



دانشگاه پیام نور

شیمی معدنی ۱

(رشته شیمی)

دکتر محمد حکیمی

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک‌درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمره کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک‌درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید مواد و تجهیزات آموزشی

فهرست

یازده

مقدمه

فصل اول - تقارن مولکولی

۱	۱-۱ مقدمه
۱	
۳	۲-۱ عمل تقارنی و عنصر تقارن
۳	چرخش حول محور تقارن
۴	انعکاس نسبت به صفحه تقارن
۶	انعکاس نسبت به مرکز تقارن
۶	چرخش حول یک محور همراه با انعکاس نسبت به صفحه عمود بر محور
۷	عمل همانی
۱۰	۳-۱ اعمال تقارنی متوالی
۱۲	ضرب عمل‌های تقارنی
۱۳	تصویرهای برجسته‌نما
۱۴	۴-۱ گروه‌های نقطه‌ای
۱۵	گروه نقطه‌ای C_1
۱۵	گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$
۱۶	گروه نقطه‌ای $D_{\infty h}$
۱۷	گروه‌های نقطه‌ای I_h یا O_h ، T_d
۱۸	تعیین گروه نقطه‌ای مولکول یا یون مولکولی
۲۲	۵-۱ جدول‌های شناسایی
۲۵	۶-۱ مولکول‌های قطبی
۲۶	۷-۱ مولکول‌های کایرال
۲۸	تمرین‌ها
۳۱	پاسخ‌ها

فصل دوم - ساختار و خواص اتم

۳۳	۱-۲ مقدمه
۳۳	
۳۳	۲-۲ ذرات بنیادی اتم
۳۴	۳-۲ عدد اتمی، جرم اتمی، ایزوتوپ‌ها
۳۵	جرم اتمی نسبی
۳۵	ایزوتوپ‌ها
۳۶	۴-۲ نظریه کوانتوم کلاسیک
۳۹	نظریه بوهر در مورد طیف اتمی هیدروژن
۴۱	۵-۲ مقدمه‌ای بر مکانیک موجی
۴۲	اصل عدم قطعیت
۴۲	معادله موج شرودینگر
۴۴	۶-۲ اوربیتال‌های اتمی
۴۴	اعداد کوانتومی
۴۶	قسمت شعاعی تابع موج،

۴۹	تابع توزیع شعاعی
۵۰	ψ^2 و نحوه بهنجارش آن
۵۱	قسمت زاویه‌ای تابع موج
۵۲	انرژی اوربیتال‌ها در گونه هیدروژن‌مانند
۵۳	اندازه اوربیتال
۵۳	عدد کوانتومی اسپین و عدد کوانتومی اسپین مغناطیسی
۵۵	تکانه زاویه‌ای، عدد کوانتومی کل
۵۶	حالت پایه اتم هیدروژن
۵۷	۲-۷ اتم‌های چندالکترونی
۵۸	آرایش الکترونی حالت پایه: داده‌های تجربی
۶۱	نفوذ و اثر حفاظتی
۶۲	۲-۸ جدول تناوبی
۶۵	۲-۹ اصل آفبا؛ آرایش الکترونی حالت پایه
۶۵	بار موثر هسته و قواعد اسلیتر
۶۸	الکترون‌های ظرفیتی و داخلی
۶۸	نمایش نموداری آرایش‌های الکترونی
۷۰	۲-۱۰ جمله‌های طیفی؛ عبارت‌های راسل-ساندرز
۷۰	اعداد کوانتومی
۷۱	جفت‌شدگی اسپین - اسپین
۷۲	جفت‌شدگی اوربیت - اوربیت
۷۲	جفت‌شدگی اسپین - اوربیت
۷۳	جمله‌های مربوط به سیستم‌های الکترونی
۷۵	جمله‌های مربوط به آرایش‌های
۷۵	جمله پایه برای آرایش
۷۷	۲-۱۱ اندازه موثر اتم‌ها
۷۸	۲-۱۲ شعاع وان‌دروالس
۷۹	۲-۱۳ شعاع‌های اتمی در فلزها
۷۹	۲-۱۴ شعاع‌های کووالانسی
۸۱	۲-۱۵ شعاع یونی
۸۵	۲-۱۶ انرژی یونش و الکترون‌خواهی
۸۷	محاسبه انرژی یونش
۸۸	انرژی تبادل
۸۹	الکترون‌خواهی
۹۰	تمرین‌ها
۹۳	پاسخ‌ها
۹۷	فصل سوم - پیوند در مولکول‌ها
۹۷	۳-۱ مقدمه
۹۸	ساختار لوئیس
۹۹	۳-۲ مولکول‌های دو اتمی جور هسته؛ نظریه پیوند ظرفیتی
۱۰۰	مدل پیوند ظرفیتی (VB) برای تشکیل پیوند در H_2
۱۰۲	مدل پیوند ظرفیتی برای N_2 ، O_2 ، F_2

