به نام یزدان پاک

چکیده مباحث اساسی و گزیده سوال های بسیار مهم

شیمی
(معدنی)

تهیه کنندگان
دکتر محمد یوسفی
فروغ مولایی

فهرست مطالب

فصل اول ۷
تقارن ۷
عناصر تقارن ۷
صفحهٔ تقارن ۷
مرکز تقارن ۸
محور چرخشی محض ۸
محور چرخشی مرکب ۹
عنصر یکسانی ۱۱
مفهوم گروه ۱۱
گروههای نقطه‌ای ۱۱
عناصر شاخص در گروههای نقطه‌ای ۱۲
فعالیت نوری ۲۳
حاصلضرب اعمال تقارن ۲۴
تصاویر برجسته نما ۲۶
جدول ضرب گروه ۲۷
مفهوم زیر گروه ۲۷
طبقات اعمال تقارن ۲۸
ماتریس‌ها ۲۹
سوالهای تکمیلی فصل اول ۴۱
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل اول ۵۰
فصل دوم ۵۶
نظریه‌های اتمی ۵۶
مدل موجی اتم ۵۷
نمودارهای توابع موج شعاعی ۵۷
نمودارهای توابع موج زاویه‌ای ۵۸
روش کلمانتی و ریموندی ۵۹
تعیین ترمهای طیفی با روش فاکتورگیری از اسپین ۶۲
قواعد هوند ۶۴
بررسی خواص بنیادی اتم ۶۸
بررسی روند تغییرات انرژی نخستین یونش عناصر در جدول تناوبی ۶۸
الکترونخواهی اتم ۶۹
الکترونگاتیوی اتم ۶۹
سوالهای تکمیلی فصل دوم ۷۰
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل دوم ۷۷
سوالهای تکمیلی مشترک بین فصل اول و دوم ۸۴
پاسخ سوالهای تکمیلی مشترک بین فصل اول و دوم ۸۷
فصل سوم ۹۳
جامدات یونی و جامدات فلزی ۹۳
جامدات یونی ۹۳
ویژگیهای جامدات یونی ۹۳
عدد کوئوردیناسیون ۹۳
شعاعهای یونی ۹۳
قطبش پذیری و خصلت کووالانسی پیوند یونی ۹۴
قواعد فاجانس ۹۴
سختی جامدات یونی ۹۵
انرژی شبکه بلور یونی ($U_{\circ}$) ۹۶
ساختار جامدات یونی ۹۷
انباشتگی کره‌ها ۹۸
ساختارهای ویژهٔ جامدات یونی ۱۰۰
ساختار سدیم کلرید ($NaCl$) ۱۰۱
ساختار سزیم کلرید ($CsCl$) ۱۰۲
ساختار اسفالریت (ZnS) ۱۰۲
ساختار ورتزیت (ZnS) ۱۰۳
ساختار روتیل (TiO_2) ۱۰۳
ساختار فلوئوریت (CaF_2) ۱۰۳
ساختار آنتی فلوئوریت (Na_2O) ۱۰۴
ساختار نیکل ارسنید ($NiAs$) ۱۰۴
ساختار پرووسکیت ($CaTiO_3$) ۱۰۴
ساختار ایلمنیت ($FeO + TiO_2 = FeTiO_3$) ۱۰۵
ساختار اسپینل ($MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$) ۱۰۵
ساختار کوروندوم ۱۰۶
ساختار PtS ، K_2PtCl_6 ..... ۱۰۷
شبکهٔ بلور ۱۰۷
نقص‌های بلوری ۱۱۰
جامدات فلزی ۱۱۱
توجیه پیوند در فلزات ۱۱۱

سوالهای تکمیلی فصل سوم ۱۱۴
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل سوم ۱۲۴
فصل چهارم ۱۳۰
نظریهٔ پیوند ظرفیت ۱۳۰
ساختارهای لوئیس ۱۳۰
روش ترسیم ساختار لوئیس ۱۳۰
نظریهٔ پیوند ظرفیت ۱۳۱
اوربیتالهای هیبریدی و هیبریداسیون ۱۳۱
انرژی هیبرید شدن ۱۳۲
انواع هیبریداسیون ۱۳۳
نظریهٔ VSEPR (دافعهٔ جفت الکترونهای لایهٔ ظرفیت) ۱۳۳
عددهای کوئوردیناسیون و ساختارها (Coordination Number=CN) ۱۳۵
شبه چرخش بری ۱۳۸
طول پیوند کووالانسی ۱۳۸
شعاع کووالانسی ۱۳۸
عوامل مؤثر بر زوایای پیوندی ۱۳۹
قاعدهٔ بنت ۱۴۰
تعیین پایدارترین ساختار رزونانسی ۱۴۱
نیروهای ضعیف بین مولکولی (نیروهای واندروالس) ۱۴۳
پیوند هیدروژنی ۱۴۳
خواص مواد کووالانسی ۱۴۴
سوالهای تکمیلی فصل چهارم ۱۴۶
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل چهارم ۱۵۴
فصل پنجم ۱۶۲
نظریهٔ اوربیتال مولکولی ۱۶۲
مقدمه ۱۶۲
جنبه‌های نظری اوربیتال مولکولی ۱۶۲
انواع همپوشانی اوربیتالهای اتمی ۱۶۳
تقارن اوربیتالهای اتمی و مولکولی ۱۶۳
انواع پیوندها ۱۶۴
شرایط همپوشانی اوربیتالها ۱۶۵
نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی عناصر دورهٔ دوم جدول تناوبی ۱۶۶
طیف فوتو الکترون مولکول N_2 ..... ۱۷۴
مقایسهٔ طیف فوتوالکترون مولکولهای N_2 و O_2 و F_2 ..... ۱۷۵
طیف فوتو الکترون مولکول H_2O ۱۷۶
تعیین تعداد پیوندهای سه مرکزی ـ دو الکترونی در بورانها ۱۷۷
سوالهای تکمیلی فصل پنجم ۱۷۸
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل پنجم ۱۸۵
فصل ششم ۱۹۱
مفاهیم اسید و باز ۱۹۱
تعریف آرنیوس ۱۹۱
تعریف برونشتد و لوری ۱۹۱
قدرت اسیدی و بازی ۱۹۱
بررسی تغییرات قدرت اسیدی و بازی در جدول تناوبی ۱۹۲
اسید و باز لوئیس ۱۹۴
نظریهٔ اسید و باز سخت و نرم ۱۹۵
رفتار اسیدی و بازی در سیستم حلال ۱۹۶
سوالهای تکمیلی فصل ششم ۱۹۸
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل ششم ۲۰۲
فصل هفتم ۲۰۵
ترکیبهای کوئوردیناسیون (کلیات و نامگذاری) ۲۰۵
قاعدهٔ عدد اتمی مؤثر **(EAN)** ۲۰۵
کربونیل‌های فلزی ۲۱۲
فلز ـ کربونیلهای تک هسته‌ای ۲۱۳
فلز ـ کربونیلهای دو یا چند هسته‌ای ۲۱۴
نیتروزیلهای فلزی ۲۱۶
لیگاندهای آلکن ۲۱۷
تعریف لیگاند ۲۱۷
لیگاندهای دودندانه ۲۱۹
نامگذاری کمپلکس‌های معدنی ۲۲۲
(عددهای کوئوردیناسیون) ۲۲۶
سوالهای تکمیلی فصل هفتم ۲۳۵
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل هفتم ۲۴۱
فصل هشتم ۲۴۷
ترکیبهای کوئوردیناسیون (ایزومری) ۲۴۷
۱ ـ ایزومری ساختاری ۲۴۷
۲ ـ ایزومری فضایی ۲۵۳
دو رنگ نمایی دورانی (طیف CD) ۲۵۶
پاشندگی چرخش نوری (طیف ORD) ۲۵۷
روش بیلر ۲۵۸
خواص مغناطیسی کمپلکسهای فلزی ۲۶۰
مغناطیس پذیری ۲۶۰
سوالهای تکمیلی فصل هشتم ۲۶۸
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل هشتم ۲۷۱

فصل نهم ۲۷۵
نظریه‌های تشکیل پیوند در کمپلکسهای فلزی ۲۷۵
نظریهٔ میدان بلور ۲۸۰
انرژی پایداری میدان بلور **(CFSE)** ۲۹۱
کوئوردیناسیون هشت وجهی در مقابل چهاروجهی ۲۹۵
عوامل مؤثر بر اندازه **Dq** ۱۰ ..... ۲۹۶
اثر یان ـ تلر و توجیه انحراف تتراگونالی در کمپلکسهای هشت وجهی ۳۰۰
اثر کی‌لیت ۳۰۳
انواع انحرافها در کمپلکسهای هشت‌وجهی.. ۳۰۵
انحراف یان ـ تلر در کمپلکسهای چهاروجهی ۳۰۵
شواهد تجربی نظریه میدان بلور ۳۰۶
سوالهای تکمیلی فصل نهم ۳۱۷
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل نهم..... ۳۲۴
فصل دهم ۳۲۸
طیفهای الکترونی ۳۲۸
طیفهای الکترونی کمپلکسهای فلزهای واسطه..... ۳۲۸
جهشهای الکترونی **d-d** ۳۲۹
جهشهای الکترونی انتقال بار **(CT)** ۳۳۰
قواعد گزینش و شدت جذب ۳۳۲
انرژی جمله‌های طیفی..... ۳۳۴
ترمهای طیفی مولکولی ۳۳۵
نمودارهای تانابه ـ سوگانو ۳۴۶
طیف‌های الکترونی ۳۵۰
واپیچش چهارگوشه‌ای (تتراگونال) از تقارن هشت‌وجهی..... ۳۵۳
لومینسانس..... ۳۵۵
سوالهای تکمیلی فصل دهم ۳۵۶
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل دهم ۳۶۵
فصل یازدهم ۳۷۵
سینتیک و بررسی واکنشها در کمپلکس‌های معدنی..... ۳۷۵
مکانیسم واکنشهای جانشینی..... ۳۷۵
بررسی واکنشهای جانشینی در کمپلکسهای مسطح مربعی ۳۷۷
واکنشهای جانشینی در کمپلکسهای هشت‌وجهی..... ۳۷۸
پیچش ری دات و پیچش بیلار..... ۳۷۹
واکنش‌های اکسایش و کاهش (ردوکس) ... ۳۷۹
سوالهای تکمیلی فصل یازدهم ۳۸۳
پاسخ سوالهای تکمیلی فصل یازدهم.... ۳۹۱
فصل دوازدهم ۳۹۵
شیمی آلی فلزی ۳۹۵
مقدمه‌ای بر شیمی آلی فلزی..... ۳۹۵
کمپلکس‌های دوتایی کربونیل ۳۹۵
سنتز..... ۳۹۵
واکنش‌ها ۳۹۶
عناصر گروه‌های اصلی معادل کمپلکس‌های دوتایی کربونیل..... ۳۹۶
کمپلکس‌های سیکلوپنتادی‌انیل (Cp)..... ۳۹۹
کاتالیست‌های آلی فلزی..... ۴۰۰
واکنش هیدروفرمیل‌دار شدن کاتالیز شده توسط کبالت..... ۴۰۰
سنتز استالدهید به روش واکر - اسمیت ... ۴۰۰
هیدروژن‌دار شدن از طریق حد واسط دی‌هیدرید..... ۴۰۱
فرایند مونسانتو استیک اسید..... ۴۰۲
طیف‌های NMR ترکیب‌های آلی فلزی.... ۴۰۴
پروتون NMR ۴۰۶
فرآیندهای نوآرایی مولکولی..... ۴۰۷
NMR کمپلکس‌های معدنی..... ۴۰۸
سوالهای فصل دوازدهم ۴۱۰
پاسخ سوالهای فصل آلی - فلزی..... ۴۱۲
پیوست ۴۱۳
جدولهای کاراکتر گروههای نقطه‌ای ۴۱۳
منابع..... ۴۲۴

فصل اول

تقارن

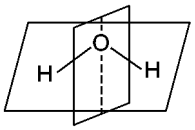
برای تعیین تقارن مولکولها، ابتدا به تعریف عناصر و اعمال تقارن می‌پردازیم.

