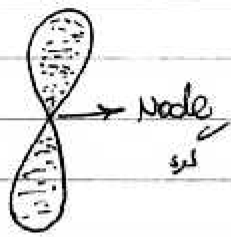
@dore_chem : کانال تلگرام

SUBJECT:
Year( )Month( )Date( )

شیمی عمومی - دکتر فراهانی

رابطهٔ دبروی C ← سرعت نور $h\nu = h\frac{c}{\lambda} = mc$

هرچه جرم ذره کمتر باشد طول موج آن کوچکتر است.



P orbital

احتمال حضور الکترون در هر دو لوب یکسان است. اما احتمال حضور آن در گره صفر است. چون الکترون خاصیت موجی دارد به آن اجازه می‌دهد که بدون حضور در گره در دو لوب حضور داشته باشد.

اوربیتال تابعی از حضور الکترون در فضاست. مانند x^2 حول $\psi^2 = f(x,y,z) \rightarrow$ تابع موج الکترون

شرودینگر تابع موج را به دست آورد.

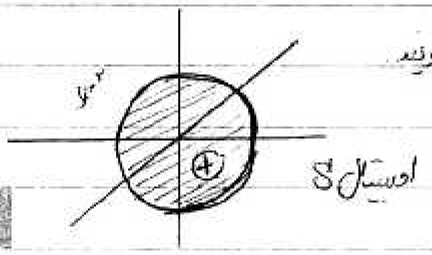
معادله شرودینگر: $H\psi = E\psi$

$y = x^2 \quad \frac{d}{dx} y = 2x \Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} = 2$

H در معادله یک اپراتور ریاضی است که به آن « Hamiltonian » اپراتور هامیلتونی می‌گویند.

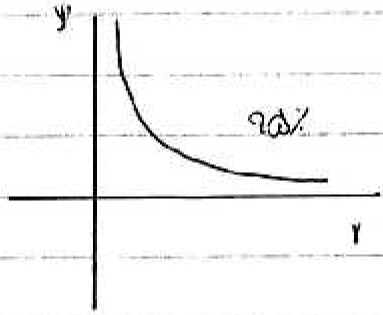
ψ تابع موج الکترون، E انرژی الکترون است. وقتی معادله حل شود ψ به دست می‌آید.

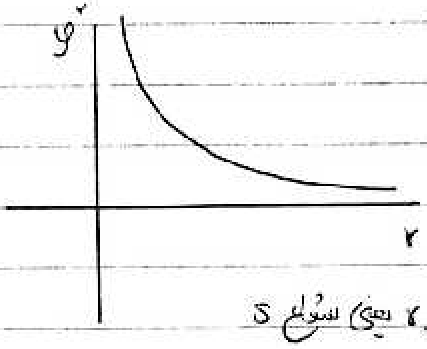
آنچه رسم می‌شود ψ^2 است که به آن تابع احتمال می‌گویند.



اوربیتال S

+ یا منفی علامت تابع موج است. شکل رسم شده متعلق به ψ است اما نمودار ψ^2 است.

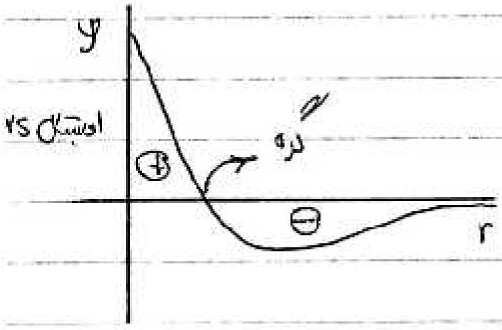


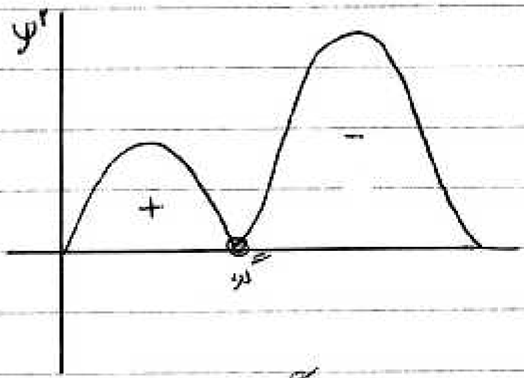


تابع موج رادیال

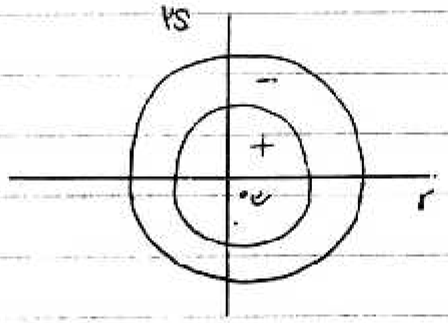
احتمال حضور الکترون خارج از r یعنی سطوح s

تقریباً صفر است. نمودار اوربیتال 2s همان 1s است اما بزرگتر. چون تابع موج اوربیتال 2s با 1s متفاوت است.





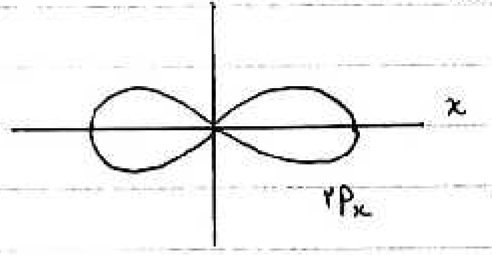
اوربیتال داخلی را نباید با 1s اشتباه گرفت



بین این دو دایره یک گره وجود دارد.

با وجود آن که e مشخص شده فاصلهٔ یکسانی از هسته دارند

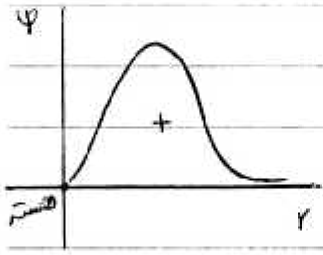
یعنی همان فاصلهٔ 1s را دارند اما انرژی آن‌ها متفاوت است.