۱۰۳	۳-۳ رزونانس
۱۰۸	۴-۳ نظریه اوربیتال مولکولی
۱۰۹	نظریه اوربیتال مولکولی برای H_2
۱۱۳	پیوندهای Li_2 , He_2 و Be_2
۱۱۵	پیوندهای F_2 و O_2
۱۲۱	۵-۳ قاعده هشت تایی
۱۲۳	۶-۳ الکترونگاتیوی
۱۲۳	مقادیر الکترونگاتیوی پاولینگ χ^P
۱۲۶	مقادیر الکترونگاتیوی مولیکن، χ^M
۱۲۶	مقادیر الکترونگاتیوی آلدرد
۱۲۸	۷-۳ گشتاور دوقطبی پیوند
۱۲۹	گشتاور دوقطبی مولکولی
۱۳۱	۸-۳ نظریه اوربیتال مولکولی: مولکولهای دواتمی ناجورهمسته
۱۳۳	هیدروژن
۱۳۵	کربن
۱۳۷	۹-۳ مولکولهای هم الکترون
۱۳۷	۱۰-۳ شکل مولکول و مدل VSEPR
۱۴۳	محدودیت‌های نظریه VSEPR
۱۴۵	۱۱-۳ عوامل موثر بر شکل مولکول، طول پیوند و زوایا
۱۵۳	محدودیت‌ها
۱۵۵	۱۲-۳ ساختارهایی با پنج جفت الکترون ظرفیتی
۱۵۶	تمرین‌ها
۱۵۹	پاسخ‌ها
۱۶۵	فصل چهارم- پیوند در مولکولهای چنداتمی
۱۶۵	۱-۴ مقدمه
۱۶۶	۲-۴ هیبریدشدن اوربیتال‌های اتمی
۱۶۶	هیبرید sp : الگوی برای گونه‌های خطی
۱۶۹	هیبرید sp^2 : الگوی برای گونه‌های مسطح مثلثی
۱۷۱	هیبرید sp^3 : الگوی برای گونه‌های چهاروجهی
۱۷۳	سایر الگوهای هیبریدشدن
۱۷۵	۳-۴ بررسی پیوندهای چندگانه در مولکولهای چنداتمی بر اساس نظریه پیوند ظرفیتی
۱۸۰	تشکیل پیوند π میان انواع مختلف اوربیتال‌ها
۱۸۰	۴-۴ کاربرد نظریه اوربیتال مولکولی در بررسی مولکولهای سه‌اتمی
۱۸۱	بررسی پیوند در مولکول خطی XH_2 به کمک نظریه اوربیتال مولکولی
۱۸۳	H_2O : مولکول سه‌اتمی خمیده
۱۸۷	۵-۴ کاربرد نظریه اوربیتال مولکولی در بررسی مولکولهای چنداتمی CH_4 و NH_3 , BH_3
۱۹۳	۶-۴ تحلیل پیوندها بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی
۱۹۶	۷-۴ مثال‌هایی از کاربرد نظریه اوربیتال مولکولی برای بررسی پیوند در مولکول‌ها
۲۱۰	تمرین‌ها
۲۱۴	پاسخ‌ها
۲۱۷	فصل پنجم- ساختار بلوری و انرژی جامدهای فلزی و یونی
۲۱۷	۱-۵ مقدمه
۲۱۸	۲-۵ شبکه‌های بلوری
۲۱۸	سلول واحد