عناصر تقارن

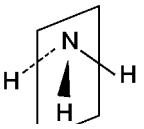
برای توصیف تقارن مولکولی، از پنج عنصر تقارن استفاده می‌شود که عبارتند از: صفحهٔ تقارن، مرکز تقارن، محور چرخشی محض، محور چرخشی مرکب و عنصر یکسانی، که هریک از آنها در اصل شامل یک یا چند عمل تقارن می‌باشند.

صفحهٔ تقارن

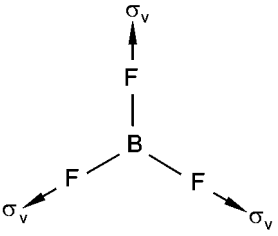
صفحه‌ای است که مولکول را به دو قسمت تقسیم می‌کند و قسمتی که در یک طرف این صفحه واقع است تصویر آینه‌ای طرف دیگر می‌باشد. صفحهٔ تقارن با حرف یونانی سیگما (σ) مشخص می‌شود و عمل تقارنی که ایجاد می‌کند، عمل انعکاس است. برای مثال مولکول H_2O دو صفحهٔ تقارن به شکل مقابل دارد:



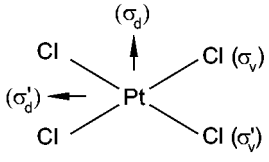
هر مولکول مسطح دست کم دارای یک صفحهٔ تقارن است که همان صفحهٔ مولکول می‌باشد. در مولکولهای AB_2 زاویه‌دار (مانند H_2O) دو صفحهٔ تقارن، مولکولهای AB_3 هرمی (مانند NH_3 و NF_3) سه صفحهٔ تقارن، در مولکولهای AB_3 مسطح (مانند BF_3 و CO_3^{2-}) چهار صفحهٔ تقارن، مولکولهای AB_4 مسطح (مانند $PtCl_4^{2-}$، $AuCl_4^-$، $Ni(CN)_4^{2-}$) پنج صفحهٔ تقارن، مولکولهای AB_4 چهار وجهی منتظم (مانند CH_4 و P_4) شش صفحهٔ تقارن و مولکولهای AB_6 هشت وجهی منتظم (مانند SF_6) نه صفحهٔ تقارن وجود دارد.



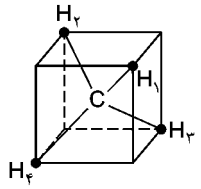
مولکول NH_3، سه صفحهٔ تقارن دارد که هر یک از این صفحات، اتم نیتروژن و یک اتم هیدروژن را در بر می‌گیرد.



مولکول مسطح مثلثی BF_3، چهار صفحهٔ تقارن دارد. یکی همان صفحهٔ مـ (صفحهٔ کاغذ) است و سه تای دیگر، هر یک از اتم بور و یکی از اتمهای فلوئور می‌گا



مولکول مسطح مربعی $PtCl_4^{2-}$، پنج صفحهٔ تقارن دارد. یکی صفحهٔ مولکول است (σ_h)، دو صفحهٔ تقارن از محورهای Cl - Pt - Cl می‌گذرند و بر هم عمودند ($2\sigma_v$)، دو صفحهٔ تقارن دیگر هر یک اتم Pt را در بر گرفته و زاویهٔ بین دو محور Cl - Pt - Cl را نصف می‌کنند، این دو صفحه نیز بر هم عمودند ($2\sigma_d$).



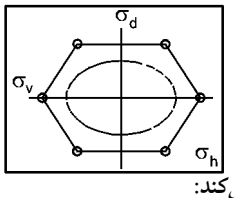
مولکول چهار وجهی منتظم متان، شش صفحهٔ تقارن دارد. با شماره‌گذاری اتمهای هیدروژن، صفحات تقارن به شرح زیر خواهند بود (σH_1H_2 یعنی صفحه‌ای که از اتم کربن و اتمهای H_1 و H_2 می‌گذرد): $\sigma_{H_1H_3}$ ، $\sigma_{H_1H_4}$ ، $\sigma_{H_2H_3}$ ، $\sigma_{H_2H_4}$ ، $\sigma_{H_3H_4}$

همانطور که ملاحظه می‌شود هر صفحهٔ تقارن دو پیوند C-H را در برگرفته و زاویهٔ بین دو C-H دیگر را نصف می‌کند.

اگر n زوج باشد $\sigma^n = E$ و چنانچه n فرد باشد $\sigma^n = \sigma$ خواهد بود. بنابراین با انجام عمل انعکاس برای بار اول به آرایشی هم‌ارز با آرایش آغازی و با انجام عمل انعکاس برای بار دوم دقیقاً به آرایش آغازی می‌رسیم.

مولکولها می‌توانند دارای سه نوع صفحهٔ تقارن باشند: صفحهٔ تقارن افقی (σ_h) که بر محور چرخشی C_n اصلی (یعنی محور چرخشی محض که بالاترین مرتبهٔ تقارن را دارد) عمود است، صفحهٔ تقارن قائم (σ_v) که محور C_n اصلی را در بر می‌گیرد و صفحهٔ تقارن قطری (σ_d) که محور C_n اصلی را در بر گرفته و زاویهٔ حاصل از دو محور C_2 عمود بر C_n اصلی را نصف می‌کند (چنانچه در یک مولکول، صفحاتی وجود داشته باشند که بتوان آنها را به هر دوی σ_v و σ_d نسبت داد، صفحه‌ای که از تعداد اتمهای بیشتری بگذرد σ_v خواهد بود).

مولکول بنزن، هفت صفحهٔ تقارن دارد: صفحهٔ خود مولکول که σ_h است و بر محور چرخشی C_6 عمود است، سه صفحهٔ تقارن σ_v که محور C_6 را در بر گرفته و از دو اتم کربن روبرو می‌گذرند و سه صفحهٔ تقارن σ_d که محور C_6 را در بر گرفته و از بین دو پیوند C-C مقابل هم می‌گذرند (همانطور که ملاحظه شد صفحاتی که از تعداد اتمهای بیشتری می‌گذرند به σ_v نسبت داده شدند).



با انجام عمل انعکاس روی یک نقطه، علامت مختصات دکارتی آن بصورت زیر تغییر می‌کند:

با انجام عمل انعکاس نسبت به صفحهٔ xy فقط مؤلفهٔ z منفی می‌شود. $\sigma(xy)\,[x,y,z] = [x,y,\bar{z}]$

با انجام عمل انعکاس نسبت به صفحهٔ xz فقط مؤلفهٔ y منفی می‌شود. $\sigma(xz)\,[x,y,z] = [x,\bar{y},z]$

با انجام عمل انعکاس نسبت به صفحهٔ yz فقط مؤلفهٔ x منفی می‌شود. $\sigma(yz)\,[x,y,z] = [\bar{x},y,z]$

مرکز تقارن

اگر خط مستقیمی از نقطه‌ای از مولکول به مرکز مولکول وصل کرده و آن را در همان راستا و به همان اندازه امتداد دهیم و به وضعیت مشابهی برخورد کنیم، مولکول دارای مرکز تقارن خواهد بود. مرکز تقارن و عمل وارونگی با علامت i مشخص می‌شوند. اگر n زوج باشد $i^n = E$ و چنانچه n فرد باشد $i^n = i$ است. با انجام عمل وارونگی روی یک نقطه، علامت مختصات دکارتی آن بطور کامل تغییر می‌کند. $i\,[x,y,z] = [\bar{x},\bar{y},\bar{z}]$

مولکولهای AB_4 مسطح مربعی (مانند $PtCl_4^{2-}$)، ترانس AB_2C_2 مسطح مربعی، AB_6 هشت وجهی، ترانس AB_4C_2، بنزن و مثالهای متعدد دیگر، مرکز وارونگی دارند.

محور چرخشی محض

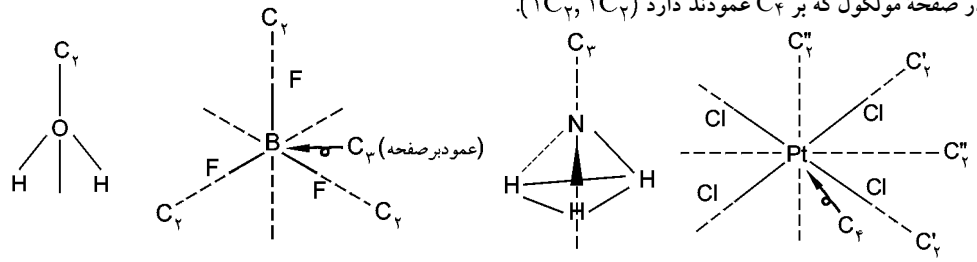
محور چرخشی محض که با C_n نشان داده می‌شود، محوری است که اگر مولکول را به اندازهٔ $\frac{2\pi}{n}$ حول آن بچرخانیم شکل مولکول از شکل اولیه آن قابل تمیز نباشد. n مرتبهٔ محور چرخشی نام دارد. محورهای C_2, C_3, C_4, C_5, C_6 به ترتیب نشانگر چرخش به اندازهٔ ۱۸۰°، ۱۲۰°، ۹۰°، ۷۲°، ۶۰° و نشانهٔ C_n^m نشانگر چرخش به اندازهٔ $m\times\frac{2\pi}{n}$ می‌باشد. محورچرخشی محض اصلی در یک مولکول، محوری است که بالاترین مرتبهٔ‌تقارن (و بزرگترین‌مقدار n) را دارد.

مولکول H_2O، یک محور چرخشی C_2 دارد که در صفحهٔ مولکول واقع است. مولکول NH_3، یک محور چرخشی C_3 دارد که از اتم N و مرکز وجه مقابل می‌گذرد.

مولکول BF_3، یک محور چرخشی C_3 (عمود بر صفحهٔ مولکول که از اتم بور می‌گذرد) و سه محور چرخشی C_2 (واقع در صفحهٔ مولکول که بر محور C_3 عمودند و از پیوند B-F می‌گذرند) دارد.

مولکول CH_4، چهار محور چرخشی C_3 (که هر کدام از یک رأس و مرکز وجه مقابل چهار وجهی می‌گذرند) و سه محور C_2 (که هر یک از دو یال مقابل چهار وجهی می‌گذرند) دارد و محورهای مرتبهٔ دو بر یکدیگر عمودند.

مولکول $PtCl_4^{2-}$ یک محور چرخشی C_4 (عمود بر صفحهٔ مولکول که از اتم Pt می‌گذرد) و چهار محور C_2 واقع در صفحهٔ مولکول که بر C_4 عمودند دارد ($2C_2', 2C_2''$).



در گروههای بلورنگاری فقط محورهای C_1،C_2، C_3، C_4 و C_6 وجود دارند و محور C_5 و محورهای بالاتر از C_6 دیده نمی‌شوند.

