



# شیمی معدنی

مجموعه شیمی

مؤلف: عباس محمدی

سراسر کتابهای کمک آموزشی کارشناسی ارشد

محمدی، عباس

معدنی مجموعه شیمی / عباس محمدی

مشاوران صعود ماهان، ۱۴۰۱ شیمی

۴۰۴ ص: جدول، نمودار (آمادگی آزمون کارشناسی ارشد مجموعه شیمی)

ISBN: 978-600-458-850-8

فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.

فارسی - چاپ اول

۱- شیمی معدنی

۲- آزمونها و تمرینها (عالی)

۴- دانشگاهها و مدارس عالی - ایران - آزمونها

۳- آزمون دوره های تحصیلات تکمیلی

ج - عنوان

LB۲۳۵۳/م۲۸۴۵۵۸ش۹ ۱۳۹۲

۳۷۸/۱۶۶۴

رده بندی دیویی:

۳۲۴۵۴۶۶

کتابخانه ملی ایران

نام کتاب:  شیمی معدنی

مؤلف:  عباس محمدی

ناشر:  مشاوران صعود ماهان

نوبت و تاریخ چاپ:  اول / ۱۴۰۱

تیراژ:  ۱۰۰۰ نسخه

قیمت:  ۲/۷۹۰/۰۰۰ ریال

شابک:  ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۸۵۰-۸

انتشارات مشاوران صعود ماهان: سهروردی شمالی، میرزاینبالی شرقی، پلاک ۵۱

تلفن: ۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می باشد و

هرگونه اقتباس و کپی برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

## مقدمه ناشر

### آیا آنانکه می‌دانند با آنانکه نمی‌دانند برابرند؟ (قرآن کریم)

پس از حمد و سپاس و ستایش به درگاه بی‌همتای احدیت و درود بر محمد مصطفی، عالی نمونه بشریت که در تاریخ دور تاریخ، بنا به فرمان نافذ صمدیت از میان مردمی برخاست که خود بودند در پست‌ترین حد توحش و ضلال و بربریت و آنگاه با قوانین شامل خویش هم ایشان را راهبری نمود و رهانید از بدویت و استعانت جوییم از قرآن کریم، کتابی که هست جاودانه و بی‌نقص تا ابدیت.

کتابی که در دست دارید آخرین ویرایش از مجموعه کتب خودآموز مؤسسه آموزش عالی آزاد ماهان است که بر مبنای خلاصه درس و تأکید بر نکات مهم و کلیدی و تنوع پرسش‌های چهار گزینه‌ای جمع‌آوری شده است. در این ویرایش ضمن توجه کامل به آخرین تغییرات در سرفصل‌های تعیین شده جهت آزمون‌های ارشد تلاش گردیده است که مطالب از منابع مختلف معتبر و مورد تأکید طراحان ارشد با ذکر مثال‌های متعدد بصورت پرسش‌های چهار گزینه‌ای با کلید و در صورت لزوم تشریح کامل ارائه گردد تا دانشجویان گرامی را از مراجعه به سایر منابع مشابه بی‌نیاز نماید.

لازم به ذکر است شرکت در آزمون‌های آزمایشی ماهان که در جامعه آماری گسترده و در سطح کشور برگزار می‌گردد می‌تواند محک جدی برای عزیزان دانشجو باشد تا نقاط ضعف احتمالی خود را بیابند و با مرور مجدد مطالب این کتاب، آنها را برطرف سازند که تجربه سال‌های مختلف موکد این مسیر به عنوان مطمئن‌ترین راه برای موفقیت می‌باشد.

لازم به ذکر است از پورتال ماهان به آدرس [www.mahanportal.ir](http://www.mahanportal.ir) می‌توانید خدمات پشتیبانی را دریافت دارید.

و نیز بر خود می‌بالیم که همه ساله میزان تطبیق مطالب این کتاب با سؤالات آزمون‌های ارشد- که از شاخصه‌های مهم ارزیابی کیفی این کتاب‌ها می‌باشد- ما را در محضر شما سربلند می‌نماید.

در خاتمه بر خود واجب می‌دانیم که از همه اساتید بزرگوار و دانشجویان ارجمند از سراسر کشور و حتی خارج از کشور و همه همکاران گرامی که با ارائه نقطه نظرات سازنده خود ما را در پربارتر کردن ویرایش جدید این کتاب یاری نمودند سپاسگزاری نموده و به پاس تلاش‌های بی‌چشمداشت، این کتاب را به محضرشان تقدیم نماییم.

مؤسسه آموزش عالی آزاد ماهان

معاونت آموزش

## مقدمه مولف

بی تردید آگاهی از مباحث شیمی معدنی یکی از فاکتورهای ضروری برای داشتن درک صحیح از دانش گسترده شیمی می باشد. تسلط کافی به مباحث شیمی معدنی به شیمیدانان در پیشرفت در زمینه های زیادی نظیر نانو تکنولوژی، کاتالیست ها، جداسازی و همچنین پلیمرهای معدنی و رنگ ها و خیلی از زمینه های دیگر کمک فراوانی کرده است. بنابراین دانشجویان باید توجه کنند که اگر به دنبال ادامه تحصیل در مقاطع بالاتر هستند باید به سطح قابل قبولی از دانش در زمینه شیمی معدنی رسیده باشند.

کتاب حاضر تلاشی است در جهت کمک به دانشجویانی که مایلند که توانایی خود را در درس شیمی معدنی بالا ببرند و همچنین آمادگی لازم را برای آزمون ورودی کارشناسی ارشد شیمی پیدا کنند.

این کتاب شامل یازده فصل می باشد که در انتهای هر فصل سوالات چهارگزینه ای به همراه پاسخ آورده شده است. فصل اول تا ششم مربوط به مباحث شیمی معدنی ۱ و پنج فصل بعد نیز مربوط به مباحث شیمی معدنی ۲ و شیمی آلی فلزی می باشد. همچنین سوالات کنکور شیمی معدنی سالهای گذشته با پاسخ به همراه سه نمونه از مجموعه سوالات تالیفی شبیه سازی شده با سوالات کنکور در انتهای کتاب آورده شده است.

بی تردید این کتاب بی عیب و نقص نخواهد بود و از همه دانشجویان عزیز تقاضا دارم نظرات و پیشنهادات خود را از طریق پست الکترونیکی زیر و یا تماس با انتشارات موسسه ماهان در اختیار بنده قرار دهند.

موفق و سربلند باشید

عباس محمدی

E-mail: [abbaspolymer66@gmail.com](mailto:abbaspolymer66@gmail.com)

صفحه	عنوان
۹	فصل اول: ساختار اتم
۱۲	ساختار اتم
۱۲	مدل‌های اولیه اتمی
۱۲	مدل بوهر (نظریه کوانتومی اتم)
۲۰	اصل بناگذاری آفبا
۳۰	بررسی خواص بنیادی اتم
۳۰	یونش
۳۰	روند تغییرات انرژی یونش
۳۱	الکترون خواهی
۳۲	الکترون‌گاتیوی
۳۳	سؤالات چهارگزینه‌ای فصل اول
۳۶	پاسخ سؤالات چهارگزینه‌ای فصل اول
۴۱	فصل دوم: تقارن
۴۳	عناصر تقارن
۴۷	گروه‌های نقطه‌ای
۴۸	دسته‌بندی گروه‌های تقارنی
۵۹	انحراف‌های تقارنی در ترکیبات هشت وجهی
۶۰	حاصلضرب‌های تقارنی
۶۳	تصاویر برجسته نما
۶۷	سؤالات چهارگزینه‌ای فصل دوم
۷۲	پاسخ سؤالات چهارگزینه‌ای فصل دوم
۷۵	فصل سوم: جامدات
۷۷	جامدات یونی
۷۷	خواص جامدات یونی
۷۸	قواعد فاجانس
۷۹	بلورها
۸۱	بررسی ساختار بلوری چند نمونه جامدیونی

۸۸	انباشتگی در جامدات یونی
۸۹	ارتباط ساختار بلورهای یونی و اندازه یونها
۹۰	محاسبه انرژی شبکه بلور یونی
۹۴	نقص در ساختارهای بلوری
۹۶	انباشتگی در فلزها
۹۸	نظریه پیوند در فلزات
۱۰۰	نیمه رساناها
۱۰۲	سؤالات چهارگزینه‌ای فصل سوم
۱۰۵	پاسخ سؤالات چهارگزینه‌ای سوم
۱۰۷	<b>فصل چهارم: نظریه پیوند ظرفیت</b>
۱۰۹	ساختارهای لوئیس
۱۰۹	نظریه پیوند ظرفیت
۱۱۰	اوربیتال‌های هیبریدی و هیبریداسیون
۱۱۱	انواع اوربیتال‌های شرکت کننده در هیبرید
۱۱۶	اعداد کئوردیناسیون و ساختارها
۱۲۲	عوامل موثر بر زوایای پیوندی
۱۲۴	تعیین پایدارترین ساختار رزونانسی
۱۲۵	نکات تکمیلی
۱۲۷	سؤالات چهارگزینه‌ای فصل چهارم
۱۳۰	پاسخ سؤالات چهارگزینه‌ای فصل چهارم
۱۳۷	<b>فصل پنجم: نظریه اوربیتال‌های مولکولی</b>
۱۴۱	انواع پیوندها
۱۴۴	نمودار ترازهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی عنصرهای دوره دوم
۱۵۰	مولکول‌های سه اتمی $AB_2$ خطی بدون پیوند $\pi$
۱۵۱	مولکول‌های چهار اتمی مسطح بدون پیوند $\pi$
۱۵۱	مولکول‌های پنج اتمی $AB_4$ (چهار وجهی)
۱۵۳	طیف بینی فتوالکترون
۱۵۴	طیف فتوالکترون مولکول $N_2$
۱۵۸	سؤالات چهارگزینه‌ای فصل پنجم
۱۶۱	پاسخ سؤالات چهارگزینه‌ای فصل پنجم
۱۶۵	<b>فصل ششم: مفاهیم اسیدها و بازها</b>
۱۶۷	تعاریف اسید و باز
۱۷۱	عوامل موثر بر قدرت اسیدی و بازی
۱۷۵	سؤالات چهارگزینه‌ای فصل ششم
۱۷۹	پاسخ سؤالات چهارگزینه‌ای فصل ششم

