

دانشگاه سindh
پیم نور

شیمی فیزیک آلی

(کارشناسی ارشد شیمی)

دکتر عباس تیموری دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

دکتر قاسم رضانزاد بر دجی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	یازده
فصل اول. نظریهٔ اوربیتال مولکولی هوکل	۱
هدف کلی	۱
هدف‌های یادگیری	۱
مقدمه	۱
۱-۱ اوربیتال مولکولی	۲
۱-۱-۱ نظریهٔ بوهر	۲
۲-۱ مکانیک کوانتومی	۳
۳-۱ معادلات شرودینگر در مختصات قطبی	۷
۴-۱ اوربیتال‌های مولکولی و پیوند شیمیایی	۱۰
۵-۱ حالت الکترونی در اوربیتال مولکولی	۱۳
۶-۱ اوربیتال مولکولی در سیستم مزدوج	۱۴
۷-۱ اوربیتال مولکولی هوکل (HMO)	۱۷
۱-۷-۱ روش HMO برای سیستم آلیل	۲۰
۸-۱ دانسیته الکترونی	۲۳
۹-۱ دانسیته بار	۲۴
۱۰-۱ اندیس ظرفیت آزاد	۲۵
خلاصهٔ فصل اول	۲۶
خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول	۲۶
خودآزمایی تشریحی فصل اول	۲۷
فصل دوم. آروماتیسیته	۲۹

هدف کلی.....	۲۹
هدف‌های یادگیری.....	۲۹
مقدمه.....	۲۹
۱-۲ سطوح انرژی در ترکیبات حلقوی.....	۳۰
۲-۲ قاعده هوکل.....	۳۲
۳-۲ انولن‌ها.....	۳۴
۴-۲ آروماتیسیته در حلقه‌های باردار.....	۳۹
۵-۲ هموآروماتیسیته.....	۴۲
۶-۲ آروماتیسیته در ترکیبات چند حلقه‌ای.....	۴۴
۷-۲ حلقه‌های هتروسیکلی.....	۴۹
خلاصه فصل دوم.....	۵۰
خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم.....	۵۱
خودآزمایی تشریحی فصل دوم.....	۵۲
فصل سوم. نظریه واکنش‌های پری‌سیکلیک.....	۵۵
هدف کلی.....	۵۵
هدف‌های یادگیری.....	۵۵
مقدمه.....	۵۶
۱-۳ واکنش‌های پری‌سیکلیک.....	۵۶
۱-۱-۳ واکنش‌های الکتروسیکلی.....	۵۷
۱-۱-۳-۱ فرایندهای دو الکترونی.....	۵۹
۱-۱-۳-۲ فرایندهای چهار الکترونی.....	۶۲
۱-۱-۳-۳ قواعد وودوارد هافمن.....	۶۸
۲-۱-۳ واکنش‌های حلقه‌زایی.....	۶۸
۱-۲-۳ فرایندهای شش الکترونی.....	۷۶
۲-۲-۳ فرایندهای با بیش از شش الکترون.....	۸۳
۳-۱-۳-۲ واکنش‌های حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی.....	۸۴
۴-۲-۱-۳ جهت‌گزینی در واکنش‌های دیلز - آلدو.....	۸۷
۵-۲-۱-۳ پری‌گزینی.....	۹۰
۶-۲-۱-۳ اصل اندو.....	۹۱
۳-۱-۳ واکنش‌های سیگماتروپی.....	۹۴
۱-۳-۱-۳ جابه‌جایی (۱,۳) هیدروژن.....	۹۵
۲-۳-۱-۳ جابه‌جایی (۲,۱) هیدروژن.....	۹۵
۳-۳-۱-۳ جابه‌جایی (۳,۱) هیدروژن.....	۹۵
۴-۳-۱-۳ جابه‌جایی (۴,۱) هیدروژن.....	۹۷
۵-۳-۱-۳ جابه‌جایی (۵,۱) هیدروژن.....	۹۷