محور چرخشی C_n، برای n‌های زوج و فرد مولد n عمل تقارن می‌باشد. بنابراین محورهای C_4، C_5 و C_6 به ترتیب مولد ۴ ، ۵ و ۶ عمل تقارن می‌باشند.

$$C_4: C_4^1 , C_4^2 = C_2^1 , C_4^3 , C_4^4 = E$$

$$C_5: C_5^1 , C_5^2 , C_5^3 , C_5^4 , C_5^5 = E$$

$$C_6: C_6^1 , C_6^2 = C_3^1 , C_6^3 = C_2^1 , C_6^4 = C_3^2 , C_6^5 , C_6^6 = E$$

با انجام عمل C_2 روی یک نقطه، علامت مختصات دکارتی آن بصورت زیر تغییر می‌کند:

علامت x تغییر نمی‌کند ولی y و z منفی می‌شوند. $C_2(x)\,[x,y,z] = [x,\bar{y},\bar{z}]$

علامت y تغییر نمی‌کند ولی x و z منفی می‌شوند. $C_2(y)\,[x,y,z] = [\bar{x},y,\bar{z}]$

علامت z تغییر نمی‌کند ولی x و y منفی می‌شوند. $C_2(z)\,[x,y,z] = [\bar{x},\bar{y},z]$

محور چرخشی مرکب

محور چرخشی مرکب ترکیبی از دو عمل تقارن است که عبارتند از چرخش محض (C_n) و انعکاس در صفحهٔ عمود بر محور چرخشی (σ_h). عمل چرخش مرکب به اندازهٔ $\frac{2\pi}{n}$ درجه با نشانهٔ S_n مشخص می‌شود.

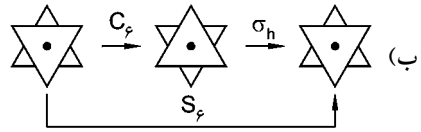
$$S_n = \sigma_h . C_n = C_n . \sigma_h \qquad S_n^m = \sigma_h^m . C_n^m = C_n^m . \sigma_h^m$$

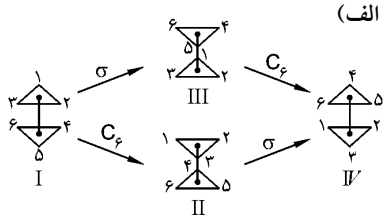
در S_n حاصلضرب دو عمل تقارنی تعویض‌پذیر می‌باشد اما این موضوع در حاصلضربهای تقارنی عمومیت ندارد.

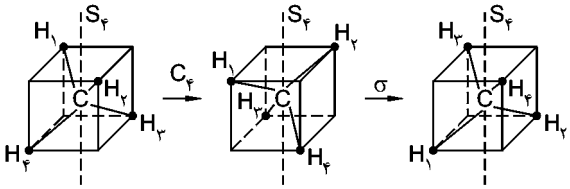
چنانچه مولکولی محور چرخشی C_n و صفحهٔ σ_h عمود بر آن را داشته باشد، محور چرخشی مرکب S_n را هم خواهد داشت. برای مثال مولکول $PtCl_4^{2-}$ که محور C_4 و صفحهٔ σ_h دارد، محور چرخشی مرکب S_4 را نیز دارد و بهمین ترتیب مولکول بنزن محور S_6 و مولکول BF_3 محور S_3 دارند.

اما در مواردی مولکول با وجود نداشتن محور چرخشی C_n و صفحه σ_h عمود بر آن، محور چرخشی مرکب S_n را دارد. برای مثال در یک هشت وجهی منتظم (مانند SF_6) و یا در مولکول اتان نامتقابل محور چرخشی C_6 و صفحهٔ σ_h عمود بر آن وجود ندارد ولی ترکیب آن دو که S_6 نامیده می‌شود، مولکول را از وضع آغازی آن غیر قابل تمیز می‌سازد. مولکول چهار وجهی منتظم نیز با وجود نداشتن محور چرخشی C_4 و صفحهٔ σ_h عمود بر آن، دارای محور

چرخشی مرکب S_4 است (مولکول SF_6 محور چرخشی S_4 هم دارد و به‌طور کلی در مواردی که محور C_n وجود دارد باید وجود محور S_{2n} را نیز بررسی کرد).







نمایش محور S_6 در الف) اتان نامتقابل ، ب) هشت‌وجهی منتظم و ج) محور S_4 در چهاروجهی منتظم

محور چرخشی مرکب S_n، چنانچه n زوج باشد مولد n عمل تقارن و اگر n فرد باشد مولد 2n عمل تقارن می‌باشد. بنابراین محورهای چرخشی مرکب S_3, S_4, S_5 و S_6 به ترتیب مولد ۶، ۴، ۱۰ و ۶ عمل تقارن می‌باشند.

$S_3^1 = \sigma_h^1 C_3^1 = S_3^1$ $\qquad$ $S_3^2 = \sigma_h^2 C_3^2 = E\ C_3^2 = C_3^2$

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

$S_3^5 = \sigma_h^5 C_3^5 = \sigma_h C_3^3 C_3^2 = \sigma_h E C_3^2 = \sigma_h C_3^2 = S_3^2$ $\qquad$ $S_3^6 = \sigma_h^6 C_3^6 = E C_3^6 = C_3^3 C_3^3 = EE = E$

مجموعه اعمال تقارن محور S_3 : $(E, C_3^1, C_3^2, S_3^1, S_3^2, \sigma_h)$

S_3^7 هم ارز S_3^1 است و به همین دلیل دیگر ادامه نمی‌دهیم.

$S_4^1 = \sigma_h^1 C_4^1 = S_4^1$ $\qquad$ $S_4^2 = \sigma_h^2 C_4^2 = E\ C_4^2 = C_4^2 = C_2^1$

$S_4^3 = \sigma_h^3 C_4^3 = \sigma_h C_4^3 = S_4^3$ $\qquad$ $S_4^4 = \sigma_h^4 C_4^4 = EE = E$

S_4^5 هم ارز S_4^1 و S_4^6 هم ارز S_4^2 می‌باشد. مجموعهٔ اعمال تقارن محور S_4 : (E, C_2^1, S_4^1, S_4^3)

مثال ۱: بین محورهای تقارن زیر کدامیک بیشترین عمل تقارن را ایجاد می‌کند؟

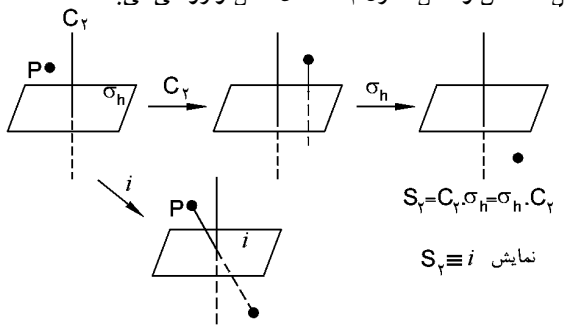
۱) C_4 $\qquad$ ۲) S_4 $\qquad$ ۳) S_3 $\qquad$ ۴) C_5

پاسخ: *گزینه ۳) گزینه‌های یک تا چهار به ترتیب مولد ۴، ۴، ۶ و ۵ عمل تقارن می‌باشند.*

دقت داشته باشید که عمل تقارن S_1 معادل عمل انعکاس و عمل تقارن S_2 معادل عمل وارونگی می‌باشد.

$S_1 = \sigma_h^1 . C_1^1 = \sigma_h E = \sigma_h \Rightarrow S_1 \equiv \sigma$

$S_2 = \sigma_h^1 . C_2^1 = i \Rightarrow S_2 \equiv i$



همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود چنانچه بر روی نقطه‌ای عمل تقارن S_2 انجام شود این عمل هم‌ارز عمل تقارن وارونگی i است.

مثال ۲: اعمال تقارنی بدست آمده توسط محور S_8 را بنویسید؟

پاسخ: $S_8^1, S_8^2 = C_8^2 = C_4^1, S_8^3, S_8^4 = C_8^4 = C_2^1, S_8^5, S_8^6 = C_8^6 = C_4^3, S_8^7, S_8^8 = E$

$$S_8 : (E, C_2^1, C_4^1, C_4^3, S_8^1, S_8^3, S_8^5, S_8^7) = (E, C_2, 2C_4, 4S_8)$$

عنصر یکسانی

عنصر یکسانی که با نماد E نشان داده می‌شود همان محور چرخشی محض C_1 است که شامل چرخش به اندازهٔ ۳۶۰ می‌باشد. این عمل تقارن، هر شئ یا مولکولی را بدون تغییر می‌گذارد. بنابراین هر سیستمی دارای عنصر یکسانی است. $(C_1 = E)$

مفهوم گروه

یک ساختار جبری مشتمل بر مجموعه‌ای از عناصر، فقط در صورتی یک گروه محسوب می‌شود که چهار شرط زیر برای عناصر آن برقرار باشد:

۱ـ بسته بودن: نتیجه ترکیب شدن هر دو عنصری از گروه، عنصر دیگری از آن گروه باشد یعنی چنانچه A و B عضو یک گروه باشند و $AB=C$ باشد، C نیز باید عضو گروه باشد.

۲ـ شرکت‌پذیر بودن: قانون شرکت پذیری ضرب در حاصلضرب عناصر گروه حاکم باشد. یعنی اگر A ، B و C سه عنصر دلخواه گروه باشند، در مورد ضرب آنها در یکدیگر داریم: $(AB)C = A(BC)$

۳ـ یکسانی: یک گروه باید دارای عنصر ویژهٔ E باشد بطوری که نتیجهٔ ضرب آن در هر عنصر دلخواه آن گروه، همان عنصر است و علاوه بر آن حاصلضرب این عنصر با سایر عناصر گروه تعویض‌پذیر می‌باشد.

$AE = EA = A$

۴ـ وارونه داشتن: هر عنصری از گروه باید وارونهٔ خود را نیز در گروه داشته باشد. $AA^{-1} = A^{-1}A = E$

حاصلضرب دو عنصر که وارون یکدیگر هستند برابر E است و ضرب آنها تعویض‌پذیر می‌باشد.

در بحث تقارن، اعمال تقارن، عناصر تشکیل دهندهٔ گروههای نقطه‌ای هستند.

گروههای نقطه‌ای

۱ـ چنانچه مولکول خطی باشد به گروه نقطه‌ای $D_{\infty h}$ یا $C_{\infty v}$ تعلق دارد. در صورت وجود مرکز تقارن i و یا صفحهٔ تقارن σ_h مولکول خطی به گروه نقطه‌ای $D_{\infty h}$ و در غیر اینصورت به گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$ تعلق دارد.

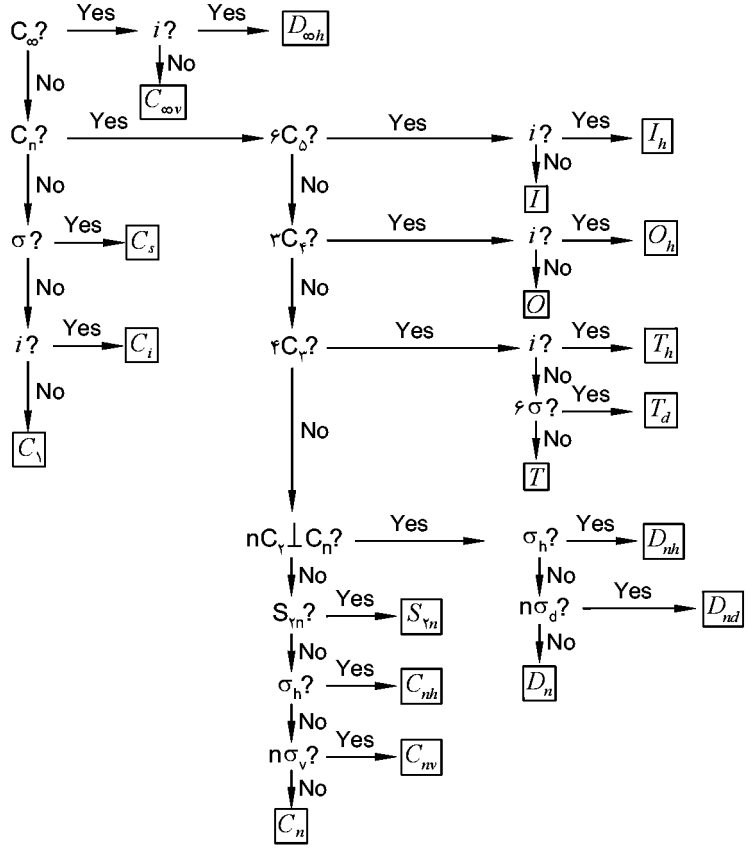
۲ـ در صورتیکه مولکول غیرخطی باشد و چندین محور مرتبهٔ بالا داشته باشد، به گروههای نقطه‌ای $I_h, I, O_h, O, T_h, T_d, T$ تعلق دارد. گروههای نقطه‌ای O_h, O, T_h, T_d, T به گروههای مکعبی و گروههای نقطه‌ای I_h, I به گروههای بیست وجهی موسومند.