۲۲۱	انباشتگی مکعبی و شش گوش
۲۲۴	نانباشتگی: آرایه‌های مکعبی ساده و آرایه‌های مکعبی مرکزپر
۲۲۵	۳-۵ کاربرد انباشتگی کره‌ها در ساختار عناصر
۲۲۶	عناصر فلزی در حالت جامد
۲۲۸	عناصر نافلزی در حالت جامد
۲۳۰	۴-۵ چندشکلی در فلزها
۲۳۰	چندشکلی: تغییرات فاز در حالت جامد
۲۳۱	نمودارهای فاز
۲۳۱	۵-۵ شعاع فلزی
۲۳۳	۶-۵ نقطه ذوب و آنتالپی استاندارد تصعید فلزها
۲۳۴	۷-۵ آلیاژها و ترکیب‌های بین فلزی
۲۳۵	آلیاژهای جایگزیده
۲۳۵	آلیاژهای درون شبکه‌ای
۲۳۶	ترکیب‌های بین فلزی
۲۳۷	۸-۵ پیوند در فلزها و نیمه‌رساناها
۲۳۸	مقاومت ویژه و رسانایی الکتریکی
۲۳۹	نظریه نوار در فلزها و نارساناها
۲۴۱	تراز فرمی
۲۴۱	نظریه نوار نیمه‌رساناها
۲۴۲	۹-۵ نیمه‌رساناها
۲۴۲	نیمه رساناهای ذاتی
۲۴۳	نیمه رساناهای غیرذاتی
۲۴۴	۱۰-۵ اندازه یون‌ها
۲۴۵	شعاع یونی
۲۴۶	روند تغییرات شعاع یونی در جدول
۲۴۷	قواعد نسبت شعاعی
۲۴۹	۱۱-۵ شبکه‌های یونی
۲۴۹	عدد کوئوردیناسیون و شکل هندسی در بلورها
۲۵۱	انباشتگی
۲۵۳	شبکه هالیت (نمک سنگ)
۲۵۵	شبکه سزیم کلرید
۲۵۶	شبکه فلوریت (CaF_2)
۲۵۷	شبکه آنتی فلوریت
۲۵۷	شبکه بلاندری (ZnS): شبکه الماس گونه
۲۵۹	شبکه β - کریستوبالیت (SiO_2)
۲۶۰	ساختار ورتزیت (ZnS)
۲۶۰	ساختار روتیل (TiO_2)
۲۶۱	شبکه‌های CdCl_2 و CdI_2 : شبکه‌های لایه‌ای
۲۶۲	شبکه پروسکیت (CaTiO_3): اکسید دوگانه
۲۶۳	۱۲-۵ ساختار بلوری نیمه‌رساناها
۲۶۳	۱۳-۵ انرژی شبکه: تخمینی از مدل الکترواستاتیک
۲۶۴	جاذبه کولنی در یک جفت یون تنها
۲۶۵	نیروهای بورن
۲۶۸	ثابت‌های مدلانگ
۲۶۹	اصلاح معادله بورن- لاند

۲۷۱	قطبش پذیری یونها
۲۷۱	۱۴-۵ چرخه بورن- هابر
۲۷۴	۱۵-۵ انرژی شبکه: مقادیر محاسبه شده بر حسب مقادیر تجربی
۲۷۵	۱۶-۵ کاربردهای انرژی شبکه
۲۷۹	۱۷-۵ نقص های شبکه ای حالت جامد
۲۸۰	تمرین ها
۲۸۴	پاسخ ها

فصل ششم- شیمی عناصر اصلی (I): نافلزها

۲۸۷	۱-۶ مقدمه
۲۸۷	۲-۶ آشنایی با نافلزها
۲۸۷	شیمی کووالانسی
۲۹۰	شیمی یون
۲۹۱	شیمی اسید و باز
۲۹۲	مدل های برهمکنش
۲۹۳	سختی و نرمی
۲۹۵	شیمی اکسایش-کاهش
۲۹۶	۳-۶ هیدروژن
۲۹۷	هیدریدهای نافلزی
۲۹۹	ترکیب با فلزها
۳۰۰	پیوند هیدورژنی
۳۰۱	دوتریم و تریتیم
۳۰۱	۴-۶ بور
۳۰۲	هیدریدها
۳۰۴	هالیدها
۳۰۶	ترکیبات اکسیژنی
۳۰۶	ترکیبات دیگر
۳۰۷	۵-۶ کربن، سیلیکون و ژرمانیم
۳۰۸	هیدریدها و ترکیبات آلی
۳۰۹	ترکیبات هالید و اکسیژنی
۳۱۰	بلورها و شیشه ها
۳۱۲	۶-۶ نیتروژن
۳۱۳	آمونیاک و مشتقات آن
۳۱۵	ترکیبات اکسیژنی
۳۱۶	۷-۶ فسفر، آرسنیک و آنتیموان
۳۱۸	هیدریدها و مشتقات آلی
۳۱۸	هالیدها
۳۱۹	اکسیدها و اکسواسیدها
۳۲۱	۸-۶ اکسیژن
۳۲۲	اکسیدها
۳۲۵	پروکسیدها و سوپراکسیدها
۳۲۵	حالت های اکسایش مثبت
۳۲۶	۹-۶ گوگرد، سلنیم و تلور
۳۲۷	کالکوژنیدها
۳۲۸	هالیدها
۳۲۹	اکسیدها و اکسواسیدها

