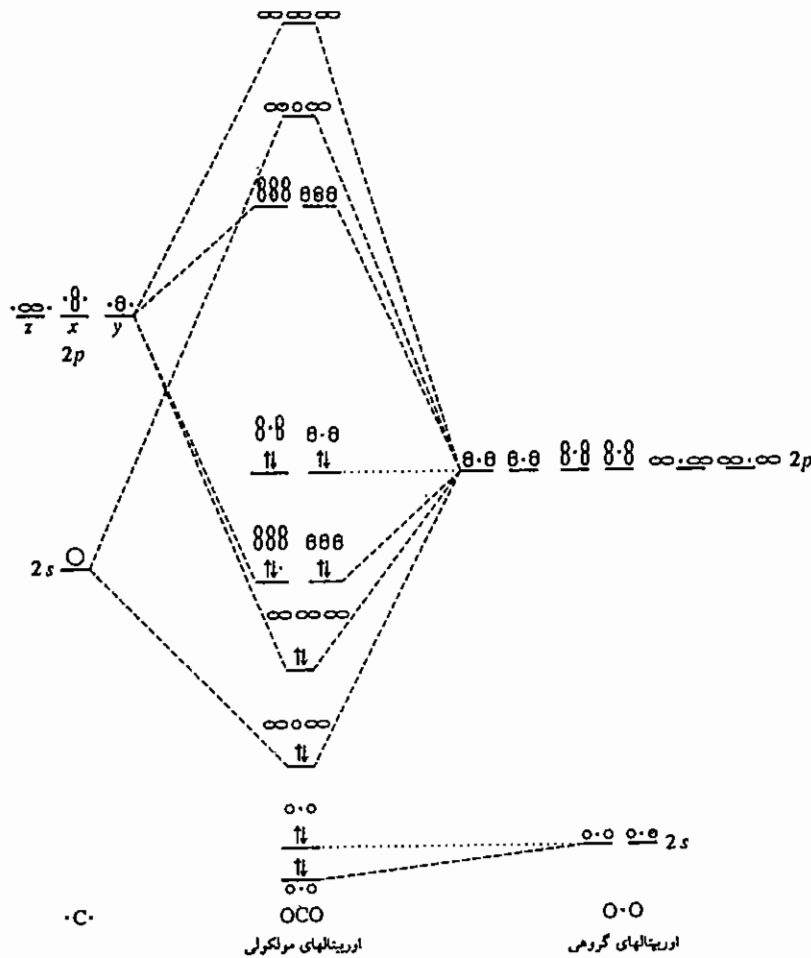
پارامغناطیس 2.5 = درجه پیوند PO

دیا مغناطیس 3 = درجه پیوند PO^+



نمودار اوربیتال مولکولی CO₂:

کربن دی اکسید خطی با تقارن D_{∞h} است و نمودار اوربیتال مولکولی آن به صورت زیر است:

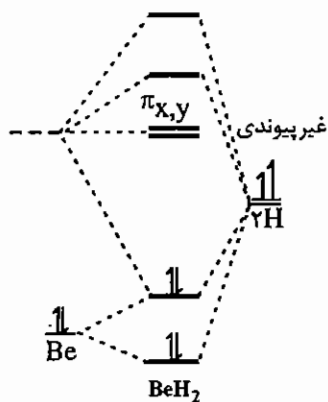


نمودار اوربیتال مولکولی CO₂

طبق این نمودار، HOMO در این مولکول ناپیوندی است.

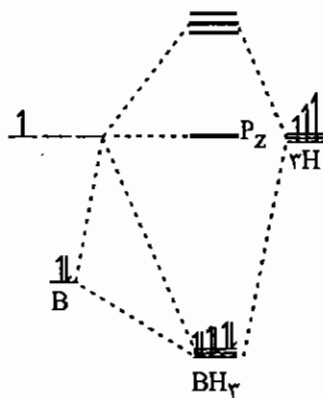
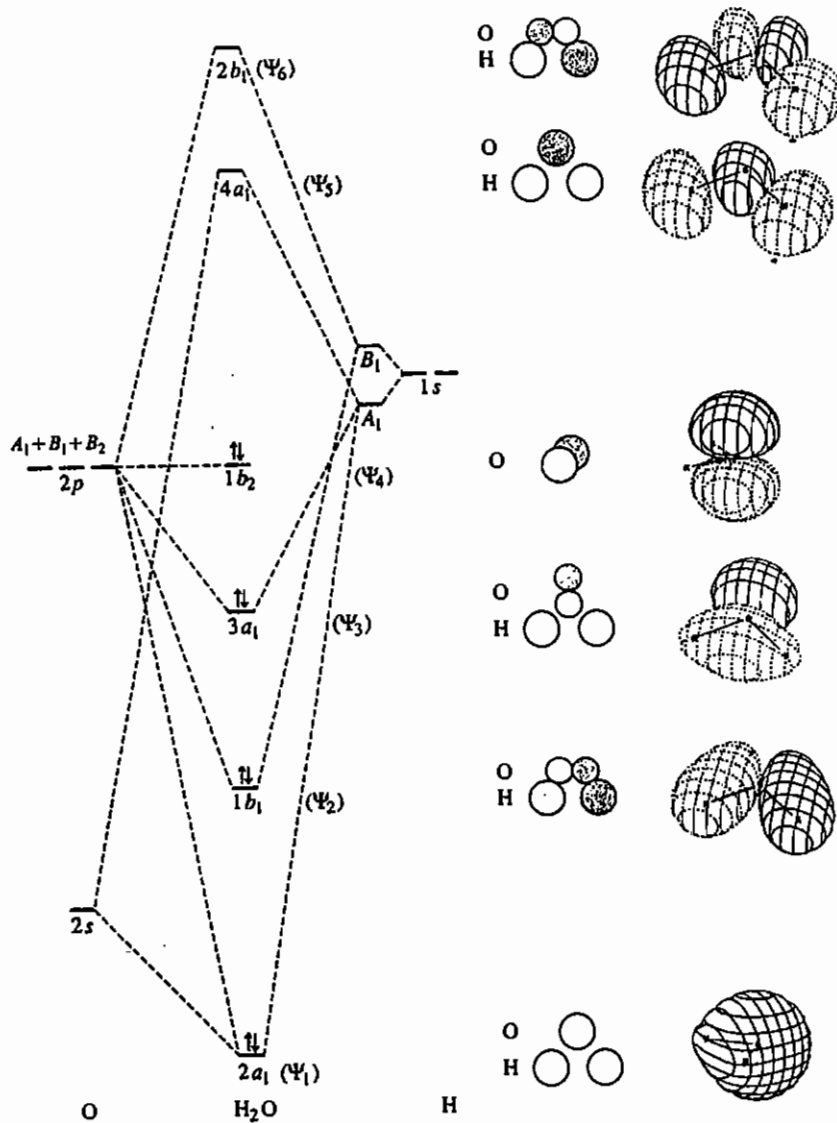
۳) مولکولهای سه اتمی AB₂ خطی بدون پیوند π: نمودار اوربیتال مولکولی این مولکولها به دلیل تشکیل پیوند σ دو اوربیتال مولکولی پیوندی σ و دو اوربیتال ضدپیوندی σ* دارد. چون این گونهها پیوند π ندارند، اوربیتالهای p_y و p_x در آنها به صورت ناپیوندی باقی میمانند. (نمودار در BeH₂ در شکل مقابل را ببینید).

$$\text{درجه پیوند} = \frac{4-0}{2} = 2$$



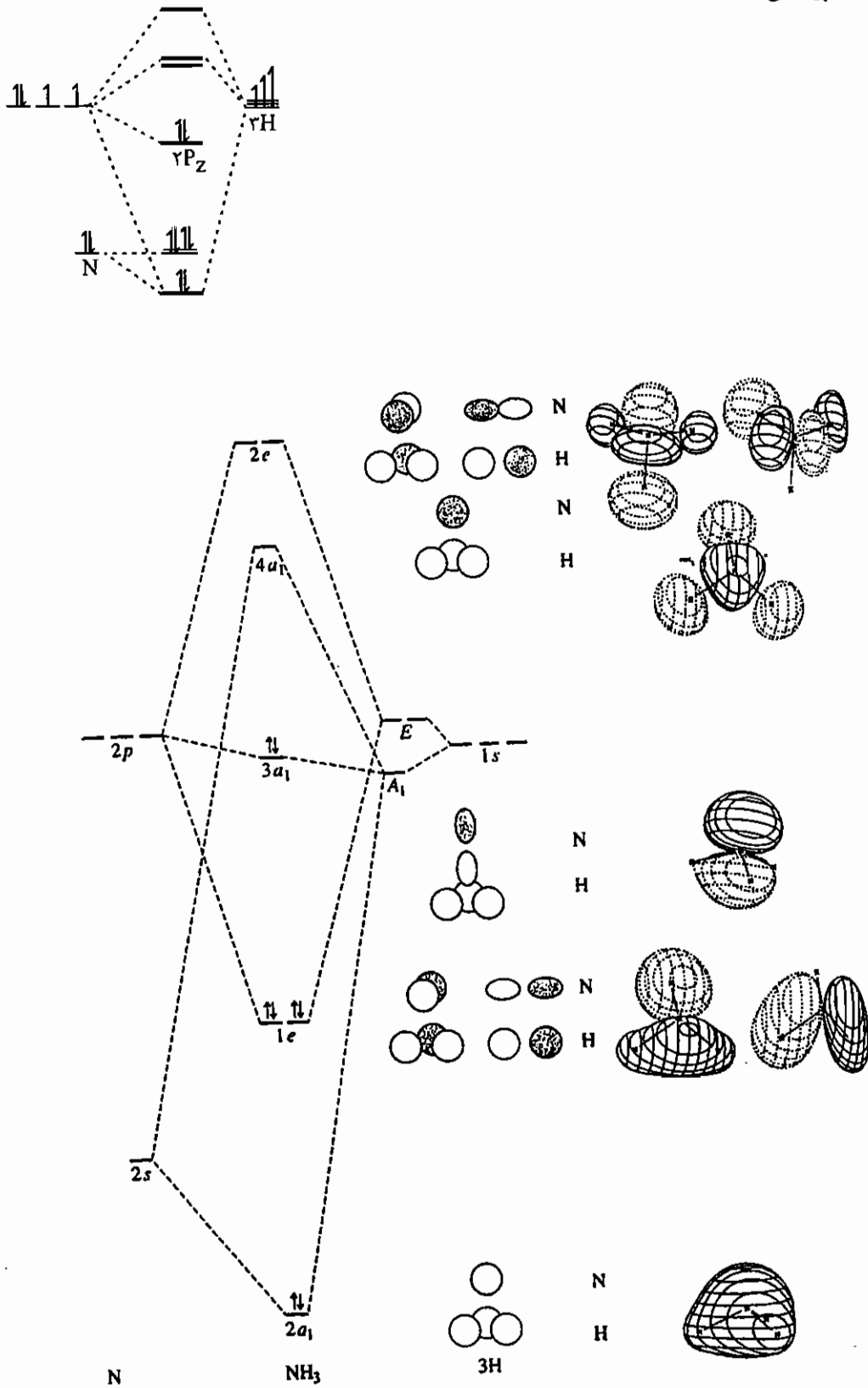
دیاکرام اوربیتال مولکولی مولکول BeCl₂ دقیقاً مشابه BeH₂ است. با این تفاوت که به جای دو اوربیتال 1s اتم هیدروژن دو اوربیتال 3p کلر شرکت کردهاند.