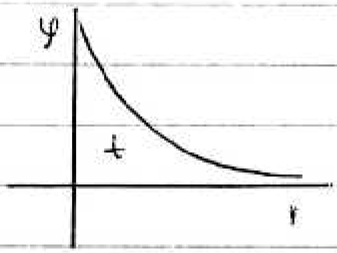


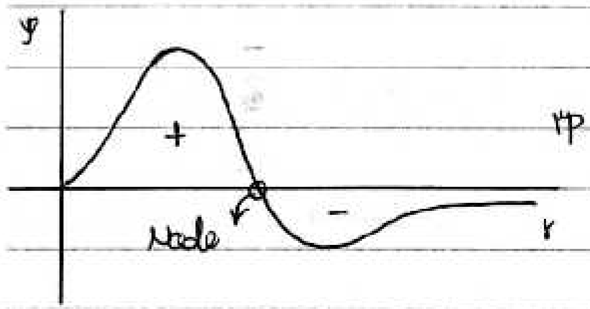
angular تابع موج زاویه‌ای

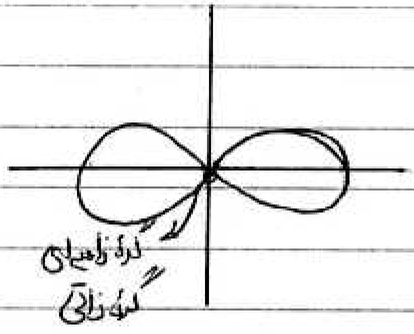
اوربیتال ۲P روی هسته صفر است اما 2S صفر

نیست. تابع موج شعاعی Radial



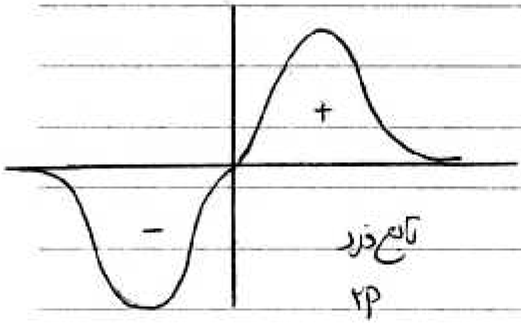


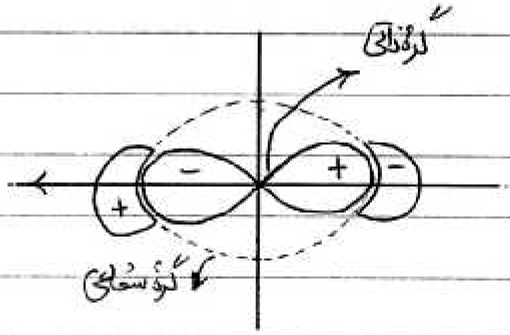


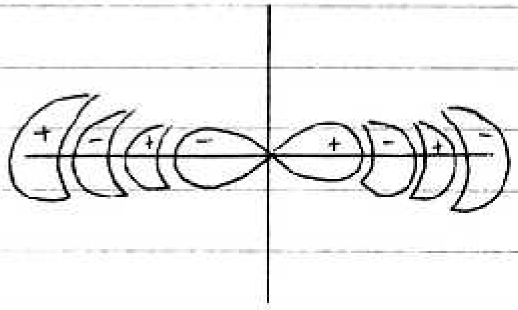

گره زاویه‌ای
گره ذاتی

اوربیتال P فرد و اوربیتال S زوج است چون نسبت به نیمساز x و y قرینه است.

اوربیتال ۳P هم یک گره زاویه‌ای و یک گره ذاتی دارد.




گره ذاتی
−
+
−
+
گره شعاعی



شکل کلی اوربیتال است و هر چه فاصله از هسته

بیشتر می‌شود تعداد لوبها بیشتر است.

در اتم‌های که یک الکترون دارند (Hydrogen like) سطح انرژی اوربیتال تنها به n وابسته است.

دافعه الکترون‌ها موجب می‌شود که در اتم‌های غیرهیدروژنی دارند سطح انرژی اوربیتال‌ها یکسان نباشد

اوربیتال‌هایی که n+l کوچکتری داشته باشند پایدارتر است.

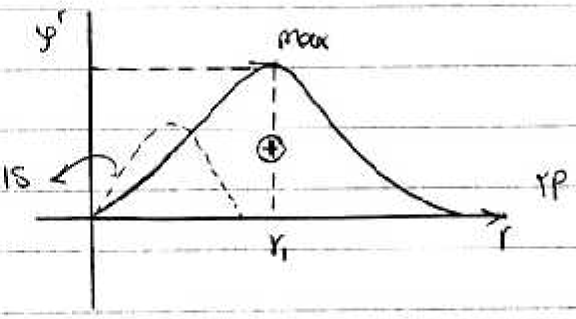
l ← عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی

l برای اوربیتال s صفر است یعنی جهت‌گیری خاصی ندارد بنابراین کروی است

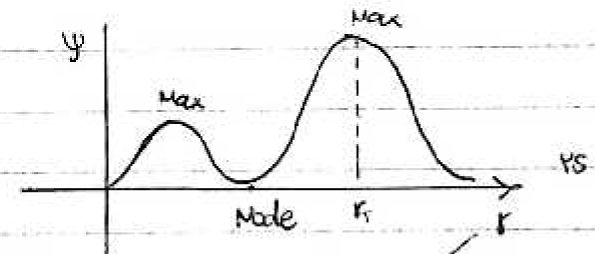
برای p سه حالت ۱ ، ۰ ، ۱- وجود دارد.

ml ← مؤلفه اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتال

ms ← عدد کوانتومی ± به معادله شرودینگر ربطی ندارد.



با وجود اینکه r₂ > r₁ اما چون 2s یک max کوچکتر دارد به هسته نزدیکتر و پایدارتر است.



با توجه به نمودار Max دوم 2s اثر نفوذی

1s را احساس نمی‌کند اما 2p احساس می‌کند. پس جاذبه هسته روی

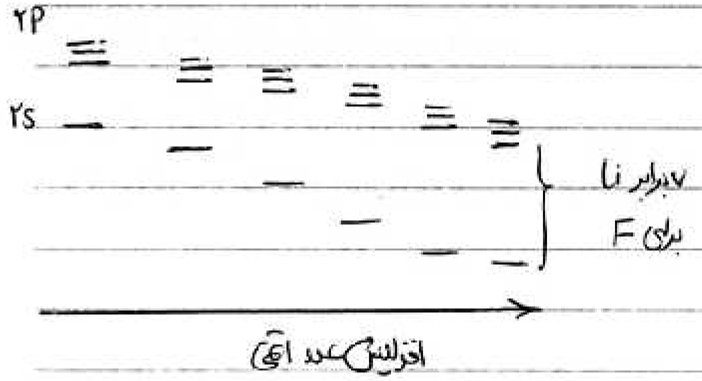
۲S پُرتر است. اگر اتم تک الکترونی باشد آن گاه دیاگرامی ۲ Max ۲S با ۲P برابر می شود پس انرژی یکسانی دارند.

مجموعهٔ ۳ اوربیتال P، ۵ اوربیتال d و ۷ اوربیتال f کروی شکل است. قضیهٔ اون ـ سولد
unsold Theory

تابع موج کل الکترونی هر لایه = آرایش الکترونی

سطح انرژی ۲P و ۲S بسیار به هم نزدیک است.

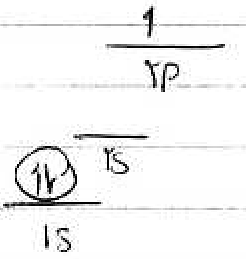
سمت تناوب از چپ به راست فاصله بین ۲S و ۲P فاصله زیاد می شود. هرچه عدد اتمی بیشتر شود کوچکتر و فاصله آن ها از هسته کمتر می شود. سطح انرژی ۲P اکسیژن از ۲P نیتروژن پایین تر است اما با این وجود پایینی آن کمتر است.



فاصله اوربیتال ها از هسته کم می شود

اما فاصله بین اوربیتال ها زیاد می شود.

وقتی الکترون کنده می شود سطح انرژی اوربیتال تغییر نمی کند. که به آن تقریب کوپمانز می گویند.



انرژی یونش اوربیتال ۲P با سطح انرژی آن متفاوت است چون الکترون های ۱S اثر پوششی ایجاد می کنند.

بین الکترون‌ها در حالت ۲ انرژی تبادلی   ↑ ↑ __ ①   ↑↓ __ __ ②

وجود دارد و دافعه دارند بنابراین حالت ۱ پایدارتر است.

سطح انرژی الکترون با سطح انرژی اوربیتال برابر نیست چون دافعه بین الکترون وجود دارد. بنابراین انرژی ترازش

۱ و ۲ باهم متفاوت است.

↑ __ ↓ (۲)   ↑↓ __ __ (۱)   کربن ، ↑ ↑ __

↑↓

↑↓ Ground state

حالت ۱ از حالت GS ناپایدارتر است. نمی‌توان بین

G.S حالت پایه

پایداری ۲ را مقایسه کرد. به هر کدام یک ریزحالت می‌گویند.