۱۸۳	فصل هفتم: ترکیبات کئوردیناسیون (کلیات و نامگذاری)
۱۸۵	تعریف کمپلکس
۱۸۵	بررسی لیگاندها
۱۸۶	انواع لیگاندهای تک دندانه
۱۸۸	انواع لیگاندهای دو دندانه
۱۹۴	نام گذاری کمپلکس های معدنی
۲۲۲	سؤالات چهارگزینه ای فصل هفتم
۲۲۶	پاسخ سؤالات چهارگزینه ای فصل هفتم
۲۲۹	فصل هشتم: ایزومری و خواص مغناطیسی در ترکیبات کئوردیناسیون
۲۳۱	انواع ایزومری ساختاری
۲۳۲	عوامل موثر در ایزومری اتصال
۲۳۵	انواع ایزومری فضایی
۲۴۰	تعیین $\Delta$ , $\Lambda$
۲۴۲	تقسیم بندی مواد از نظر خواص مغناطیسی
۲۴۵	سؤالات چهارگزینه ای فصل هشتم
۲۴۸	پاسخ سؤالات چهارگزینه ای فصل هشتم
۲۵۱	فصل نهم: نظریه های تشکیل پیوند در ترکیبات کئوردیناسیون
۲۵۳	نظریه پیوند ظرفیت
۲۵۴	نظریه میدان بلور
۲۶۳	عوامل موثر بر میدان $10Dq$ یا $\Delta_o$
۲۶۵	اثر یان - تلمر
۲۶۶	اثر انحراف یان - تلمر روی شکافتگی اوربیتال های d در میدان هشت وجهی
۲۶۸	شعاع یونی در کمپلکس ها
۲۶۹	نظریه اوربیتال ملکولی (MO)
۲۷۲	دیاگرام MO کمپلکس های چهار وجهی
۲۷۳	سؤالات چهارگزینه ای فصل نهم
۲۷۸	پاسخ سؤالات چهارگزینه ای فصل نهم
۲۸۱	فصل دهم: طیف های الکترونی ترکیبات کئوردیناسیون
۲۸۴	بررسی انتقالات میدان لیگاند
۲۹۴	بررسی طیف های الکترونی در میدان چهار وجهی
۲۹۵	نمودارهای اورگل و تانابه - سوگانو
۲۹۷	لومینسانس
۲۹۸	سؤالات چهارگزینه ای فصل دهم
۳۰۱	پاسخ سؤالات چهارگزینه ای فصل دهم
۳۰۳	فصل یازدهم: واکنش، سینتیک و مکانیسم در ترکیبات کئوردیناسیون
۳۰۵	سینتیک و بررسی مکانیسم کمپلکس های واکنش های معدنی
۳۰۷	بررسی واکنش های جانشینگی در کمپلکس مسطح مربعی

۳۰۸	واکنش‌های جانشینی در کمپلکس‌های هشت وجهی
۳۰۹	پیچش ری دات و پیچش بیلر
۳۱۰	توجیه اثر ترانس
۳۱۴	شباهت‌های هم‌لپی (Isolobal analogy)
۳۱۵	سؤالات چهارگزینه‌ای فصل یازدهم
۳۱۸	پاسخ سؤالات چهارگزینه‌ای فصل یازدهم
۳۲۱	سؤالات چهارگزینه‌ای و پاسخنامه تالیفی
۳۴۱	سؤالات و پاسخنامه کنکور سال‌های ۸۵-۹۳
۴۰۴	منابع



# فصل اول

## ساختار اتم

### عناوین اصلی

- ❖ مدل‌های اتمی
- ❖ اصل بناگذاری آفبا
- ❖ قاعده هوند
- ❖ بار موثر هسته
- ❖ جمله‌های طیفی
- ❖ خواص بنیادی اتم



## فصل اول

### ساختار اتم

#### انواع طیف:

**الف) طیف نشری:** در طیف نشری، اتم‌ها برانگیخته می‌شوند و اتم‌های برانگیخته، پس از رسیدن به حالت پایه، پرتوهای منتشر می‌کنند که این پرتوها به عنوان طیف ثبت می‌شوند. روش‌های بدست آوردن این طیف عبارتند از:

۱- قرار گرفتن نمونه در شعله که در مورد نمک‌ها به کار می‌رود. (طیف شعله)

۲- تخلیه الکتریکی که در مورد گازها به کار می‌رود. (طیف تخلیه)

۳- گرم کردن جسم جامد تا دمای التهاب که در مورد فلزها و مواد جامد به کار می‌رود. (طیف جسم ملتهب)

۴- قرار دادن جسم در گرمای قوس الکتریکی که در مورد فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بکار می‌رود. (طیف کمان یا طیف جرقه)

**ب) طیف جذبی:** این طیف از جذب اشعه‌ی الکترومغناطیسی توسط ماده مورد نظر، به دست می‌آید. هر محیط طول موج‌هایی را جذب می‌کند که خود در شرایط مناسب می‌تواند آن‌ها را نشر دهد. از این‌رو طیف جذبی هر ماده یکی از ویژگی‌های آن و وسیله‌ای برای شناخت ساختار و خواص آن است.

طیف یک ماده، بسته به حالت و ماهیت آن ممکن است به یکی از صورت‌های زیر تشکیل شود:

۱- **طیف پیوسته:** در ناحیه مرئی به صورت نوارهای رنگی تشکیل می‌شود و بین نوارهای آن، مرز مشخصی را نمی‌توان تشخیص داد. طیف پیوسته به ۲ گونه‌ی زیر است:

**الف- طیف نشری پیوسته:** این طیف بوسیله جامدات ملتهب، مایعات و گازهای فوق‌العاده متراکم در دمای بالا بدست می‌آید.

**ب- طیف جذبی پیوسته:** این طیف با عبور نور سفید از یک محیط شفاف جذب کننده مانند شیشه و محلول‌های رنگی بدست می‌آید.

۲- **طیف خطی:** به صورت خط‌های طیفی مشخص که فاصله‌های معینی از یکدیگر دارند، تشکیل می‌شود.

۳- **طیف نشری خطی:** این طیف در دماهای بالا بوسیله‌ی گازها و بخار مواد بوجود می‌آید. (مانند طیف نشری خطی اتم هیدروژن) طیف نشری اتم هیدروژن ساده است که اولین بار توسط بالمر به روش تخلیه الکتریکی در گستره مرئی کشف شد. (خط‌های سری بالمر)

برای طیف نشری خطی اتم هیدروژن در گستره‌ی مختلف طیف الکترومغناطیسی، بررسی‌هایی صورت گرفته است. بر این اساس سری‌های طیفی به صورت زیر مشخص شده‌اند:

$$\bar{\nu} = 109677 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1}, \quad n_2 > n_1 + 1$$

$n_1$ : عدد کوانتومی اصلی حالت پایه

$n_2$ : عدد کوانتومی اصلی حالت برانگیخته

در ناحیه فرابنفش قرار می‌گیرد	$n_2 = 2, 3, \dots$	$n_1 = 1$	سری لیمان
در ناحیه مرئی قرار می‌گیرد	$n_2 = 3, 4, \dots$	$n_1 = 2$	سری بالمر
در ناحیه زیر قرمز نزدیک قرار می‌گیرد	$n_2 = 4, 5, \dots$	$n_1 = 3$	سری پاشن
در ناحیه زیرقرمز میانی قرار می‌گیرد	$n_2 = 5, 6, \dots$	$n_1 = 4$	سری براکت
در ناحیه زیر قرمز دور قرار می‌گیرد	$n_2 = 6, 7, \dots$	$n_1 = 5$	سری پفوند

مثال: طول موج سومین خط طیفی پاشن کدام است؟

$$\begin{aligned} (1) \quad & 9140 \text{ \AA} \\ (2) \quad & 2.74 \times 10^4 \text{ \AA} \\ (3) \quad & 1.094 \times 10^4 \text{ \AA} \\ (4) \quad & \end{aligned}$$

پاسخ:

$$\bar{v} = 109677 \text{ cm}^{-1} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2} \right) \Rightarrow \bar{v} = 9140 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{v}} = \frac{1}{9140} \text{ cm} \times \frac{10^8 \text{ \AA}}{1 \text{ cm}} = 1.094 \times 10^4 \text{ \AA}$$

باید به این نکته توجه داشت که همهی طیف‌ها در حالت برانگیخته بررسی می‌شوند.

مدل‌های اولیه اتمی:

**مدل تامسون:** این مدل را مدل هندوانه مانند نیز می‌نامند. در اینجا فرض شده که اتم به صورت کره‌ای یکنواخت از بارهای مثبت و منفی است که این بارها همدیگر را خنثی می‌کنند.