۴) مولکول‌های سه اتمی AB_2 خمیده بدون پیوند π : در این مولکول‌ها نمودار تراز انرژی مشابه BeH_2 است. با این تفاوت که اوربیتال‌های مولکولی $\pi_{x,y}$ الکترون دارند (مانند مولکول H_2O). به همین دلیل برای کسب پایداری بیشتر هم‌ترازی p_x و p_y از بین می‌رود و اوربیتال مولکولی p_x کمی پیوندی می‌شود. نمودار اوربیتال مولکولی آب در زیر داده شده است:



۵) مولکول‌های چهار اتمی مسطح بدون پیوند π : برای هم‌پوشانی مناسب در این دسته از مولکول‌ها، اوربیتال‌ها باید در یک صفحه قرار گرفته باشند. در مولکول BH_3 سه اوربیتال $1s$ اتم‌های هیدروژن با اوربیتال‌هایی از بور که در صفحه xy قرار گرفته‌اند هم‌پوشانی می‌کنند که در نتیجه این هم‌پوشانی سه اوربیتال مولکولی پیوندی و سه اوربیتال مولکولی ضد پیوندی ایجاد می‌شود.

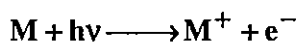
نکته: دیاگرام اوربیتال مولکولی مولکول NH_3 تقریباً مشابه BH_3 است. با این تفاوت که اوربیتال $2p_z$ اتم نیتروژن تا حدی خصلت پیوندی پیدا می‌کند.



۶) مولکول‌های AB_4 چهاروجهی: در مولکول متان (CH_4) از هم‌پوشانی اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ اتم کربن با چهار اوربیتال $1s$ اتم هیدروژن، چهار اوربیتال مولکولی پیوندی و چهار اوربیتال مولکولی ضد پیوندی حاصل می‌شوند.

۶-۶ طیف بینی فوتوالکترون

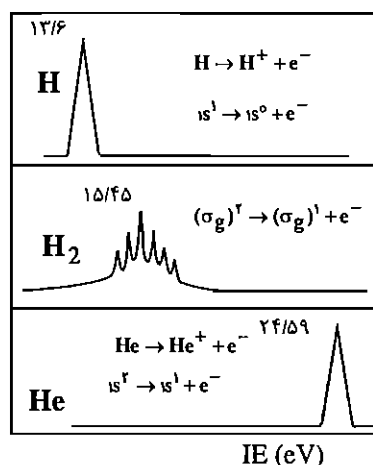
با استفاده از این روش طیف سنجی، انرژی لازم برای جدا کردن الکترون‌ها از اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده را می‌توان مشخص کرد. در این روش پرتو پر انرژی به نمونه گازی برخورد می‌کند و باعث جدا شدن یک الکترون از آن می‌شود.



$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + IE$$

انرژی یونش

در این روش طیف سنجی فقط یون‌های M^+ به وجود می‌آیند. طیف فوتوالکترون اتم هیدروژن، مولکول هیدروژن و اتم هلیم به صورت زیر است.



علت کمتر بودن انرژی یونش اتم هیدروژن نسبت به مولکول هیدروژن این است که در مولکول هیدروژن، الکترون از یک اوربیتال پیوندی که سطح انرژی پایین‌تر از اوربیتال‌های اتمی دارد جدا می‌شود. در اتم هلیم به دلیل این‌که بار مؤثر هسته (Z^*) بیش از هیدروژن است، انرژی یونش بالاتر است.

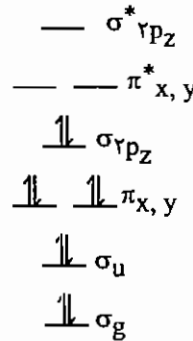
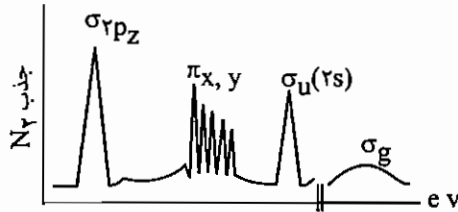
چنان‌چه الکترون از یک تراز پیوندی یا ضد پیوندی خارج شود، تأثیر زیادی در درجه پیوند ایجاد می‌شود. با خارج شدن الکترون از یک اوربیتال مولکولی پیوندی یا ضد پیوندی، مولکول دست‌خوش ارتعاش می‌شود، چون درجه پیوند تغییر می‌کند.

وجود ترازهای انرژی ارتعاشی سبب می‌شود که نوار جذبی ساختار ظریف داشته باشد و از چندین پیک نیز تشکیل شده باشد. در مولکول H_2 چون الکترون از اوربیتال مولکولی σ_g خارج می‌شود درجه پیوند از ۱ به ۰/۵ تغییر می‌کند.

در طیف‌های فوتوالکترون چنان‌چه الکترون از اوربیتال مولکولی پیوندی یا ضد پیوندی خارج شود، درجه پیوند تحت تأثیر قرار می‌گیرد و به علت ایجاد ارتعاش پیک‌های چندتایی می‌بینیم (یک پیک پهن، بیان‌گر تعداد زیادی پیک‌های ارتعاشی نزدیک به هم است) و چنان‌چه الکترون از یک اوربیتال مولکولی غیر پیوندی خارج شود، چون تغییری در درجه پیوند ایجاد نمی‌شود، ساختار ظریف ارتعاشی دیده نمی‌شود و پیک یکتایی مشاهده می‌شود.

طیف فوتوالکترون مولکول N_2 : در طیف فوتوالکترون مولکول N_2 الگوی زیر مشاهده شده است.

$$(\sigma_g)^2 (\sigma_x)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_{2p_z})^2$$



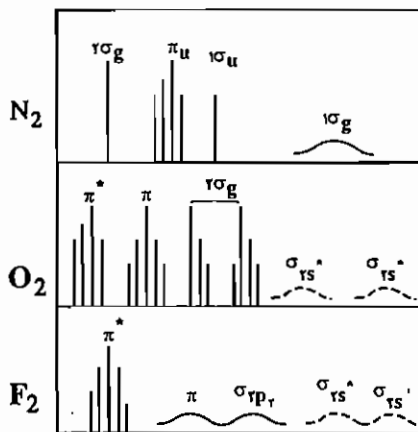
در این طیف چهار دسته نوار جذبی مشاهده می‌شود کم انرژی‌ترین پیک که به صورت یکتایی نشان داده شده مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال $HOMO$ ، $2\sigma_g$ ، می‌باشد. در نتیجه خروج این الکترون آرایش به صورت $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (\pi_u)^4 (2\sigma_g)^1$ در می‌آید.

این پیک تیز بیانگر این است که اوربیتال مولکولی $2\sigma_g$ در نتیجه هم‌پوشانی با اوربیتال مولکولی $1\sigma_g$ از حالت مورد انتظار پیوندی به حالت غیر پیوندی تبدیل شده است.

پیک دوم که ساختار ظریف ارتعاشی را نشان می‌دهد مربوط به مولکول N_2^+ با آرایش $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (\pi_u)^3 (2\sigma_g)^2$ می‌باشد. چون اوربیتال مولکولی π_u به شدت پیوندی است، خروج الکترون از آن درجه پیوند را تغییر می‌دهد و سبب ارتعاش می‌شود.

پیک سوم نشانگر خروج الکترون از اوربیتال مولکولی غیر پیوندی $1\sigma_u$ می‌باشد. در واقع به دلیل هم‌پوشانی $1\sigma_u$ با $2\sigma_u$ اوربیتال مولکولی $1\sigma_u$ به حدی پایدار شده است که سطح انرژی آن به اندازه‌ی اوربیتال‌های اتمی $2s$ پایین می‌آید. پیک چهارم نشانگر خروج الکترون از اوربیتال به شدت پیوندی $1\sigma_g$ است که پیک پهنی را در ناحیه انرژی بالا ایجاد می‌کند.

مثال: طیف فوتوالکترون مولکول‌های N_2 ، O_2 و F_2 را مقایسه کنید.



(۱) نخستین انرژی یونش O_2 از N_2 کمتر است، چون اولین الکترون در O_2 از اوربیتال مولکولی ضدپیوندی π^* خارج می‌شود، ولی در مولکول N_2 از اوربیتال غیر پیوندی (ناپیوندی) $2\sigma_g$ خارج شده است.

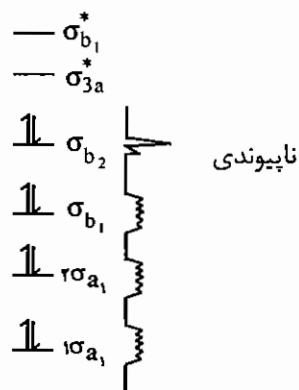
(۲) در طیف فوتوالکترون مولکول O_2 برای یونش الکترون‌های اوربیتال σ_{2p_z} دو دسته پیک مشاهده می‌شود. علت این است که در اوربیتال σ_{2p_z} دو الکترون با اسپین‌های α و β وجود دارند.

چنانچه الکترون با اسپین β خارج شود یون O_2^+ حاصل سه الکترون منفرد با اسپین‌های موازی دارد و چنانچه الکترون α خارج شود، یون O_2^+ حاصل دو الکترون با اسپین‌های موازی و یک الکترون با اسپین مخالف دارد. این دو حالت انرژی‌های متفاوتی دارند، لذا دو پیک می‌دهد.

(۳) چون باز مؤثر هسته در F بیش از O است، انرژی یونش مولکول F_2 از O_2 بیشتر است.

(۴) در مولکول N_2 به دلیل اختلاط s و p ، اوربیتال σ_{2p_z} سطح انرژی بالاتری از اوربیتال‌های π دارد.

طیف فوتو الکترون مولکول آب چهار نوار جذبی دارد که مربوط به جداسدن الکترون از اوربیتال‌های مولکولی σ_{b_1} و σ_{a_1} و σ_{b_2} می‌باشند. با توجه به ساختار پیک‌های جذبی، اوربیتال HOMO یعنی σ_{b_2} به طور عمده ناپیوندی است، ولی سایر اوربیتال‌ها ماهیت پیوندی دارند.



۶-۷ تعیین تعداد پیوندهای سه مرکزی - دو الکترونی

تعداد پیوندهای $3c-2e$ را می‌توان از جمع جبری تعداد اتم‌های بور و بار گونه به دست آورد. برای مثال B_4H_{10} چهار پیوند $3c-2e$ و $B_5H_8^+$ شش پیوند سه مرکزی - دو الکترونی دارد.

مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - اوربیتال مولکولی

۱ - از بین نمونه‌های NF ، NF^+ و NF^- کدام یک دیامغناطیس است؟ (ورودی ۶۹)

(۱) NF^+ (۲) NF^+ (۳) NF^- (۴) هیچکدام

۲ - در مولکول دیمترتری متیل آلومینیوم کدام یک از عبارات زیر در مورد نوع پیوند صحیح است؟ (ورودی ۶۹)

- (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.

۳ - براساس نظریه اوربیتال مولکولی پیوند $O-O$ در کدام یک از گونه‌های H_2O_2 و O_2F_2 قوی تر است؟ (ورودی ۷۰)

(۱) H_2O_2 (۲) O_2F_2 (۳) برابر است. (۴) این مقایسه براساس نظریه بالا امکان پذیر نیست.

۴ - خارج ساختن یک الکترون از مولکول اکسیژن :

- (۱) مولکول دیامغناطیس را به مولکول پارامغناطیس تبدیل می کند.
 (۲) انرژی پیوند در مولکول اکسیژن را افزایش می دهد.
 (۳) مرتبه پیوند در مولکول اکسیژن را کاهش می دهد.
 (۴) طول پیوند را افزایش می دهد.