۹۸.....	۳-۱-۳-۶-جابه‌جایی (۷,۱) هیدروژن.....
۹۹.....	۳-۱-۳-۷-جابه‌جایی (1,z) گروه‌های آلکیل.....
۱۰۰.....	۳-۱-۳-۸-جابه‌جایی (۲,۱) گروه‌های آلکیل.....
۱۰۱.....	۳-۱-۳-۹-جابه‌جایی (۳,۱) گروه‌های آلکیل.....
۱۰۴.....	۳-۱-۳-۱۰-جابه‌جایی (۴,۱) گروه‌های آلکیل.....
۱۰۴.....	۳-۱-۳-۱۱-جابه‌جایی (۵,۱) گروه‌های آلکیل.....
۱۰۶.....	۳-۱-۴-نوآرایی‌های کوپ و کلایزن.....
۱۰۶.....	۳-۱-۴-۱-نوآرایی کوپ (سیگماتروپی (۳,۳)).
۱۰۸.....	۳-۱-۴-۲-نوآرایی اکسی-کوپ.....
۱۰۸.....	۳-۱-۴-۳-نوآرایی کلایزن.....
۱۱۲.....	۳-۱-۵-واکنش‌های چلوتروپی و انتقال گروه.....
۱۱۳.....	۳-۱-۵-۱-واکنش‌های ان.....
۱۱۴.....	۳-۲-نظریهٔ اوربیتال مولکولی پیش‌تاز.....
۱۱۶.....	خلاصهٔ فصل سوم.....
۱۱۷.....	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل سوم.....
۱۱۹.....	خودآزمایی تشریحی فصل سوم.....
۱۲۳.....	فصل چهارم. حد واسطه‌های فعال.....
۱۲۳.....	هدف کلی.....
۱۲۳.....	هدف‌های یادگیری.....
۱۲۴.....	مقدمه.....
۱۲۴.....	۴-۱-کربوکاتیون‌ها.....
۱۲۴.....	۴-۱-۱-تاریخچه و نام‌گذاری.....
۱۲۵.....	۴-۱-۲-سوپر اسیدها.....
۱۲۷.....	۴-۱-۳-پایداری و ساختار.....
۱۲۷.....	۴-۱-۳-۱-پایداری کربوکاتیون‌ها تحت شرایط یون پایدار.....
۱۲۸.....	۴-۱-۳-۲-ترتیب پایداری.....
۱۳۶.....	۴-۱-۳-۳-شیمی یون‌های پایدار.....
۱۳۷.....	۴-۱-۴-نوآرایی‌های کربوکاتیون.....
۱۴۰.....	۴-۱-۵-یون‌های غیرکلاسیک.....
۱۴۳.....	۴-۱-۶-ساختارهای کریستالی کربوکاتیون‌های پایدار.....
۱۴۴.....	۴-۱-۷-واکنش‌پذیری کربوکاتیون‌ها.....
۱۴۵.....	۴-۱-۸-روش‌های تولید و چگونگی واکنش کربوکاتیون‌ها.....
۱۴۵.....	۴-۱-۸-۱-تولی کربوکاتیون‌ها به روش نورتایی.....
۱۴۷.....	۴-۱-۸-۲-یونیزاسیون مستقیم.....
۱۴۹.....	۴-۱-۸-۳-چگونگی واکنش کربوکاتیون‌ها.....

۱۵۰	۲-۴ کربانیون‌ها.....
۱۵۰	۱-۲-۴ توسعه شیمی کربانیون.....
۱۵۱	۲-۲-۴ ساختار کربانیون‌ها.....
۱۵۲	۳-۲-۴ شیمی فضایی کربانیون.....
۱۵۴	۴-۲-۴ خاصیت بازی کربانیون-قدرت اسیدی کربن اسیدها.....
۱۵۴	۱-۴-۲-۴ تعاریف.....
۱۵۶	۲-۴-۲-۴ اثرات ساختاری بر روی ویژگی بازی کربانیون-اسیدیته کربن.....
۱۶۴	۵-۲-۴ اندازه‌گیری اسیدیته کربن فاز جامد.....
۱۶۸	۶-۲-۴ حدواسط‌های کربانیونی.....
۱۶۸	۱-۶-۲-۴ حدواسط‌های کربانیونی در واکنش‌های حذفی.....
۱۷۰	۲-۶-۲-۴ حدواسط‌های کربانیون در واکنش‌های افزایشی.....
۱۷۴	۳-۶-۲-۴ حدواسط‌های کربانیونی در نوآرایی‌ها.....
۱۷۷	۴-۶-۲-۴ واکنش‌های کربانیون در فاز گازی.....
۱۸۱	۳-۴ رادیکال‌ها.....
۱۸۱	۱-۳-۴ ساختار و فعالیت.....
۱۸۳	۲-۳-۴ پایداری رادیکال‌ها و انرژی تفکیک پیوند C-H.....
۱۸۴	۱-۲-۳-۴ رادیکال‌های پایدار.....
۱۸۵	۳-۳-۴ شناخت ویژگی‌های رادیکال‌ها.....
۱۸۵	۱-۳-۳-۴ استنتاج از محصولات.....
۱۸۶	۴-۳-۴ واکنش‌های رادیکالی چندمرحله‌ای.....
۱۸۶	۱-۴-۳-۴ واکنش‌های زنجیری رادیکالی.....
۱۸۸	۲-۴-۳-۴ سلسله واکنش‌های غیرزنجیری رادیکالی.....
۱۹۰	خلاصه فصل چهارم.....
۱۹۰	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل چهارم.....
۱۹۱	خودآزمایی تشریحی فصل چهارم.....
۱۹۵	فصل پنجم. اسیدها و بازها.....
۱۹۵	هدف کلی.....
۱۹۵	هدف‌های یادگیری.....
۱۹۵	مقدمه.....
۱۹۹	۱-۵ قدرت اسیدی.....
۲۰۶	۲-۵ تعادلات اسید - باز.....
۲۱۰	۳-۵ مکانیسم واکنش‌های انتقال پروتون.....
۲۱۱	۴-۵ ترکیبات آمفوتری.....
۲۱۲	۵-۵ اثرات ساختمانی بر قدرت اسیدی.....