۳۳۰	۶-۱۰ هالوژن‌ها
۳۳۱	هالیدها و کمپلکس‌های هالیدی
۳۳۲	اکسیدها و اکسواسیدها
۳۳۴	ترکیبات بین هالوژنی و پلی‌هالوژنی
۳۳۵	۶-۱۱ گازهای نادر
۳۳۶	ترکیبات زنون
۳۳۷	ترکیبات کریپتون
۳۳۷	تمرین‌ها
۳۳۹	پاسخ‌ها
۳۴۱	فصل هفتم- شیمی عناصر اصلی (II): فلزها
۳۴۱	۷-۱ مقدمه
۳۴۲	یون‌های مثبت
۳۴۳	۷-۲ گروه ۱: فلزهای قلیایی
۳۴۵	شیمی محلول
۳۴۵	ترکیبات جامد
۳۴۷	۷-۳ گروه ۲: خاک‌های قلیایی
۳۴۸	شیمی محلول و کوئوردیناسیون
۳۴۹	ترکیبات جامد
۳۵۰	۷-۴ گروه ۱۲: روی کادمیم و جیوه
۳۵۰	عناصر
۳۵۱	شیمی محلول در حالت اکسایش M^{II}
۳۵۱	ترکیبات جامد
۳۵۲	حالت‌های اکسایش پایین‌تر
۳۵۳	۷-۵ گروه ۱۳: آلومینیم تا تالیم
۳۵۳	عناصر
۳۵۴	شیمی M^{III} در محیط آبی
۳۵۵	ترکیبات M^{III}
۳۵۷	حالت‌های اکسایش پایین‌تر
۳۵۷	۷-۶ گروه ۱۴: قلع و سرب
۳۵۷	عناصر
۳۵۸	شیمی M^{IV}
۳۵۹	شیمی M^{II}
۳۶۰	جفت‌الکترون آزاد در سرب (II)
۳۶۰	کوئوردیناسیون همه‌جهتی و نیمه‌جهتی در سرب (II)
۳۶۲	تمرین‌ها
۳۶۳	پاسخ‌ها
۳۶۵	پیوست‌ها
۳۷۴	کتابنامه

مقدمه

شیمی معدنی از جالب‌ترین شاخه‌های علم شیمی است که ترکیبات گوناگونی را مورد بررسی قرار می‌دهد. ترکیباتی نظیر انواع نمک‌ها، مولکول‌های ساده معدنی، انواع ترکیبات کوئوردیناسیونی، کلاسترها، پلیمرهای معدنی، ترکیبات آلی-فلزی و ...، از جمله مهم‌ترین ترکیبات معدنی می‌باشند. تحقیق در شیمی معدنی مستلزم آشنایی با علوم متنوعی از جمله نظریه گروه‌ها و تقارن، مکانیک کوانتومی، طیف‌سنجی، الکتروشیمی، کریستالوگرافی، سینتیک شیمیایی، ترمودینامیک و ... می‌باشد. امروزه ترکیبات معدنی کاربردهای وسیعی در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند.

اگر شیمی آلی را شیمی کربن در نظر بگیریم، شیمی معدنی شیمی تمام عناصر و کربن خواهد بود. این تعریف به‌طور کلی صحیح است ولی در واقع، شاخه‌های مختلف علم شیمی در مواردی با هم و با بعضی دیگر از علوم تداخل پیدا می‌کنند. به‌عنوان مثال فولرن‌ها از جمله C_{60} و C_{70} و گونه‌های مشابه که به نانوتیوب معروفند، نیازمند مطالعات دانشمندان علوم شیمی آلی، شیمی معدنی، شیمی فیزیک، فیزیک و علم مواد می‌باشند.

شیمی معدنی نه تنها علم مطالعه عناصر و ترکیبات، بلکه علم مطالعه قواعد فیزیکی نیز هست. به‌عنوان مثال، برای درک این مسأله که چرا بعضی ترکیبات در حلالی حل می‌شوند و بعضی دیگر نامحلول باقی می‌مانند، نیاز به استفاده از قواعد ترمودینامیک خواهیم داشت. اگر هدف ما تعیین جزئیات مکانیزم یک واکنش باشد، باید از سینتیک واکنش‌های شیمیایی آگاه باشیم. تداخل علم شیمی معدنی با شیمی فیزیک در مطالعه ساختار مولکولی به‌وضوح قابل درک است. در حالت جامد، برای

به دست آوردن تصاویری از آرایش فضایی اتم‌ها در مولکول یا یون مولکولی معمولاً روش‌های پراش طیف اشعه X مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای توجیه رفتار مولکول‌ها در محلول از روش‌های فیزیکی مثل طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته استفاده می‌شود.