۵ - در کدام یک از گونه‌های زیر مرتبه پیوند از همه کمتر است؟ (ورودی ۷۱)

(۱) CS (۲) NO^+ (۳) PO^+ (۴) SN

۶ - انرژی پیوندی مولکول B_2 حدود ۷۰۰۰۰ کالری بر مول است. اختلاف انرژی تقریبی بین اوربیتال‌های اتمی p و اوربیتال‌های

مولکولی π_p چیست؟ (ورودی ۷۲)

- (۱) تعیین این اختلاف انرژی از روی داده‌های فوق امکان پذیر نیست.
 (۲) بور یک جامد کووالانسی است و مولکول فوق وجود ندارد.
 (۳) ۳۵۰۰۰
 (۴) ۷۰۰۰۰

۷ - رنگ هالوژن‌ها مربوط به کدام یک از جهش‌های زیر است؟ (ورودی ۷۲)

(۱) $\pi_p^* \rightarrow \sigma_p^*$ (۲) $\pi_p \rightarrow \pi_p^*$ (۳) $\sigma_p \rightarrow \pi_p$ (۴) $\sigma_s \rightarrow \sigma_p^*$

۸ - در گونه شیمیایی $B_4H_4^-$ چند پیوند سه مرکزی وجود دارد؟ (ورودی ۷۲)

(۱) ۲ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴) ۵

۹ - کدام اوربیتال نسبت به صفحه yz تقارن دارد؟ (ورودی ۷۴)

(۱) p_x (۲) p_y (۳) d_{xy} (۴) d_{xz}

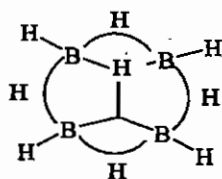
۱۰ - کدام یک از اوربیتال‌های مولکولی زیر نسبت به مرکز تقارن زوج است؟ (ورودی ۷۴)

- (۱) π (۲) π^* (۳) σ^* (۴) δ^* دلتا

۱۱ - کدام گزینه در مورد تقارن اوربیتال‌های اتمی و مولکولی درست است؟ (ورودی ۷۵)

- (۱) σ^*, π^* (فرد)، δ, σ, π (زوج)
 (۲) σ^*, π^* (زوج)، δ, σ, π^* (فرد)
 (۳) σ^*, π (فرد)، δ, σ, π^* (زوج)
 (۴) σ^*, π^* (زوج)، δ, σ, π (فرد)

۱۲ - در مولکول پنتابوران (۹) چند پیوند سه مرکزی دو الکترونی ($3c-2e$) وجود دارد؟ (ورودی ۷۵)

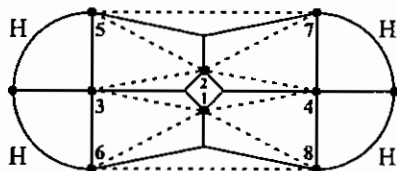


- (۱) ۴
 (۲) ۵
 (۳) ۶
 (۴) ۷

۱۳ - در کدام مورد هم‌پوشانی اوربیتال‌ها صفر است؟ (ورودی ۷۶)

- (۱) $d_{xy} + d_{xy}$ (۲) $d_{xz} + p_x$ (۳) $p_z + d_{zx}$ (۴) $s + d_{xy}$

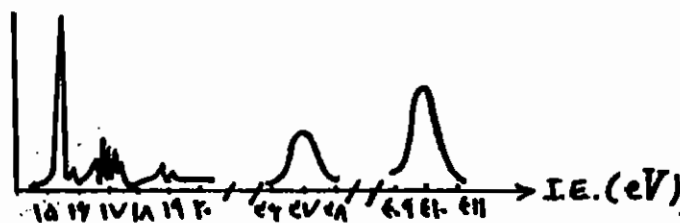
۱۴ - با توجه به شکل، در مولکول دکابوران، چند پیوند سه مرکزی دو الکترونی ($3c-2e$) وجود دارد؟ (ورودی ۷۶)



- (۱) ۹
 (۲) ۶
 (۳) ۸
 (۴) ۱۰

۱۵ - طیف فوتو الکترون مولکول نیتروژن در زیر آمده است. طیف پهنی که در $17eV$ ظاهر می‌شود و ساختار ظریف قابل

ملاحظه‌ای دارد مربوط به کدام یونش است؟ (ورودی ۷۷)



- (۱) $1s^2 2s^2 2p^3$
 (۲) $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$
 (۳) $1s^2 2s^2 2p^1 3s^4$
 (۴) $1s^2 2s^2 2p^1 3s^4$

۱۶ - از دیدگاه نظریه اوربیتال مولکولی، چنانچه یک الکترون از مولکول مونوکسید کربن جدا شود، کدام عبارت درباره پیوند کربن

-اکسیژن در یون CO^+ درست است؟ (ورودی ۷۸)

- (۱) استحکام پیوند فرقی نمی‌کند.
 (۲) سست‌تر می‌شود.
 (۳) مستحکم‌تر می‌شود.
 (۴) ماهیت داتیو-کووالانسی پیدا می‌کند.

۱۷ - در نمودار اوربیتال مولکولی کربن مونوکسید، اوربیتال HOMO کدام است و به‌طور عمده خصلت کدام اوربیتال اتمی را دارد؟ (ورودی ۷۸)

- (۱) کربن - σ_{2p}^* (۲) کربن - σ_{2s} (۳) اکسیژن - σ_{2p} (۴) اکسیژن - σ_{2s}^*

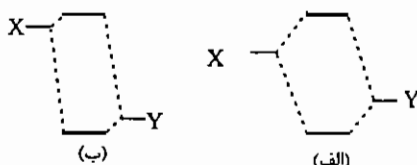
۱۸ - براساس نظریه اوربیتال مولکولی، در کدام مولکول فقط پیوند π وجود دارد؟ (ورودی ۷۸)



۱۹ - طبق نظریه اوربیتال مولکولی، مرتبه پیوند در ترکیب‌های زیر به کدام ترتیب تغییر می‌کند؟ (ورودی ۷۸)

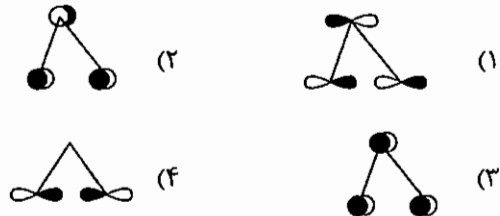
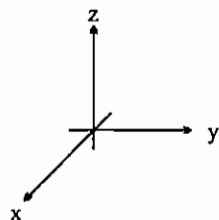


۲۰ - برهم کنش بین دو گونه X و Y را در دو شکل ۱ و ۲ در نظر بگیرید، کدام گزینه درست است؟ (ورودی ۷۸)



- (۱) «الف» یک برهم کنش قوی کووالانسی و «ب» یک برهم کنش الکترواستاتیک قوی است.
- (۲) «الف» برهم کنش کووالانسی و الکترواستاتیک قوی تر را نشان می‌دهد.
- (۳) «الف» برهم کنش الکترواستاتیک قوی را نشان می‌دهد.
- (۴) «ب» یک برهم کنش کووالانسی و الکترواستاتیک قوی است.

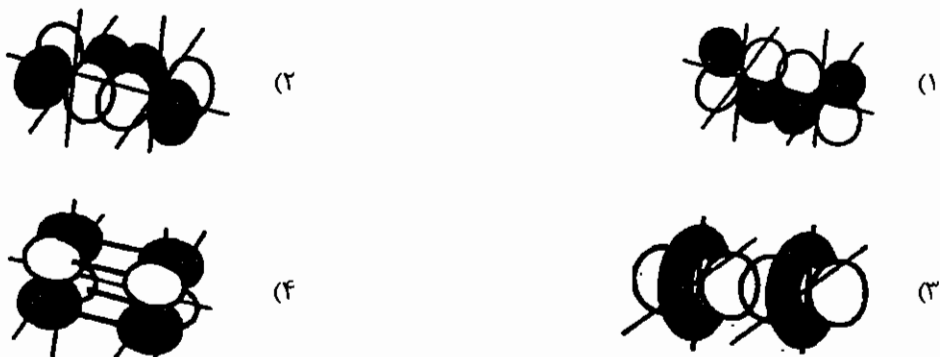
۲۱ - در مولکول O_3 کدام ترکیب نمایش اوربیتال مولکولی ضد پیوندی حاصل از اوربیتال‌های اتمی $2p_y$ است؟ (ورودی ۸۰)



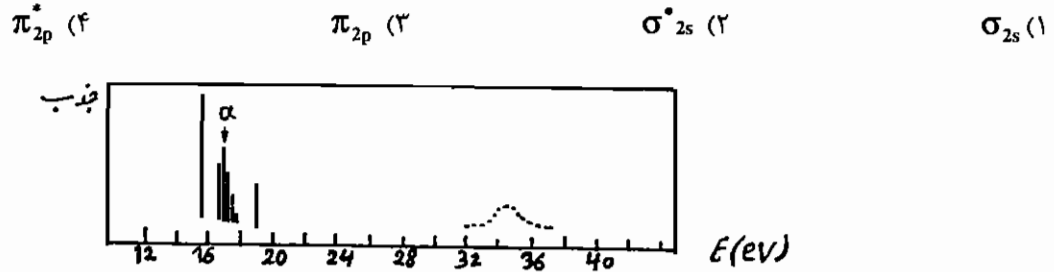
۲۲ - در مولکول دو اتمی جور هسته کدام اوربیتال مولکولی از نوع زوج (g) است؟ (ورودی ۸۱)



۲۳ - کدام شکل نمایش هم‌پوشانی دلتا بین دو اوربیتال d است؟ (ورودی ۸۱)



۲۴ - 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؟ (ورودی ۸۱)



۲۵ - کدام گزینه در مورد مولکول NO صحیح است؟ (ورودی ۸۱)

(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 NO بیشتر از اولین انرژی یونش N است.
 (۴) مولکول NO دیامغناطیس است.

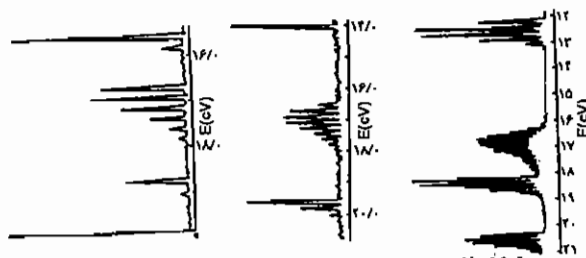
۲۶ - کربن مونوکسید یک لیگاند دهنده σ و گیرنده π می‌باشد. سهم کدام اتم در کربن مونوکسید به ترتیب در تشکیل پیوند σ و π با یک فلز واسطه بیشتر است؟ (ورودی ۸۲)

(۱) کربن، کربن (۲) کربن، اکسیژن (۳) اکسیژن، کربن (۴) اکسیژن، اکسیژن

۲۷ - مرتبه پیوند گونه‌های S_2 و NO^- به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ (ورودی ۸۲)

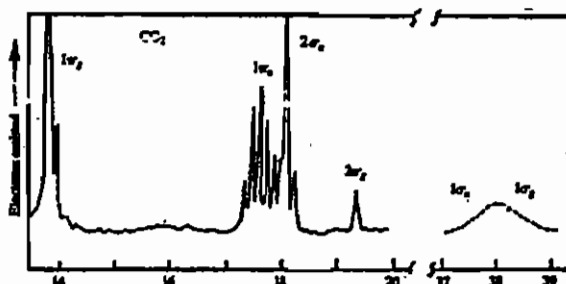
(۱) ۱ و ۱ (۲) ۲ و ۱ (۳) ۳ و ۱ (۴) ۲ و ۲

۲۸ - طیف‌های فوتوالکترون داده شده (به ترتیب از راست به چپ) به کدام مولکول‌ها مربوط می‌شوند؟ (ورودی ۸۳)



- (۱) N_2, CO, O_2
- (۲) O_2, CO, N_2
- (۳) N_2, CO, O_2
- (۴) CO, N_2, O_2

۲۹ - طیف فوتوالکترون و آرایش الکترونی مولکول CO_2 به قرار زیر است. عبارت کدام گزینه درست است؟ (ورودی - ۸۴)



- (۱) تنها اوربیتال‌های $1\pi_u$ پیوندی‌اند.
- (۲) اوربیتال‌های $1\pi_g, 2\sigma_u, 2\sigma_g$ پیوندی‌اند.
- (۳) اوربیتال‌های $1\pi_u$ و $1\sigma_u, 1\sigma_g$ پیوندی‌اند.
- (۴) تنها اوربیتال‌های $1\sigma_g$ و $1\sigma_u$ پیوندی‌اند.