برای کربن ۱۵ تا ریزحالت وجود دارد. تعداد ریزحالت‌های هر سطح انرژی از رابطه (2S+1)(2l+1)

به دست می‌آید که S که مجموع اسپین‌هاست.

__ __ __ ۵

__ (۰+۱)(۰+۱) = ۱

__ (۲+۱)(۲+۱) = ۹

سرفصل‌های معدنی

ساختار اتم - پیوندهای کووالانسی - جامدات یونی - اسیدها و بازها

شیمی عمومی براون - جلد دانشگاهی صنعتی شریف

شیمی معدنی تصویری - نشر دانشگاهی   شیمی معدنی مسلر جلد اول

نکات ، برای تمام اوربیتال‌ها به غیر از s نمودار ۲-ψ از صفر می‌گذرد

نخستین اوربیتال از هر نوع (1s، 2p، 3d، 4f) به جز دیرا که صفر است همه جا مثبت است.

برای دومین و سومین اوربیتال هر نوع به ترتیب ۱ و ۲ گره شعاعی وجود دارد

برای ns ، np ، nd ، nf به ترتیب n-1 ، n-2 ، n-3 ، n-4 گره وجود دارد.

* نظریه‌های پیوندی

۱- نظریه لوییس   :Cl..Be..Cl: H:H

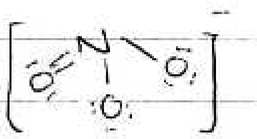
Be در $BeCl_2$ به هشتایی نرسیده و کمبود الکترون دارد. به چنین عناصری اسید لوییس می‌گویند. در فاز گازی پایدارند.

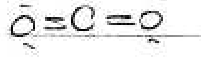
اما جامد می‌تواند $[BeCl_4]^{2-}$ را تشکیل دهد.

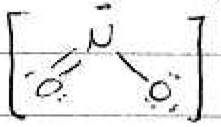
NO_3^- $24e^-$ $\xrightarrow{}$ $8e^-$ ۴ پیوند
$4\times8=32$

NO_2^- $18e^-$ $\xrightarrow{}$ $6e^-$ ۳ پیوند
$3\times8=24e^-$

CO_2 $16e^-$ $\xrightarrow{}$ $8e^-$ ۴ پیوند   هر پیوند ۲ الکترون می‌خواهد ⇐
$3\times8=24$



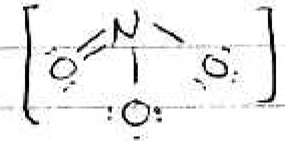




بار قراردادی formal charge باری که یک اتم در یک مولکول خواهد داشت اگر الکترونگاتیوی تمام اتم‌ها با هم برابر

مالکیت الکترونی اتم در مولکول - تعداد الکترون‌های اتم در حالت آزاد = بار قراردادی
ownership

مالکیت : الکترون‌های ناپیوندی + $\frac{1}{۲}$ × الکترون‌های پیوندی

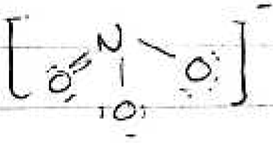


O اکسیژن : $۶e^- - (۶ + \frac{1}{۲} \times ۲) = -1$

O نیتروژن : $۵e^- - (۰ + \frac{1}{۲} \times ۸) = +1$

$\sum F_i C_i =$ بار مولکول

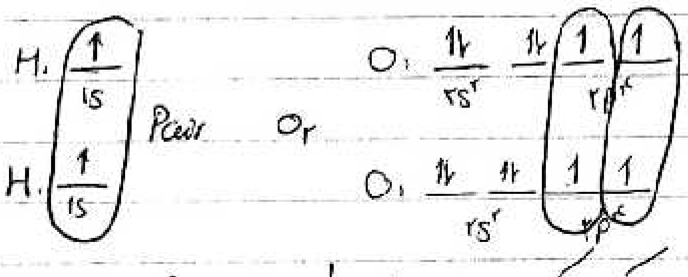
عدد اکسایش = باری که یک اتم در مولکول ما خواهد داشت اگر الکترون را به اتم الکترونگاتیوتر واگذار کرد.



O اکسیژن $۶ - ۸ = -۲$

O نیتروژن $۵ - ۰ = +۵$

۲_ تئوری پیوند والانس توصیف کوانتومی تئوری لوئیس



پیوندهای لایه والانس را رسم می‌کنیم.

دوپیوند O=O

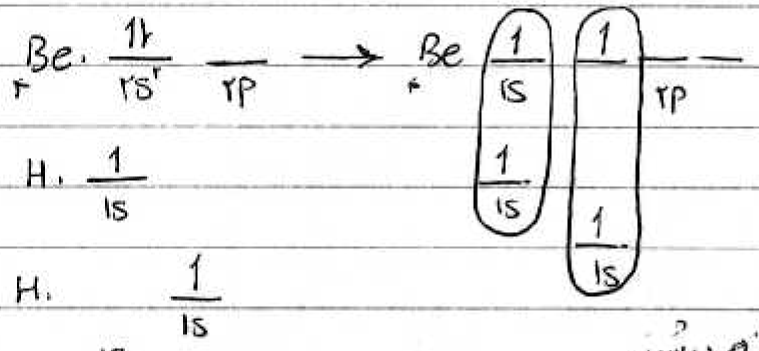
ترکیباتی که در ساختارشان تک الکترون ندارند دیامغناطیس نامیده می‌شوند.

در ترکیباتی که در ساختار آن تک الکترون وجود دارد پارامغناطیس نامیده می‌شوند و توسط میدان جذب می‌شوند.

تجربه نشان می‌دهد O_2 پارامغناطیس است که این نقص این نظریه است.

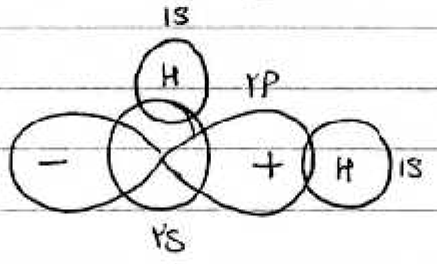
برای مولکول‌های چند اتمی ابتدا آرایش الکترونی اتم مرکزی را رسم می‌کنیم. سپس گروه‌های متصل (لیگاند)

BeH_2



برانگیختگی excitation نیازمند انرژی است.

برانگیختگی و تشکیل پیوند همزمان انجام می‌شوند



آیا طول این دو پیوند با هم برابر است؟ هم‌پوشانی 1s و 2s بیشتر و طول آن کمتر است.

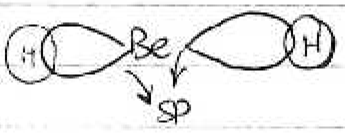
هیبریداسیون: ترکیب کردن اوربیتال‌های اتمی یک اتم است تا اوربیتال‌های هم‌انرژی به وجود بیاید.

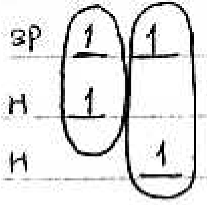
اصل بقای اوربیتال: در ترکیب اوربیتال‌ها تعداد اوربیتال‌ها تغییر نمی‌کند.

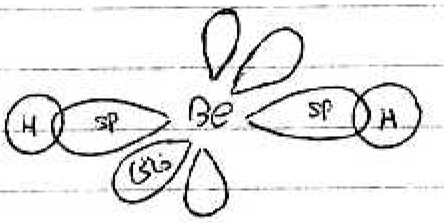
اوربیتال‌های هیبریدی از اوربیتال‌های اتمی پایدارتر است.