گروههای نقطه‌ای بررسی شده در قسمتهای ۱ و ۲ بدلیل داشتن چندین محور چرخشی از مرتبهٔ بالا و اعمال تقارن زیاد به گروههای ویژه موسومند.

۳ـ در صورتی که مولکولی به هیچیک از گروههای ویژه تعلق نداشته باشد به یکی از گروههای $D_{nh}, D_{nd}, D_n, C_{nh}, C_{nv}, S_{2n}, C_n, C_s, C_i, C_1$ تعلق خواهد داشت.

علت استفاده کلمه نقطه در گروه نقطه‌ای این است که تمام عناصر تقارن در یک مولکول معین یکدیگر را در نقطه‌ای مشترک قطع می‌کنند و هیچ عمل تقارنی این نقطه را جابجا نمی‌کند.

جدول تعیین گروههای نقطه‌ای

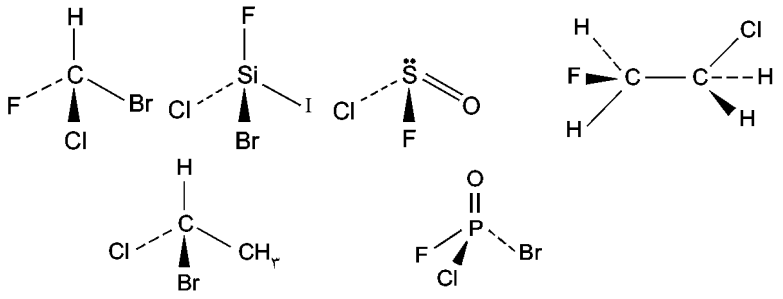


عناصر شاخص در گروههای نقطه‌ای

با پیدا کردن عناصر تقارنی شاخص در یک مولکول (مطابق با جدول تعیین گروههای نقطه‌ای) براحتی می‌توان به گروه نقطه‌ای آن پی برد (گروههای نقطه‌ای ممکن است تعداد عناصر تقارنی بیشتری داشته باشند اما ساده‌تر آن است که برای تعیین گروههای نقطه‌ای به دنبال عناصر تقارنی شاخص گروهها در مولکول بگردیم).

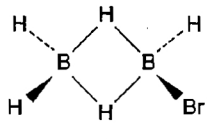
C_1: گروه نقطه‌ای C_1 تنها دارای محور چرخشی مرتبهٔ یک یا عنصر یکسانی است. تقارن C_1 به بی‌تقارن نیز موسوم است. C_1 :(E)

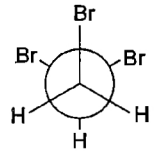
مولکولهای SiFClBrI و CHFClBr و SOFCl به این گروه نقطه‌ای تعلق دارند.

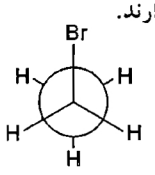


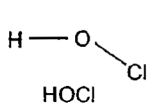
C_s: گروه نقطه‌ای C_s فقط شامل یک صفحهٔ تقارن σ است و چون σ مولد عنصر یکسانی می‌باشد بنابراین این گروه شامل دو عنصر تقارن E و σ خواهد بود. $C_s: (\sigma, E)$

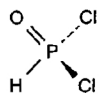
مولکولهای زیر به این گروه نقطه‌ای تعلق دارند.

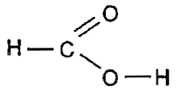

B_2H_5Br

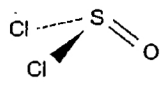

$CH_2BrCHBr_2$ (نیوشیده)

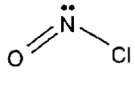

H_3CCH_2Br

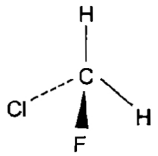

HOCl

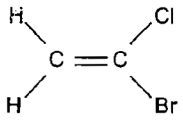



HCO_2H


$SOCl_2$

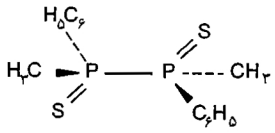

ONCl

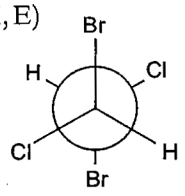

CH_2FCl


$H_3CCClBr$

C_i: این گروه شامل مرکز تقارن i است و چون i مولد عنصر یکسانی است، بنابراین این گروه شامل دو عنصر تقارن i و E خواهد بود. $C_i: (i, E)$

مثالی برای این گروه نقطه‌ای عبارتست از:

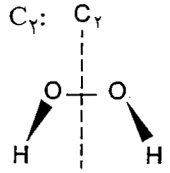


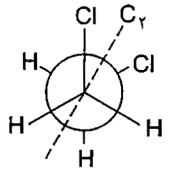

Staggered HClBrC–CHClBr

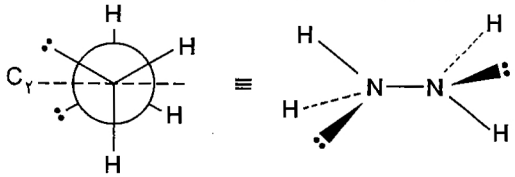
C_n: این گروه نقطه‌ای تنها یک محور چرخشی محض C_n دارد و مولد n عمل تقارن می‌باشد (دقت داشته باشید که عنصر تقارن ماهیت فیزیکی دارد و می‌تواند نقطه، خط و یا صفحه باشد اما عمل تقارن، عملی است که در نتیجهٔ وجود عنصر تقارن در مولکول، روی آن اجرا شده و مولکول را به آرایش آغازی و یا آرایشی هم‌ارز و معادل آرایش آغازی بر می‌گرداند. نکته دیگر اینکه تمام گروههای نقطه‌ای، عنصر تقارن یکسانی دارند و ما از این پس به آن اشاره نمی‌کنیم).

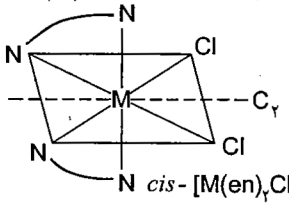
گروههای نقطه‌ای C_2، C_3، C_4، C_5 به ترتیب دارای محورهای چرخشی مرتبهٔ دو، سه، چهار و پنج می‌باشند.

C_2:

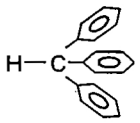

Nonplanar H_2O_2


gauche_CH_2ClCH_2Cl


N_2H_4(which has a gauche confirmation)


cis- $[M(en)_2Cl_2]^+$

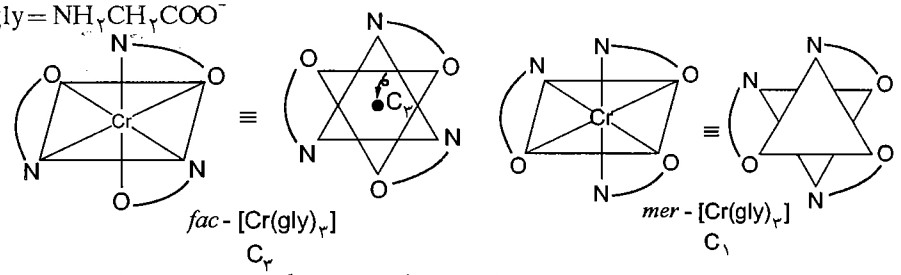
C_3:



مولکول $[Cr(gly)_3]$ دوایزومر دارد: ایزومر fac - $[Cr(gly)_3]$ تنها یک محور چرخشی C_3 دارد که از مرکز دووجه مثلثی متقابل هشت‌وجهی می‌گذرد و به گروه نقطه‌ای C_3 تعلق دارد و ایزومر mer - $\left[Cr(gly)_3\right]$ به گروه نقطه‌ای C_1 تعلق دارد.

(fac مخفف کلمهٔ facial بوده و فاس خوانده می‌شود و ایزومر وجهی یا سیس می‌باشد، mer مخفف کلمهٔ meridional بوده و مِر خوانده می‌شود و ایزومر کمربندی یا نصف‌النهاری و یا ترانس می‌باشد.)

$gly = NH_2CH_2COO^-$

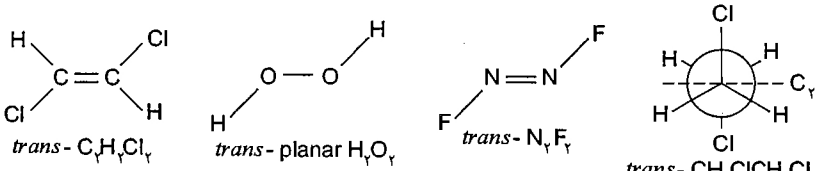


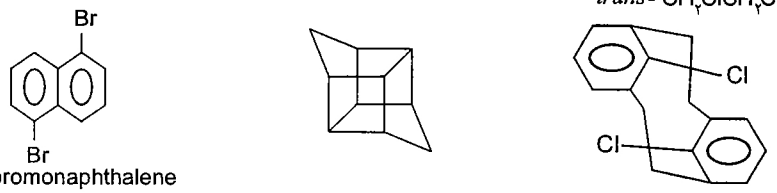
fac - $[Cr(gly)_3]$ C_3 *mer* - $[Cr(gly)_3]$ C_1

C_{nh}: این گروه نقطه‌ای شامل یک محور چرخشی C_n و صفحهٔ σ_h عمود بر آن می‌باشد. بازای مقادیر فرد n، گروه C_{nh} برابر S_n می‌باشد.