۳۰ - همه عبارات زیر در مورد طیف‌های فوتوالکترون اتم‌های هیدروژن و مولکول H_2 صحیح‌اند به جز: (ورودی - ۸۵)

- ۱) طیف فوتوالکترون اتم‌های هیدروژن یک پیک تیز در 13.6 eV نشان می‌دهد.
- ۲) طیف فوتوالکترون مولکول‌های H_2 یک پیک جذبی تیز نشان می‌دهد.
- ۳) طیف فوتوالکترون اتم‌های هیدروژن یک پیک تیز مربوط به $1s^0 + e \rightarrow 1s^1$ نشان می‌دهد.
- ۴) طیف فوتوالکترون مولکول‌های H_2 ساختار ظریف نشان می‌دهد.

۳۱ - کدام ترکیب توسط پیوند سه مرکزی دو الکترونی به صورت دو پار درمی‌آید؟ (ورودی - ۸۶)

- | | | | |
|---------------|-------------|-------------------|-------------|
| Me_2AlH (۴) | Me_3B (۳) | $HB(OCH_3)_2$ (۲) | BCl_3 (۱) |
|---------------|-------------|-------------------|-------------|

۳۲ - کدام مولکول‌ها دو الکترون جفت نشده دارند؟ (ورودی - ۸۶)

- | | | | |
|-------------------|----------------|-----------|-------------|
| F_2 (د) | B_2 (ج) | C_2 (ب) | O_2 (الف) |
| (۴) الف، ب، ج و د | (۳) الف، ب و ج | (۲) ب و ج | (۱) الف و ج |

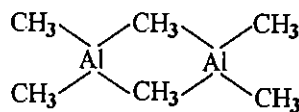
پاسخنامه سوال های کنکور سراسری - اوربیتال مولکولی

۱ - گزینه «۴» صحیح است.

مولکول NF طبق نمودار تراز انرژی اوربیتال های مولکولی دارای ۲ اوربیتال تک الکترونی است و پارامغناطیسی می باشد. NF^+ و NF^- نیز هر کدام با داشتن یک اوربیتال تک الکترونی پارامغناطیس هستند. پس هیچ یک دیامغناطیس نیستند.

۲ - گزینه «۳» صحیح است.

با توجه به ساختار رسم شده این مولکول دارای چهار پیوند دو مرکزی - دو الکترونی و دو پیوند سه مرکزی - دو الکترونی می باشد.



۳ - گزینه «۲» صحیح است.

۱- اکسیژن در H_2O_2 به صورت O_2^{2-} و در O_2F_2 به صورت O_2^{2+} است:

$$O_2 : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1$$

$$O_2^{2+} : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2$$

$$O_2^{2+} \text{ در مرتبه پیوند در } = \frac{6-0}{2} = 3$$

$$O_2^{2-} : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^2$$

$$O_2^{2-} \text{ در مرتبه پیوند در } = \frac{6-4}{2} = 1$$

چون مرتبه پیوند در O_2^{2+} بیشتر است، طول پیوند در آن کوتاه تر و انرژی پیوند بیشتر می باشد.

۴ - گزینه «۲» صحیح است.

مولکول اکسیژن دارای ۲ الکترون جفت نشده در تراز ضدپیوندی π^* و پارامغناطیس است. اگر یک الکترون از آن جدا شود (از تراز ضدپیوندی π^*) مرتبه پیوند O-O از $\frac{6-2}{2} = 2$ به $\frac{6-1}{2} = 2.5$ افزایش می یابد. در نتیجه طول پیوند کاهش و انرژی پیوند افزایش خواهد یافت. یون O_2^+ با داشتن یک اوربیتال تک الکترونی پارامغناطیس است.

۵ - گزینه «۴» صحیح است.

$$CS : \dots (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_{p_z})^2 (\pi_{p_x})^2 (\pi_{p_y})^2$$

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{6-0}{2} = 3$$

$$NO^+ : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2$$

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{6-0}{2} = 3$$

مرتبه پیوند در PO^+ نیز مانند NO^+ برابر ۳ است.

$$SN : \dots (\sigma_s^*)^2 (\sigma_{p_x})^2 (\pi_{p_x}^1)^2 (\pi_{x,y}^*)^1$$

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{6-1}{2} = 2.5$$

بنابراین مرتبه پیوند در SN از همه کمتر است.

۶- گزینه «۳» صحیح است.

با توجه به نمودار ترازهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی B_2 ، این مقدار انرژی در واقع، تفاوت سطح انرژی اوربیتال‌های اتمی p و اوربیتال‌های مولکولی پیوندی π_p است.

$$2(p - \pi_p) = 70000$$

$$p - \pi_p = 35000$$

۷- گزینه «۱» صحیح است.

با توجه به نمودار تراز انرژی اوربیتال‌های مولکولی هالوژن‌ها، رنگ آن‌ها مربوط به جهش الکترون از بالاترین تراز اشغال شده (π_{2p}^*) به تراز خالی ($\sigma_{2p_z}^*$) می‌باشد: $\pi_p^* \rightarrow \sigma_p^*$.

۸- گزینه «۲» صحیح است.

(بار گونه + تعداد اتم‌های بور) = تعداد پیوند سه مرکزی- دو الکترونی

بنابراین آنیون $B_4H_9^-$ ، $(4-1=3)$ پیوند $3c-2e$ دارد.

۹- گزینه «۲» صحیح است.

اگر با انجام عمل تقارن روی اوربیتال، علامت تابع موج آن تغییر نکند، اوربیتال نسبت به آن عنصر تقارن، متقارن است و با تغییر علامت تابع موج، اوربیتال نسبت به آن عنصر تقارنی، ضد متقارن خواهد بود. بنابراین تنها اوربیتال اتمی p_y نسبت به صفحه yz متقارن است، زیرا با انجام عمل انعکاس نسبت به صفحه yz ، علامت تابع موج آن تغییر نمی‌کند.

۱۰- گزینه «۲» صحیح است.

اوربیتال مولکولی π_g^* نسبت به مرکز تقارن، متقارن است و به صورت π_g^* (یا π_g) نمایش داده می‌شود. سه گزینه دیگر نسبت به مرکز تقارن، ضد متقارن هستند و به صورت π_u ، $(\sigma_u^* = \sigma_u)$ ، (δ_u^*, δ_u) نشان داده می‌شوند.

۱۱- گزینه «۳» صحیح است.

اوربیتال با علامت g (زوج)، نسبت به مرکز تقارن، متقارن است و اوربیتال با علامت u (فرد) نسبت به مرکز تقارن، ضد متقارن است.

۱۲- گزینه «۲» صحیح است.

در بوران‌های خنثی، تعداد اتم‌های بور با تعداد پیوندهای $3c-2e$ برابر است.

۱۳- گزینه «۴» صحیح است.

۱۴- گزینه «۴» صحیح است.

در بوران‌های خنثی تعداد اتم‌های بور برابر تعداد پیوندهای $3c-2e$ است.

۱۵ - گزینه «۲» صحیح است.

در طیف‌های فوتوالکترون، پیک با ساختار ظریف ارتعاشی، بیانگر این است که الکترون از یک اوربیتال مولکولی پیوندی یا ضد پیوندی جدا شده است. در مولکول N_2 پیک با ساختار ظریف در 17eV مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال مولکولی پیوندی π_u می‌باشد. این طیف نشان می‌دهد $2\sigma_y$ غیرپیوندی است. توجه داشته باشید در طیف فوتوالکترون فقط یک الکترون از مولکول جدا می‌شود.



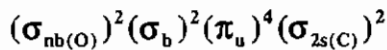
دو پیک تیز دیگر مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال‌های $1\sigma_u$ و $2\sigma_g$ می‌باشند که این دو اوربیتال به دلیل اختلاط $s - p$ به‌طور عمده ناپیوندی هستند (پیک‌های تیز مربوط به اوربیتال‌های مولکولی ناپیوندی هستند).

۱۶ - گزینه «۱» صحیح است.

در مولکول CO ، بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) اوربیتالی ناپیوندی است ($2s$ اتم کربن) و از آن‌جا که الکترون‌های ناپیوندی در مرتبه پیوند، طول پیوند و انرژی پیوند دخالتی ندارند، جدا شدن این الکترون‌ها تأثیری در استحکام پیوند ندارد.

۱۷ - گزینه «۲» صحیح است.

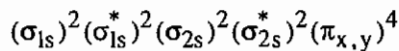
آرایش الکترونی مولکولی CO به صورت زیر است:



اوربیتال HOMO، σ_{nb} ناپیوندی است که به‌طور عمده خصلت اوربیتال $2s$ اتم کربن را دارد.

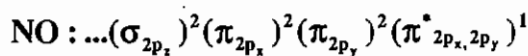
۱۸ - گزینه «۴» صحیح است.

آرایش الکترونی مولکول C_2 به صورت زیر می‌باشد:

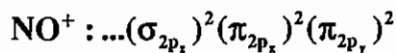


اثر اختلاط $s - p_z$ باعث شده تا سطح انرژی اوربیتال‌های π_{2p_x} و π_{2p_y} پایین‌تر از σ_{2p_z} قرار گیرد. در نتیجه مرتبه پیوند در مولکول C_2 برابر ۲ و هر دو پیوند از نوع π است.

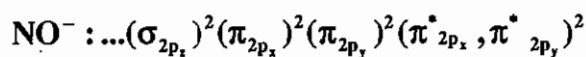
۱۹ - گزینه «۴» صحیح است.



$$NO \text{ مرتبه پیوند} = \frac{6-1}{2} = 2.5$$



$$NO^+ \text{ مرتبه پیوند} = \frac{6-0}{2} = 3$$



$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{6-2}{2} = 2$$



۲۰ - گزینه «۱» صحیح است.

شکل‌های (الف) و (ب) هر دو نشان‌دهنده هم‌پوشانی اوربیتال‌های دو اتم تشکیل اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی هستند. اما در شکل (الف) فاصله اوربیتال مولکولی پیوندی از دو اتم تفاوت چندانی ندارد، بنابراین برهم کنش دو اتم یک برهم کنش کووالانسی قوی است.