**مدل رادرفورد:** رادرفورد توانست با بمباران ورقه نازک طلا توسط ذرات  $\alpha$  و بررسی چگونگی انحراف این ذرات به تعداد نسبی ذراتی که بدون انحراف از ورقه طلا عبور کردند، موقعیت نسبی و اندازه‌ی هسته اتم، پروتونها و الکترون‌ها را تشخیص دهد. بر این اساس مدل منظومه شمسی را ارائه داد که در آن هسته در مرکز اتم قرار می‌گیرد و الکترون‌ها به دور هسته در مسیره‌های دایره‌ای می‌چرخند.

**مدل بوهر (نظریه کوانتومی اتم):** این مدل برای هیدروژن و اتم‌های هیدروژن مانند ارائه شده است. بوهر برای تشریح مدل خود، دو اصل را در نظر گرفت:

این مدل برای اتم هیدروژن و یونهای هیدروژن مانند، هسته‌ای با بار الکترون مثبت در نظر می‌گیرد که الکترون با بار منفی روی مسیره‌های دایره‌ای مشخص حول هسته می‌چرخد. این مسیره‌های لایه‌ای دارای انرژی ثابت و مشخص هستند که این مسیره‌های دایره‌ای را مدارهای ایستاده می‌نامند. فاصله این مدارهای مجاز از هسته اتم طوری است که اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون مضرب

صحیحی از واحد بنیادی کوانتوم ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ) می‌باشد.

$m$ : جرم،  $v$ : سرعت،  $r$ : شعاع مدار مجاز

$$\bar{L} = mvr = n\hbar = \frac{nh}{2\pi}$$

$n$ : عدد کوانتومی اصلی،  $\bar{L}$ : اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون

$h$ : ثابت پلانک

هر اتم زمانی نشر خواهد داشت که تابشی با انرژی مشخص و برابر با اختلاف سطوح کوانتیده انرژی را جذب کند و الکترون(هایی) را از سطح انرژی  $E_1$  به سطح انرژی  $E_2$  (سطح مجاز بالاتر) ببرد. الکترون در بازگشت به حالت پایه، تفاوت انرژی را به صورت انرژی تابشی از دست می‌دهد. براساس مقادیر  $n$ ، لایه‌ها نام‌گذاری شده‌اند.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hv$$

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

نام: K, L, M, N, O, P, Q



شعاع بوهر در اتم‌های هیدروژن مانند:

برای حرکت الکترون به دور هسته، دو نیروی جاذبه الکتریکی  $\frac{Ke^2}{r^2}$  و گریز از مرکز  $\frac{mv^2}{r}$  باید با هم برابر باشند. الکترون نیز تنها می‌تواند در مداری حرکت کند که گشتاور زاویه‌ای آن مضرب صحیحی از  $\frac{h}{2\pi}$  باشد.

$$\left. \begin{aligned} \frac{mv^2}{r} &= \frac{Ke^2}{r^2} \Rightarrow v^2 = \frac{e^2}{mr} \\ \bar{L} = mvr &= \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr} \end{aligned} \right\} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

$$\Rightarrow \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m e^2} = r_n, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

شعاع اتم هیدروژن در حالت پایه را شعاع بوهر و یا یک بوهر می‌نامند که به صورت زیر نمایش می‌دهند:

$$r_0 = a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$

زمانی که در رابطه  $r_n$  به ازای  $n=1$  لایه  $K$  بدست می‌آید،  $a_0$  واحدی برای تعیین طول شعاع اتمی، شعاع یونی و طول پیوند است. با استفاده از این فرمول، شعاع در حالت برانگیخته  $n$  ام بدست می‌آید:

$$r_{(n)} = \frac{a_0 n^2}{Z}$$

که در آن،  $Z$  عدد اتمی است.

از فرمول  $r_{(n)}$  این نکته استنباط می‌شود که شعاع مدارهای مجاز دارای محدودیت کوانتومی است.

مثال: فاصله سومین و چهارمین مدار مجاز را در اتم هیدروژن (بر حسب  $a_0$ ) حساب کنید.

$$a_0 \quad (1) \qquad 4a_0 \quad (2) \qquad 9a_0 \quad (3) \qquad 16a_0 \quad (4)$$

پاسخ:

در اتم هیدروژن  $Z=1$  با جایگذاری در رابطه  $r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$  نتیجه می‌گیریم که  $r_3 = 9a_0$ ،  $r_4 = 16a_0$  در نتیجه:

$$r_4 - r_3 = 16a_0 - 9a_0 = 7a_0$$

انرژی الکترون: یکی دیگر از کاربردهای مدل اتمی بوهر محاسبه انرژی الکترون است. این انرژی برابر مجموع انرژی پتانسیل و جنبشی است.

$$E = E_K + E_P = \frac{1}{2} mv^2 + \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} \Rightarrow E_n = \frac{-2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

$$\text{انرژی حالت پایه اتم هیدروژن } E_1 = -13.6 \text{ eV} \qquad 1 \text{ eV} = 23.06 \text{ KCal.mole}^{-1}$$

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} = -E_1 \frac{1}{n^2}$$

تعمیم نظریه بوهر به یونهای هیدروژن مانند و اتم‌های چند الکترونی:

چون یونهای هیدروژن مانند  $(\text{Be}^{3+}, \text{Li}^2, \text{He}^+)$  یک الکترون دارند و تنها تفاوت آنها با اتم هیدروژن در مقدار بار مؤثر هسته  $(Z^*)$  است، تفاوت فرکانس خط یونش آنها با هیدروژن، مطابق رابطه زیر فقط به  $Z^*$  بستگی دارد:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^{*2}}{n^2 h^2}$$

در رابطه روبه‌رو از  $(\mu)$  به جای  $m$  استفاده می‌شود:

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

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \quad \mu: \text{جرم کاهش یافته الکترون - هسته}$$

$$E_{He} = 4E_H$$

بنابراین تفاوت خط یونش هلیوم و هیدروژن برابر خواهد بود با:

ارتباط رابطه بوهر و بالمر: اگر الکترون اتم هیدروژن از سطح انرژی بالاتر  $(n_2)$  به سطح انرژی پایین‌تر  $(n_1)$  سقوط کند، مقدار انرژی آن مطابق رابطه بوهر به شکل زیر است:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^{*2}}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

با توجه به اینکه:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^{*2}}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = c\bar{\nu}$$

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^{*2}}{ch^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 109677 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) Z^{*2}$$

**نظریه بوهر - سامرفیلد:** نظریه بوهر طیف‌های خطی نشری هیدروژن را توجیه کرد اما مشخص گردید بسیاری از طیف‌ها شامل خط‌های چندتایی بسیار نزدیک به هم هستند بنابراین باید هر تراز اصلی به چندین تراز فرعی تقسیم شده باشد. این رویداد که چندگانگی خط‌های طیفی نامیده می‌شود بر اساس نظریه بوهر قابل توجیه نبود. سامرفیلد برای توزیع چندگانگی خطوط طیفی، مسیرهای بیضوی برای حرکت الکترون پیشنهاد کرد. برای حرکت الکترون در مسیر بیضوی دو محدودیت کوانتومی موجود است یا به عبارت دیگر باید دو عدد کوانتومی برای آن در نظر گرفت.

$$\text{عدد کوانتومی اصلی} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\text{عدد کوانتومی فرعی} \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

در میدان مغناطیسی، هر تراز فرعی  $(l)$  به  $2l+1$  سطح فرعی تقسیم می‌شود که اختلاف انرژی بسیار کمی دارند و براساس عدد کوانتومی مغناطیسی  $m_l$  تعریف می‌شوند.

باید توجه داشت که الکترون‌ها علاوه بر حرکت اوربیتالی (چرخش به دور هسته) دارای حرکت اسپینی (گردش به دور خود) نیز هستند. انرژی این چرخش با عدد کوانتومی  $m_s$  مشخص می‌گردد. برای هر  $m_s$  مقادیر  $+\frac{1}{2}$  و  $-\frac{1}{2}$  معین شده است. براساس اصل طرد پاولی، دو الکترونی که در یک اوربیتال قرار می‌گیرند  $m_s$  مخالف دارند. هیچ الکترون با چهار عدد کوانتومی یکسان وجود ندارد پس در حالت کلی هر الکترون دارای چهار عدد کوانتومی به شرح زیر است:

$$n: \text{فاصله الکترون تا هسته را نشان می‌دهد} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l: \text{شکل اوربیتال اتمی را نشان می‌دهد} \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m_l: \text{جهت گیری اوربیتالهای در فضا را نشان می‌دهد} \quad m_l = -l, \dots, +l$$

$$m_s: \text{جهت گیری الکترون ها را نشان می‌دهد} \quad m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$



نظریه دوبروی و اصل عدم قطعیت:

دوبروی در سال ۱۹۲۴ گفت: «اجسام کوچک و در حال حرکت دارای دو خاصیت موجی و ذره‌ای هستند»

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

که بعدها این خاصیت به الکترون هم تعمیم داده می‌شود. در رابطه بالا  $m$  باید خیلی کوچک باشد چون در صورت بزرگ بودن  $\lambda$  بسیار کوچک است و قابل بررسی نیست. این رابطه فقط برای اجسام خیلی کوچک نمود عینی دارد. بعدها هاینزبرگ مشخص کرد که تعیین همزمان سرعت و مکان یک ذره با دقت بالا امکان‌پذیر نیست:

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{h}{4\pi} \Rightarrow \Delta p = m(\Delta v)$$

$\Delta x$ : خطا در تعیین مکان

$\Delta p$ : خطا در تعیین اندازه حرکت

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi m(\Delta v)} \Rightarrow \Delta v = \frac{h}{4\pi m(\Delta x)}$$

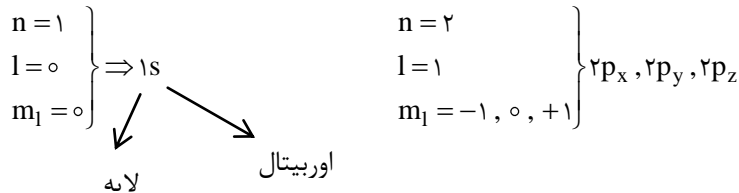
با توجه به این دو نظریه تصویر بور از اتم که در آن از انرژی و شعاع مدار صحبت می‌کند کاملاً بی‌معنی است. به عبارت بهتر فقط می‌توان از احتمال وجود الکترون در محدوده مشخصی از فضا صحبت کرد. وضعیت الکترون را می‌توان با یک تابع موجی  $\Psi$  و مختصات مکانی  $x, y, z$  الکترون در زمان‌های مشخص ارزیابی کرد.