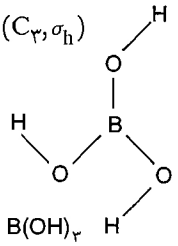
$C_{nh}:(C_n,\sigma_h)$

$C_{2h}:(C_2,\sigma_h)$

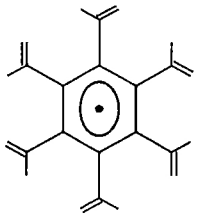




$C_{3h}:(C_3,\sigma_h)$



$C_{6h}:(C_6,\sigma_h)$

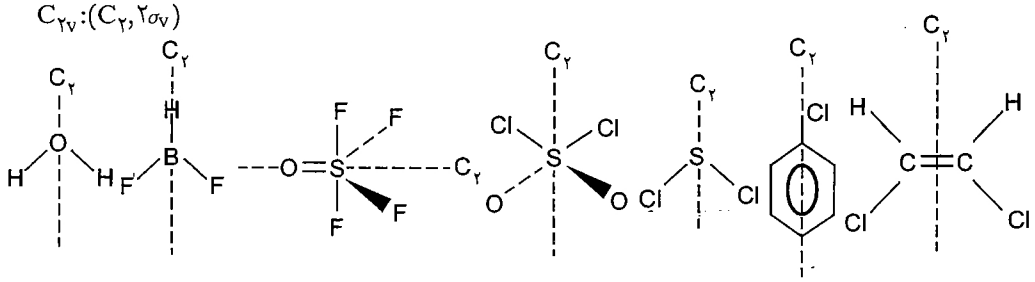


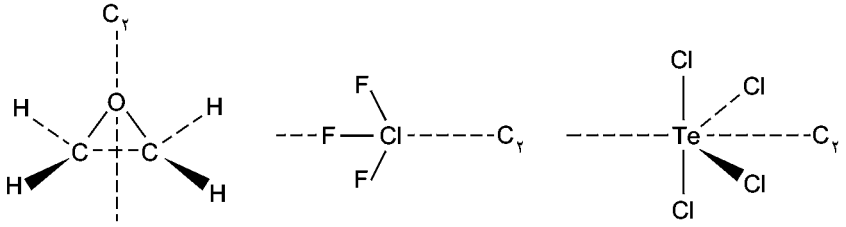
C_{nv}: این گروه نقطه‌ای یک محور چرخشی C_n و n صفحهٔ تقارن σ_v دارد که محور C_n را در بر گرفته‌اند.

مثالهایی در این زمینه عبارتند از:

$C_{nv}:(C_n,n\sigma_v)$

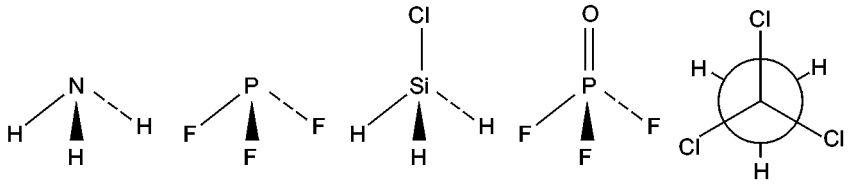
$C_{2v}:(C_2,2\sigma_v)$



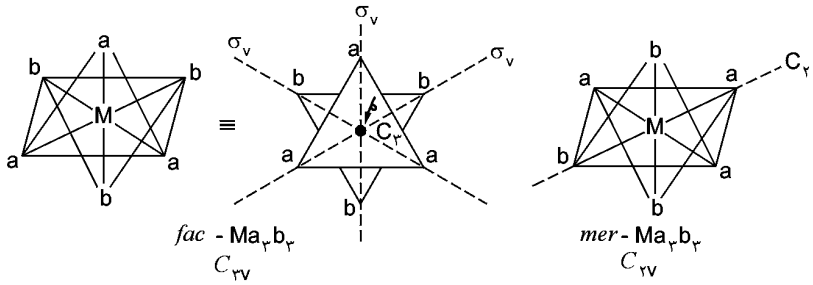


همانطور که ملاحظه شد مولکولهای H_2O، SO_2F_2، SO_2Cl_2، SCl_2، H_2S، ClO_2^-، BHF_2، $cis\text{-}CHCl=CHCl$، $(CH_2)_2O$، C_6H_5Cl، SOF_4، ClF_3، BrF_3 و $TeCl_4$ با داشتن یک محور چرخشی C_2 و دو صفحهٔ تقارن σ_v به گروه نقطه‌ای C_{2v} تعلق دارند (در مولکولهای مسطح، صفحهٔ مولکول یکی از صفحات می‌باشد).

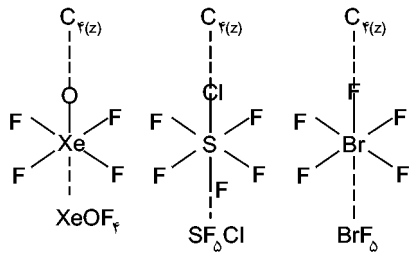
مولکولهای NH_3، PF_3، SiH_3Cl، PCl_3 و POF_3 به گروه نقطه‌ای C_{3v} تعلق دارند. $C_{3v}:(C_3, 3\sigma_v)$

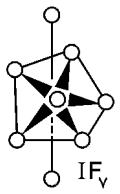


مولکول Ma_3b_3، دو ایزومر وجهی با گروه نقطه‌ای C_{3v} و کمربندی با گروه نقطه‌ای C_{2v} دارد.



مولکولهای $XeOF_4$، SF_5Cl و BrF_5 به گروه نقطه‌ای C_{4v} تعلق دارند. $C_{4v}:(C_4, 4\sigma_v)$





$C_{5v}:(C_5, 5\sigma_v)$

(در این مولکول اتم ید کمی بالاتر از صفحهٔ پنج ضلعی قرار دارد)

S_{2n}: این گروه نقطه‌ای تنها یک محور S_{2n} منطبق بر محور C_n دارد.

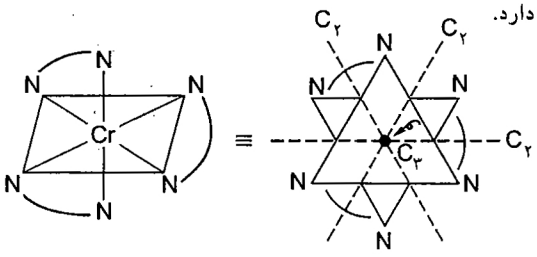
D_n: گروه نقطه‌ای D_n، دارای یک محور چرخشی C_n و n محور چرخشی C_2 عمود بر محور چرخشی C_n می‌باشد.

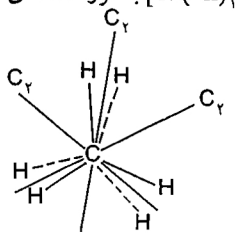
$D_n:(C_n, nC_2 \perp C_n)$

در گروه نقطه‌ای D_2، سه محور C_2 عمود بر یکدیگر وجود دارد.

در گروه نقطه‌ای D_3، یک محور C_3 و سه محور C_2 عمود بر آن وجود دارد. $D_3:(C_3, 3C_2 \perp C_3)$

مولکول $[Cr(en)_3]^{3+}$ به گروه نقطه‌ای D_3 تعلق دارد.





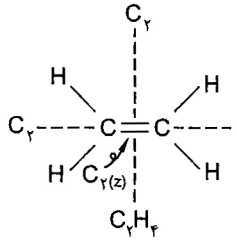
مولکول اتان با آرایش gauche به گروه نقطه‌ای D_3 تعلق دارد.

مولکول فروسن، $Fe(C_5H_5)_2$، نیز که در آن دو حلقه نه متقابل (D_{5h}) و نه نامتقابل (D_{5d}) باشند، به گروه نقطه‌ای D_5 تعلق دارد.

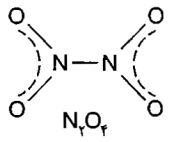
D_{nh}: این گروه نقطه‌ای یک محور چرخشی C_n، n محور چرخشی C_2 عمود بر C_n و صفحهٔ σ_h (عمود بر C_n) دارد. در مولکولهای مسطح، σ_h همان صفحهٔ مولکول است. $D_{nh}: (C_n, nC_2 \perp C_n, \sigma_h)$

در گروه نقطه‌ای D_{2h}، سه محور C_2 عمود بر یکدیگر و یک صفحهٔ σ_h وجود دارد.

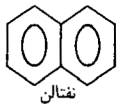
(σ_h و سه محور C_2 عمود بر یکدیگر): D_{2h}



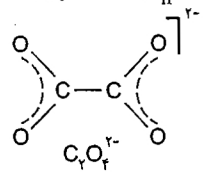
C_2H_4



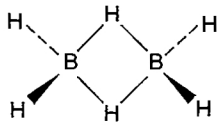
N_2O_4



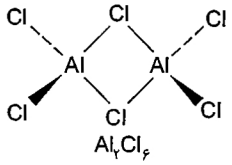
نفتالن



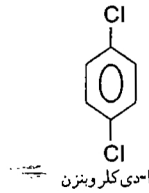
$C_2O_4^{2-}$



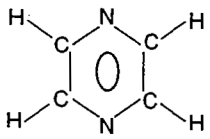
B_2H_6



Al_2Cl_6



پارا-دی‌کلروبنزن

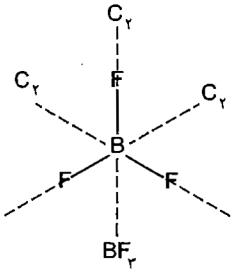


پیرازین

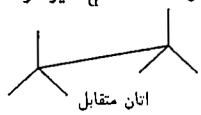
$D_{3h}: (C_3, 3C_2 \perp C_3, \sigma_h)$

مولکولهای AB_3 مسطح مثلثی، AB_5 دو هرمی مثلثی و AB_6 منشور مثلثی به گروه نقطه‌ای D_{3h} تعلق دارند.

در مولکول BF_3، محور C_3 عمود بر صفحهٔ مولکول و در راستای محور z قرار دارد و از اتم بور می‌گذرد، محورهای C_2 هر کدام از یک پیوند B-F می‌گذرند، صفحهٔ مولکول (σ_{xy}) صفحهٔ σ_h است و صفحات σ_d نیز هر کدام یک پیوند B-F را در بر گرفته و نیمساز دو محور C_2 هستند.

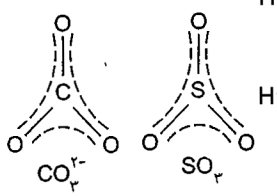


BF_3

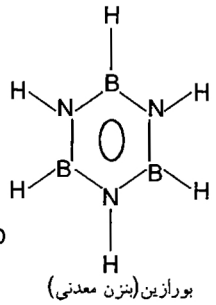


اتان متقابل

eclipsed C_2H_6

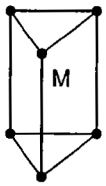


CO_3^{2-} SO_3

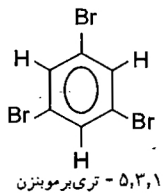


بورازین (بنزن معدنی)

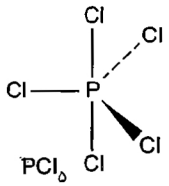
$B_3N_3H_6$



منشور مثلثی



۵،۳،۱ - تری‌برموبنزن



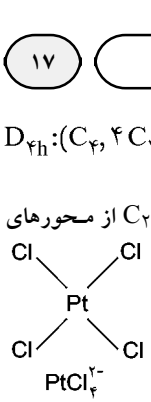
PCl_5

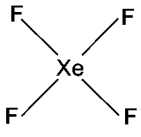
$D_{4h}:(C_4, 4C_2 \perp C_4, \sigma_h)$

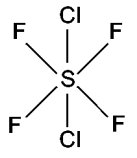
مولکولهای AB_4 مسطح مربعی و trans-AB_4C_2 به گروه نقطه‌ای D_{4h} تعلق دارند.

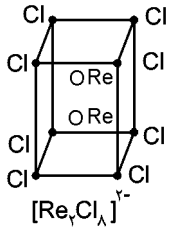
در مولکول $PtCl_4^{2-}$ محور C_4 در راستای محور z قرار دارد و از اتم پلاتین می‌گذرد. دو محور C_2' از محورهای Cl-Pt-Cl و دو محور C_2'' از بین محورهای Cl-Pt-Cl می‌گذرند. صفحهٔ مولکول صفحه σ_hاست و چهار صفحه σ_V نیز وجود دارند که دو تای آنها محورهای C_2' در بر گرفته ($2\sigma_V$) و دو تای دیگر از محورهای C_2'' می‌گذرند ($2\sigma_d$).