نگرش این کتاب به درک دانشجو از مطالب پایه شیمی معدنی است و استثنای مورد توجه قرار نگرفته است. همچنین مطالب پیشرفته را می‌توان در سایر کتابهای شیمی معدنی جست. این کتاب در هفت فصل تدوین شده است و سعی بر آن بوده است که با مثال‌های حل شده و خودآزمایی در داخل فصل و تمرین‌های آخر فصل، کتابی ساده و روان برای درس شیمی معدنی ۱ تدوین گردد. در فصل اول، تقارن مولکولی و کاربرد نظریه گروه‌ها در شیمی به اجمال مورد بحث قرار می‌گیرد. در فصل دوم، اتم و ساختار آن مورد بررسی قرار گرفته است و شیوه بنانه‌دادن جدول تناوبی مدرن براساس ساختار اتمی شرح داده شده است. فصل سوم به تشکیل پیوند و انواع آن اختصاص یافته است. در این فصل با نظریه پیوند ظرفیتی بیشتر آشنا خواهیم شد و در فصل چهارم، پیوند در مولکول‌های چنداتمی مورد بحث قرار خواهد گرفت و با جنبه‌های کیفی نظریه اوربیتال مولکولی آشنا خواهیم شد. موضوع فصل پنجم، مطالعه ساختارهای جامد و نحوه آرایش یافتن اتم‌ها و یون‌ها در این ساختارهاست. با توجه به این واقعیت که دانشجوی شیمی نمی‌تواند خود را از فراگرفتن مطالب توصیفی بی‌نیاز بداند، دو فصل باقیمانده کتاب به شیمی توصیفی عناصر اصلی اختصاص یافته است به این ترتیب که فصل ششم به مطالعه نافلزها و فصل هفتم به مطالعه فلزها اختصاص یافته است.

در پایان، لازم می‌دانم از آقای دکتر لطفعلی سقطفروش که زحمت ویراستاری کتاب را عهده‌دار شدند و نیز از آقای دکتر فرزین مرنندی به‌خاطر ارائه نظرات اصلاحی ایشان و سایر اساتید شیمی معدنی دانشگاه پیام نور که هر یک به نوعی مرا در تدوین این کتاب راهنمایی نمودند، صمیمانه سپاسگزاری نمایم. همچنین از دانشجویان و علاقه‌مندان علم شیمی که این کتاب را مطالعه می‌کنند، تقاضا می‌شود پیشنهادهای اصلاحی را که به نظرشان می‌رسد به این جانب متذکر گردند تا در چاپ‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

محمد حکیمی
دانشیار دانشگاه پیام نور
بهار ۱۳۸۸

فصل اول

تقارن مولکولی

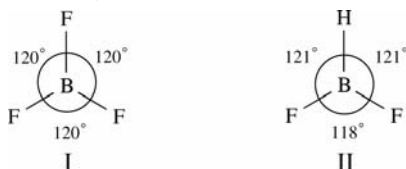
۱-۱ مقدمه

تقارن در طبیعت مفهومی آشناست و آن را همواره در دل هر زیبایی می‌یابیم. تقارن، نظم و هماهنگی بین عناصر یک مجموعه است. تقارن براساس عناصر و عمل‌های تقارنی تعیین می‌شود. در شیمی تقارن مولکول‌ها و سیستم‌های بلوری اهمیت بسیار زیادی دارد. برای مطالعه مباحث طیف‌سنجی مولکولی و خواص مولکول، لازم است با بحث تقارن آشنا شویم. مبحث تقارن بلوری در درس بلور شناسی مورد بحث قرار می‌گیرد، لذا در این کتاب تنها به تقارن مولکولی پرداخته می‌شود. دانش تقارن مولکولی در تجزیه و تحلیل ارتعاش‌ها، اوربیتال‌های مولکولی و دیگر جنبه‌های خواص و رفتار مولکولی اهمیت اساسی دارد.

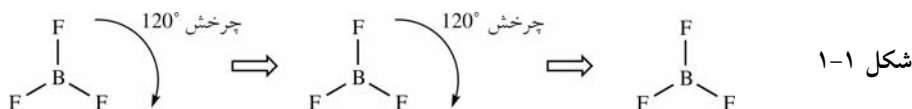
در این فصل، به معرفی مفاهیم اساسی تقارن و نظریه گروه‌ها می‌پردازیم. با مطالعه این فصل، قادر خواهید بود عناصر تقارن یک مولکول ساده را تعیین کرده تشخیص دهید که یک مولکول ساده در کدام گروه نقطه‌ای قرار می‌گیرد. علاوه بر آن، تا حدودی نیز با خصوصیات تقارنی مولکول‌های کایرال آشنا می‌شوید. در این فصل مفاهیم زیر معرفی و شرح داده می‌شوند.