۲۱۴	۱-۵-۵ الکترون گاتیویته.....
۲۱۶	۲-۵-۵ اثرات القایی.....
۲۱۷	۳-۵-۵ اثرات رزونانسی.....
۲۲۱	۶-۵ اسیدها و بازهای لوییس: اسیدها و بازهای سخت و نرم.....
۲۲۶	۷-۵ اثرات میدان بر قدرت اسیدها و بازها.....
۲۳۴	خلاصه فصل پنجم.....
۲۳۴	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل پنجم.....
۲۳۶	خودآزمایی تشریحی فصل پنجم.....
۲۳۷	فصل ششم. مکانیسم‌ها و روش تعیین آن‌ها.....
۲۳۷	هدف کلی.....
۲۳۷	هدف‌های یادگیری.....
۲۳۷	مقدمه.....
۲۳۸	۱-۶ انواع مکانیسم.....
۲۳۸	۲-۶ انواع واکنش.....
۲۴۲	۳-۶ ملزومات ترمودینامیکی واکنش.....
۲۴۴	۴-۶ ملزومات سینتیکی واکنش.....
۲۴۸	۵-۶ قوانین بالدوین برای حلقه بندی.....
۲۵۰	۶-۶ کنترل سینتیکی و ترمودینامیکی.....
۲۵۱	۷-۶ فرضیه هاموند.....
۲۵۲	۸-۶ برگشت پذیری میکروسکوپی.....
۲۶۰	خلاصه فصل ششم.....
۲۶۱	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل ششم.....
۲۶۲	خودآزمایی تشریحی فصل ششم.....
۲۶۵	فصل هفتم. اثرات ایزوتوپی و نظریه هامت.....
۲۶۵	هدف کلی.....
۲۶۵	هدف‌های یادگیری.....
۲۶۵	مقدمه.....
۲۶۵	۱-۷ اثرات ایزوتوپی.....
۲۷۲	۲-۷ معادله هامت.....
۲۷۸	۳-۷ ثابت واکنش k
۲۸۰	۴-۷ ثابت استخلاف σ
۲۸۱	خلاصه فصل هفتم.....
۲۸۲	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل هفتم.....
۲۸۳	خودآزمایی تشریحی فصل هفتم.....