شکل اوربیتال‌ها:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h$$

مثال:



مثال: ترتیب کدام دسته از اعداد کوانتومی زیر درست نمی‌باشد؟

- ۱)  $n=4, l=3, m_l=4, m_s = \frac{1}{2}$
- ۲)  $n=4, l=3, m_l=3, m_s = -\frac{1}{2}$
- ۳)  $n=4, l=3, m_l=3, m_s = +\frac{1}{2}$
- ۴)  $n=5, l=1, m_l=0, m_s = -\frac{1}{2}$

پاسخ:

$$n=4 \rightarrow l=0, 1, 2, 3, \quad m_l = 0, -1, -2, -3, +1, +2, +3$$

$$n=5 \rightarrow l=0, 1, 2, 3, 4, \quad m_l = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$$

در گزینه ۱:  $m_l = 4$  صحیح نمی‌باشد. زیرا:  $l=3, m_l = -1, \dots, +1$

مثال در اتم Cu چند الکترون با  $l=0$  و  $m_l=0$  وجود دارد؟

۹ (۴)

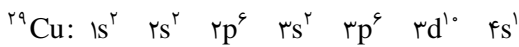
۸ (۳)

۷ (۲)

۶ (۱)

پاسخ:

$l=0$  و  $m_l=0$  مربوط به تراز S می باشد با توجه به آرایش الکترونی زیر در اوربیتالهای S در مجموع ۷ الکترون داریم و جواب صحیح گزینه ۲ خواهد بود.

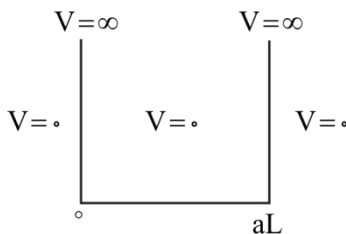


معادله موج شرودینگر:

شرودینگر با استفاده از معادله  $H\psi = E\psi$  انرژی الکترون منفی را در اتم های هیدروژن مانند مشخص کرد، H اپراتور هامیلتونی است و با استفاده از آن رابطه به صورت:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v \right) \psi = E\psi \quad \left( \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

ذره در جعبه یک بعدی:



$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi$$

$\psi = A \sin ax + B \cos bx$  تابعی که وقتی در  $\psi$  ضرب شود انرژی در تابع را می دهد.

$$\left. \begin{array}{l} \text{شرایط مرزی} \\ x=0 \Rightarrow \psi=0 \Rightarrow A \sin 0 + B \cos 0 \Rightarrow B=0 \\ \psi = A \sin aL \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} x=a \Rightarrow x=L \Rightarrow \psi=0 \\ \psi = A \sin ax \end{array} \right\} \quad \text{تی صفر است که } aL = n\pi \Rightarrow a = \frac{n\pi}{L}$$

$$\psi = A \sin ax \Rightarrow \psi = A \sin \frac{n\pi}{L} x$$

پس  $\psi = A \sin \frac{n\pi}{L} x$

شرط نرمالیزاسیون

تابع موج یک عبارت ریاضی است و هیچ مفهومی برای ما ندارد اما  $|\psi|^2$  احتمال حضور ذره را مشخص می کند. احتمال حضور ذره در جعبه همیشه یک یا ۱۰۰٪ است.

$$\int_0^L \psi^2 dx = 1$$

$$A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi}{L} x = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow \psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$$

ضریب نرمالیزاسیون:  $\sqrt{\frac{2}{L}}$

اگر تابع موج در معادله شرودینگر وارد شود، انرژی ذره در جعبه با رابطه زیر به دست می آید:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

این رابطه مشخص می کند که انرژی کوانتیزه است.





با توجه به اینکه اتم کرومی است، معادله موج در مختصات کروی در نظر گرفته می‌شود:

$$\Psi_{(r,\theta,\phi)} = R_{(r)} \cdot Y(\theta, \phi)$$

$R_{(r)}$ : تابع موج شعاعی مشخص کننده‌ی فاصله الکترون از هسته است و به عددهای کوانتومی  $n$  و  $l$  بستگی دارد.  
 $Y(\theta, \phi)$  توابع موج زاویه‌ای است و چگونگی آرایش فضایی ابر الکترونی در اطراف هسته را مشخص می‌کند و به اعداد کوانتومی  $n$  و  $m_l$  بستگی دارد.

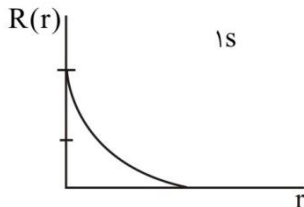
چنانچه معادله شرودینگر حل شود، به ازای مقادیر یک زیر مجموعه‌ی معین، جوابی براساس سه عدد کوانتومی  $n$  و  $l$  و  $m_l$  به دست می‌آید که اصطلاحاً اوربیتال نامیده می‌شود.

**تابع موج شعاعی:** به طور معمول مجذور تابع موج (تابع احتمالی شعاعی  $R_{(r)}^2$ ) که دارای مفاهیم فیزیکی و برابر دانسیته‌ی احتمال است، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

معادلات موج شعاعی برای اوربیتال‌های مختلف متفاوت است. برای مثال برای اوربیتال  $1s$ ، معادله به صورت زیر است:

$$R(r) = 2 \left( \frac{Z}{a^0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a^0}$$

چنانچه این معادله رسم شود، نمودار زیر به دست می‌آید:



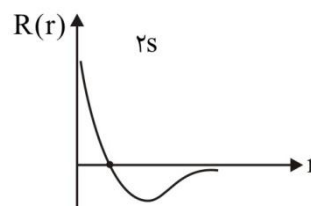
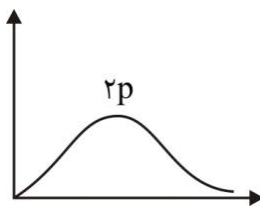
گره جایی است که تابع موج صفر می‌شود.

تعداد گره‌ها در توابع موجی شعاعی از رابطه زیر بدست می‌آید:

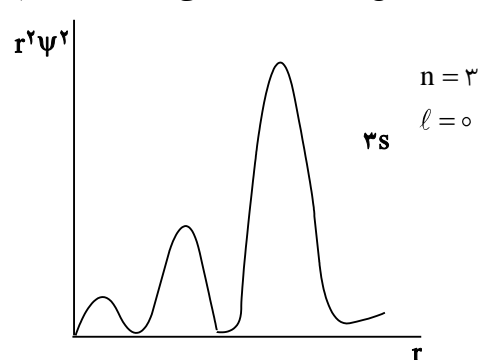
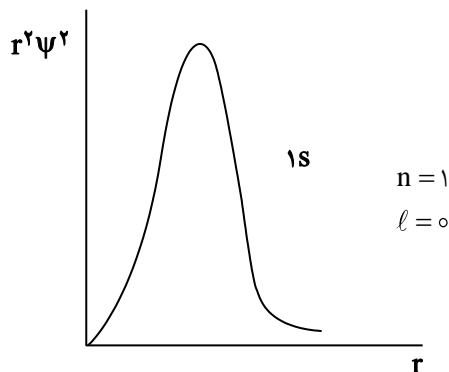
$$\text{تعداد گره‌ها} = n - l - 1$$

