

**موضوع تحقیق: اسیدها و بازها و اتم ها  
و ترکیبات شیمیایی**

**برگرفته شده از:**

**کتاب شیمی و زندگی**

**و**

**کتاب شیمی آلی و معدنی**

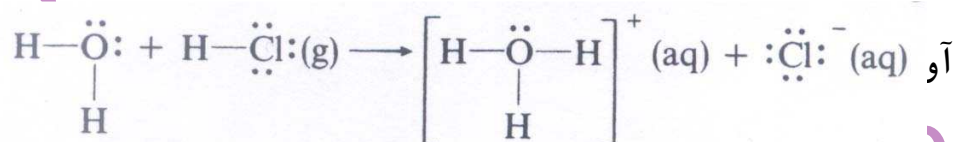
## مفهوم اسید و باز

مفاهیم متداول مختلف اسید - باز، موضوع بحث ما است .

قدیمیترین آنها، مفهوم اسید و باز از نظر آرنیوس، در این بخش عرضه می شود.

اسید، به ماده ای گفته می شود که در آب تفکیک شود و یون

$PO_4^{3-}$ ، که گاهی به صورت  $H^+(aq)$  نیز نشان داده می شود، به وجود



گاز HCl خالص، متشکل از مولکولهای کووالانسی است. در

آب،  $H^+$  (که چیزی جز یک پروتون نیست) ناشی از مولکول HCl،

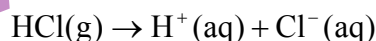
توسط یک جفت الکترون اکسیژن مولکول آب به شدت جذب میشود.

انتقال پروتون به مولکول آب، یک یون  $Cl^-$  به جای میگذارد و به

تولید یون هیدرونیوم ( $H_3O^+$ ) میانجامد.

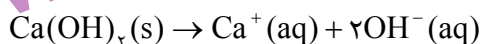
در محلول آبی، همه یونها، آبپوشیده هستند و با نماد (aq) به دنبال فرمول یون، نشان داده می شوند. این نماد، تعداد مولکولهای آبی که در اطراف هر یون وجود دارد، نشان نمیدهد. در بسیاری از موارد این تعداد معلوم نشده است و در بسیاری موارد نیز تعداد مولکولهای آب، متغیر است. اما یون  $H^+$ ، مورد خاص است. بار مثبت یون  $H^+$  (پروتون) با هیچ ابرالکترونی پوشیده نیست و در مقایسه با یونهای دیگر، به غایت کوچک است. بنابراین یون  $H^+$  به شدت توسط یک جفت الکترون ناپیوندی مولکول آب جذب میشود و در واقع با آن پیوند ایجاد میکند.

شواهدی در دست است که نشان میدهد یون  $H_3O^+$ ، با سه مولکول دیگر آب تجمع دارد و یونی به فرمول  $H_4O_4^+$  تشکیل میدهد. شواهد دیگری عقیده وجود چند نوع یون آبپوشیده را در محلول آبی، به طور همزمان تأیید میکند. بنابراین، برخی شیمیدانها، ترجیح میدهند که پروتون آبپوشیده را به صورت  $H^+(aq)$  نشان دهند. فرایند انحلال HCl در آب به صورت زیر نشان داده میشود.



در سیستم آرنیوس، باز ماده ای است که یون هیدروکسید،

$\text{OH}^-$  دارد یا بر اثر انحلال در آب، یون هیدروکسید آپیوشیده به وجود می آورد:

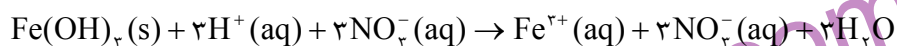
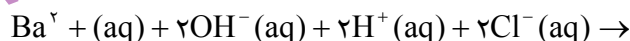


تنها هیدروکسیدهای فلزات گروه I A و  $\text{Ba(OH)}_2$ ،  $\text{Sr(OH)}_2$  و تا

حد خیلی کمی  $\text{Ca(OH)}_2$  از گروه II A در آب محلولند. ولی هیدروکسیدهای نامحلول نیز به عنوان باز، با اسیدها ترکیب میشوند.