$1s + 2p \longrightarrow 3sp^2$

$1s + 3p \longrightarrow 4sp^3$

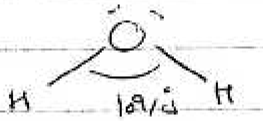


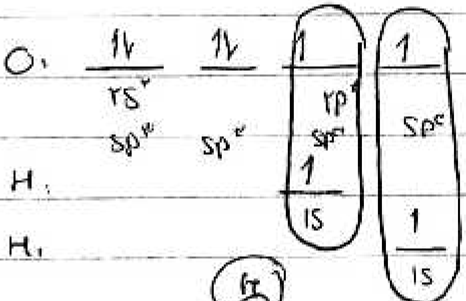


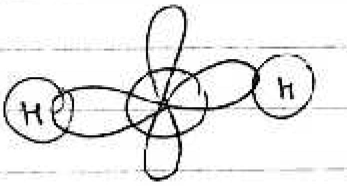

H
sp
Be
sp
H
خالی

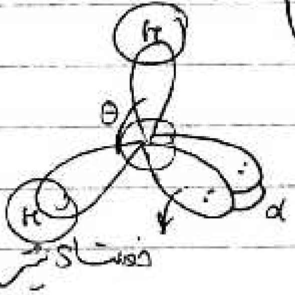
انرژی اوربیتال‌های هیبریدی میانگین اوربیتال‌های اتمی است.

نحوه تشکیل مولکول آب طبق نظریه پیوند والانس




O:
2s²
sp³
sp³
2p⁴
sp³
sp³
H:
1s
H:
1s





زاویهٔ α با θ متفاوت است.

$$\cos\theta = \frac{S}{S-1} = \frac{P-1}{P}$$

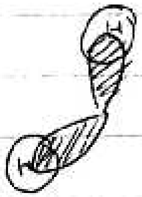
θ: زاویه بین اوربیتال‌های هیبریدی هم ارز

S: خصلت s اوربیتال هیبریدی   P: خصلت P اوربیتال‌های هیبریدی   θ = ۱۰۴/۵°

cos ۱۰۴/۵° = -۰/۲۵

S = ۰/۲   P = ۰/۸

در PH_3 زاویهٔ ۹۱° است ⇐ خصلت s آن کم و گفته می‌شود هیبرید ندارد.

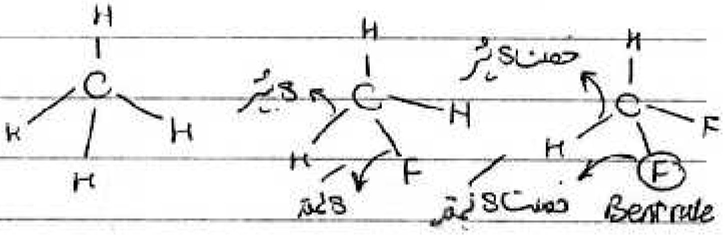


S = ۰/۴
P = ۱/۶ ⟶ تقسیم s و P به اوربیتال‌های دیگر می‌رسد.

$S = ۰/۶ \div ۲ = ۰/۳$ $P = ۱/۴ \div ۲ = ۰/۷$ $\alpha = ۱۱۵^\circ$

قاعده بنت Bent rule: گروه‌های الکترون‌کشنده تمایل دارند که با اوربیتال‌های هیبریدی هم‌پوشانی کنند که خصلت s کمتری دارند.

CH_4 ۱۰۹/۵°C
CH_3F ۱۱۱° $H\hat{C}H$
CH_2F_2 ۱۱۲° $H\hat{C}H$



هرچه خصلت s بیشتر باشد، زاویه آن بیشتر خواهد بود.

* تعیین ساختار مولکول‌ها، VSEPR اتم‌ها سعی می‌کنند که جای جفت الکترون‌ها دافعه در اقل باشد.

تعیین کننده ساختار تعداد زوج الکترون‌های لایه والانس است.

$$\text{تعداد زوج الکترون‌های والانس} = \frac{\text{شماره گروه اتم مرکزی} + \text{تعداد گروه‌های متصل (فقط هالوژن)} - \text{بار}}{۲}$$

این فرمول هم تعداد پیوندی‌ها و هم ناپیوندی‌ها را می‌دهد.

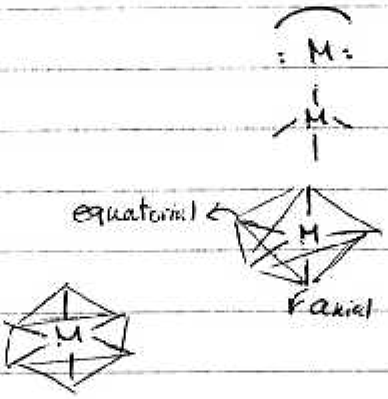
$ICl_2^-: \frac{۷+۲-(-۱)}{۲} = ۵$

۵ زوج الکترون در لایه والانس داریم. گازهای نجیب در ردیف‌های بالاتر واکنش می‌دهند.

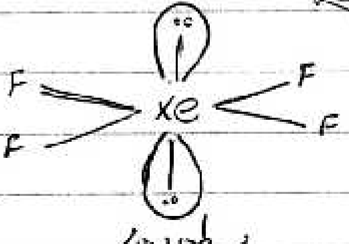
چون فاصله بین زیرلایه‌های آن زیاد است اما برای Xe می‌توان برانگیختگی داشت.

$XeF_4: \frac{۸+۴}{۲} = ۶$

آرایش فضایی زوج الکترون‌ها	تعداد زوج الکترون‌ها	
۱۸۰° خطی	۲	sp
۱۲۰° مثلثی	۳	sp^2
۱۰۹٫۵° چهاروجهی	۴	sp^3 , sd^3
TBP دوهرمی با قاعده مثلث	۵	sp^3d
هشت‌وجهی	۶	sp^3d^2


M
M
equatorial
M
axial
M

$XeF_4 \quad \frac{8+4}{2}=6$ ‹ ۴ پیوندی / ۲ ناپیوندی



سطح مربعی

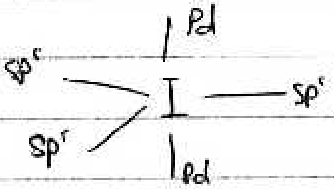
آرایش هشت‌وجهی است اما با ساختار متفاوت است

ناپیوندی‌ها را تا جای ممکن از هم دور می‌کنیم.

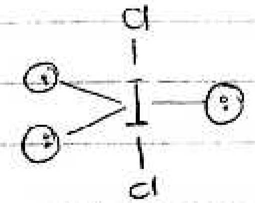
$ICl_2^- \quad \frac{7+2-(-1)}{2}=5$

$3sp^2 + 2pd$

sp^2 ها کاراکتر s بیشتر و هم‌پوشانی بیشتری دارند.


Pd
sp²
I
sp²
sp²
Pd

می‌گوییم Bent چون در Pd خصلت s نداریم. Cl که الکترونگاتیوی بیشتری دارد به محوری می‌رود.