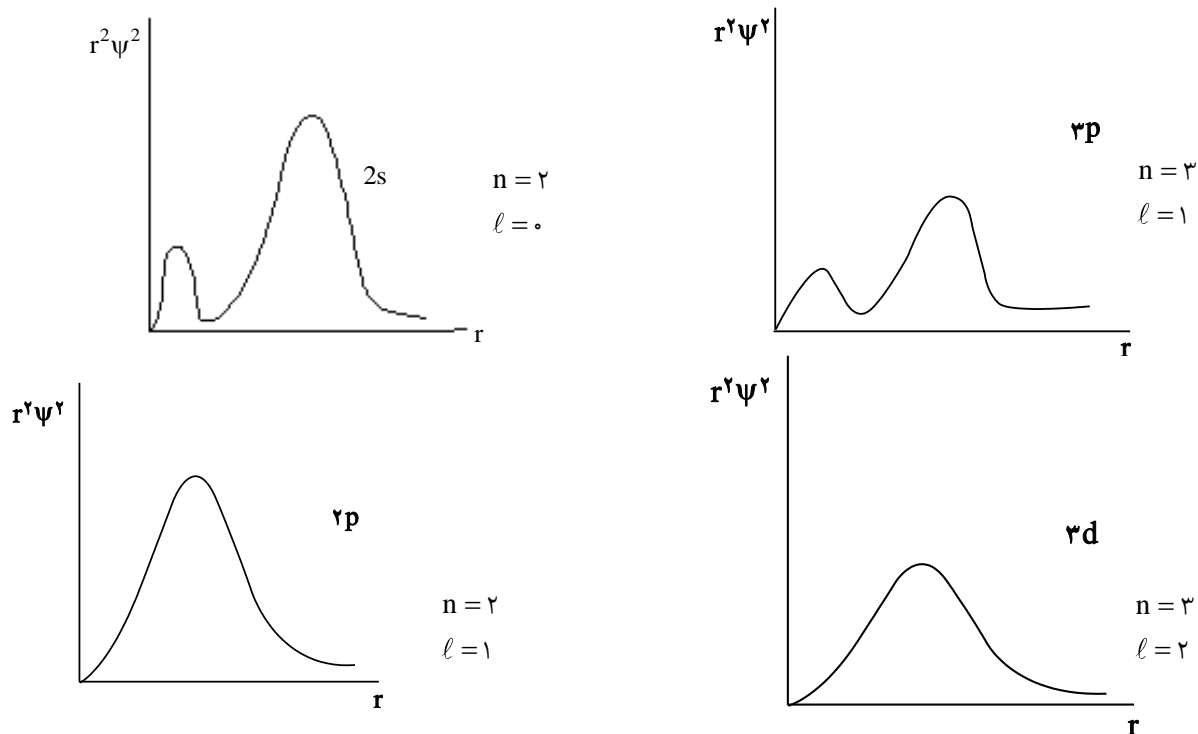
$$2s \text{ برای اوربیتال } = 2 - 0 - 1 = 1$$

$$2p \text{ برای اوربیتال } = 2 - 1 - 1 = 0$$

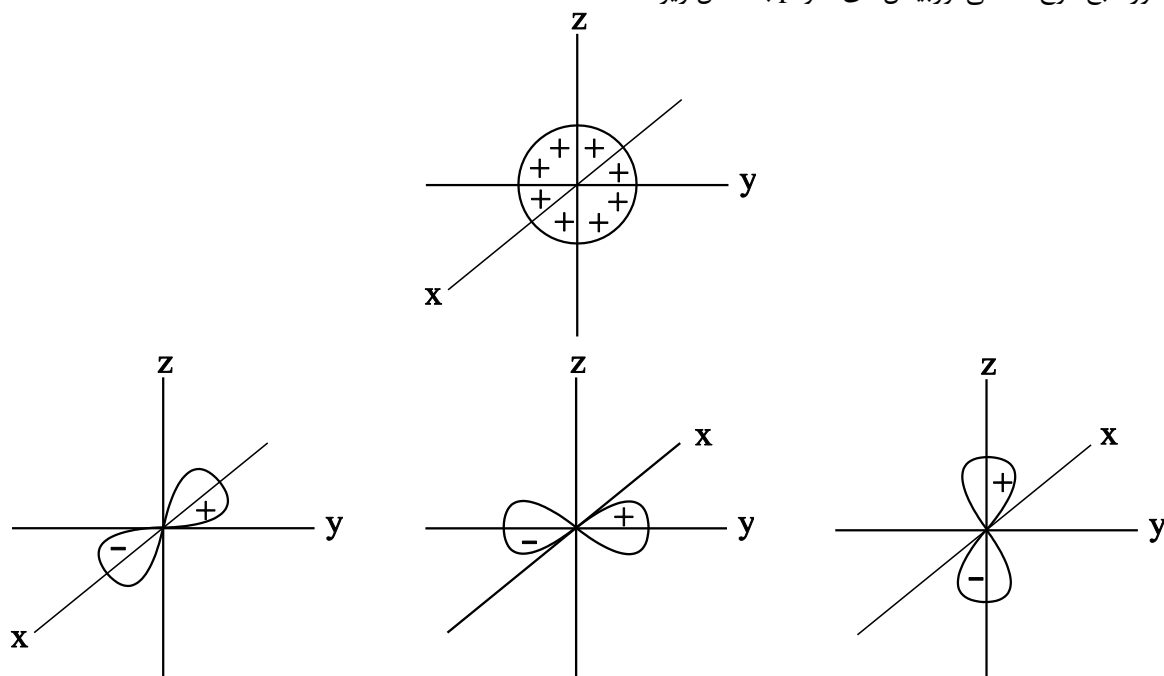


نمودارهای تابع‌های احتمال شعاعی اوربیتال‌های اتم هیدروژن به صورت زیر است:





تابع موج زاویه‌ای: آرایش فضایی ابر الکترونی یا شکل اوربیتال را مشخص می‌کند. توابع موج اوربیتال  $s$  به مقادیر  $\theta$  وابسته نبوده و شکل ثابتی دارد این اوربیتال کروی است. توابع موج اوربیتال‌های  $p$  به مقادیر  $\theta$  و  $\phi$  بستگی دارند. نمودارهای مربوط به مجذور تابع موج شعاعی اوربیتال‌های  $s$  و  $p$  به شکل زیر است.



اگر توابع موجی زاویه‌ای ترسیم شوند شکل کلی اوربیتال به دست می‌آید.  $\oplus$  یا  $\ominus$  علامت تابع موج است.



اوربیتال‌هایی که در آنها تابع موج نسبت به مرکز متقارن است گراد می‌گویند و با نماد  $g$  آنها را مشخص می‌کنند (اوربیتال‌های  $s$  و  $d$  از نوع  $g$  هستند).

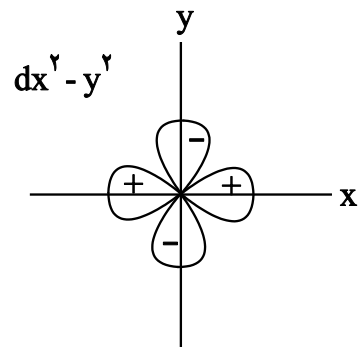
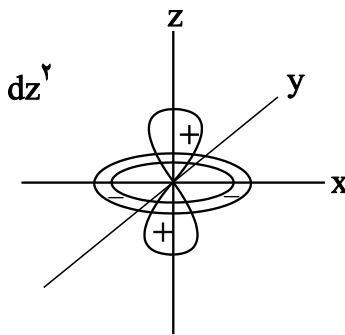
اوربیتال‌هایی که نسبت به مرکز نامتقارن هستند انگراد هستند و آنها را با  $u$  مشخص می‌کنند (اوربیتال‌های  $f$  و  $p$  با  $u$  نمایش داده می‌شوند).

اگر توابع موجی زاویه‌ای اوربیتال‌های  $d$  رسم گردند، ۵ اوربیتال  $d$  به دو دسته محوری و بین محوری تقسیم می‌شوند:

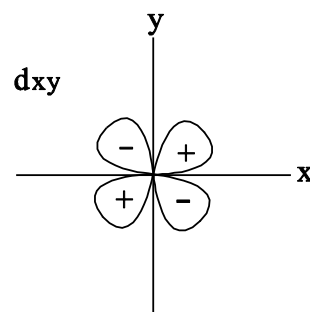
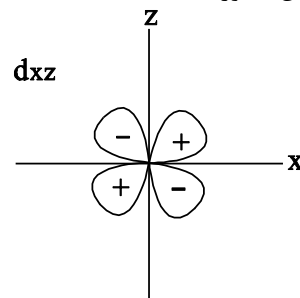
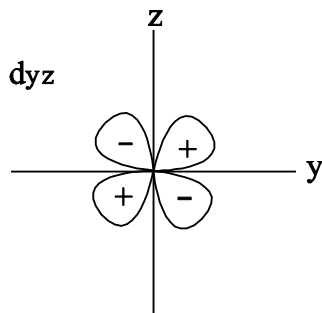
(a) اوربیتال‌های محوری شامل  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{z^2}$  هستند.

(b) اوربیتال‌های بین محوری شامل  $d_{xy}$  و  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  هستند.

(a) اوربیتال‌های محوری



(b) اوربیتال‌های بین محوری



تست: کدام گزینه ترتیب درست انرژی الکترون در اتم هیدروژن را مشخص می‌کند؟

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4p \quad (2)$$

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \quad (1)$$

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f \quad (4)$$

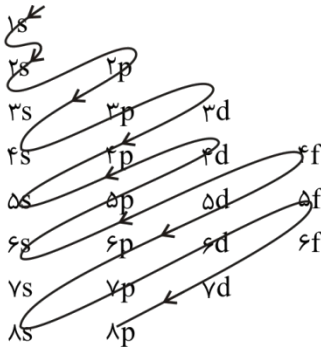
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p \quad (3)$$

پاسخ: گزینه ۴ صحیح است.

با توجه به رابطه  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$  در اتم هیدروژن انرژی فقط به عدد کوانتومی اصلی  $n$ ، بستگی دارد و لایه‌های فرعی هم‌انرژی‌اند.

اصل آفبا:

آفبا آرایش الکترونی (electron configuration) را به صورت زیر مشخص کرده است:



الکترون‌ها ترازهای انرژی را به ترتیب پایداری اشغال می‌کنند. براساس قاعده کلچکووسکی تراز پایدارتر است که مقدار  $(n+1)$  کمتری داشته باشد. در صورتیکه  $n+1$  دو تراز یکسان باشد، تراز  $n$  کمتری دارد پایدارتر است.