عنصر تقارنی	ضرب اعمال تقارنی
عمل تقارنی	گروه نقطه‌ای
عمل همانی (E)	مولکول‌های قطبی
محور چرخش (C_n)	گونه‌های کایرال
صفحه تقارن (σ_v ، σ_d و σ_h)	انانتیومر (ایزومر نوری)
مرکز تقارن یا مرکز وارونگی (i)	مخلوط راسمیک
محور چرخش مرکب (S_n)	

در بررسی‌های کیفی مواد، دانستن شکل هندسی مولکول (از قبیل چهاروجهی، هشت‌وجهی، مسطح‌مربعی و ...) اهمیت بسیار دارد اما در بیشتر موارد استفاده دقیقی از این عبارات نمی‌شود. به‌عنوان مثال، به ساختار BF_3 و BF_2H توجه کنید؛ هر دو مولکول دارای ساختار مسطح می‌باشند. مولکول BF_3 به‌درستی مسطح خوانده می‌شود، چرا که خواص تقارنی آن با این ساختار در تطابق کامل است. تمام پیوندهای B-F یکسان بوده (131pm) و با هم زوایای 120 درجه تشکیل می‌دهند. اما در BF_2H (ساختار II) اتم مرکزی در یک محیط مثلثی قرار دارد ولی ویژگی‌های تقارنی آن متفاوت از مولکول BF_3 می‌باشد. زاویه پیوند F-B-F در BF_2H کوچکتر از دو زاویه H-B-F و طول پیوند B-H (119pm) کوتاه‌تر از پیوندهای F-B (121pm) می‌باشد.



اگر یک مولکول دارای تعدادی آرایش غیر قابل تمایز از یکدیگر باشد، گفته می‌شود که آن گونه متقارن است. اگر ساختار I را حول محور عمود بر صفحه، 120 درجه چرخش دهیم، ساختار حاصل از ساختار اولیه قابل تمایز نخواهد بود. یک چرخش 120 درجه دیگر، ساختار جدیدی ایجاد می‌کند که دقیقاً مشابه ساختارهای قبل می‌باشد (شکل ۱-۱). این مطلب در مورد BF_2H صادق نخواهد بود.



با استفاده از یک روش ریاضی به نام نظریه گروه‌ها، می‌توان خواص تقارنی یک شکل هندسی را مورد بررسی قرار داد. در این فصل مفاهیم تقارنی و کاربرد نظریه گروه‌ها در مطالعه تقارن مولکولی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۲ عمل تقارنی و عنصر تقارن

در شکل ۱-۱ مشاهده می‌شود که با اعمال چرخش‌های 120 درجه در جهت حرکت عقربه‌های ساعت روی مولکول BF_3 ، شکلی از مولکول حاصل می‌شود که از شکل اولیه قابل تشخیص نیست. هر یک از این چرخش‌ها نمونه‌ای از یک عمل تقارنی هستند.

عمل تقارنی، عملی است که با اعمال آن بر یک جسم، به تصویری از جسم دست پیدا کنیم که از جسم اصلی قابل تمایز نبوده قابل انطباق بر جسم اصلی باشد.

چرخش نشان داده شده در شکل ۱-۱، حول محور عمود بر صفحه کاغذ که از اتم بور می‌گذرد، انجام می‌شود. این محور، نمونه‌ای از یک عنصر تقارن می‌باشد. شکل حاصل از چرخش مولکول مسطح مثلثی BF_3 به اندازه 120 درجه، از ساختار اولیه قابل تمایز نیست. در اثر چرخش دوم نیز ساختاری به دست می‌آید که بر ساختارهای قبلی قابل انطباق است.

عمل تقارنی نسبت به نقاط، خطوط یا صفحاتی انجام می‌شود که عنصر تقارن نام دارند. به عبارتی دیگر عنصر تقارن، نقطه، خط و یا صفحه‌ای است که عمل یا عمل‌های تقارنی ویژه‌ای به آن مربوط می‌شود.

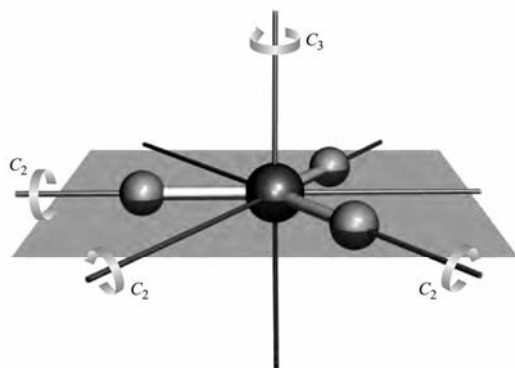
برای توصیف تقارن مولکولی از پنج عنصر تقارن استفاده می‌شود که عبارتند از محور تقارن، صفحه تقارن، مرکز تقارن، محور چرخش مرکب و عنصر همانی. به هر یک از این عناصر تقارنی یک یا چند عمل تقارن مربوط می‌شود. با انجام عمل‌های تقارنی، جهت‌گیری و موقعیت هر نقطه مولکول، قبل و بعد از عمل تقارن، از یکدیگر غیر قابل تمایز می‌باشند. یعنی عمل تقارن، هر نقطه از مولکول را به نقطه هم‌ارز یا نقطه یکسان می‌برد.