پاسخنامه خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای ۲۸۵

پاسخنامه خودآزمایی‌های تشریحی ۲۸۷

منابع ۳۰۴

پیشگفتار

سپاس و ستایش خداوند بزرگ را که توفیق عنایت فرمود تا این کتاب را در اختیار دانشجویان و سایر علاقه‌مندان قرار دهیم. هدف از تألیف، تدوین و ترجمه مطالب این کتاب پاسخ به نیازها، اشتیاق دانشجویان و تشویق همکاران ما بوده است. شک نیست که این امر در عین حالی که خواننده را با کاربردها و واقعیت‌های یک موضوع علمی خاص آشنا می‌سازد، او را از مراجعه به سایر منابع و کتب موجود جهت بارورتر شدن و گسترش دامنه آگاهی‌های علمی‌اش بی‌نیاز نخواهد ساخت. دانشجوی عزیز از این طریق خواهد توانست با داشتن زمینه‌ای مساعدتر و کلی‌تر که از موضوع پیدا کرده است با سرعت برداشت و فراگیری بیشتری به سایر منابع مراجعه و از آنان بهره‌برداری کند. منبع درسی دانشگاهی یکی از مهم‌ترین ارکان هر نظام آموزشی و هر دانشگاهی است. در این میان دانشگاه پیام نور با ویژگی خاص آموزش آن با ماهیت همه‌جا، همه‌وقت و همه زمان، رسالتی مضاعف بر عهده دارد. کتاب در هفت فصل تقدیم مشتاقان می‌گردد. مطالب کتاب به‌خوبی، مدوّن و شیوا بیان شده‌است و دانشجو بدون حضور استاد هم قادر به فهمیدن مطالب است. نظریه اوریبتال مولکولی هوکل، آروماتیسیت، واکنش‌های پری سیکلی، حد واسطه‌های فعال، اسید و باز، روش‌های تعیین مکانیسم واکنش‌های آلی، معادله هامت و اثرات ایزوتوپی از مطالب زیر بنایی در این حوزه است که در این کتاب تشریح شده‌است. امید است این کتاب در رفع پاره‌ای از نیاز دانشجویان در مورد شیمی فیزیک آلی مفید باشد. دیدگاه‌ها و بازخوردهای استادان و صاحب‌نظران در جهت ارتقا و رفع کاستی‌های این کتاب راهگشا خواهد بود. ضمناً جا دارد از مسئولین

دانشگاه پیام نور و انتشارات پیام نور که در نشر این کتاب ما را یاری کردند تقدیر و تشکر نماییم. مدت زمانی را که صرف تهیه این کتاب کرده ایم، به خانواده گرامی مان تعلق داشته است که از خانواده های خود نیز صمیمانه سپاسگزاریم.

عباس تیموری، قاسم رضائزاد، علیرضا نجفی چرمهینی

فصل اول

نظریه اوربیتال مولکولی هوکل

هدف کلی

هدف کلی در این فصل آشنایی با نظریه اوربیتال مولکولی هوکل و کاربردهای این نظریه است.

هدف‌های یادگیری

دانشجویان عزیز، پس از مطالعه و یادگیری مطالب این فصل، مفاهیم و اصطلاحات زیر را باید به خوبی بدانند و در صورت لزوم آن‌ها را بکار ببرند.

۱. اوربیتال مولکولی تعریف شود.
۲. نظریه بوهر توضیح داده شود.
۳. مکانیک کوانتومی توضیح داده شود.
۴. معادلات شرودینگر در مختصات قطبی بررسی شوند.
۵. حالات الکترونی در اوربیتال مولکولی توضیح داده شود.
۶. اوربیتال مولکولی در سیستم مزدوج بررسی شود.
۷. اوربیتال مولکولی هوکل را تعریف شود.
۸. دانسیته بار تعریف و بررسی شود.

مقدمه

ساختار الکترونی مولکول‌ها برای شیمی دانان به‌ویژه در زمینه شیمی آلی اهمیت زیادی دارد. برای توصیف پیوند شیمیایی، دو نظریه پیوند ظرفیت و اوربیتال مولکولی ارائه

شده‌است. نظریهٔ اوربیتال مولکولی در توجیه بسیاری از پدیده‌ها به‌خصوص آن‌ها که با انرژی مولکول‌ها سروکار دارند بسیار موفق‌تر از نظریهٔ پیوند ظرفیت عمل کرده است. نظریهٔ اوربیتال مولکولی، ساده‌ترین برداشت از معادلهٔ شرودینگر است. هوکل نظریهٔ خود را براساس نظریهٔ اوربیتال مولکولی بنا نهاده و به تفسیر پایداری، خواص فیزیکی، رفتار و فعالیت شیمیایی مولکول‌های آلی دارای پیوندهای π مزدوج می‌پردازد. در این فصل به‌طور خلاصه به برخی مبانی مهم اشاره کرده و درنهایت یکی از قسمت‌های مهم آن یعنی نظریهٔ اوربیتال مولکولی هوکل و کاربردهای آن موردبررسی قرار می‌گیرد.

۱-۱ اوربیتال مولکولی

شیمیدانان برای فهم پایداری ترمودینامیکی، خواص طیفی و فعالیت شیمیایی، مستلزم درک ساختار الکترونی مولکول هستند. ساختار الکترونی مولکولی اطلاعاتی در مورد چگونگی توزیع الکترون‌ها و ماهیت پیوند شیمیایی می‌دهد.