در شکل (ب) اوربیتال مولکولی پیوندی (یا جفت الکترون پیوندی) به اتم Y بسیار نزدیک‌تر است. اتم Y بار الکتریکی جزئی منفی (δ^-) به نسبت زیاد و اتم X بار الکتریکی جزئی (δ^+) به نسبت زیادی دارد، بنابراین پیوند X - Y خصلت یونی قابل توجهی دارد و برهم کنش بین دو اتم الکتروستاتیک قوی است.

۲۱ - گزینه «۱» صحیح است.

نمودارهای (۲ و ۳) به ترتیب اوربیتال‌های مولکولی ضدپیوندی و پیوندی حاصل از اوربیتال‌های $2p_x$ هستند. نمودار (۱) اوربیتال مولکولی ضد پیوندی حاصل از اوربیتال‌های اتمی $2p_y$ است.

۲۲ - گزینه «۲» صحیح است.

۲۳ - گزینه «۴» صحیح است.

پیوند دلتا از هم‌پوشانی صفحه‌ای اوربیتال‌های d ایجاد می‌شود.

۲۴ - گزینه «۳» صحیح است.

کم‌انرژی‌ترین پیک مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال تقریباً غیر پیوندی σ_{2p_z} و پیک بعدی، یعنی ناحیه a مربوط به جدا شدن الکترون از اوربیتال پیوندی $\pi_{x,y}$ یا π_{2p} است.

۲۵ - گزینه «۲» صحیح است.

بالاترین الکترون در مولکول NO در اوربیتال ضد پیوندی π^* است که جدا شدن آن ساده‌تر از جدا شدن الکترون از اوربیتال‌های اتمی N و O است و انرژی کمتری لازم دارد.

۲۶ - گزینه «۱» صحیح است.

اوربیتال HOMO، σ_{2s} اتم کربن است و چون اوربیتال‌های π^* (LUMO) نیز به اوربیتال‌های اتمی کربن نزدیک‌ترند سهم بیشتری از کربن دارند.

۲۷ - گزینه «۴» صحیح است.

$$S_2 : (\sigma_{3s})^2 (\sigma_{3s}^*)^2 (\sigma_{3p_z})^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_{x,y}^*)^2$$

$$S_2 = \frac{6-2}{2} = 2 \text{ درجه پیوندی}$$

$$NO^- : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_{x,y}^*)^2$$

$$NO^- \text{ - درجه پیوند} = \frac{6-2}{2} = 2$$

۲۸ - گزینه «۱ و ۳» صحیح است.

چون اوربیتال HOMO در N_2 و CO تقریباً غیر پیوندی است، پیک‌های HOMO، کم‌انرژی‌ترین پیک‌ها نیز هستند.

۲۹ - گزینه «۳» صحیح است.

اوربیتال‌های غیرپیوندی پیک‌های تیز ایجاد می‌کنند و اوربیتال‌های پیوندی و ضد پیوندی پیک‌های پهن یا چندتایی با ساختار ظریف ارتعاشی ایجاد می‌کنند.

۳۰ - گزینه «۲» صحیح است.

۳۱ - گزینه «۴» صحیح است.

۳۲ - گزینه «۱» صحیح است.

با توجه به نمودار اوربیتال مولکولی B_2 که آرایش $(\pi_u)^2 (1\sigma_u)^2 (1\sigma_g)^2$ دارد دو الکترون منفرد در π_u قرار دارد.

مولکول O_2 نیز آرایش $(\pi_g)^4 (\pi_u)^4 (2\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (1\sigma_g)^2$ دارد و شامل دو الکترون منفرد است.

آزمون‌های فصل پنجم و ششم

۱- کدام یک از گزینه‌های زیر دیامغناطیس است؟



۲- در کدام گونه چهار پیوند 3e-2e وجود دارد؟



۳- در کدام مولکول مرتبه پیوند O-O بیشتر است؟



۴- مرتبه پیوند در کدام یک از یون‌های زیر بیشتر است؟



۵- ترتیب زوایای پیوندی O-X-O در گونه‌های IO₄⁻ و BrO₃⁻، ClO₃⁻ کدام است؟



۶- در کدام مولکول زاویه پیوندی بین N و سایر اتم‌ها از همه کوچک‌تر است؟



۷- مرتبه پیوند در NO⁺، BF₃ و O₂⁻ به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



۸- کدام اوربیتال مولکولی نسبت به مرکز تقارن، متقارن است؟



۹- در طیف فوتوالکترون مولکول CO در مورد کم انرژی‌ترین پیک مشاهده شده کدام گزینه درست است؟

- (۱) مربوط به جدا شدن الکترون غیرپیوندی روی اتم اکسیژن است که به صورت چندتایی دیده می‌شود.
- (۲) مربوط به جدا شدن الکترون غیرپیوندی روی اتم کربن است و به صورت چندتایی دیده می‌شود.
- (۳) مربوط به جدا شدن الکترون غیرپیوندی روی اتم کربن است و به صورت یکتایی دیده می‌شود.
- (۴) مربوط به جدا شدن الکترون ضدپیوندی روی اتم اکسیژن است و به صورت یکتایی دیده می‌شود.

۱۰- در مورد رادیکال‌های آزاد CH₃ و CF₃ کدام گزینه درست است؟

- (۱) CF₃ هرمی و CH₃ مسطح است.
- (۲) CF₃ مسطح و CH₃ هرمی است.
- (۳) هر دو ساختار هرمی دارند.
- (۴) هر دو مسطح هستند.

۱۱- کدام یک از ساختارهای الکترون - نقطه‌ای زیر درست است؟



۱۲ - شکل هندسی کدام گونه شیمیایی صحیح است؟

(۱) BrF_5 : دوهرمی مثلثی (۲) ICl_2^- : خمیده (۳) CrO_4^{2-} : سطح مربعی (۴) ICl_2^+ : خمیده

۱۳ - در یون سوپراکسید مرتبه پیوند چند است؟

(۱) ۲ (۲) ۱۱/۵ (۳) ۱ (۴) ۲/۵

۱۴ - کدام یک از ترکیبات زیر دیا مغناطیس است؟

(۱) NO^+ (۲) NO (۳) NO^- (۴) C_2^+

۱۵ - در کدام مورد هم پوشانی اوربیتالها صفر است؟

(۱) $s+d_{z^2}$ (۲) $d_{z^2}+p_z$ (۳) $s+d_{xy}$ (۴) $s+p_x$

۱۶ - در کدام گونه جدا کردن یک الکترون طول پیوند را کاهش می دهد؟

(۱) CO (۲) N_2 (۳) NO^+ (۴) NO

۱۷ - بر اساس نظریه VSEPR شکل هندسی ClOF_2^+ و ClOF_2^- کدام است؟

(۱) دوهرمی مثلثی - چهار وجهی (۲) هشت وجهی - چهار وجهی
(۳) هرم با قاعده مربعی - هرمی (۴) هرم با قاعده مربعی - مثلثی

۱۸ - در کدام یک از گزینه های زیر مولکول خطی است؟

(۱) I_3^+ (۲) NO_2 (۳) O_3 (۴) I_3^-

۱۹ - کدام ترتیب در مورد طول پیوند N-N در N_2H_2 ، N_2F_2 و N_2H_4 صحیح است؟

(۱) $\text{N}_2\text{F}_2 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{N}_2$ (۲) $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{N}_2\text{F}_2 < \text{N}_2$ (۳) $\text{N}_2\text{F}_2 < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{N}_2$ (۴) $\text{N}_2\text{H}_4 > \text{N}_2\text{F}_2 > \text{N}_2$

۲۰ - در میدان هرم با قاعده مربعی پر انرژی ترین اوربیتال کدام است؟

(۱) d_{z^2} (۲) d_{xy} (۳) d_{yz} (۴) $d_{x^2-y^2}$

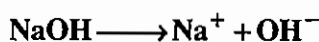
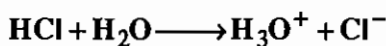
فصل هفتم

اسیدها و بازها

۱-۷ تعریفها

تعریف آرنیوس

طبق تعریف آرنیوس، اسید گونه‌ای است که در آب H^+ آزاد می‌کند و باز گونه‌ای است که در آب OH^- ایجاد می‌کند.



تعریف برونشتد - لوری

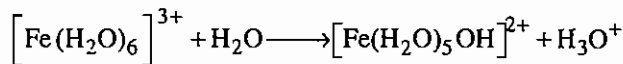
طبق تعریف برونشتد - لوری، اسید پروتون‌دهنده و باز پروتون‌گیرنده است.



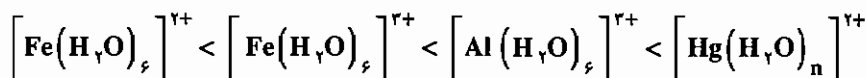
باز مزدوج اسید مزدوج باز اسید

اسید و باز سمت راست واکنش تعادلی را اسید و باز مزدوج می‌گویند. اگر واکنش به سمت راست پیش رود اسید و باز حاصل ضعیف‌تر از اسید و باز اولیه هستند. حلال خود می‌تواند اسید یا باز برونشتد - لوری باشد. در این مورد نقش هم‌تراز کنندگی حلال بسیار مهم است. در واقع رفتار اسیدی و بازی در یک حلال معین قابل بررسی است. برای مثال در آب هر اسید قوی‌تر از H_3O^+ می‌تواند به آب پروتون دهد. بنابراین اسید قوی‌تر از H_3O^+ در آب پایدار نیست. مثلاً در آب قدرت اسیدی HI و HBr یکسان است (چون حلال هم‌تراز کننده است) اما در استیک اسید ($HOAc$) این دو گونه به صورت اسید ضعیف عمل می‌کنند و قدرت آن‌ها قابل تشخیص است به طوری که HI قدرت اسیدی بیشتری از HBr دارد. انواع اسیدهای برونشتد - لوری به صورت زیر طبقه بندی شده‌اند:

الف) اسیدهای آکوا (آبکی): در این اسیدها پروتون اسیدی روی مولکول‌های آب است. در این گونه‌ها هرچه نسبت بار به شعاع ($\frac{q}{r}$) بیشتر باشد، قدرت اسیدی بیشتر است.



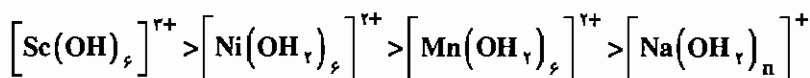
مثال (۱): ترتیب قدرت اسیدی را در سری اسیدهای زیر توجیه کنید.



حل: Fe^{2+} تشکیل اسید ضعیف‌تری از Fe^{3+} می‌دهد چون Fe^{2+} دارای شعاع بزرگ‌تری و بار کمتری است. افزایش بار آهن به (+۳) قدرت اسیدی کمپلکس را افزایش داده است. اسیدیته بیشتر ترکیب Al^{3+} نسبت به Fe^{2+} به دلیل شعاع کوچک‌تر آلومینیوم است. یون غیرعادی در این سری Hg^{2+} است. چون در این کمپلکس پیوند بیشتر کووالانسی بوده و بار مثبت Hg^{2+} روی اتم‌های اکسیژن مولکول‌های آب نیز پخش شده است در نتیجه قدرت اسیدی بیشتر است.

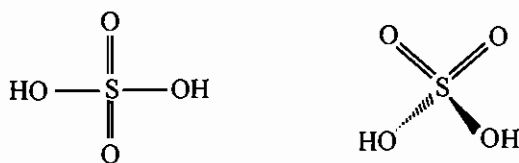
مثال (۲): اسیدهای $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{2+}$ ، $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{2+}$ ، $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3+}$ ، $[\text{Na}(\text{OH})_n]^+$ را به ترتیب قدرت اسیدی آن‌ها مرتب کنید.