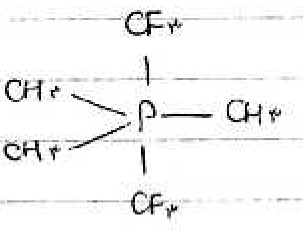


خطی

و زوج الکترون‌های تنها استوایی می‌روند

مثال، ساختارهای زیر را رسم کنید

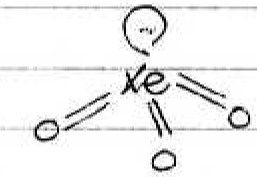
$P(CH_3)_3(CF_3)_2$


CF₃
CH₃
P
CH₃
CH₃
CF₃

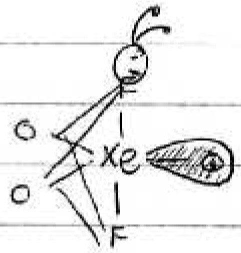
$XeO_۲F_۲ \quad \frac{۸+۲}{۲}=۵$ اکسیژن حساب نمی‌شود

$XeO_۴ \quad \frac{۸+۰}{۲}=۴ \quad HPO(OH)_۲ \quad H_۳PO_۴$

$XeO_۳$

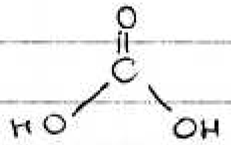


$XeO_۲F_۲$ تاب

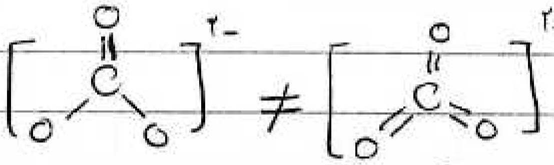


پروانه
Butterfly

$H_۲CO_۳$



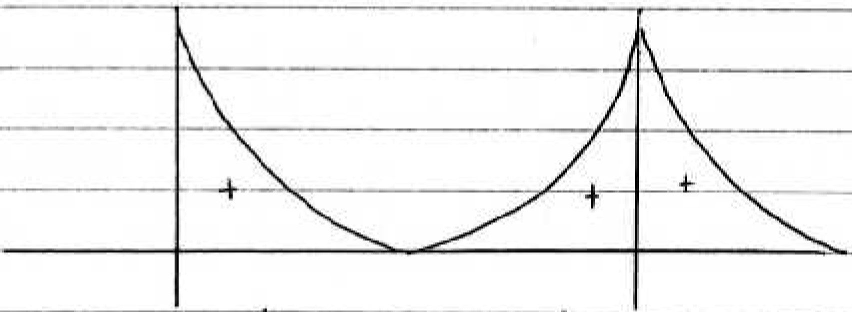
$CO_۳^{۲-}$

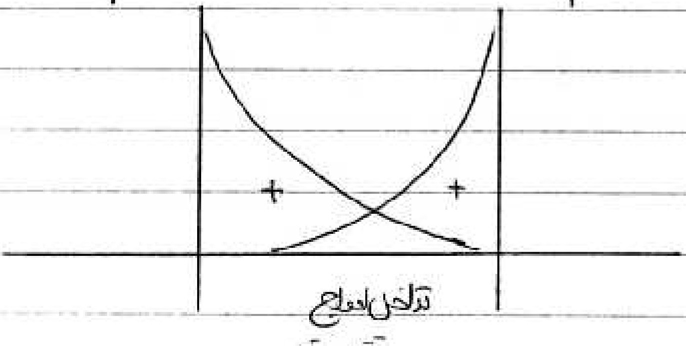


۳- نظریه اوربیتال مولکولی

نمی‌توان از معادله شرودینگر استفاده کرد چون تنها برای اتم H جواب می‌دهد.

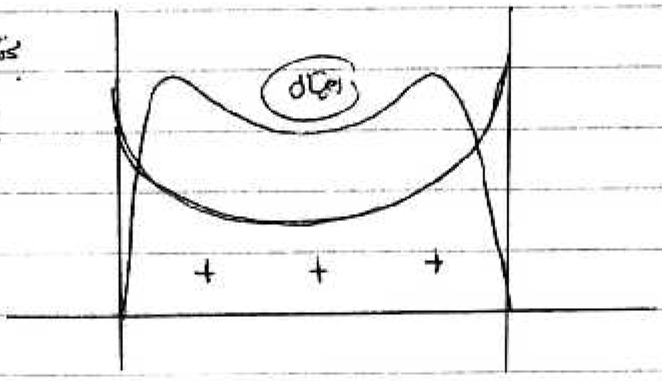
LCAO
↓ خطی
↓ ترکیب
↓ اتمی
↓ اوربیتال

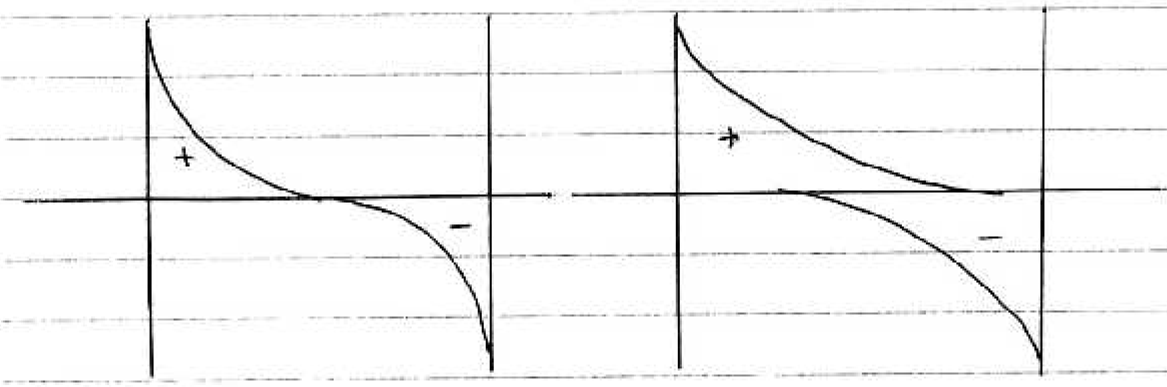




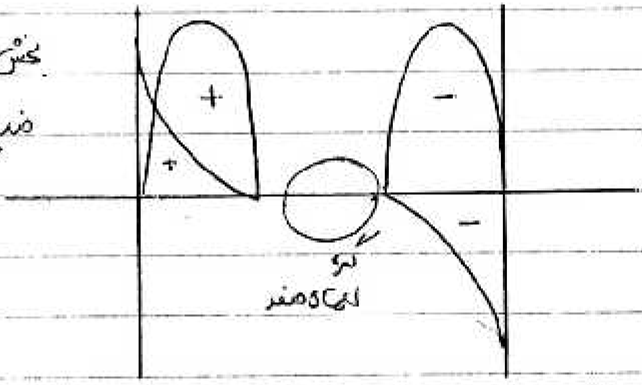
تداخل امواج
= تقریب

بخش شعاعی اوربیتال مولکولی پیوندی





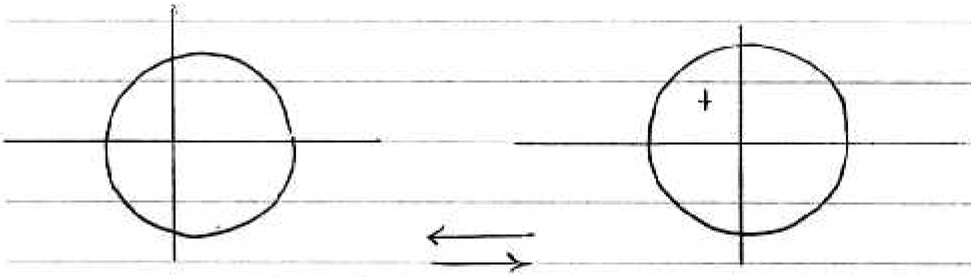
بخش شعاعی اوربیتال مولکولی ضدپیوندی
Anti bonding