دو نظریه‌ای که برای توصیف پیوند شیمیایی مطرح شده‌است عبارت‌اند از: نظریهٔ پیوند ظرفیت و نظریهٔ اوربیتال مولکولی. در این بخش به نظریهٔ اوربیتال مولکولی پرداخته می‌شود. این نظریه برای شیمیدانان بسیار اهمیت دارد، زیرا اطلاعاتی در مورد مسائل، رفتار، فعالیت شیمیایی و... مولکول‌های آلی می‌دهد.

۱-۱-۱ نظریهٔ بوهر

نیلز بوهر در سال ۱۹۱۳ (قرن ۱۴) براساس تجربیات رادرفورد برای تفسیر حرکت الکترون در اتم هیدروژن، مدل منظومه شمسی خود را مطرح کرد و نظریهٔ خود را بر مبنای چهار فرض ارائه داد.

۱. الکترون در اتم هیدروژن مجاز است بر روی مدارهایی به شعاع r که دارای انرژی مشخص هستند، به دور هسته بچرخند.
۲. انرژی الکترون در هریک از این مدارها، معین و ثابت است. زمانی که الکترون از یک مدار به مدار دیگر برود، انرژی تغییر می‌کند.
۳. برای هر الکترون در هر مدار می‌توان یک اندازه حرکت زاویه‌ای^۱ تعیین کرد که مضرب صحیحی از $\frac{h}{2\pi}$ است. بدین صورت:

۳ نظریه اوربیتال مولکولی هوکل

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-1)$$

۴. هر مدار انرژی معین و مخصوص به خود دارد. الکترون برای تغییر مدار خود و برای جابه‌جایی ناپیوسته از مداری با انرژی معین E_n به مداری با انرژی معین E_{n1} باید به اندازه اختلاف انرژی دو تراز انرژی، نور $h\nu$ جذب یا منتشر کند.

$$E_{n1} - E_n = h\nu \quad (2-1)$$

حسن نظریه بوهر این است که برای اتم‌های تک الکترونی مثل H ، He^+ و Li^{2+} درست بوده و به‌خوبی شعاع، سرعت و انرژی الکترونی روی مدارهای مجاز را برای آن‌ها محاسبه کرده است؛ اما این نظریه معایبی نیز دارد. اولاً قادر به تفسیر طیف اتم‌های دیگر مانند He (با بیش از ۲ الکترون) نیست. ثانیاً قادر به توضیح چگونگی تشکیل پیوند شیمیایی نیست. ثالثاً قادر به توضیح علت کوانتیزه بودن مدارهای انرژی نیست.

می‌توان گفت از چهار فرض نظریه بوهر، فرض دوم و چهارم صحیح بوده و با نظریه مکانیک کوانتومی مطابقت دارد. فرض سوم تا حدودی درست است، زیرا که اندازه حرکت زاویه‌ای ثابت است، اما نه آن‌طور که بوهر گفته است؛ اما فرض اول کاملاً اشتباه است و مردود است زیرا که الکترون خاصیت موجی - ذره‌ای دارد؛ بنابراین بر روی یک مدار نمی‌تواند باشد و براساس قوانین مکانیک کوانتومی، الکترونی که روی مدار حرکت کند انرژی خود را به آرامی از دست می‌دهد تا در آخر بر روی هسته سقوط کند. بعد از نظریه بوهر برای توصیف پیوندهای شیمیایی نظریات گوناگونی مطرح شد. ظهور مکانیک کوانتومی سرانجام به بسیاری از این سؤالات و ابهامات در مورد ساختار مولکول و پیوندهای شیمیایی جواب داد.

۱-۲ مکانیک کوانتومی

پس از ناکامی نظریه بوهر در توصیف پیوندهای شیمیایی و، لوئی دوبری در سال ۱۹۲۴ با استفاده از دو نظریه پلانک و انیشتین وجود امواج مادی را مطرح کرد و نظریه ذره‌ای بودن امواج و موجی بودن ذره را بیان کرد.

پلانک در سال ۱۹۰۰ نظریه خود را مبنی بر اینکه جذب یا نشر انرژی نوری ناپیوسته (کوانتیزه) است بیان کرد و رابطه بین انرژی (E) و فرکانس (ν) را به شکل زیر عنوان کرد.

$$E = nh\nu \quad (۳-۱)$$

V فرکانس نور جذب یا نشر شده، n عدد کوانتومی و h ثابت پلانک $6.63 \times 10^{-34} \text{ J/s}$ است.

اینشتین در سال ۱۹۰۵ نظریه ذره‌ای نور و نظریه نسبیت را مطرح کرد. طبق نظریه ذره‌ای نور، مواد از ذراتی به نام فوتون تشکیل شده‌است که انرژی آن برابر انرژی پلانک است ($E=nh\nu$).