حل:



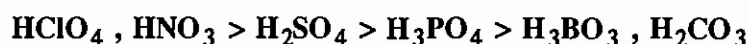
ب) اسیدهای هیدروکسو: در این گونه‌ها پروتون اسیدی از گروه هیدروکسیلی جدا می‌شود که در مجاورت آن گروه اکسو (=O) وجود ندارد. از این دسته می‌توان $\text{Si}(\text{OH})_4$ را نام برد.

ج) اکسو اسیدها: در این گونه‌ها پروتون اسیدی از گروه هیدروکسیلی جدا می‌شود که در مجاورت آن پیوند اکسو (=O) وجود دارد. برای مثال می‌توان از سولفوریک اسید و فسفریک اسید نام برد.



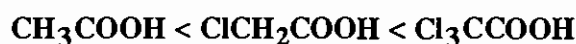
اکسو اسیدها فرمول عمومی $\text{O}_p\text{E}(\text{OH})_q$ را دارند و قدرت آن‌ها به سه عامل بستگی دارد. این سه عامل عبارت‌اند از:

(۱) **الکترون‌گاتیویته اتم مرکزی:** هر قدر الکترون‌گاتیویته اتم مرکزی بیشتر باشد قدرت اسیدی بیشتر است. بنابراین:

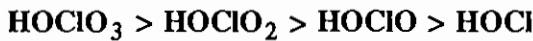


ضعیف متوسط قوی بسیار قوی

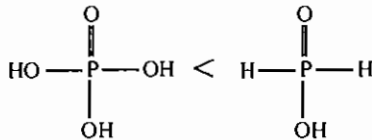
(۲) **اثر القایی استخلاف‌ها:** هرچه تعداد گونه‌های الکترون‌گاتیو متصل به اتم مرکزی بیشتر باشد، پیوند OH^- بیشتر پلاریزه شده و قدرت اسیدی بیشتر می‌شود.



(۳) **تعداد گروه‌های اکسو:** هرچه تعداد گروه‌های اکسو بیشتر باشد، قدرت اسیدی بیشتر است.



* قدرت اسیدی گونه‌های ارتوفسفریک اسید (H_3PO_4)، فسفریک اسید (H_3PO_3) و هیپوفسفره اسید (H_3PO_2) تقریباً یکسان است (قدرت اسیدی H_3PO_2 کمی بیشتر است).



(عدد اکسایش فسفر در هر دو گونه یکسان و برابر +۱ است.)

قوانین پاولینگ

قدرت اکسواسیدهای تک هسته‌ای را می‌توان با استفاده از دو قانون تجربی که توسط پاولینگ ارائه شده‌اند، تخمین زد:

$$1- \text{ برای هر اکسواسید با فرمول عمومی } \text{O}_p \text{E}(\text{OH})_q, \text{ pK}_a = 8 - 5p, \text{ O}_p \text{E}(\text{OH})_q$$

۲- مقادیر pK_a متوالی اسیدهای چند پروتونه ($q > 1$) به میزان ۵ واحد برای هر انتقال متوالی پروتون افزایش می‌یابد.

برای مثال، سولفوریک اسید $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ که دارای $p=2$ و $q=2$ است، پیش‌بینی می‌شود که دارای $\text{pK}_{a_1} = -2$, $\text{pK}_{a_2} = +3$ باشد.

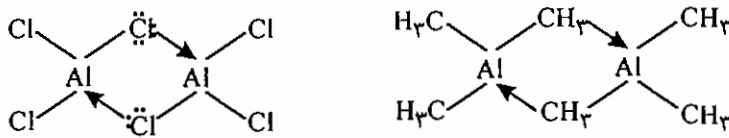
تعریف لوویس

طبق تعریف لوویس، اسید گونه‌ای است که زوج الکترون می‌گیرد (یعنی اوربیتال خالی دارد) و باز گونه‌ای است که زوج الکترون می‌دهد.



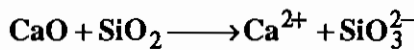
(ترکیب افزایشی) adduct اسید باز

برای مثال Al_2Cl_6 هر دو خصلت اسیدی و بازی را دارد. در حالی که $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ اسید و باز نیست و دارای دو پیوند سه مرکزی - دو الکترونی $3c - 2e$ است.



تعریف لاکس فلاد

طبق تعریف لاکس - فلاد، اسید گونه‌ای است که اکسیژن می‌گیرد و باز گونه‌ای است که اکسیژن می‌دهد.

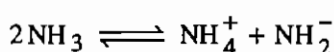
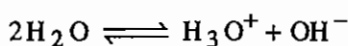


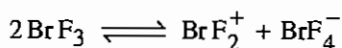
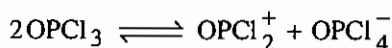
باز اسید

تعریف سیستم حلال

این تعریف در مواردی استفاده می‌شود که حلال یونش خود به خودی دارد. طبق این تعریف، اسید غلظت کاتیون حلال و باز غلظت آنیون حلال را افزایش می‌دهد.

بعضی از حلال‌ها که یونش خود به خودی دارند عبارت‌اند از:





سوال: در هر مورد تعیین کنید که گونه داده شده در حلال مورد نظر اسید است یا باز؟

(۲) اوره در حلال آمونیاک مایع

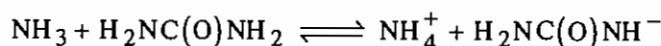
(۱) BrF_2 در حلال AsF_6^-

(۳) استیک اسید در حلال سولفوریک اسید

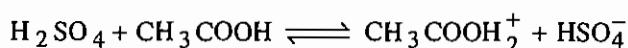
حل:

(۱) در فرآیند تفکیک $\text{BrF}_2^+ \text{AsF}_6^-$ کاتیون حلال BrF_3 یعنی BrF_2^+ افزایش می‌یابد، پس اسید است.

(۲) اوره در آب خنثی است ولی در آمونیاک مایع اسید است، زیرا طبق واکنش زیر کاتیون حلال NH_3 یعنی NH_4^+ را افزایش می‌دهد:

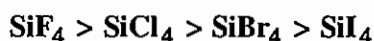


(۳) طبق واکنش زیر در حلال سولفوریک اسید، استیک اسید باز است، چون غلظت آنیون حلال را افزایش می‌دهد:

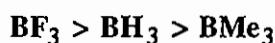


۷-۲ عوامل مؤثر در قدرت اسیدی و بازی

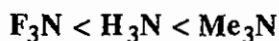
(۱) اثرات الکترونی: هر قدر گروه‌های الکترون‌گاتیوتر روی اتم مرکزی بیشتر باشند به دلیل اثرات القایی، خصلت اسیدی بیشتر است.



ترتیب خصلت اسیدی:



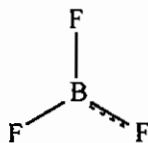
ترتیب خصلت اسیدی:



ترتیب خصلت بازی:

(۲) اثرات رزونانسی: در مواردی که تأثیر متقابل از نوع π در مولکول صورت می‌گیرد، خصلت اسیدی بر اساس اثرات القایی توجیه

نمی‌شود. برای مثال انتظار داریم خصلت اسیدی هالیدهای بور به صورت $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$ باشد، ولی روند مشاهده شده دقیقاً عکس است. در واقع هرچه قدرت تشکیل پیوند π بیشتر باشد خصلت اسیدی کمتر است و چون ترتیب تشکیل پیوند π در این گونه‌ها به صورت $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br}$ می‌باشد، روند قدرت اسیدی به صورت $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ است.



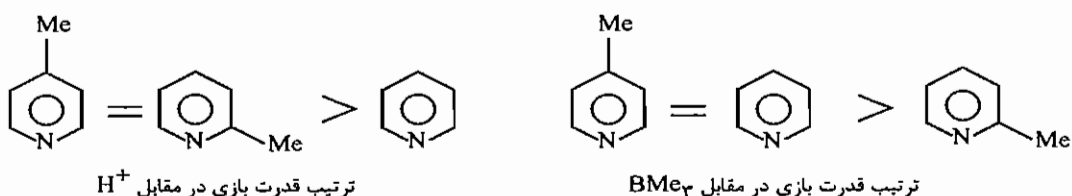
به علت همین تأثیر مقابل π ، استرهای B(OR)_3 اسیدهای فوق العاده ضعیفی هستند.

(۳) اثرات فضایی: اثرات فضایی در قدرت اسیدی و بازی تأثیر زیادی دارند. برای مثال قدرت بازی ۲-متیل‌پیریدین و ۴-متیل

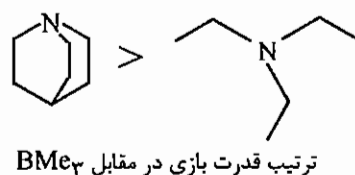
پیریدین در مقابل پروتون تقریباً یکسان است. این روند از اثر القایی معمولی گروه متیل انتظار می‌رود. ولی قدرت بازی پیریدین (در

مقابل پروتون) از این دو گونه کمتر است. ترتیب قدرت بازی پیریدین، ۲-متیل‌پیریدین و ۴-متیل‌پیریدین در مقابل H^+ و اسید

حجیم BMe_3 یکسان نیست.

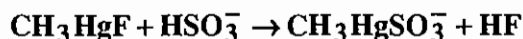


علت این مشاهده، ممانعت فضایی گروه متیل موقعیت ارتوی ۲-متیل پیریدین با گروه‌های متیل BMe_3 می‌باشد. اثرات فضایی در قدرت بازی را می‌توان با مقایسه قدرت بازی کینولیدین و تری‌متیل‌آمین در مقابل BMe_3 نیز مشاهده کرد.



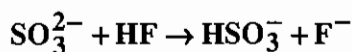
۷-۳ اسید و بازهای سخت و نرم

گونه‌های سخت کوچک هستند و قطبش‌پذیری کمی دارند و گونه‌های نرم به طور معمول بزرگ هستند و قطبش‌پذیری زیادی دارند. طبق اصل پی‌رسون، اسیدهای سخت پیوستن به بازهای سخت و اسیدهای نرم پیوستن به بازهای نرم را ترجیح می‌دهند. با استفاده از این قاعده در بسیاری از موارد می‌توان محصولات واکنش‌های اسید و باز را پیش‌بینی کرد. برای مثال واکنش‌های زیر را در نظر بگیرید:



باز سخت F^- در CH_3HgF ترجیح می‌دهد به اسید سخت H^+ در HSO_3^- متصل شود. افزون بر این باز نرم SO_3^{2-} ترجیح می‌دهد به اسید نرم HgF^+ متصل شود.

در استفاده از قانون اسید و باز سخت و نرم باید احتیاط لازم به کار رود. در مورد یک اسید یا باز قوی این امکان وجود دارد که جایگزین یک اسید یا باز ضعیف شود حتی اگر قاعده اسیدها یا بازهای سخت و نرم را نقض کند. واکنش زیر را در نظر بگیرید.



در واکنش فوق باز قوی و نرم سولفیت، جای باز ضعیف، ولی سخت F^- در کنار H^+ سخت را می‌گیرد. در جدول زیر اسید و بازهای سخت و نرم طبقه‌بندی شده‌اند.