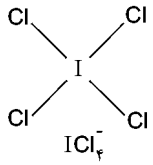
این مولکول مرکز تقارن i و محور S_4 نیز دارد.





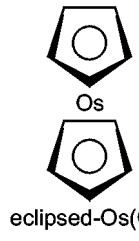




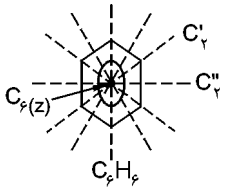


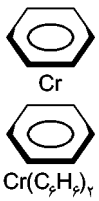
$D_{5h}:(C_5, 5C_2 \perp C_5, \sigma_h)$

مولکول $M(C_5H_5)_2$ پوشیده به گروه نقطه‌ای D_{5h} تعلق دارد.



$D_{6h}:(C_6, 6C_2 \perp C_6, \sigma_h)$



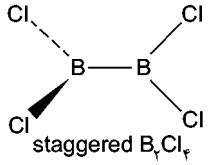


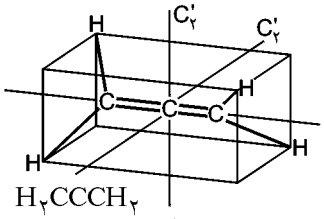
$\mathbf{D_{nd}}$: گروه نقطه‌ای D_{nd} شامل یک محور چرخشی C_n، n محور C_2 عمود بر محور C_n و n صفحهٔ σ_d که محور C_n را دربرمی‌گیرند، می‌باشد. بطور معمول آرایشهای نامتقابل به این گروه نقطه‌ای تعلق دارند.

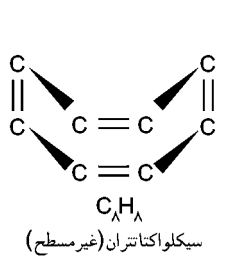
$D_{nd}:(C_n, nC_2 \perp C_n, n\sigma_d)$

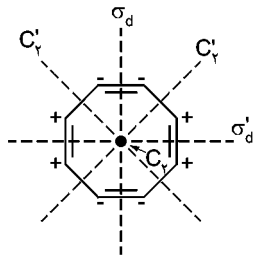
D_{2d}: ($2\sigma_d$، سه محور C_2 عمود بر یکدیگر)

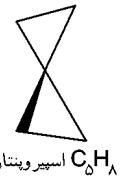
مولکول آلن $H_2C = C = CH_2$ به گروه نقطه‌ای D_{2d} تعلق دارد.







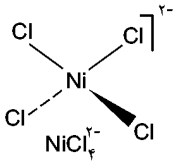




(علامتهای + بالای صفحه کاغذ و علامتهای ـ پشت صفحه را نشان می‌دهند)

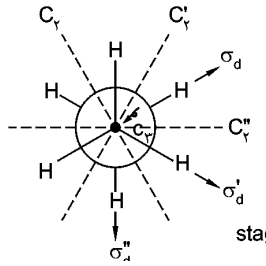
یونهای کمپلکس $NiCl_4^{2-}$ و $CuCl_4^{2-}$ بدلیل انحراف یان ـ تلر (در Ni^{2+} با آرایش الکترونی d^8 از نوع z-out و در cu^{2+} با آرایش الکترونی d^9 از نوع z-in) ساختار چهار وجهی منتظم ندارند و به گروه نقطه‌ای D_{2d} تعلق دارند (البته هر چه گروه متصل حجیم‌تر باشد ساختار به چهار

وجهی منتظم نزدیکتر می‌شود).

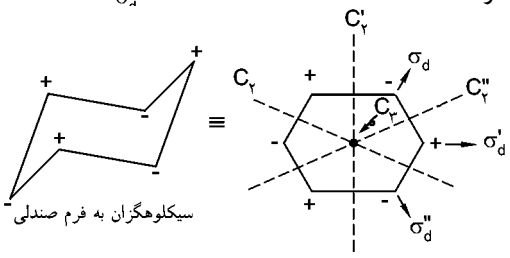


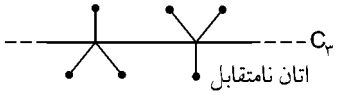
$D_{3d}:(C_3, 3C_2 \perp C_3, 3\sigma_d)$

مولکول اتان با آرایش نپوشیده و سیکلوهگزان به فرم صندلی به گروه نقطه‌ای D_{3d} تعلق دارند.



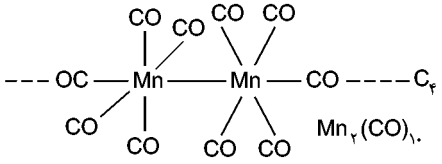
مولکول Si_2H_6 نپوشیده نیز به گروه نقطه‌ای D_{3d} تعلق دارد.

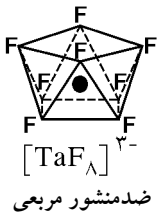




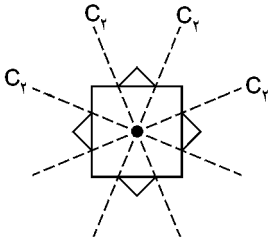
$D_{4h}:(C_4, 4C_2 \perp C_4, 4\sigma_d)$

مولکولهای AB_8 با ساختار ضد منشور مربعی و $Mn_2(CO)_{10}$ به تقارن D_{4d} تعلق دارند.



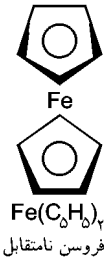


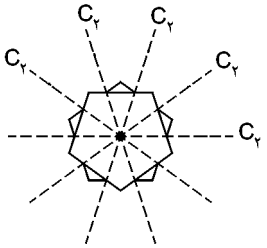
ضدمنشور مربعی



نمایش چهار محور C_2 عمود بر محور C_4 در ساختار ضد منشور مربعی (محور C_4 از مرکز دو چهار ضلعی و اتم Ta می‌گذرد).

$D_{5d}:(C_5, 5C_2 \perp C_5, 5\sigma_d)$





نمایش پنج محور C_2 عمود بر محور C_5 در فروسن نامتقابل (محور C_5 از اتم آهن و مرکز دو پنج ضلعی می‌گذرد)

گروههای خطی $D_{\infty h}$ و $C_{\infty v}$:

گروه نقطه‌ای $D_{\infty h}$ دارای یک محور چرخشی مرتبهٔ بی‌نهایت است که بی‌نهایت صفحهٔ تقارن آن را در بر می‌گیرند

و بی‌نهایت محور چرخشی مرتبهٔ دو نیز بر آن عمودند، ضمناً یک صفحهٔ σ_h عمود بر محور C_∞ نیز وجود دارد.

$D_{\infty h}:(C_\infty,\infty\ C_2\perp C_\infty,\sigma_h)$

مولکولها، یونها و الگوهای خطی متقارن و دارای مرکز تقارن به این گروه نقطه‌ای تعلق دارند. مانند

$H_2, N_2, F_2, CO_2, N_3^-, C_2H_2, ICl_2^-$

H-H N≡N O=C=O

H-C≡C-H $[N=N=N]^-$

Azide ion

S=C=S $[O=N=O]^+$ H-C≡C-C≡C-H

Nitryl ion

$[Cl-I-Cl]^-$ $O=\overline{B}=O$

Metaborate ion

گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$ یک محور چرخشی مرتبهٔ بی‌نهایت دارد که بی‌نهایت صفحهٔ تقارن آن را در بر گرفته‌اند.

$C_{\infty v}:(C_\infty,\infty\sigma_v)$ مولکولها، یونها و الگوهای خطی فاقد مرکز تقارن به این گروه نقطه‌ای تعلق دارند.

H-Cl O=C=S H-C≡C-C≡C-Cl

C≡O H-C≡N H-F

CH_3-C≡CH

Methyl acetylene

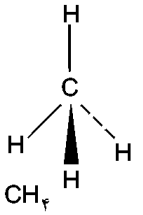
گروههای مکعبی T، T_d، T_h، O و O_h:

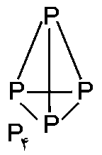
$T:(4C_3, 3C_2)$ $O:(3C_4, 4C_3)$

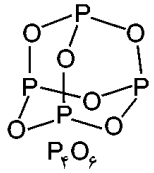
T_h: (T گروه عناصر , i) O_h: (O گروه عناصر , i)

T_d: (T گروه عناصر , $6\sigma_d$)

مولکولهای AB_4 چهاروجهی منتظم مانند CH_4، CCl_4، SiH_4، P_4، As_4، $GeCl_4$، ClO_4^-، SO_4^{2-}، BH_4^{2-}، P_4O_6 و تترااکسوآنیونها مانند MnO_4^- و CrO_4^{2-} به گروه نقطه‌ای T_d تعلق دارند.





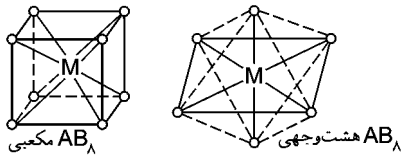


کمپلکسهای $Ni(CO)_4$ و $Ni(CN)_4^{4-}$ و $Co(CO)_4^-$ نیز چهار وجهی بوده و به گروه نقطه‌ای T_d تعلق دارند. علت این است که چنانچه عدد اکسایش فلز در کمپلکس صفر (و یا منفی) باشد، الکترونهای اوربیتال 4s به 3d منتقل شده و فلز آرایش الکترونی d^{10} پیدا می‌کند و از آنجا که انرژی پایداری میدان بلور برای این آرایش الکترونی در هر دو ساختار مسطح مربعی و چهاروجهی صفر است، بدلیل اثرات فضایی و دافعه کمتر و پایداری بیشتر ساختار چهاروجهی ترجیح داده می‌شود (علیرغم اینکه لیگاندهای CO و CN^- میدان قوی ایجاد کرده و در انتهای سری اسپکتروشیمیایی قرار دارند). $Ni^\circ \rightarrow d^8s^2 \rightarrow d^{10}$ و $Co^- \rightarrow d^8s^2 \rightarrow d^{10}$

اما کمپلکس $Ni(CN)_4^{2-}$ با آرایش الکترونی d^8 برای Ni^{2+} در میدان قوی حاصل از لیگاند CN^-، ساختار مسطح مربعی و تقارن D_{4h} دارد.

مولکولهای AB_6 هشت وجهی منتظم مانند SF_6، UF_6، PF_6^- و کمپلکسهای $Fe(CN)_6^{2-}$ و $Cr(CO)_6$ و

مولکولهای AB_8 با ساختار مکعبی به گروه نقطه‌ای O_h تعلق دارند.



در ساختار هشت وجهی، چنانچه بدلیل انحراف یان ـ تلر مولکول در راستای محور z بلند و یا کوتاه شود، انحراف تتراگونالی ایجاد شده و گروه نقطه‌ای مولکول از O_h به D_{4h} تغییر می‌کند. برای مثال در کمپلکس $Cu(H_2O)_6^{2+}$ (که در آن Cu^{2+} آرایش الکترونی d^9 دارد و مستعد واپیچش یان ـ تلر است) مولکول در راستای محور z بلند شده و تقارن D_{4h} پیدا می‌کند.

نوع دیگر، انحراف تری گونالی است که در آن دو وجه متقابل هشت وجهی در راستای محور مرتبهٔ سه از هم دور می‌شوند و گروه نقطه‌ای مولکول از O_h به D_{3d} تغییر می‌کند.

در انحراف رومبیک، صفحهٔ مربعی شکل هشت وجهی به لوزی تبدیل شده و گروه نقطه‌ای D_{2h} خواهد بود.