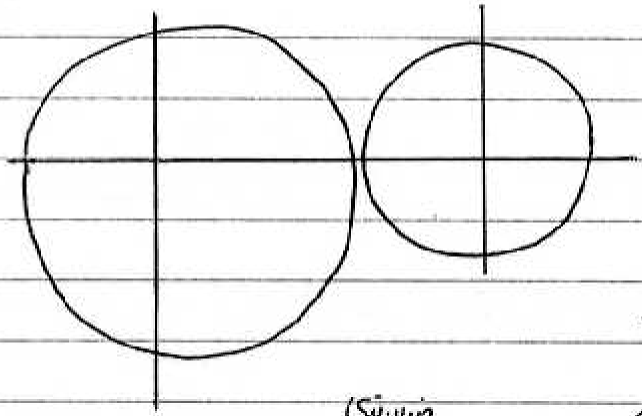
تخریب دانسیته الکترونی

هر تعداد اوربیتال اتمی با هم ترکیب شوند به همان تعداد اوربیتال مولکولی خواهیم داشت.

کانال تلگرام : @dore_chem

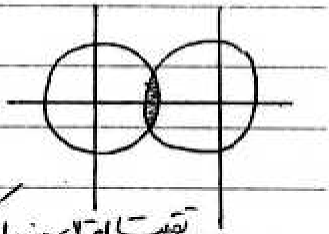


توابع موج زاویه‌ای



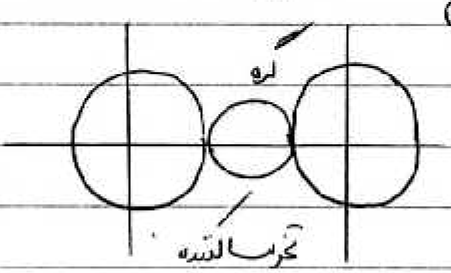
ضدپیوندی

پیوندی



تقویت احتمال حضور الکترون

در ضدپیوندی همیشه گره دارد


گره
تخریب شده

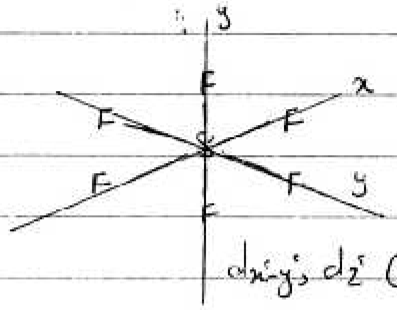
در پیوندی هیچ وقت گره ندارد

انواع اوربیتال های d

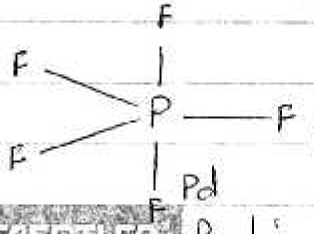
d_{xy}
d_{yz} } بین محورها
d_{xz}

d_{z^2}

$d_{x^2-y^2}$



اوربیتال های d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$

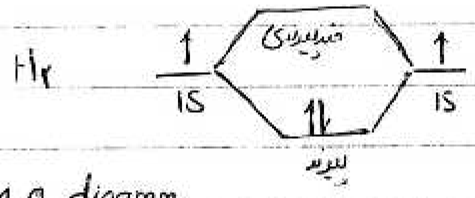


$sp^2 \to p_x , p_y$

pd

p_z , d_{z^2}

اوربیتال‌های sp^3 ، sd^3 مانند هم هستند. MnO_4^- چهاروجهی است و هیبریداسیون آن sd^3 است.



این دو مولکول به صورت هم فاز و ناهم فاز با هم برخورد می‌کنند که برخورد هم فاز منجر به تشکیل اوربیتال مولکول پیوندی و برخورد ناهم فاز تشکیل ضدپیوندی می‌دهد. اوربیتال پیوندی دارای سطح انرژی پایین‌تری است.

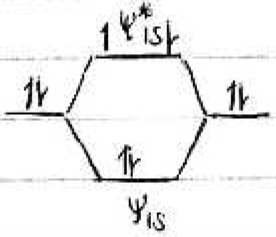
M.O diagram

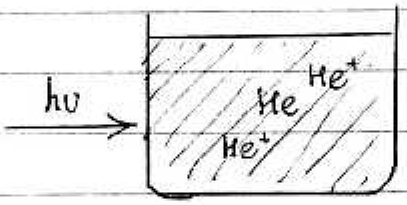
اوربیتال پیوندی را با نمادهای Ψ_b یا Ψ_{1s} و اوربیتال ضدپیوندی را با نمادهای Ψ_a^* یا Ψ_{1s}^* نشان می‌دهند

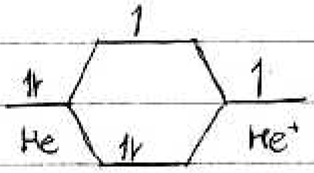
$B.O$ مرتبه پیوند = $\frac{\text{تعداد الکترون‌های پیوندی} - \text{تعداد الکترون‌های ضدپیوندی}}{۲}$ یک پیوند H_2 ، $\frac{۲-۰}{۲}=۱$

اگر به هیدروژن انرژی داده شود الکترون به ضدپیوندی می‌رود و $B.O$ صفر خواهد بود.

He_2 نخواهیم داشت چون مرتبه پیوند آن صفر است.





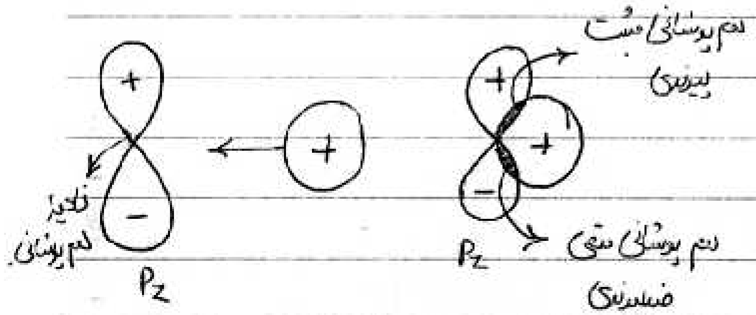


مرتبه پیوند He_2^+ ، $\frac{۱}{۲}$ را خواهد بود پس تشکیل می‌شود.

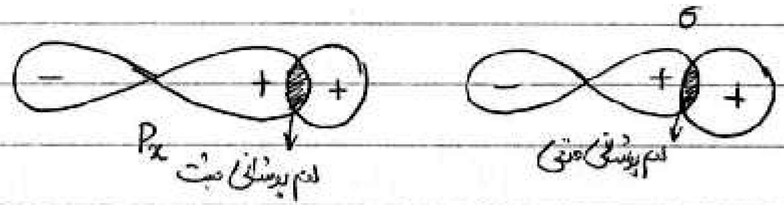
مقدار انرژی H_2 و He_2^+ به ترتیب ۱۰۴ ، ۶۳ است (بر حسب در نظر گرفتن واحد) چون دافعه بین دو الکترون He_2^+ وجود دارد سطح انرژی آن از نصف ۱۰۴ کمتر است.

هرچه دو اوربیتال از نظر انرژی به هم نزدیکتر باشند هم پوشانی آن ها بیشتر است.