براساس نظریه نسبیت، رابطه بین انرژی (E)، جرم (m) و سرعت نور برابر است با:

$$E = mc^2 \quad (۴-۱)$$

اگر نظریه پلانک و نظریه اینشتین را با هم ادغام شوند، به خاطر اینکه در هر دو انرژی برابر است:

$$E = mc^2, \quad E = h\nu \Rightarrow mc^2 = h\nu \Rightarrow v = \frac{mc^2}{h} \quad (۵-۱)$$

می‌دانیم که $v = \frac{c}{\lambda}$ است. پس با جایگذاری آن در معادله (۵-۱) داریم:

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{mv} \quad (۶-۱)$$

که طرف راست معادله (۶-۱)، خاصیت ذره‌ای موج و طرف چپ آن خاصیت موجی ذره را نشان می‌دهد.

دوبری نیز بیان داشت که اندازه حرکت (P) با جرم (m) و سرعت نور (c) رابطه‌ای را به صورت زیر دارد:

$$P = mc \quad (۷-۱)$$

و اگر بخواهیم رابطه (۷-۱) را برای ذره‌ای مثل الکترون با سرعت v بنویسیم داریم:

$$P = mv \quad (۸-۱)$$

با جایگذاری معادله (۸-۱) در معادله (۶-۱)، رابطه بین اندازه حرکت ذره و طول موج به دست می‌آید.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (۹-۱)$$

پس طبق این رابطه، با کاهش طول موج، اندازه حرکت ذره بزرگتر می شود. در این معادله نیز طرف راست خاصیت ذره ای موج و طرف چپ خاصیت موجی ذره را نشان می دهد که مکانیک کلاسیک تنها قسمت ذره ای الکترون را تفسیر می کند، اما خاصیت موجی آن را نمی تواند تفسیر کند.

دوبری همچنین معادله حرکت موجی اتم هیدروژن را نیز به دست آورد. او براساس اینکه الکترون خاصیت موجی دارد، معادله حرکت موجی الکترون هیدروژن را از طرق موج نوری بیان کرد. بر این اساس، حرکت موج متناوب است و راستای سینوسی دارد پس تابع موج ψ برابر است با:

$$\psi_{(x,t)} = A \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) \quad (10-1)$$

در این معادله ψ تابع موج، λ طول موج، x میزان جابه جایی در راستای محور x ، A دامنه ارتعاش موج و در آخر v بسامد موج است. تابع موج به صورت $\psi_{(x,t)}$ تعریف می شود، از این رو ψ تابعی از دو متغیر x و t است.

برای به دست آوردن معادله حرکت موج، دو بار از تابع موج نسبت به x و t مشتق گرفته می شود.

مشتق ψ نسبت به x :

$$\begin{aligned} \psi = A \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) &\Rightarrow \frac{d\psi}{dx} = \frac{2\pi}{\lambda} A \cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) \\ \frac{d\psi^2}{dx^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} A \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) &\Rightarrow \frac{d\psi^2}{dx^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} \psi \end{aligned} \quad (11-1)$$

مشتق ψ نسبت به t :

$$\begin{aligned} \psi = A \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) &\Rightarrow \frac{d\psi}{dt} = -2\pi v. A \cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) \\ \frac{d\psi^2}{dt^2} = -4\pi^2 v^2. A \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) &\Rightarrow \frac{d\psi^2}{dt^2} = -4\pi^2 v^2 \psi \end{aligned} \quad (12-1)$$

اگر معادله (۱۲ - ۱) را در معادله (۱۱ - ۱) قرار دهیم داریم:

$$\frac{d\psi^2}{dt^2} = -4\pi^2 v^2 \left(\frac{-\lambda^2}{4\pi^2} \cdot \frac{d\psi^2}{dx^2} \right) \Rightarrow \frac{d\psi^2}{dt^2} = +v^2 \lambda^2 \frac{d\psi^2}{dx^2} \quad (13-1)$$

معادله حرکت موج در راستای محور x زمانی که سیستم مستقل از زمان است برابر معادله (۱۱-۱) است.

$$\frac{d\psi^2}{dx^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} \psi \Rightarrow \frac{d\psi^2}{dx^2} - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (۱۴-۱)$$