نکته: مهمترین ترکیبات بین هالوژنی و گروه نقطه‌ای آنها عبارتند از:

XX'_3 مانند BrF_3 , ICl_3 با ساختار T شکل و تقارن C_{2v}

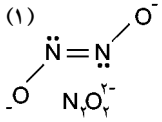
XX'_5 مانند IF_5 , BrF_5 با ساختار هرم مربع القاعده و تقارن C_{4v}

XX'_7 مانند IF_7 با ساختار دو هرمی پنج ضلعی و تقارن C_{5v}

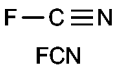
XX'^-_4 مانند ICl_4^- با ساختار مسطح مربعی و تقارن D_{4h}

مثال ۳: گروه نقطه‌ای مولکولهای زیر را تعیین کنید؟

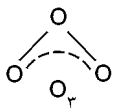
(۱)



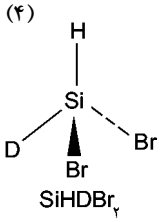
(۲)



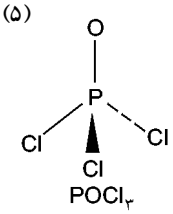
(۳)



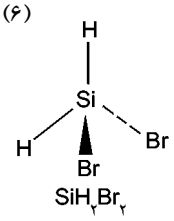
(۴)



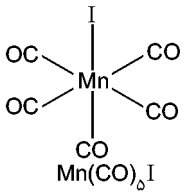
(۵)



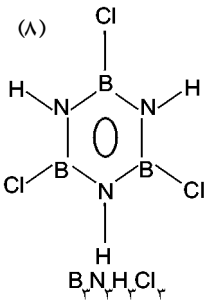
(۶)



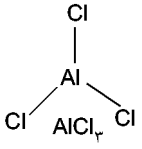
(۷)



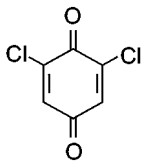
(۸)



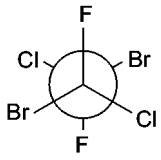
(۹)



(۱۰)

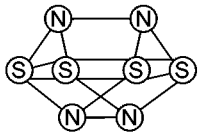


(۱۱)



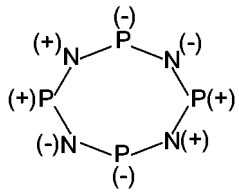
CFClBr-CFClBr

(۱۲)

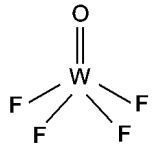


S_4N_4

(۱۳)

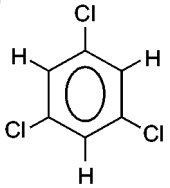


(۱۴)



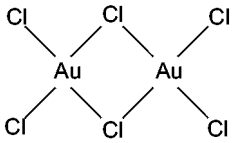
WF_4O

(۱۵)



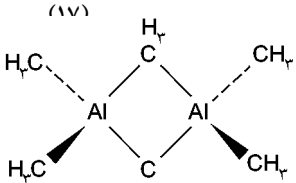
۵,۳,۱ - تری‌کلروبنزن

(۱۶)



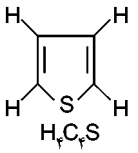
Au_2Cl_6 (مسطح)

(۱۷)



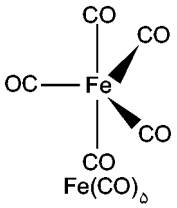
$Al_2(CH_3)_6$

(۱۸)



H_4C_4S

(۱۹)



$Fe(CO)_5$

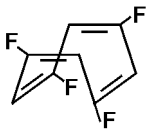
(۲۰)

فنانترن

(۲۱)

(مسطح) $C_5H_5^-$

(۲۲)



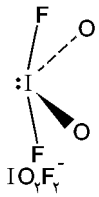
۷,۵,۳,۱ - تترافلوئورسیکلواکتاتتران

(۲۳)

Ni

Staggered $Ni(C_4H_4)_2$

(۲۴)

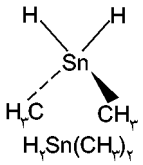


$IO_2F_2^-$

(۲۵)

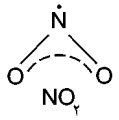
IOF_3

(۲۶)

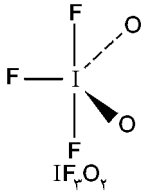


$H_2Sn(CH_3)_2$

(۲۷)

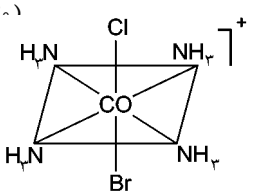


(۲۸)



IF_3O_2

(۲۹)



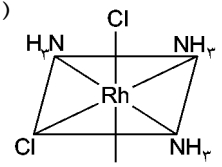
fac- $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$

(۳۰)

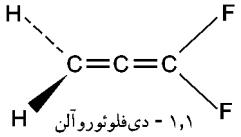
(۳۱)

NHF_2

(۳۲)

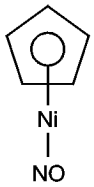


(۳۳)



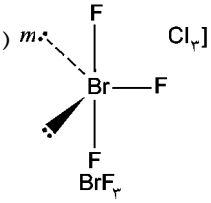
۱،۱ - دی‌فلوئوروآلن

(۳۴)



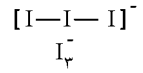
NO

(۳۵)



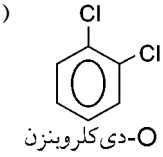
BrF_3

(۳۶)

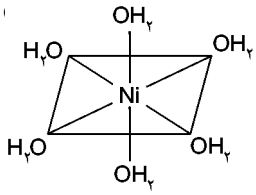


I_3^-

(۳۸)

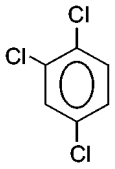


O-دی‌کلروبنزن

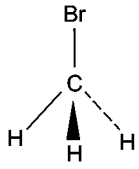


$Ni(H_2O)_6^{2+}$

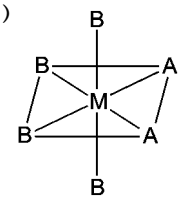
(۳۹)



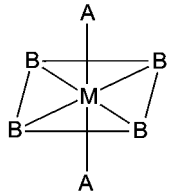
(۴۰)



(۴۱)



(۴۲)



(۴۳)

S_8 (تاجی شکل)

(۴۴)

سیکلوهگزان به فرم قایقی

(۴۵) حرف T

(۴۶) حرف Z

(۴۷) عدد 8

(۴۸) IF_5

(۴۹) H_3O^+

(۵۰) RuO_4

(۵۱) $B_{12}H_{12}^{2-}$

(۵۲) ۱و۳ـ دی فلوئور آلن

(۵۳) مونو فلوئورواتیلن

(۵۴) ۱ و ۴ـ دی فلوئورو ۲ و ۵ ـ دی کلرو بنزن

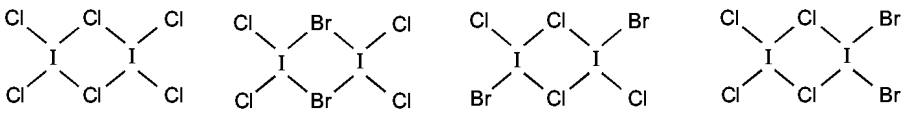
(۵۵) WF_5Cl

(۵۶) HDO

(۵۷) $C_2(CN)_4$

(۵۸) $SnCl_4$

(۵۹) (۶۰) (۶۱) (۶۲)



پاسخ:

۱) C_{2h}	۲) $C_{\infty v}$	۳) C_{2v}	۴) C_s	۵) C_{3v}	۶) C_{2v}	۷) C_{4v}	
۸) D_{3h}	۹) D_{3h}	۱۰) C_{2v}	۱۱) C_i	۱۲) D_{2d}	۱۳) S_4	۱۴) C_{4v}	
۱۵) D_{3h}	۱۶) D_{2h}	۱۷) D_{2h}	۱۸) C_{2v}	۱۹) D_{3h}	۲۰) C_{2v}	۲۱) D_{5h}	
۲۲) S_4	۲۳) D_{4d}	۲۴) C_{2v}	۲۵) C_s	۲۶) C_{2v}	۲۷) C_{2v}	۲۸) C_{2v}	
۲۹) C_{3v}	۳۰) C_{4v}	۳۱) C_s	۳۲) C_{2v}	۳۳) C_{2v}	۳۴) C_{5v}	۳۵) C_{2v}	
۳۶) $D_{\infty h}$	۳۷) O_h	۳۸) C_{2v}	۳۹) C_s	۴۰) C_{3v}	۴۱) C_{2v}	۴۲) D_{4h}	
۴۳) D_{4d}	۴۴) C_{2v}	۴۵) C_{2v}	۴۶) C_{2h}	۴۷) D_{2h}	۴۸) C_{4v}	۴۹) C_{3v}	
۵۰) T_d	۵۱) I_h	۵۲) C_2	۵۳) C_s	۵۴) C_{2h}	۵۵) C_{4v}	۵۶) C_s	
۵۷) D_{2h}	۵۸) T_d	۵۹) D_{2h}	۶۰) D_{2h}	۶۱) C_{2h}	۶۲) C_{2v}		

گروه آبلی: گروهی که در آن کلیهٔ عملهای ضرب عناصر تعویض‌پذیر باشند، گروه آبلی نامیده می‌شود ($AB=BA$). گروههای نقطه‌ای C_n ، S_n ، C_{nh} ، D_2 ، D_{2h} و C_{2v} آبلی هستند.

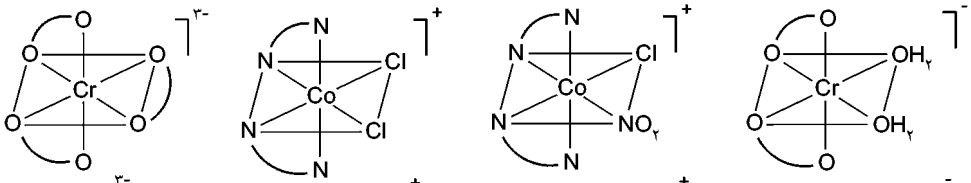
گروه حلقوی: گروه حلقوی گروهی است که از عنصر X به همراه کلیهٔ توانهای آن تا $X^h=E$ تشکیل شده باشد (h مرتبهٔ گروه است). گروههای نقطه‌ای S_n و C_n حلقوی هستند. از آنجا که ضرب عناصر در گروههای حلقوی تعویض‌پذیر است هر گروه حلقوی یک گروه آبلی نیز می‌باشد.

گروه چرخشی: گروههای نقطه‌ای C_n، D_n، T و O چرخشی نام دارند. این گروهها همگی فعال نوری هستند.

فعالیت نوری

مولکولهایی که به گروههای چرخشی C_n، D_n، T و O تعلق دارند فعال نوری هستند. بطور کلی مولکولی که فاقد محور چرخشی مرکب S_n (و صفحهٔ تقارن $\sigma \equiv S_1$ و مرکز وارونگی $i \equiv S_2$) باشد فعال نوری است و ایزومر نوری دارد.

برای مثال کمپلکسهای زیر فعال نوری هستند:



$Cr(ox)_3^{3-}$ D_3 — *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ C_2 — *cis*-$[Co(en)_2ClNO_2]^+$ C_1 — *cis*-$[Cr(ox)_2(OH_2)_2]^-$ C_2

دو قطبی دائمی: مولکولهایی که ممان دو قطبی دائمی دارند و در IR فعال هستند به گروههای نقطه‌ای C_1، C_s، C_n و C_{nv} تعلق دارند.