جدول طبقه‌بندی اسیدهای سخت و نرم

اسیدهای سخت	
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, (Rb^+, Cs^+)$ $Be^{2+}, Be(CH_3)_2, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, (Ba^{2+})$ $Sc^{3+}, La^{3+}, Ce^{4+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Th^{4+}, U^{4+}, UO_2^{2+}, Pu^{4+}$ $Ti^{+4}, Zr^{+4}, Hf^{+4}, V^{+2}, Cr^{+3}, Cr^{+6}, MoO^{+3}, WO^{+4}, Mn^{+2}, Mn^{+7}, Fe^{+3}, Co^{+3}$ $BF_3, BCl_3, B(OR)_3, Al^{+3}, Al(CH_3)_3, AlCl_3, AlH_3, Ga^{+3}, In^{+3}$ $CO_2, RCO^+, NC^{+3}, Si^{+4}, Sn^{+4}, CH_3Sn^{+3}, (CH_3)_2Sn^{+2}$ $N^{3+}, RPO_2^+, ROPO_2^+, As^{3+}$ $SO_3, RSO_2^+, ROSO_2^+$ $Cl^{3+}, Cl^{7+}, I^{5+}, I^{7+}$	
(مولکول‌های تشکیل دهنده پیوند هیدروژنی)	
اسیدهای حد واسط	
$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ $Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, Os^{2+}$ $B(CH_3)_3, GaH_3$ $R_3C^+, C_6H_5^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}$ NO^+, Sb^{3+}, Bi^{3+} SO_2	
اسیدهای نرم	
$[Co(CN_5)]^{3-}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}$ $Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg^+, Hg^{2+}, CH_3Hg^+$ $BH_3, Ga(CH_3)_3, GaCl_3, GaBr_3, GaI_3, TI^+, TI(CH_3)_3$ کاربن‌ها، CH_2	
پذیرنده‌های π : تری نیتروبنزن، کلروآنیل، کینون‌ها، تتراسیانواتیلن و غیره.	
$HO^+, RO^+, RS^+, RSe^+, Te^{+4}, RTe^+$ $Br_2, Br^+, I_2, I^+, ICN, etc.$ O, Cl, I, N, RO, RO_2	
M^0 (اتم‌های فلز) و فلزات حجیم کاربن‌ها	

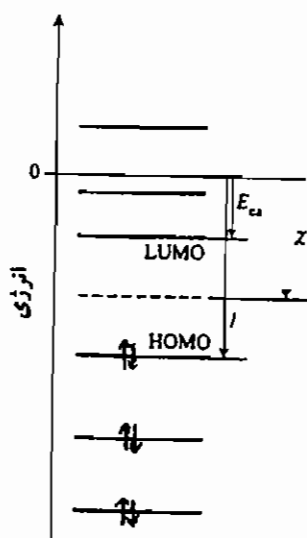
جدول طبقه‌بندی بازهای سخت و نرم

بازهای سخت	$\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{N}_2\text{H}_4$ $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{ROH}, \text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}$ $\text{CH}_3, \text{COO}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-$ $\text{F}^-, (\text{Cl}^-)$
بازهای متوسط	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{N}_3^-, \text{N}_2$ $\text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-}$ Br^-
بازهای نرم	H^- $\text{R}^-, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{CN}^-, \text{RNC}, \text{CO}$ $\text{SCN}^-, \text{R}_3\text{P}, (\text{RO})_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}$ $\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ I^-

مبانی سختی اسید و باز

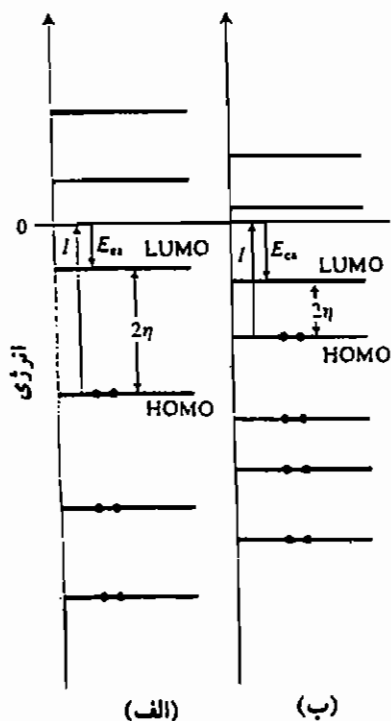
الف) در مورد گونه‌های تک اتمی، میانگین انرژی‌های یونش و الکترون‌خواهی (تفاوت آخرین تراز انرژی اتم و اولین تراز انرژی اشغال شده)، یعنی در واقع الکترونگاتیوی اتم را می‌توان ملاک سختی و نرمی آن قرار داد.

هر چه دو سطح انرژی مرزی اتم یا یون فاصله بیشتری از یکدیگر داشته باشند؛ یعنی هر چه انرژی الکترون‌خواهی اتم یا یون کمتر و انرژی یونش آن بیشتر باشد، آن اتم یا یون سخت‌تر است. زیرا سختی و نرمی گونه‌های شیمیایی به قطبش‌پذیری آن‌ها بستگی دارد. چون هر چه گونه‌ای سخت‌تر باشد قطبش‌پذیری آن در میدان الکتریکی کمتر خواهد بود.



هر چه تفاوت دو سطح انرژی مرزی اتم یا یونی کمتر باشد، در این صورت قطبش پذیری اتم یا یون بیشتر و این گونه‌ها نرم‌تر خواهند بود. به همین دلیل عنصرهای سنگین‌تر گروه‌ها در جدول تناوبی، گونه‌های نرم‌ترند.

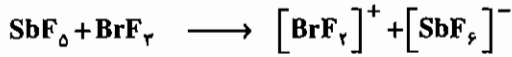
(ب) در مورد مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی، بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی، هر چه تفاوت سطح انرژی بالاترین تراز اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) با پایین‌ترین تراز اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) زیادتر باشد، سختی مولکول یا یون بیشتر خواهد بود.



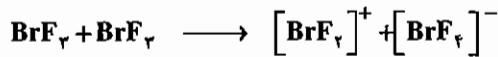
هر چه تفاوت HOMO و LUMO کمتر باشد، امکان تغییر آرایش الکترونی و قطبش‌پذیری مولکول یا یون بیشتر و نرمی آن بیشتر است.

حلال‌ها در نقش اسید و باز

بیشتر حلال‌ها می‌توانند دهنده زوج الکترون یا پذیرنده آن باشند و بنابراین می‌توان آن‌ها را باز لوییس یا اسید لوییس دانست. عمدتاً وقتی یک ماده در یک حلال حل می‌شود یک واکنش جابه‌جایی صورت می‌گیرد. برای مثال:



در این واکنش اسید لوییس قوی SbF_5 می‌تواند یک یون F^- را از BrF_3 جذب کند. در این‌گونه موارد هنگامی که ماده حل شونده غلظت کاتیون حلال را افزایش دهد آن ماده در آن حلال یک اسید محسوب می‌شود. توجه داشته باشید که یک تفکیک خود به خودی برای بعضی حلال‌ها وجود دارد برای مثال:



چون وجود SbF_5 غلظت کاتیون $[\text{BrF}_2]^+$ را افزایش داده، لذا این گونه اسید لوییس محسوب می‌شود.

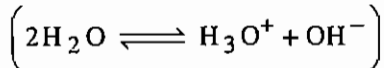
مثال: کدام جسم حل شدنی در حلال داده شده به صورت اسید رفتار می‌کند؟

الف) NaF در BrF_3

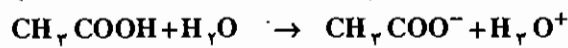


باز

NaF در نقش باز می‌باشد، زیرا آنیون مربوط به حلال را افزایش داده است.



ب) CH_3COOH در آب:

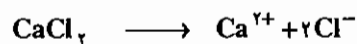
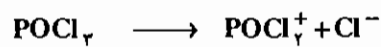


اسید

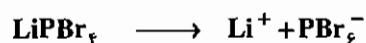
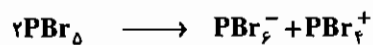
CH_3COOH در نقش اسید می‌باشد، زیرا کاتیون مربوط به حلال را افزایش داده است.

ج) CaCl_2 در POCl_3 :

حل شونده، آنیون مربوط به حلال را افزایش داده، پس باز می‌باشد.

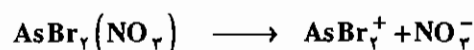
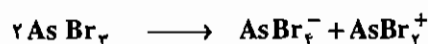


د) LiPBr_6 در PBr_5 :



چون آنیون حلال افزایش یافته است، پس باز است.

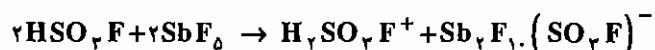
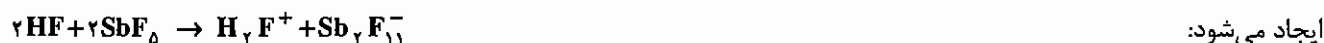
ه) $\text{AsBr}_2(\text{NO}_3)$ در AsBr_3 :



چون کاتیون حلال افزایش یافته است، پس اسید است.

سوپر اسیدها

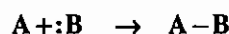
محلول‌های اسیدی با اسیدیته بالاتر از سولفوریک اسید را سوپراسید می‌نامند. چنین محلول‌هایی را با تابع اسیدیته هامت (Hammett) اندازه‌گیری می‌کنند. به عنوان مثال از افزایش SbF_6 به اسید نسبتاً ضعیف HF در آب سوپر اسید قوی به شکل زیر



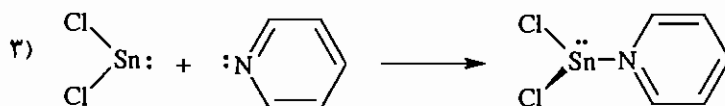
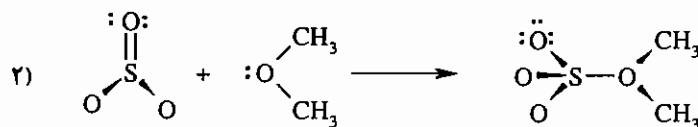
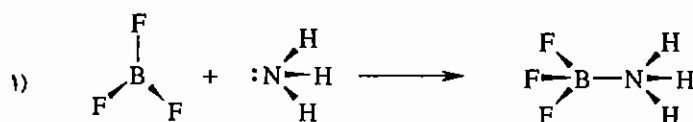
این ترکیب HSO_3F-SbF_6 به اسید جادویی نیز معروف می‌باشد.

واکنش‌های مهم اسید و باز

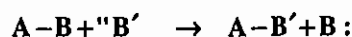
الف) ساده‌ترین واکنش اسیدی و بازی لوویس در فاز گازی یا حلال‌های غیر کوردینه شونده، تشکیل کمپلکس است:



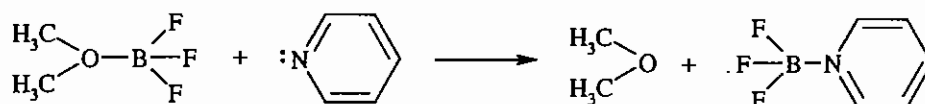
سه نمونه مثال از این نوع عبارت‌اند از:



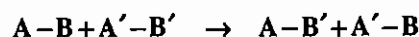
ب) واکنش‌های جابه‌جایی که در آن یک باز لوویس با باز لوویس دیگری طبق واکنش زیر جابه‌جا می‌شود:



مثال:

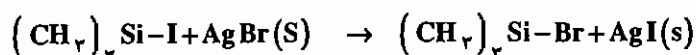


ج) واکنش‌های جابه‌جایی دوتایی که در آن اسید و باز لوویس در یک کمپلکس جای خود را با اسید و باز لوویس دیگری



تعویض می‌کنند:

مثال:



در این جا یون Br^- ، یون I^- را جابه‌جا می‌کند. این امر با تشکیل انرژی شبکه AgI تقویت می‌شود.