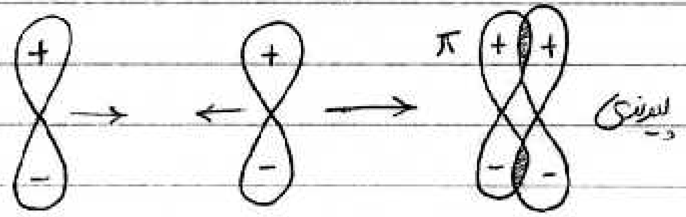
اوربیتال ها باید شکل هندسی مناسبی برای هم پوشانی داشته باشند. دو اوربیتال s را هر طور به هم نزدیک کنیم هم پوشانی خواهند داشت.


+
−
ناحیه هم پوشانی
P_z
+
هم پوشانی مثبت پیوندی
+
−
P_z
هم پوشانی منفی ضد پیوندی

هم پوشانی خالص صفر است. وضعیت ناپیوندی

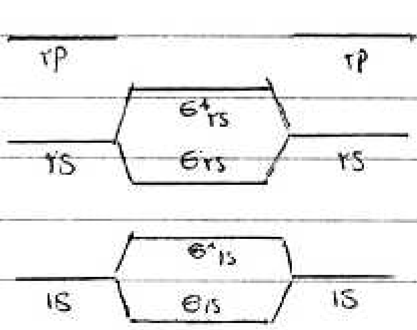

σ
−
+
+
P_x
هم پوشانی مثبت
−
+
+
هم پوشانی منفی

وقتی محور اوربیتال ها با هم موازی باشد وضعیت π به وجود می آید. اگر محور اوربیتال ها بر یک راستا باشد σ خواهد بود. اوربیتال های s همیشه σ خواهند بود

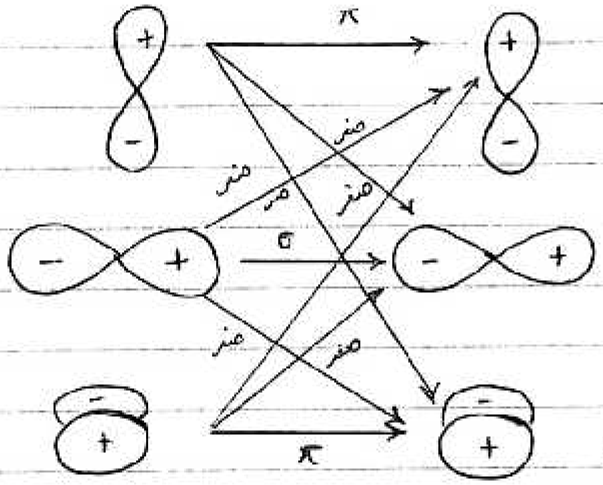


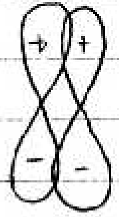
O_2 ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑

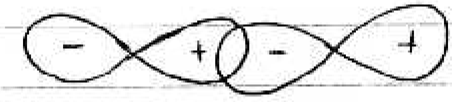

۲p
۲p
σ^*_{2s}
σ_{2s}
۲s
۲s
σ^*_{1s}
σ_{1s}
1s
1s

سه نوع اوربیتال p داریم

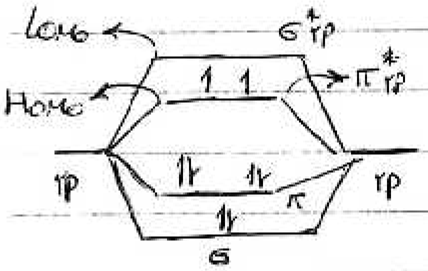

π
صفر
صفر
صفر
σ
صفر
صفر
صفر
π
+
−



دافعه بیشتر



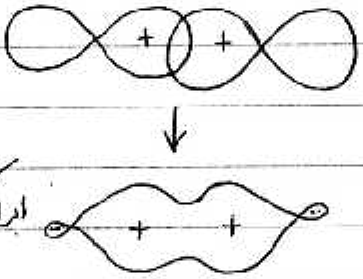
هم پوشانی بیشتر پس سطح انرژی آن پایین تر است.


Lomo
Homo
σ*2p
π*2p
2p
2p
π
σ

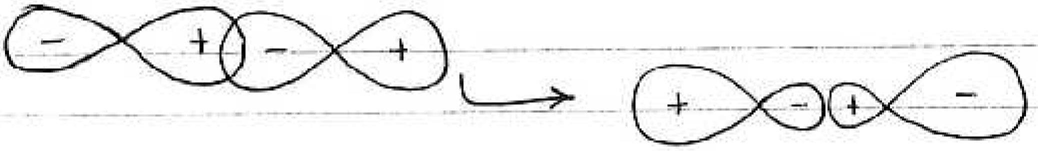
در اکسیژن s و p نمی توانند برهم کنش داشته باشند چون فاصله آنها زیاد است. اما این فاصله 2s و 2p در C_2^{2-} کمتر است.

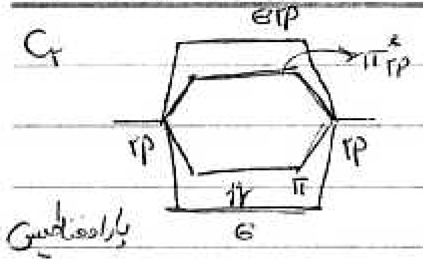
$B.O = \frac{10-6}{2} = 2$ دوگانه

تقویت



ابر الکترونی زیاد می شود.




C2
σ*2p
π*2p
2p
2p
π2p
π
σ
پارامغناطیس

دوتای هم پوشانی σ بیشتر است هم پوشانی ضدپیوندی آن کمتر است ⟵ سطح انرژی σ^* از π^* بیشتر است.

بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده HOMO

پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده LOMO

این دو اوربیتال همیشه در مجاورت یکدیگرند

مجموع این دو را اوربیتال‌های مرزی Frontier می‌نامند تمام واکنش‌های شیمیایی درگیر آن است.

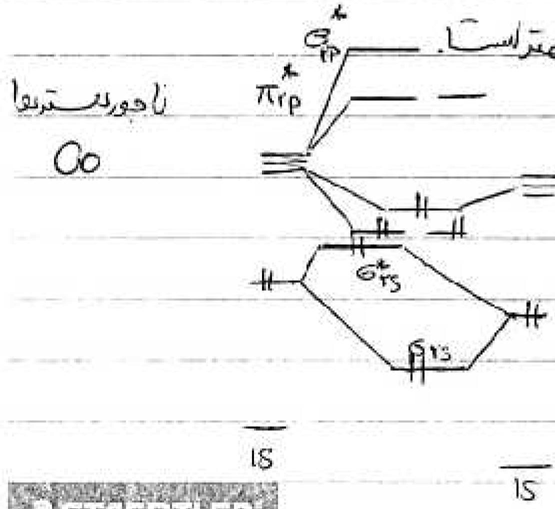
برای یونش از مولکول اکسیژن الکترون از π^*_{2p} کنده می‌شود پس یونش آن راحت‌تر از اتم اکسیژن است.

اما در C_2 برعکس است

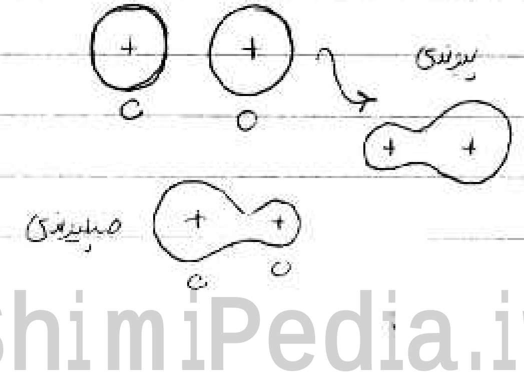
قاعده: اگر الکترون از ضدپیوندی کنده شود انرژی یونش مولکول کمتر است و اگر از پیوندی کنده شود بیشتر است.