مثال: آرایش الکترونی عنصر ۱۰۵ کدام است؟



پاسخ: گزینه ۴ صحیح است.

برای جواب دادن به این سوال نزدیک‌ترین گاز نجیب کمتر از عدد اتمی اتم مورد نظر را معین می‌کنیم و ترتیب اوربیتال‌های آن را از قاعده  $n+1$  (  $n$  کمتر ارجح‌تر) مرتب می‌کنیم و الکترون‌ها را می‌گذاریم. از حل معادله شرودینگر:  $m_l$ ،  $l$  و  $n$  به دست می‌آید ولی اصل آفبا فقط  $l$  و  $n$  را در نظر می‌گیرد و  $m_l$  را در نظر نمی‌گیرد در صورتی که انرژی به  $m_l$  هم وابسته است و این یک نقض است.

بار مؤثر هسته:

در اتم‌های چندالکترونی، الکترون‌های خارجی‌تر همه بار مثبت هسته را حس نمی‌کنند چون الکترون‌های درونی اثر پوششی روی آنها اعمال می‌کنند. مقداری از بار مثبت هسته را که توسط هر الکترون حس می‌شود بار مؤثر هسته  $(Z^*, Z_{eff})$  می‌گویند. مقداری از بار مثبت هسته که به وسیله‌ی هر الکترون در اتم پوشیده می‌شود به ثابت پوششی الکترون موسوم است و با علامت  $\sigma$  نشان داده می‌شود.

بار مؤثر هسته را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

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

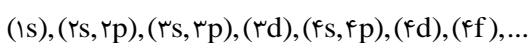
ثابت پوششی را با  $\sigma$  مشخص می‌کنند.

ثابت پوششی به دو روش محاسبه می‌شود:

- (۱) روش اسلیتر
- (۲) روش کلمانتی - ریموندی

(۱) روش اسلیتر:

در روش اسلیتر، الکترون‌های خارجی اثر پوششی روی الکترون‌های داخلی‌تر ندارند. در این روش تمایزی بین الکترون‌های  $p$  و  $s$  وجود ندارد، در روش اسلیتر پس از اینکه آرایش الکترونی به روش آفبا نوشته شد آن را به صورت زیر تغییر می‌دهند:



برای محاسبه  $\sigma$  الکترون مورد نظر را انتخاب می‌کنند و چنانچه الکترون مورد نظر در تراز  $ns$  و  $np$  باشد  $\sigma$  به صورت زیر محاسبه می‌شود:

۱- سایر الکترون‌های همان تراز فرعی اثر پوششی  $0.35$  روی الکترون اعمال می‌کنند. (  $1s$  به اندازه  $0.3$  اثر دارد).

۲- الکترون‌های تراز  $n-1$  اثر پوششی  $0.85$  اعمال می‌کنند.



۳- الکترون‌های تراز  $n-2$  و پایین‌تر اثر پوششی ۱ دارند.

اگر الکترون موردنظر از تراز فرعی  $nd$  یا  $nf$  باشد:

۱- سایر الکترون‌های همان تراز فرعی به اندازه  $0.35$  / روی الکترون اثر پوششی دارند.

۲- همه الکترون‌های کم انرژی‌تر (سمت چپ) اثر پوششی ۱ دارند.

نکته: بار مؤثر هسته از چپ به راست و از بالا به پایین زیاد می‌شود.

مثال: بار مؤثر هسته اتم  ${}_{26}\text{Fe}$  برای هر الکترون تراز  $d$  و  $s$  آن به ترتیب کدام است؟

$$1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 4s^2 3d^6$$

$$(1s)^2, (2s, 2p)^6, (3s, 3p)^6, (3d)^6 (4s)^2$$

$$\sigma_{rd} = (5 \times 0.35) + (18 \times 1) = 19.75$$

$$Z^* = 26 - 19.75 = 6.25$$

$$\sigma_{fs} = 1 \times 0.35 + 14 \times 0.85 + 10 \times 1 = 22.25$$

$$Z^* = 26 - 22.25 = 3.75$$

**روش ریموندی - کلمانتی:** در این روش محاسبات بر مبنای معادلات موج می‌باشند. در این روش از مبنای ریاضی و تئوری استفاده شده است. در این روش معادلات مجزایی برای محاسبه‌ی ثابت پوششی الکترون‌ها در هر تراز فرعی پیشنهاد شده است. به عنوان مثال برای تراز  $4s$ :

$$\sigma_{fs} = 15.505 - 0.097(N_{fs} - 1) + 0.8433 N_{rd} + 0.0687 N_{fp}$$

$N$ : تعداد الکترون‌های موجود در هر تراز

بار مؤثر هسته در روش ریموندی از روش اسلیتر بیشتر و دقیق‌تر است.

**ترم‌های طیفی:**

با حل معادله شرودینگر برای تعیین انرژی هر الکترون، چهار پارامتر  $n$  و  $l$  و  $m_l$  و  $m_s$  بدست می‌آید.

$$H_{\psi} = E_{\psi}$$

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

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

نماد  $s, p, d, \dots$

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

عدد کوانتومی اسپین  $m_s = -\frac{1}{2}$  or  $+\frac{1}{2}$

در نمایش آرایش الکترون‌ها به روش آفبا، فقط دو عدد کوانتومی اصلی و فرعی  $(n, l)$  در نظر گرفته می‌شود. این روش برای نشان دادن انرژی الکترون‌ها ناقص است.

ترم‌های طیفی برای نشان دادن انرژی حالت‌های هم‌تراز به کار می‌رود. در این روش اندازه حرکت زاویه‌ای کل اوربیتال  $(L)$ ، اندازه حرکت زاویه‌ای کل اسپین  $(S)$  و اندازه حرکت زاویه‌ای کل  $(J)$  را در نظر می‌گیرند و ترم طیفی را به صورت زیر مشخص می‌کنند:

$${}^{2S+1}L_J$$

مقدار  $S$  از رابطه  $M_S = \sum m_s$  بدست می‌آید.

مقدار  $L$  از رابطه  $M_L = \sum m_l$  بدست می‌آید.

برای هر مقدار  $L$ :

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

نماد : S, P, D, F, G, H, ...

مقادیر ممکن  $J$  عبارتند از:

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

بدست آوردن ترمهای طیفی به روش راسل ساندرز: در این روش اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین و اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتال مستقل در نظر گرفته می‌شوند یعنی اینکه از تاثیر اسپین-اربیت چشم‌پوشی می‌کنند. در روش راسل-ساندرز مقادیر  $M_L$  و  $M_S$  بصورت زیر تعریف شده‌اند:

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

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

بدست آوردن ترمهای طیفی به روش کلاسیک:

- برای به دست آوردن ترمهای طیفی به روش کلاسیک بدین صورت عمل می‌کنیم:
- ۱- کلیه ریز حالتها را مشخص می‌کنیم یعنی آرایشهای الکترونی ممکن را رسم می‌کنیم.
- ۲- برای هر آرایش الکترونی  $\sum m_l = L$  و  $\sum m_s = S$  را مشخص می‌کنیم.
- ۳- بالاترین مقدار  $M_L$  را برابر  $L$  قرار داده و زیر مجموعه‌های آن را حذف می‌کنیم.
- ۴- در  $M_L(\max)$  مقدار  $M_S(\max)$  را برابر  $S$  در نظر می‌گیریم و زیر مجموعه‌های آن را حذف می‌کنیم.
- ۵- با داشتن  $L$  و  $S$  ترم طیفی را مشخص می‌کنیم و سپس باقی مانده حالات را در نظر گرفته و به طریقه فوق عمل می‌کنیم. به عنوان مثال  $p^2$  را در نظر بگیرید.  $15 p^2$  ریز حالت و یا آرایش الکترونی ممکن دارد.

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

با توجه به جدول فوق:

$$M_L(\max) = 2$$

$$M_L = L, L - 1, \dots, -L, \quad M_S(\max) = 0 \Rightarrow S = 0 \quad \left. \vphantom{M_L = L, L - 1, \dots, -L, M_S(\max) = 0} \right\} D$$

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \Rightarrow L = 2$$



در مرحله بعد از  $M_L$  های باقی مانده بالاترین مقدار را انتخاب کرده

$$\left. \begin{array}{l} M_L(\max) = L = 1 \Rightarrow M_L = 1, 0, -1 \\ M_S(\max) = S = 1 \Rightarrow M_S = 1, 0, -1 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^3P$$

در اینجا نیز زیر مجموعه‌ها را حذف می‌کنیم که شامل ۹ ریز حالت است. تنها حالت باقی مانده برای  $M_L$  برابر صفر است که مقدار  $M_S = 0$  را دارد.

$$\left. \begin{array}{l} M_L(\max) = L = 0 \Rightarrow M_L = 0 \\ M_S(\max) = S = 0 \Rightarrow M_S = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^1S$$

تعداد ریزحالت‌های یک آرایش الکترونی:

تعداد ریزحالت‌ها را براساس روش‌های آماری می‌توان تعیین کرد که کلیه احتمالات ممکن در نظر گرفته می‌شود. تعداد ریزحالت‌های یک آرایش الکترونی را می‌توان از رابطه زیر تعیین کرد.

$$\text{تعداد ریز حالت‌ها} = \frac{(2Z)!}{q!(2Z-q)!}$$

Z: تعداد اوربیتال‌ها، q، تعداد الکترون‌ها

مثال: برای آرایش الکترونی  $d^4$  چند ریز حالت پیش‌بینی می‌کنید؟

$$252 \quad (4)$$

$$45 \quad (3)$$

$$120 \quad (2)$$

$$210 \quad (1)$$

پاسخ:

$$\text{تعداد ریز حالت‌ها} = \frac{(2Z)!}{q!(2Z-q)!}$$

$$\text{تعداد ریزحالت‌ها} = \frac{(2 \times 5)!}{4!(2 \times 5 - 4)!} = \frac{10 \times 9 \times 8 \times 7 \times 6!}{1 \times 2 \times 3 \times 4 \times 6!} = 210$$

تعداد ریزحالت‌های یک ترم طیفی که Z آن مشخص نباشد:

$$\text{اگر Z آن مشخص نباشد: } (2L+1)(2S+1)$$

$${}^3P \quad \begin{cases} L=1 \Rightarrow 2L+1=3 \\ 2S+1=3 \end{cases} \Rightarrow 3 \times 3 = 9$$

$${}^1D \quad \begin{cases} L=2 \Rightarrow 2L+1=5 \\ 2S+1=1 \end{cases} \Rightarrow 5 \times 1 = 5$$

تعداد ریزحالت‌های یک ترم طیفی که Z آن مشخص باشد از رابطه  $2j+1$  به دست می‌آید.