قطبی و فعال نوری: مولکولهایی که به گروه نقطه‌ای C_n تعلق دارند، قطبی و فعال نوری می‌باشند مانند $Cr(gly)_3$ با گروه نقطه‌ای C_3، $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$، $cis-[Cr(ox)_2(OH_2)_2]^-$ و

$cis - [Co(en)_2Cl_2]^+$ با گروه نقطه‌ای C_2.

مرتبه گروه

تعداد کل عناصر تشکیل‌دهندهٔ یک گروه معین، مرتبهٔ گروه نامیده می‌شود و آن را بطور قراردادی با نماد h نشان می‌دهند [عناصر (یا اعضاء) تشکیل دهندهٔ گروههای نقطه‌ای، اعمال تقارن هستند. یک گروه نقطه‌ای با مرتبهٔ h، مولد h عمل تقارن است و یا h فهرست کامل و غیرتکراری از اعمال تقارن تشکیل دهندهٔ گروه نقطه‌ای است].

گروه نقطه‌ای C_n مولد n عمل تقارن است.

گروه نقطه‌ای S_n چنانچه n زوج باشد مولد n عمل تقارن و اگر n فرد باشد مولد ۲n عمل تقارن است.

گروههای نقطه‌ای C_{nh}، C_{nv} و D_n مولد ۲n عمل تقارن هستند.

گروههای نقطه‌ای D_{nh} و D_{nd} مولد ۴n عمل تقارن هستند.

گروه نقطه‌ای T مولد ۱۲ عمل تقارن است. $T: E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2$

گروههای نقطه‌ای T_d، T_h و O مولد ۲۴ عمل تقارن هستند. $T_d: E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$

گروه نقطه‌ای O_h مولد ۴۸ عمل تقارن است. $O_h: E, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2(=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 6\sigma_d, 3\sigma_h$

گروه نقطه‌ای I مولد ۶۰ عمل تقارن و گروه نقطه‌ای I_h مولد ۱۲۰ عمل تقارن است.

بدین ترتیب گروههای نقطه‌ای C_3، C_4، S_5، S_6، C_{2h}، D_3، D_{4h}، D_{5d} به ترتیب مولد ۳، ۴، ۱۰، ۶، ۴، ۶، ۱۶ و ۲۰ عمل تقارن می‌باشند و برای مثال گروه نقطه‌ای C_{2h} مولد اعمال تقارن E، C_2، i و σ_h است.

حاصلضرب اعمال تقارن

منظور از ضرب عملهای تقارن این است که اگر روی مولکولی ابتدا عمل تقارن Y و سپس عمل تقارن X را انجام دهیم اثر آن همانند اثر عمل تقارن واحدی مانند Z باشد $XY=Z$.

ضرب اعمال تقارن از راست به چپ عمل می‌کند، یعنی در حاصلضرب XY، ابتدا عمل تقارن Y و سپس عمل تقارن X انجام می‌گیرد.

چنانچه حاصلضرب $XY=YX$ باشد، عمل ضرب تقارنی را تعویض‌پذیر می‌گویند.

مثال ۴: حاصلضرب $C_2(x)C_2(y)$ برابر کدامیک از موارد زیر است؟

۱) σ_{xy} ۲) σ_{xz} ۳) σ_{yz} ۴) $C_2(z)$

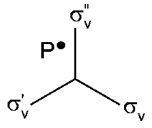
پاسخ: *گزینه ۴) هرگاه مولکولی دو محور چرخشی C_2 عمود بر هم داشته باشد حتماً محور چرخشی C_2 سومی عمود بر دو محور دیگر نیز وجود خواهد داشت.*

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

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

$$\Rightarrow C_2(x)\,C_2(y) = C_2(z)$$

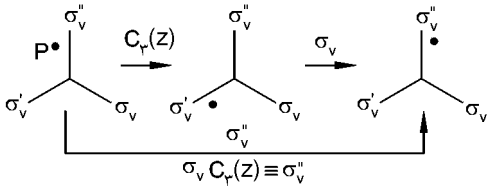
مثال ۵: با توجه به شکل در مولکول AB_3 مسطح، حاصلضرب $\sigma_v C_3(z)$ هم‌ارز کدام عمل تقارن است؟



۱) $C_2(x)$ ۲) σ_v''

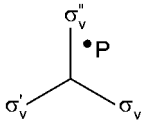
۳) σ_h ۴) $C_2(y)$

پاسخ: *گزینه ۲)*

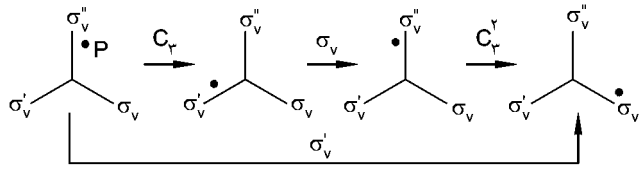


مثال ۶: نتیجه ضرب عملهای تقارن $C_3^2\sigma_v C_3$ روی نقطهٔ P، با توجه به شکل زیر، هم‌ارز کدام عمل تقارن است؟ (سراسری ۷۲ـ۱۳۷۱)

۱) σ'_v ۲) σ_v ۳) σ''_v ۴) C_3



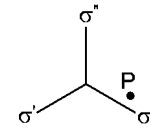
پاسخ: *گزینه ۲)*



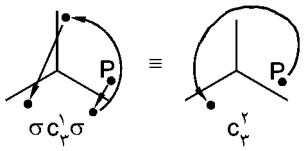
$\Rightarrow C_3^2\sigma_v C_3 \equiv \sigma'_v$ *(از آنجا که C_3^2 وارون C_3^1 است می‌توان گفت که σ_v , σ'_v مزدوج یکدیگرند)*

مثال ۷: با توجه به شکل حاصلضرب $\sigma C_3^1\sigma$ و $C_3^1\sigma'$ هر یک معادل کدام عمل تقارن هستند.

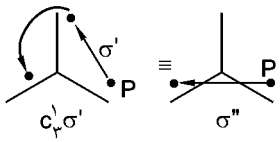
پاسخ:



$\sigma C_3^1\sigma \equiv C_3^2$



$C_3^1.\sigma' \equiv \sigma''$



نکات:

- گروه نقطه‌ای C_{nv} محور چرخشی S_n ندارد و بدلیل داشتن صفحهٔ تقارن غیرفعال نوری است.
- گروه نقطه‌ای D_{nh} محور چرخشی S_n و گروه نقطه‌ای D_{nd} محور چرخشی S_{2n} دارد.
- گروههای نقطه‌ای D_{nh} با n زوج و D_{nd} با n فرد مرکز تقارن دارند.

مثال ۸: کدام گروه نقطه‌ای، عنصر تقارن S_n ندارد؟

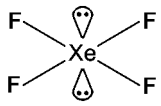
۱) T_d ۲) D_{2h} ۳) C_{3v} ۴) D_{4d}

پاسخ: *گزینه ۳) همانطور که در بالا اشاره شد، گروه نقطه‌ای C_{nv}، عنصر تقارن S_n ندارد. گروههای نقطه‌ای T_d، D_{2h} و D_{4d} به ترتیب محورهای چرخشی مرکب S_4، S_2 و S_8 دارند.*

مثال ۹: کدام مولکول، محور چرخشی مرکب دارد؟

۱) CO ۲) XeF_4 ۳) H_2O ۴) NF_3

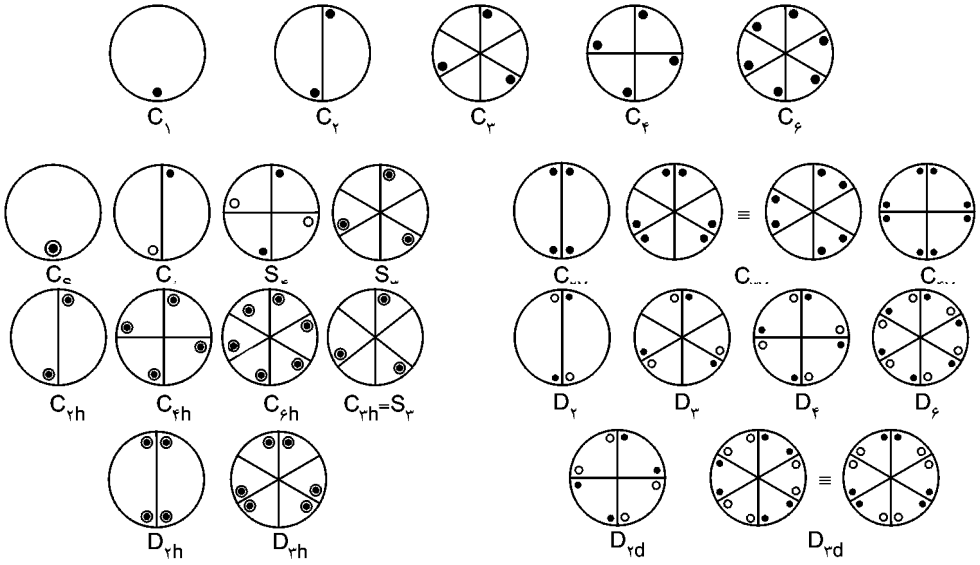
پاسخ: *گزینه ۲) مولکولهای CO با گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$، H_2O با گروه نقطه‌ای C_{2v} و NF_3 با گروه نقطه‌ای C_{3v} محور چرخشی مرکب ندارند و مولکول مسطح مربعی XeF_4 (با تقارن D_{4h}) محور چرخشی مرکب S_4 دارد.*



(در مولکولهای هشت وجهی زوج الکترونها ترجیحاً در موقعیتهای محوری قرار می‌گیرند و مولکول XeF_4 با داشتن محور C_4 و صفحهٔ σ_h عمود بر آن، ترکیب آن دو یعنی محور چرخشی S_4 را هم دارد).

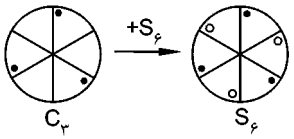
تصاویر برجسته نما

برای تجسم و درک عمل تقارن روی مولکولها و بلورها از تصاویر برجسته نما استفاده می‌شود. در این تصاویر، اعمال تقارنی را روی صفحهٔ xy تصور می‌کنند. نقطهٔ توپر ● در نیمکرهٔ z+ و نقطهٔ تو خالی ○ در نیمکرهٔ z- قرار دارد.



مثال ۱۰: با افزودن عمل تقارن S_6 به گروه نقطه‌ای C_3، کدام گروه نقطه‌ای بدست می‌آید؟

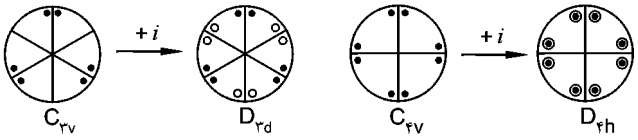
۱) S_6 ۲) D_{3h} ۳) C_{3h} ۴) C_{3v}



پاسخ: *گزینه ۱) با افزودن عمل تقارن $S_6=C_6.\sigma_h$ به گروه نقطه‌ای C_3، گروه نقطه‌ای S_6 حاصل می‌شود.*

مثال ۱۱: در صورتی که به گروههای C_{3v} و C_{4v} مرکز تقارن اضافه کنیم کدام گروههای نقطه‌ای بدست می‌آیند؟

پاسخ:



همچنین با افزودن i به گروه نقطه‌ای T_d، گروه نقطه‌ای O_h حاصل می‌شود.

$T_d + i \rightarrow O_h$ $\quad T + \sigma_h \rightarrow T_h$ $\quad O + (i \quad \sigma_h) \rightarrow O_h$

$D_{6h} - i \rightarrow D_6, C_{6v}, D_{3h}$ $\quad D_{4h} - i \rightarrow D_4, C_{4v}, D_{2d}$