این معادله دیفرانسیلی حرکت یک بعدی موج است. از حل این معادله می توان معادله کلی حرکت موجی را به دست آورد. معادله کلی تابع موج در حالت سه بعدی برابر است با:

$$\frac{d\psi^2}{dx^2} + \frac{d\psi^2}{dy^2} + \frac{d\psi^2}{dz^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi_{(x,y,z)} = 0 \quad (۱۵-۱)$$

$$\nabla^2 = \frac{d\psi^2}{dx^2} + \frac{d\psi^2}{dy^2} + \frac{d\psi^2}{dz^2}$$

اگر معادله (۱۵-۱) را در معادله (۱۴-۱) قرار دهیم:

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (۱۶-۱)$$

شرودینگر در سال ۱۹۲۶ با استفاده از نظریه بوهر و نظریه دوبری توانست نظریه ای برای ساخت اتم و چگونگی تشکیل پیوند شیمیایی ارائه کند. نظریه شرودینگر به نام مکانیک موجی به جهان معرفی شد.

شرودینگر توانست رابطه بین حرکت موج و انرژی سیستم را زمانی که سیستم مستقل از زمان است به دست آورد.

شرودینگر با جایگزینی رابطه (معادله ۱-۶) در معادله حرکت موج در سه بعد (معادله ۱-۱۶) رابطه میان حرکت موجی و انرژی در سیستم را به دست آورد.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad , \quad \nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \Rightarrow \nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0 \quad (۱۷-۱)$$

هر الکترون در حالت چرخش دارای انرژی جنبشی (T) و انرژی پتانسیل (U) است و انرژی کل سیستم برابر مجموع آن دو است.

$$E = T + U \quad (۱۸-۱)$$

انرژی جنبشی یک ذره به جرم (m) و سرعت ذره (v) بستگی دارد و برابر است با:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}p^2 \quad (۱۹-۱)$$

پس انرژی کل برابر است با:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + U \Rightarrow v^2 = \frac{2}{m} (E - U) \quad (۲۰-۱)$$

با قراردادن معادله (۲۰-۱) در معادله (۱۹-۱) داریم:

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 m^2 (\frac{2}{m} (E-U))}{h^2} \psi = 0 \Rightarrow \nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m (E-U)}{h^2} \psi = 0 \quad (21-1)$$

طرفین معادله اگر در $\frac{-h^2}{8\pi^2 m}$ ضرب شود:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + (E-U) \psi = 0 \quad (22-1)$$

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + U \psi = E \psi \Rightarrow (\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U) \psi = E \psi$$

معادله حرکت ذره در سه بعد و مستقل از زمان شرودینگر برابر است با:

$$H\psi = E\psi \quad (23-1)$$

H را اپراتور هامیلتونی می‌نامند و نشان‌دهنده مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل است و E انرژی کلی ذره برای هر ψ بخصوص است. برابری این دو مقدار نظریه بقای انرژی است.

اگر جرم و پتانسیل الکترون مشخص باشد، به راحتی می‌توان سطوح انرژی مجاز را برای اتم ساده مثل هیدروژن یا یون هیدروژن با توابع موجی ویژه به دست آورد، که این نمایانگر کوانتیده بودن سطوح انرژی و وجود اعداد کوانتومی است.

تابع موج ψ معنای فیزیکی ندارد و یک تابع ریاضی است، اما تابع ψ^2 مفهوم فیزیکی دارد و احتمال حضور ذره مثل الکترون را نشان می‌دهد. $\psi^2 d\tau$ احتمال حضور ذره (الکترون) در یک ناحیه از فضا به حجم را بیان می‌کند و برابر ۰ تا ۱ است.

۳-۱ معادلات شرودینگر در مختصات قطبی

معادله شرودینگر که محاسبه شد، تابع سه متغیر x, y, z است. این معادله را نمی‌توان به جملاتی با متغیر مستقل تقسیم کرد. در نتیجه حل این معادله بسیار مشکل است. برای رفع این مشکل، معادله شرودینگر را در دستگاه مختصات قطبی کروی به دست آورده می‌شود، جایی که تقارن کروی وجود دارد، باید از معادله شرودینگر در دستگاه مختصات قطبی کروی با در نظر گرفتن شرایط مرزی استفاده کرد.

راه تبدیل تابع موج از مختصات دکارتی (x, y, z) به مختصات کروی (r, θ, ϕ) مشتق‌گیری زنجیری است.