مثال: با توجه به مقدار J،  ${}^3P$  به چه حالت‌هایی می‌تواند شکافته شود؟ تعداد ریزحالت‌ها را به دست آورید.

پاسخ:

$${}^3P \quad \begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow J = L+S, \dots, |L-S| \quad j = 2, 1, 0$$

$$\begin{cases} {}^3P_2 \rightarrow 5 \\ {}^3P_1 \rightarrow 3 \\ {}^3P_0 \rightarrow 1 \end{cases}$$







مثال: جمله طیفی حالت پایه  ${}_{17}\text{Cl}$  کدام است؟

$${}^2\text{D} (1) \quad {}^6\text{P} (2) \quad {}^2\text{P} (3) \quad {}^6\text{D} (4)$$

پاسخ:

$${}_{17}\text{Cl}: p^5 \rightarrow \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ +1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ -1 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} L=1 \\ S=\frac{1}{2} \end{array} \Rightarrow {}^2\text{P}$$

نکته: بین ترم‌های طیفی، ترم حالت پایه با استفاده از قواعد هوند تعیین می‌شود. این قواعد به ترتیب اهمیت عبارتند از:

۱- ترمی حالت پایه است که  $\max$  چندگانگی را داشته باشد.

۲- اگر چند ترم چندگانگی  $\max$  داشته باشند، ترم حالت پایه  $L$  بزرگ‌تری دارد.

۳- اگر مقدار  $J$  مدنظر باشد برای حالت‌های کمتر از نیمه‌پر  $\min J$  و برابر حالت‌های بیشتر از نیمه‌پر  $\max J$ ، حالت پایه هست.

مثال: کدام جمله طیفی نادرست است؟

$${}^5\text{P}_2 (1) \quad {}^3\text{D}_2 (3) \quad {}^3\text{F}_2 (2) \quad {}^2\text{S}_{\frac{3}{2}} (4)$$

پاسخ: گزینه ۴ صحیح است.

اساس این سوال بر مبنای  $J$  می‌باشد:

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

$${}^5\text{P} \begin{cases} S=2 \\ L=1 \end{cases} \quad J=3, 2, 1 \quad {}^3\text{F} \begin{cases} S=1 \\ L=3 \end{cases} \quad J=4, 3, 2$$

$${}^3\text{D} \begin{cases} S=1 \\ L=2 \end{cases} \quad J=3, 2, 1 \quad {}^2\text{S} \begin{cases} S=\frac{1}{2} \\ L=1=0 \end{cases} \quad J=\frac{1}{2}$$

مثال: ترم حالت پایه  $\text{Ni}^{2+}$  کدام است؟

$${}^3\text{P}_2 (4) \quad {}^3\text{F}_2 (3) \quad {}^3\text{F}_2 (2) \quad {}^3\text{F}_1 (1)$$

پاسخ:

$$\text{Ni}^{2+}: d^8 = d^{\uparrow} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ -1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ -2 \end{array}$$

$$\begin{cases} \Sigma m_L = 3 = L \\ \Sigma m_S = 1 = S \end{cases} \Rightarrow {}^3\text{F} \quad J=4, 3, 2 \Rightarrow {}^3\text{F}_2$$

قاعده فرمالیسم حفره:

طبق این قاعده صرف‌نظر از مقدار  $J$  کلیه ترم‌های طیفی آرایشهای زیر یکسان هستند:

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

به دست آوردن ترم‌های طیفی به روش فاکتورگیری از اسپین:

این روش فقط برای آرایش‌های کمتر از نیمه‌پر استفاده می‌شود و در صورتی که ما آرایش بیشتر از نیمه‌پر را داشتیم، آرایش معادل را طبق فرمالیسم حفره تعیین می‌کنیم در این روش مجموعه‌های اسپینی ممکن تعیین می‌شوند. در هر مجموعه اسپین ترم‌های طیفی جزئی به دست می‌آیند و سپس از حاصل ضرب ترم‌های طیفی جزئی ترم طیفی کل به دست می‌آید.

$\alpha$  را برابر جهت اسپین  $+\frac{1}{2}$  و  $\beta$  را برابر  $-\frac{1}{2}$  در نظر می‌گیریم.

مثال:

$$\begin{cases} P\alpha^{\uparrow} & \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{\quad} \\ P\alpha^{\downarrow}P\beta^{\downarrow} & \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{\quad} \\ P\beta^{\uparrow} = P\alpha^{\downarrow} & \end{cases}$$

چون اگر الکترون هر دو به سمت راست یا هر دو به سمت چپ بچرخند، یکسانند و هیچ فرقی نمی‌کنند.

$$d^{\uparrow} \begin{cases} d\alpha^{\uparrow} \\ d\alpha^{\downarrow}d\beta^{\downarrow} \end{cases} \quad d^{\downarrow} \begin{cases} d\alpha^{\uparrow} \\ d\alpha^{\downarrow}d\beta^{\downarrow} \end{cases} \quad d^{\downarrow} \begin{cases} d\alpha^{\downarrow} \\ d\alpha^{\uparrow}d\beta^{\uparrow} \end{cases}$$

ضرب ترم‌های طیفی جزئی به صورت برداری است.

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

مثال:

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

ترم‌های طیفی جزئی به صورت زیر تعیین می‌شوند:

۱- آرایش‌های نیمه پر  $(s^1, f^{\uparrow}, d^{\downarrow}, p^{\uparrow})$  و این‌ها همه به ترم طیفی جزئی  $S$  تعلق ندارند.

۲- نماد ترم طیفی یک الکترون در یک مجموعه اوربیتالی با نماد اوربیتالی یکسان است.

$$d\alpha^{\downarrow} \rightarrow D, \quad f\beta^{\downarrow} = F, \quad p\alpha^{\downarrow} = P$$

۳- طبق قاعده فرمالیسم حفره، ترم طیفی الکترون‌های لازم برای نیمه پر شدن با ترم طیفی آرایش اولیه یکسان است.

$$d\alpha^{\downarrow} \rightarrow \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{\quad} \quad \quad \quad d\alpha^{\downarrow} = d\alpha^{\downarrow} = d$$

$$f\alpha^{\downarrow} \rightarrow \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{\quad} \quad \quad f\alpha^{\downarrow} = f\alpha^{\downarrow} = F$$

در قسمت بالا چون  $\alpha$  است فقط به سمت بالا هستند.

$$P\alpha^{\downarrow} = P\alpha^{\downarrow} \Rightarrow P$$

۴- ترم‌های طیفی  $d\alpha^{\downarrow} = F + P$  می‌باشند.

$$d\alpha^{\downarrow} \rightarrow \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{\quad} \quad \underline{\quad} \quad \quad \quad d\alpha^{\downarrow} = d\alpha^{\downarrow} = F + P$$

۵- پس از تعیین ترم طیفی کل برای هر مجموعه اسپینی زیرمجموعه‌ها حذف می‌شوند. به عبارت دیگر برای هر ترم طیفی با

چندگانگی بالا یک ترم طیفی از هر مجموعه با چندگانگی پایین‌تر حذف می‌شود.

مثال: کلیه ترم‌های طیفی آرایش  $p^2$  را تعیین کنید.

پاسخ:

$$p^{\downarrow} \begin{cases} p\alpha^{\downarrow} \rightarrow \underline{1} \quad \underline{1} \quad \underline{\quad} \Rightarrow 2S+1=3, L=2 \rightarrow {}^3P \\ p\alpha^{\downarrow}p\beta^{\downarrow} \rightarrow \underline{\quad} \quad \underline{1} \quad \underline{\quad} \Rightarrow 2S+1=1 \end{cases}$$

$$P \tilde{\times} P = 2, 1, 0$$

$${}^1D \quad {}^1P \quad S^1$$

در اینجا ترم طیفی  ${}^1P$  حذف می‌شود.  ${}^3P$  با چندگانگی بالاتر وجود دارد.