چرخش حول محور تقارن n تایی

عمل تقارنی چرخش حول یک محور n تایی، با علامت C_n مشخص می‌شود و در آن، زاویه چرخش، $(360/n)$ درجه است. n عددی صحیح می‌باشد. در مورد مولکول BF_3 ، مقدار $n = 3$ به دست می‌آید (معادله ۱-۱)، یعنی مولکول BF_3 دارای محور چرخش C_3 است که عمود بر صفحه در بر گیرنده مولکول BF_3 قرار می‌گیرد.

$$120 = 360/n = \text{زاویه چرخش} \quad (1-1)$$

همچنین مولکول BF_3 دارای سه محور چرخش C_2 است که هر یک از محورها بر یکی از پیوندهای B-F منطبق می‌شوند (شکل ۲-۱). در صورتی که مولکولی دارای بیش از یک نوع محور باشد، محوری که بیشترین مقدار n را داشته باشد، محور دوران اصلی نام دارد. به عنوان مثال، در BF_3 ، محور C_3 ، محور دوران اصلی مولکول می‌باشد و به طور قراردادی محور اصلی، محور z در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۲-۱ محوره‌های تقارن مرتبه سه (C_3) و مرتبه دو (C_2) در مولکول مسطح مثلثی BF_3 .

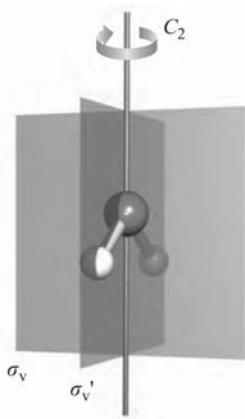
انعکاس نسبت به صفحه تقارن

اگر تصویر قسمت‌های مختلف یک مولکول نسبت به یک صفحه، بر قسمت‌های دیگر مولکول منطبق شود، به آن صفحه، صفحه تقارن گفته می‌شود. عمل تقارنی مربوط به صفحه تقارن، عمل انعکاس یا بازتاب نام دارد. صفحه تقارن را با σ مشخص می‌کنیم. در مولکول BF_3 ، صفحه شامل مولکول

۵ تقارن مولکولی

(صفحه هاشور خورده شکل ۱-۲)، صفحه تقارن می‌باشد. صفحه فوق، عمود بر محور دوران اصلی قرار گرفته و با نماد σ_h مشخص می‌شود.

در مولکول‌های خطی، خمیده یا مسطح، می‌توان اسکلت مولکول را در یک صفحه قرار داد که این صفحه برای مولکول یک صفحه تقارن محسوب می‌شود. در صورتی که مولکول دارای محور اصلی C_n عمود بر صفحه فوق باشد آن صفحه را با علامت σ_h و اگر محور اصلی درون صفحه قرار بگیرد، صفحه را با نماد σ_v مشخص می‌کنند. مولکول H_2O را در نظر بگیرید. این مولکول دارای یک محور C_2 و دو صفحه تقارن می‌باشد. یکی از این صفحه‌ها شامل صفحه مولکولی و دیگری عمود بر آن است (شکل ۱-۳). محور اصلی چرخش بر روی هر دو صفحه قرار دارد بنابراین صفحات تقارن این مولکول هر دو از نوع σ_v هستند. ولی برای ایجاد تمایز، دو صفحه را با نمادهای σ_v و σ'_v مشخص می‌کنند. صفحه دربرگیرنده مولکول با σ'_v و صفحه نیمساز زاویه پیوندی $H-O-H$ با σ_v نشان داده می‌شود.



شکل ۱-۳ محور C_2 و صفحات σ_v و σ'_v در مولکول H_2O

نوعی از صفحه تقارن که محور اصلی چرخش در آن قرار داشته و نیمساز زاویه میان دو محور C_2 مجاور باشد را با علامت σ_d نشان می‌دهند. صفحات σ_h ، σ_v و σ_d به ترتیب صفحات تقارن افقی^۱، عمودی^۲ و قطری یا

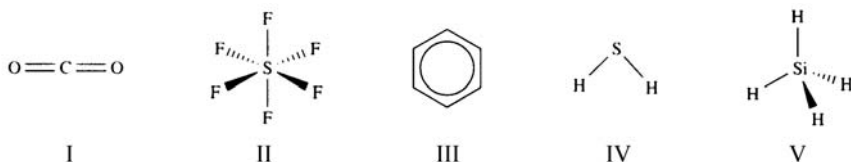
1. horizontal
2. vertical

دووجهی^۱ نام دارند.