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{yz} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{yz} + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{yz} \quad (24-1)$$

$$\frac{\partial y}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)_{xz} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{xz} + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_{xz} \quad (۲۵-۱)$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)_{xy} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_{xy} + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_{xy} \quad (۲۶-۱)$$

برای به دست آوردن مشتقات معادلات (۲۴-۱) الی (۲۶-۱) باید از روابط زیر استفاده کرد:

$$(۲۷-۱)$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}, \quad \cos \theta = \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

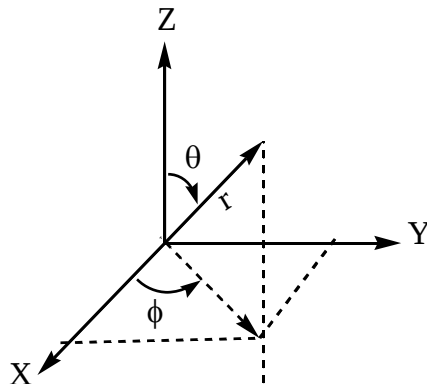
اگر مقادیر به دست آمده از معادلات (۲۴-۱) الی (۲۶-۱) را در معادله زیر قرار داده شود:

$$\left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + U \right] \psi = E \psi$$

$$\psi_{(r,\theta,\phi)} = R_r \Theta_\theta \Phi_\phi \quad (۲۸-۱)$$

در این معادله دو قسمت با متغیرهای مستقل وجود دارد: ۱. قسمت شعاعی (R) که تنها به فاصله الکترون از هسته بستگی دارد، ۲. قسمت زاویه‌ای $(\Theta_\theta, \Phi_\phi)$ که تنها به زوایای θ, ϕ بستگی دارد.

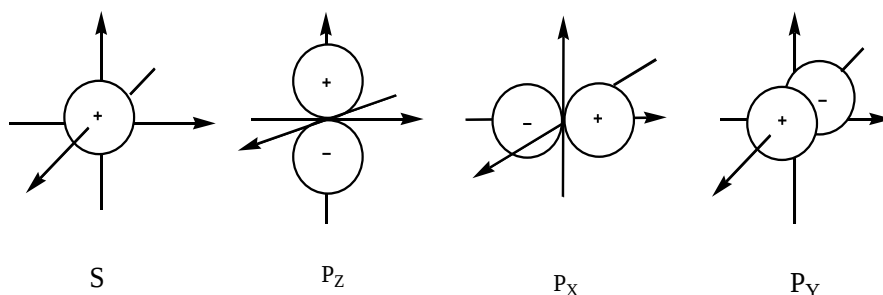
در اینجا r فاصله الکترون و هسته، θ زاویه بین r و محور Z و ϕ زاویه تصویر r در صفحه XY با محور x است (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱. ارتباط بین مختصات دکارتی x و y و z با مختصات قطبی r و θ و ϕ .

۹ نظریه اوربیتال مولکولی هوکل

برای رسم اوربیتال‌ها باید قسمت زاویه‌ای معادله شرودینگر را حل کرد. شکل اوربیتال‌ها، جهت‌گیری نسبی اوربیتال‌ها را در فضا نشان می‌دهد (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱. اوربیتال اتم هیدروژن براساس قسمت زاویه‌ای تابع موج

اگر بخواهیم معادله (۲۴-۱) را حل کنیم، برای حل تابع Φ با یک عدد ثابت m_l سروکار داریم. در صورتی که برای حل تابع Θ علاوه بر m_l به l و برای حل تابع R علاوه بر m_l و l به n نیز نیاز داریم. n بیان‌کننده انرژی تابع موج اوربیتال اتمی است و فاصله الکترون تا هسته را تعیین می‌کند. l را عدد کوانتومی مداری می‌نامند که حرکت زاویه مداری اتم به آن وابسته است و شکل اوربیتال اتمی را مشخص می‌کند. مقادیری را که l می‌تواند داشته باشد اعداد صحیح از 0 تا $n-1$ است. اگر اتم در میدان مغناطیسی خارجی قرار داشته باشد، انرژی آن به m_l وابسته است. در نتیجه m_l را عدد کوانتومی مغناطیسی می‌نامند، که جهت اوربیتال اتمی را در فضا مشخص می‌کند. مقادیر m_l برای هر l مشخص به تعداد $2l + 1$ از اعداد صحیح است.

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots, \pm l$$

پس می‌توان معادله شرودینگر (۱ - ۲۸) را بدین صورت نوشت:

$$\psi_{(m_L, L, n)}(r, \theta, \phi) = R_{(L, n)}(r) \Theta_{(L, n)}(\theta) \Phi_{(m_L)}(\phi) \quad (۲۹-۱)$$

اوربیتال‌های اتمی را برحسب L نام‌گذاری می‌کنند.

L	۱	۲	۳	۴	۵	۶
	S	P	D	F	G	H