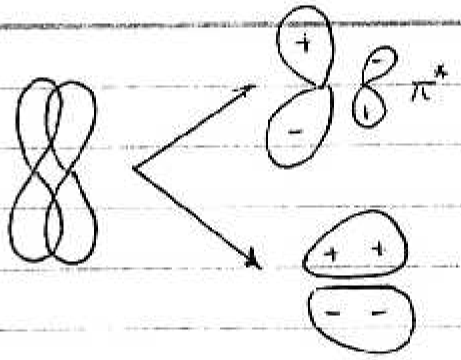
اگر مجموع الکترون‌های والانس دو اتم ۱۰ یا کمتر باشد آنگاه اختلاط اسپین خواهیم داشت.

هرچه الکترونگاتیوی یک اتم بیشتر باشد سطح انرژی اوربیتال‌ها کمتر است.


σ*2p
π*2p
ناجورهسته‌ای
CO
σ*2s
σ2s
1S
1S

اوربیتال‌های مولکولی به اوربیتال‌های اتم الکترونگاتیوتر نزدیک‌تر است.


S
S
C
O
پیوندی
ضدپیوندی
C
O



HF: ∞

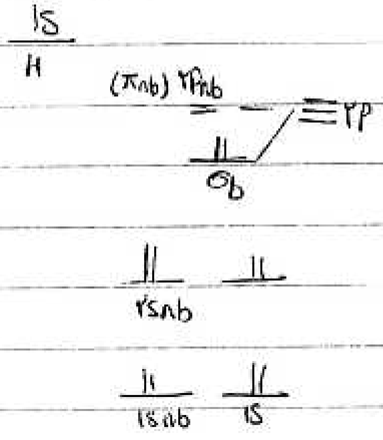
چون یونش H از F کمتر است ⇐

سطح انرژی 1S بالاتر است.

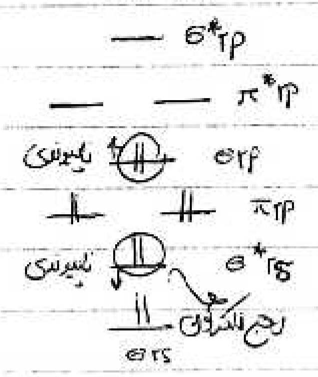
1S تنها می‌تواند با یکی از اربیتال‌های 2P

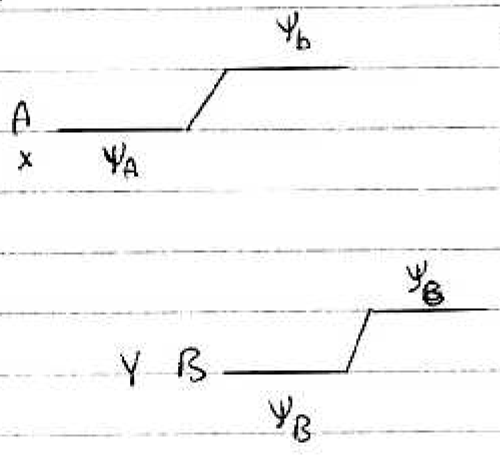
یعنی برهمکنش خواهد

دانشت دیاتمیه صفر است.


1S
H
(πnb) 2Pnb
2P
σ_b
2Snb
1Snb
1S

:C=O:


σ^*2p
π^*2p
ناپیوندی
$\sigma 2p$
$\pi 2p$
ناپیوندی
σ^*2s
زوج الکترونی
$\sigma 2s$


ψ_b
A
X
ψ_A
ψ_B
Y
B
ψ_B

$\Psi_A^* = y\Psi_B - x\Psi_A$

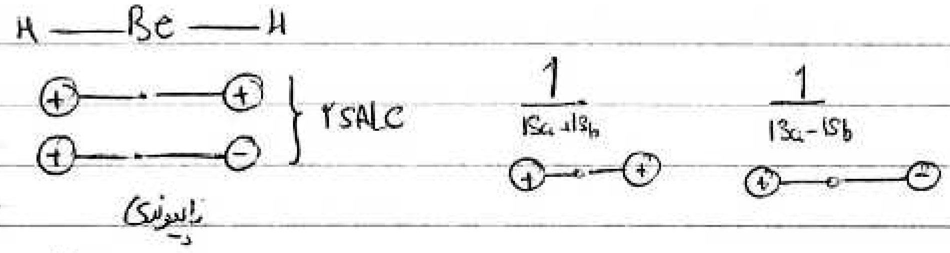
$\Psi_b = x\Psi_B + y\Psi_A$

$x > y$

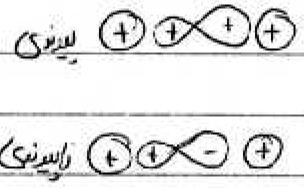
@dore_chem : کانال تلگرام

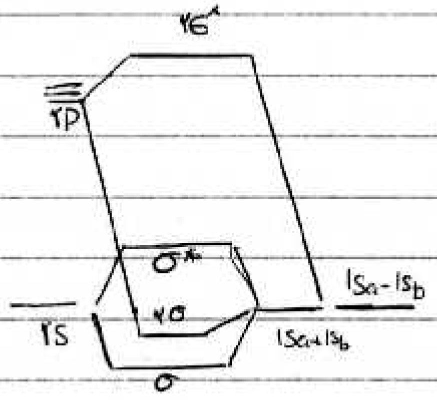
مولکول های سه اتمی H_3^+ $(H-H-H)^+$

ترکیب خطی تقارن سازگار SALC

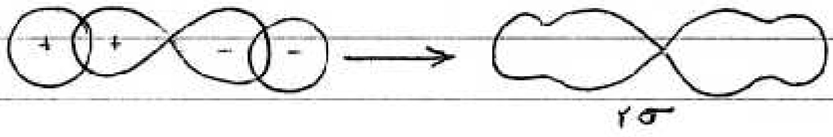

H — Be — H
۲SALC
ناپیوندی
1
1sa+1sb
1
1sa−1sb
+
−

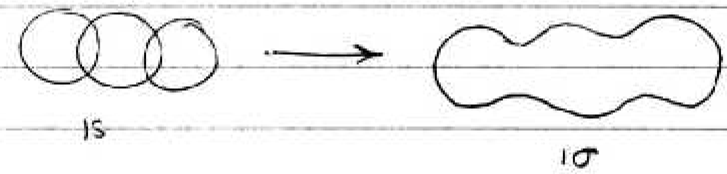
Be


پیوندی
ناپیوندی
+
−

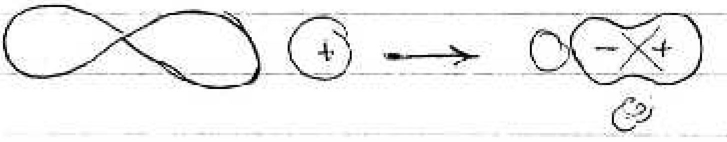

۲σ*
۲P
σ*
۲σ
۲S
σ
1sa−1sb
1sa+1sb

از سه اوربیتال p یکی از آن ها پیوندی و ۲ تا ناپیوندی هستند.





اوربیتال های σ همیشه زوج هستند (grade) σg و σ^* فرد است (Ungrade) $\sigma^* u$

و πu , π^*_g