انعکاس نسبت به مرکز تقارن

اگر انعکاس تمام اجزای مولکول نسبت به مرکز آن، تصویری غیر قابل تمایز از تصویر اولیه ایجاد کند، مرکز مولکول را مرکز تقارن یا مرکز وارونگی نامیده و با نماد i مشخص می‌کنند.

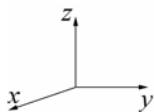
هر یک از مولکول‌های (I) CO_2 ، (II) SF_6 ، (III) و بنزن (IV) H_2S ، (V) SiH_4 و (VI) $\text{cis-N}_2\text{F}_2$ دارای مرکز تقارن هستند؛ در حالی که (VII) H_2S و (VIII) $\text{cis-N}_2\text{F}_2$ مرکز تقارن ندارند.



مثال

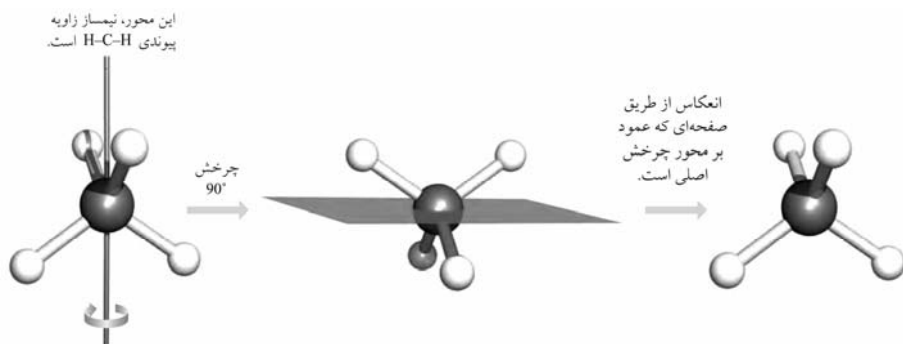
مرکز تقارن را به کمک دستگاه مختصات دکارتی (x, y, z) نشان دهید.

$$(x, y, z) \xrightarrow{i} (-x, -y, -z) \text{ حل:}$$



چرخش حول یک محور همراه با انعکاس نسبت به صفحه عمود بر محور

اگر در نتیجه چرخش $(360/n)$ درجه حول یک محور و سپس انعکاس آن نسبت به صفحه‌ای عمود بر محور فوق، تصویری غیر قابل تمایز از تصویر اصلی تشکیل شود، به عنصر تقارنی مربوط به این عمل، محور انعکاس-چرخش مرتبه n و یا محور چرخش مرکب مرتبه n گفته و آن را با نماد S_n مشخص می‌کنند. گونه‌های چهاروجهی منتظم با فرمول XY_4 (تمام گروه‌های Y یکسان هستند)، دارای سه محور S_4 هستند. عمل تقارنی انعکاس-چرخش S_4 مربوط به مولکول CH_4 در شکل ۱-۴ نمایش داده شده است.



شکل ۴-۱ چرخش مرکب، شامل چرخش $(360/n)$ درجه و سپس انعکاس نسبت به صفحه عمود بر محور چرخش. نمودار، عمل تقارنی حول یکی از محوره‌های S_4 را در CH_4 نشان می‌دهد؛ سه عمل تقارنی S_4 برای مولکول CH_4 وجود دارد.

خودآزمایی

محل سه محور چرخش را برای سه عمل تقارنی S_4 در CH_4 معین کنید.

خودآزمایی

بالاترین محور تقارن (C_n با n بیشتر) ترکیب‌های زیر را بنویسید.

$\text{CS}_2, \text{CCl}_3\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}, \text{O}_3, \text{SiH}_2\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{F}_2$

عمل همانی E

از نظر ریاضی، هر عملی که هیچ تغییری در جسم ایجاد نکند، خود یک عمل تقارنی است. تمام اجسام می‌توانند تحت اثر عمل همانی واقع شوند (توضیح این مطلب که چرا چنین عملی را تعریف کرده‌ایم، مربوط به سیستم‌های بلوری است). عمل فوق، ساده‌ترین عمل تقارنی است. بعد از اعمال اثر عمل همانی، E ، مولکول بدون تغییر باقی خواهد ماند. بنابراین اثر چرخش 360 درجه را به صورت E بیان می‌کنند.

مثال

تفاوت محورها و صفحات تقارن را در N_2F_2 سیس و ترانس، توضیح دهید.