پاسخ:

$$p^3 = 6 \times \frac{5}{2} \times \frac{4}{3} = 20$$

برای حالت  $p^3$  به هیچ عنوان  $L=3$  نداریم پس گزینه دارای نماد طیفی  $F$  حذف می شود. در هیچ حالتی چندگانگی  $1=$  نداریم پس گزینه ۱ حذف می شود. ( $2S+1 =$  چندگانگی) در این مرحله تعداد ریز حالتها بررسی می شوند:

$$۲) {}^2D, {}^2P, {}^4S = (2 \times 5) + (2 \times 3) + (4 \times 1) = 20$$

$$۴) {}^4D, {}^4P, {}^2S = (4 \times 5) + (4 \times 3) + (2 \times 1) = 24$$

مثال: ترم طیفی آرایش الکترونی  $p^1 p^1$  مطابق با کدامیک از پاسخهای زیر است؟

$${}^3D, {}^3S, {}^1S, {}^3F \quad (۱) \quad {}^1S, {}^2P, {}^1D, {}^2S, {}^2D$$

$${}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3D, {}^3P \quad (۴) \quad {}^4P, {}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3D \quad (۳)$$

پاسخ:

$$p^1 p^1 = 6 \times 6 = 36$$

$$3 = 2S + 1 = \text{چندگانگی (حداکثر)}$$

$$p^1 p^1 : \begin{cases} p_{\alpha}^1 p_{\alpha}^1 = (1 \times 1) = 2, 1, 0 \\ p_{\alpha}^1 p_{\beta}^1 = (1 \times 1) = 2, 1, 0 \end{cases} \quad \max L = 2$$

پس بالاترین جمله طیفی  $D$  می باشد. پس گزینه ۲ و ۳ صحیح نمی باشند. تعداد ریز حالتها را بررسی می کنیم.

$$۱) {}^1S, {}^2P, {}^1D, {}^2S, {}^2D \rightarrow (1 \times 1) + (2 \times 3) + (1 \times 5) + (2 \times 1) + (2 \times 5) = 24$$

$$۴) {}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3D, {}^3P \rightarrow (1 \times 1) + (1 \times 3) + (1 \times 5) + (3 \times 1) + (3 \times 5) + (3 \times 3) = 36$$

ترمهای طیفی آرایشهای ناهم ارز:

آرایشهای ناهم ارز، در مقادیر  $n, l$  یا هر دو متفاوتند. مثل  ${}^3p^1 {}^4p^1, {}^3d^1, {}^1s^1, {}^1d^1$  و  ${}^1s^1 p^3$ . برای مجموعههای دوتایی روش موردعمل کاملاً مشابه روش فاکتورگیری از اسپین است با این تفاوت که زیرمجموعه دیگر اینجا حذف نمی شوند.

مثال:

$${}^3p^1 {}^4p^1 = p^1 p^1 \begin{cases} p_{\alpha}^1 p_{\alpha}^1 = P \times P = 1 \times 1 = 2, 1, 0 \rightarrow {}^3D, {}^3P, {}^3S \\ p_{\alpha}^1 p_{\beta}^1 = P \times P = 1 \times 1 = 2, 1, 0 \rightarrow {}^1D, {}^1P, {}^1S \end{cases}$$

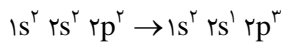
زیرمجموعه دیگر اینجا حذف نمی شوند.

$$f^1 p^1 \rightarrow \text{مجموعه دوتایی} \begin{cases} f_{\alpha}^1 p_{\alpha}^1 \rightarrow F \times P \Rightarrow 3 \times 1 = 4, 3, 2 \rightarrow {}^3G, {}^3F, {}^3D \\ f_{\alpha}^1 p_{\beta}^1 \rightarrow F \times P \Rightarrow 3 \times 1 = 4, 3, 2 \rightarrow {}^1G, {}^1F, {}^1D \end{cases}$$



مثال: ترم حالت پایه کربن در حالت برانگیخته را به دست آورید.

پاسخ:



برانگیخته  $\rightarrow$  حالت پایه

در واقع می بایست ترم آرایش نا هم ارز  $s^1 p^3$  را بدست آوریم.

$$s_{\alpha}^1 p_{\alpha}^3 = S \times S = 0 \times 0 = 0 \rightarrow {}^4S$$

چنانچه در آرایش های نا هم ارز حاصل ضرب سه تایی داشته باشیم، حاصل ضرب دو گونه را به روش فاکتورگیری از اسپین محاسبه می کنیم و جزء سوم را به طور برداری به حاصل ضرب اولیه می افزاییم.

(در حاصل ضرب برداری مقادیر  $m_s$  و  $m_l$  هر دو در نظر گرفته می شود)

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

$$d^1 p^1 : \begin{cases} d_{\alpha}^1 p_{\alpha}^1 = 3, 2, 1 \\ d_{\alpha}^1 p_{\beta}^1 = 3, 2, 1 \end{cases} \quad S = 1, 0$$

حاصل ضرب برداری  $S$  را می افزاییم:

$$d^1 p^1 s^1 = (3 \times 2 \times 0)(2 \times 2 \times 0)(1 \times 2 \times 0) = 3, 2, 1$$

مقادیر  $L$  را مشخص کردیم. برای مشخص کردن مقادیر  $S$  داریم:

$$L = 1 \begin{cases} S = \frac{3}{2} & {}^4P \\ S = \frac{1}{2} & {}^2P \\ S = \frac{1}{2} & {}^2P \end{cases}$$

$$L = 3 \begin{cases} S = \frac{3}{2} & {}^4F \\ S = \frac{1}{2} & {}^2F \\ S = \frac{1}{2} & {}^2F \end{cases}$$

$$L = 2 \begin{cases} S = \frac{3}{2} & {}^4D \\ S = \frac{1}{2} & {}^2D \\ S = \frac{1}{2} & {}^2D \end{cases}$$

مثال: ترم های طیفی آرایش نا هم ارز  $p^1 d^1 f^1$  را به دست آورید.

پاسخ:

$$p^1 d^1 : \begin{cases} p_{\alpha}^1 d_{\alpha}^1 = (1 \times 2) = 3, 2, 1 \\ p_{\beta}^1 d_{\alpha}^1 = (1 \times 2) = 3, 2, 1 \end{cases} \quad S = 1, 0$$

حال  $f$  را با  $L = 3$  ضرب برداری می کنیم:

$$p^1 d^1 f^1 = (3 \times 3)(2 \times 3)(1 \times 3)$$

$$(3 \times 3) = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

$$(2 \times 3) = 5, 4, 3, 2, 1$$

$$(1 \times 3) = 4, 3, 2$$

I, H, G, F, D, P, S

G, F, D, P, S

G, F, D, P



با اضافه کردن S داریم:

$$S=0,1 \Rightarrow S=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

برای pd      برای pdf

بنابراین:

$$S=\frac{3}{2} \quad {}^4I, {}^4H, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^4S \quad S=\frac{1}{2} \quad {}^2I, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D$$

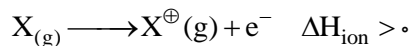
$${}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^4S \quad {}^2P, {}^2S, {}^2G, {}^2F, {}^2D$$

$${}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P \quad {}^2P, {}^2S, {}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2P$$

این آرایش الکترونی دارای  $84^{\circ}$  ریز حالت است ( $5 \times 10 \times 14$ ) که ترمهای طیفی آن مشخص شده است.

**خواص بنیادی اتم:**

۱- **یونش:** جدا شدن سست‌ترین الکترون از اتم گازی شکل و تبدیل آن به یون مثبت گازی را یونش می‌گویند.



انرژی یونش را با سه روش می‌توان به دست آورد:

**استفاده از چرخه بورن - هابر:** این روش بر اساس قانون هس استقرار است. (در فصل جامدهای یونی توضیح داده می‌شود)

**روش طیف نمایی:** برای طیف اتم‌های گازی نشان داده شده که در طول موج‌های کوتاه، طیف خطی به طیف پیوسته تبدیل می‌شود. طیف پیوسته مشخص کننده این است که الکترون از جاذبه هسته اتم رها شده است و به عبارت دیگر فرایند یونش اتفاق افتاده است. مرز طیف خطی و طیف پیوسته مشخص کننده انرژی یونش است.

**استفاده از مدل اتمی بوهر:** انرژی یونش، مقدار انرژی لازم برای غلبه بر جاذبه الکترون هسته اتم است بنابراین با علامت مخالف برابر انرژی جاذبه هسته است.

$$E_{ion} = -E_n = \frac{2\pi^2 m z^*{}^2 e^4}{n^2 h^2} = A \left(\frac{z^*}{n}\right)^2 = 13.6 \left(\frac{z^*}{n}\right)^2 (ev)$$

برای تطبیق بیشتر این رابطه با مقادیر تجربی، اصلاحی بدین صورت انجام می‌گیرد:

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

$\sigma$ : افت کوانتومی نامیده می‌شود و دارای مقادیر زیر است:

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

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

**مثال:** آخرین خط طیفی اتم هیدروژن در طول موج  $912 \text{ \AA}$  مشاهده می‌شود. انرژی یونش هیدروژن چقدر است؟

$$E = hv = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{912 \times 10^{-10}} = 2.2 \times 10^{-18} \text{ J} \approx 13.6 \text{ eV}$$

**پاسخ:**

استفاده از مدل اتمی بوهر: انرژی یونش مقدار انرژی لازم برای غلبه بر جاذبه الکترون با هسته اتم است.

$$E = + \frac{2\pi^2 m z^*{}^2 e^4}{n^2 h^2} = 13.6 \left(\frac{z^*}{n}\right)^2 ev$$

در هر دوره از چپ به راست با افزایش بار موثر هسته انرژی یونش افزایش می‌یابد و از بالا به پایین با افزایش شعاع کاهش می‌یابد.