مجموعه سوالات کنکور کارشناسی ارشد - اسیدها و بازها

۱- در ترکیب $(CH_3)_3SnCl_2 \cdot 6 CH_3NO_2$ که می توان آن را محصول افزایشی بین یک اسید و باز لوئیس در نظر گرفت، چند اتم با اوربیتال های sp^3 وجود دارند؟

(ورودی ۷۲)

- (۱) ۳ (۲) ۵ (۳) ۶ (۴) ۸

۲- در مقابل NH_3 به عنوان باز لوئیس، کدام مولکول ضعیف ترین اسید لوئیس است؟

(ورودی ۷۴)

- (۱) BF_3 (۲) BCl_3 (۳) BMe_3 (۴) BPh_3

۳- کدام ترکیب در مورد قدرت نسبی اسیدهای لوئیس درست است؟

(ورودی ۷۶)

- (۱) $BBr_3 > BCl_3 > BF_3 > BMe_3$ (۲) $BF_3 > BCl_3 > BBr_3 > BMe_3$
 (۳) $BBr_3 > BMe_3 > BCl_3 > BF_3$ (۴) $BMe_3 > BBr_3 > BCl_3 > BF_3$

۴- کدام ماده حل شده، در حلال داده شده به صورت اسید عمل می کند؟

(ورودی ۷۶)

- (۱) $CaCl_2$ در $POCl_3$ (۲) $LiPBr_6$ در PBr_5
 (۳) $AsBr_2(NO_3)$ در $AsBr_3$ (۴) KHF_2 در HF

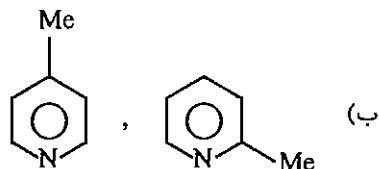
۵- کدام اسید از همه ضعیف تر است؟

(ورودی ۷۵)

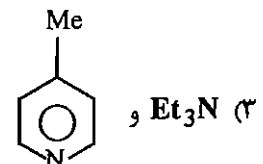
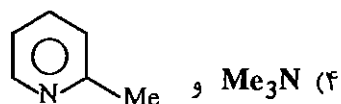
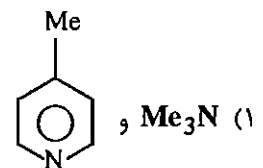
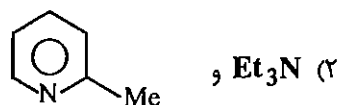
- (۱) HO_3SF (۲) H_5IO_6 (۳) $HBrO_4$ (۴) H_2CrO_4

۶- از هر مجموعه کدام گونه نسبت به $B(CH_3)_3$ باز قوی تری است؟

(ورودی ۸۱)



(الف) Me_3N , Et_3N



۷- کدام گونه قدرت اسیدی بیشتری دارد؟

(ورودی ۸۲)

- (۱) $[Na(H_2O)_6]^+$ (۲) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (۳) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (۴) $[Se(H_2O)_6]^{3+}$

۸ - تعداد هیدروژن‌های یونش‌پذیر در اسیدهای PO_3H_3 و PO_2H_3 به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) 2, 1 (۲) 1, 2 (۳) 2, 2 (۴) 3, 2

۹ - کدام مطلب در ارتباط با نظریه اسید و باز سخت و نرم، درست است؟ (ورودی - ۸۵)

- (۱) اتم عنصرهای سنگین‌تر جدول تناوبی، گونه‌های سخت‌تری‌اند.
 (۲) هر چه انرژی الکترون‌خواهی اتم یا یون بیشتر و انرژی یونش آن کمتر باشد، سختی آن بیشتر است.
 (۳) هر چه تفاوت انرژی **HOMO** و **LUMO** در مورد گونه‌ای کمتر باشد، قطبش‌پذیری و نرمی آن بیشتر است.
 (۴) بر اساس قاعده پیرسن واکنش $\text{HgI}_2 + \text{BeF}_2 \longrightarrow \text{HgF}_2 + \text{BeI}_2$ خودبه‌خودی است.

پاسخنامه سوال های کنکور سراسری - اسیدها و بازها

۱ - گزینه «۳» صحیح است.

۲ - گزینه «۴» صحیح است.

اوربیتال خالی **B** در BPh_3 در رزونانس با الکترون های غیر مستقر سیستم آروماتیک می باشد و تمایل کمتری به پذیرش جفت الکترون های NH_3 دارد.

۳ - گزینه «۱» صحیح است.

در مورد سه ترکیب $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ در متن بحث شده است و BMe_3 به علت اثر القایی **Me** (دهنده الکترون) کمترین تمایل برای جذب جفت الکترون را دارد.

۴ - گزینه «۳» صحیح است.

۵ - گزینه «۲» صحیح است.

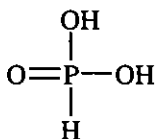
۶ - گزینه «۱» صحیح است.

اسید لوییس $B(CH_3)_3$ با مزاحمت فضایی زیاد، تمایل به تشکیل محصول افزایشی (Adduct) با بازی را دارد که در اطراف زوج الکترون های آزاد آن مزاحمت فضایی کم باشد.

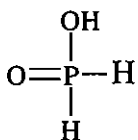
۷ - گزینه «۴» صحیح است.

۸ - گزینه «۱» صحیح است.

همیشه در اکسی اسیدها ساختار متداول ناشی از اتصال **O** و **OH** به اتم مرکزی ایجاد نمی شود. گاهی اوقات در این اسیدها مشاهده می شود که یک اتم **H** مستقیماً به اتم مرکزی وصل شده است. برای مثال فسفرو اسید H_3PO_3 یک اسید دو پروتونه است و یک پیوند **P-H** دارد که **H** در آن غیر اسیدی است.



H_3PO_2 دو پیوند **P-H** دارد بنابراین اسید یک پروتونه است.



۹ - گزینه «۳» صحیح است.

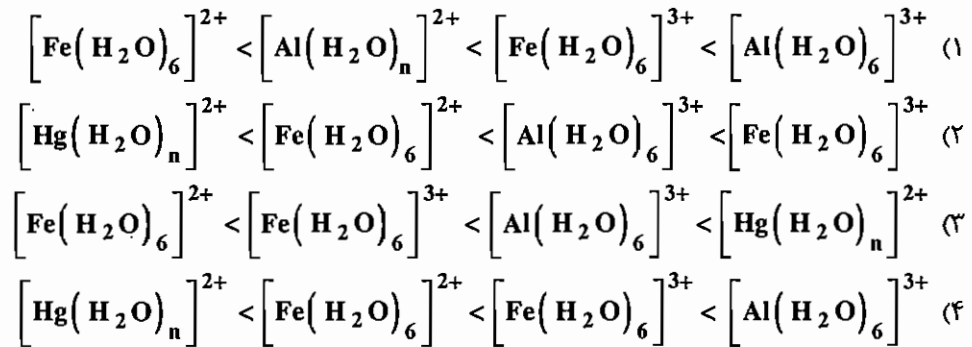
به متن درس مراجعه شود.

آزمون

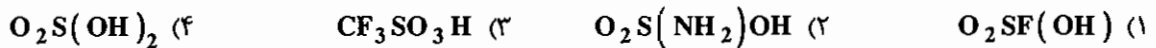
۱- کدام گونه قدرت اسیدی بیشتری دارد؟



۲- ترتیب قدرت اسیدی در کدام گزینه درست است؟



۳- قدرت اسیدی کدام گونه کمتر است؟



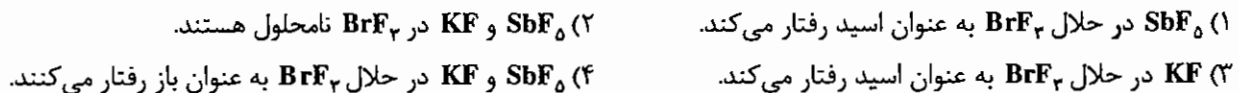
۴- در زوج‌های $(\text{H}_3\text{C})_2\text{O}$ و $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ و نیز $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ و $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ کدام ترکیب‌ها بازی‌تر هستند؟



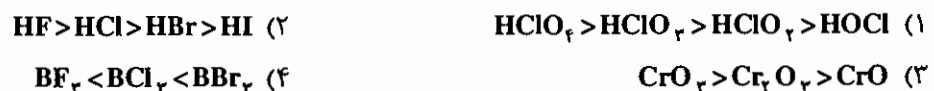
۵- ترتیب پایداری کمپلکس‌های $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ با BX_3 کدام است؟



۶- کدام یک از گزینه‌های زیر صحیح است؟



۷- ترتیب قدرت اسیدی در کدام گزینه نادرست است؟



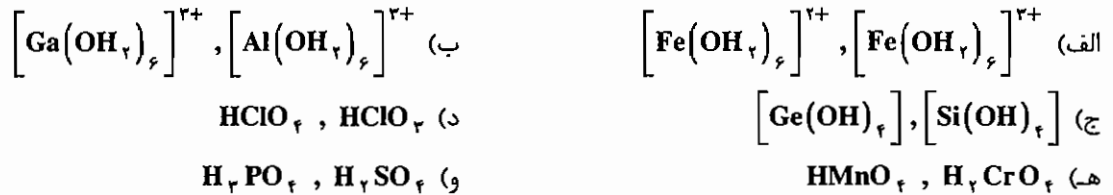
۸- کدام اسید ضعیف‌تری است؟



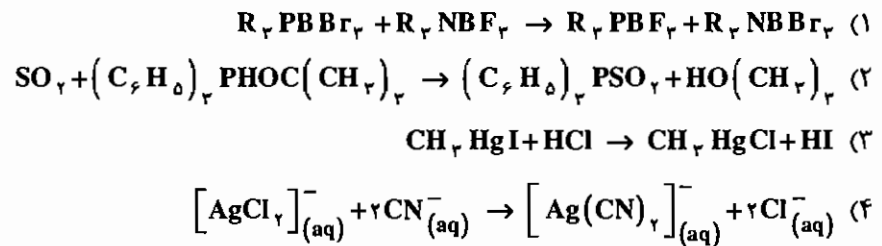
۹- کدام یک از اسیدهای زیر اسید قوی‌تری است؟



۱۰- از زوج‌های زیر کدام یک اسید قوی‌تری است؟



۱۱- با در نظر گرفتن مفهوم سختی - نرمی مشخص کنید کدام یک از واکنش‌های زیر دارای ثابت تعادل بزرگ‌تر از یک هستند؟



۱۲- در واکنش $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ بر اساس نظریه برونشتد - لوری، نقش آب کدام است؟

- ۱) حلال ۲) باز ۳) آمفوتر ۴) اسید

۱۳- پیریدین ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) چگونگی ترکیبی است؟

- ۱) باز سخت ۲) اسید سخت ۳) اسید نرم ۴) باز نرم

۱۴- BF_3 با کدام گونه بهتر واکنش داده و ترکیب پایدارتری تشکیل می‌دهد؟

- ۱) SO_2 ۲) BH_3 ۳) NH_3 ۴) SCN^-

۱۵- پیشگویی کنید که ثابت تعادل واکنش‌های زیر کدام بزرگ‌تر از یک هستند و کدام کوچک‌تر؟