واکنش یک اسید با یک خنثی شدن نامیده میشود. معادلات یونی

در واکنش خنثی شدن به قرار زیرند:



محصولات این واکنش یعنی باریم کلرید ( $\text{BaCl}_2$ ) و آهن (III)

نیترات  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_2]$ ، نمک خوانده میشوند. نمکها، مواد یونیاند که

کاتیون آنها از بازها و آنیون آنها از اسیدها، ناشی شده اند.

برای هر دو واکنش خنثی شدن بالا، معادله یونی نتیجه به قرار

زیر است:



که به صورت زیر هم نوشته میشود.



اسیدها، بسته به میزان تفکیکشان در آب، به اسیدهای قوی با

ضعیف طبقه بندی می شوند (جدول ۱۳-۳ را ببینید). یک اسید قوی

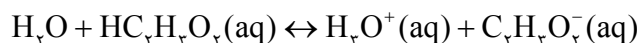
در محلول آبی، ۱۰۰ درصد تفکیک می شود. اسیدهای قوی معمولی

عبارتند از  $\text{HCl}$ ،  $\text{HBr}$ ،  $\text{HI}$ ،  $\text{HNO}_3$  (تنها یونش اول  $\text{H}^+$ )،  $\text{HClO}_4$  و

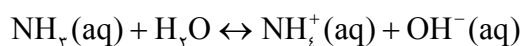
$\text{HClO}_3$ . اسیدهای معمولی دیگر، اسید ضعیف هستند که در محلول

رقیق آبی، کمتر از ۱۰۰ درصد تفکیک میشوند. برای مثال استیک

اسید ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ )، اسیدی ضعیف است.



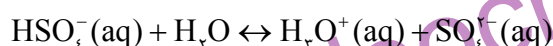
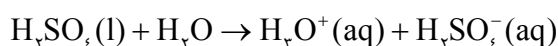
در این معادله، پیکان دوگانه ( $\leftrightarrow$ ) نشانه آن است که واکنش در هر دو جهت انجام پذیر است. در یک محلول ۱M استیک اسید، با تفکیک ۰/۴٪ مولکولها به یون، موازنه واکنش برقرار میشود. تمام هیدروکسیدهای فلزی محلول، بازهای قویاند. این امر بدیهی است زیرا این مواد، حتی پیش از حل شدن در آب نیز ۱۰۰٪ یونیاند. از متداولترین بازهای مولکولی، محلول آبی آمونیاک را میتوان نام برد.



در این واکنش، مولکول آمونیاک آب یک پروتون میپذیرد و به یون آمونیوم تبدیل میشود و از آب، یک یون  $\text{OH}^-$  باقی میماند. ولی این واکنش، به میزان تقریباً مشابه با استیک اسید، برگشت پذیر است. اسیدهایی که میتوانند از هر مولکول، تنها یک پروتون از دست دهند (مانند  $\text{HCl}$ ،  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  و  $\text{HNO}_3$ ) اسیدهای تک پروتونی نامیده میشوند. برخی اسیدها، میتوانند از هر مولکول بیش از یک

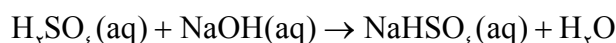
پروتون از دست دهند، اینها اسدیهای چندپروتونی نامیده میشوند.

مثلاً هر مولکول سولفوریک اسید میتواند دو پروتون از دست دهد:



اگر یک مولکول  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ، با یک مول  $\text{NaOH}$  ترکیب شود، تنها

یک پروتون خنثی میشود.

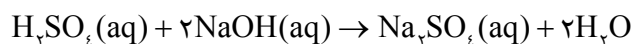


نمک حاصل  $\text{NaHSO}_4$ ، نمک اسیدی نامیده میشود، زیرا دارای

یک هیدروژن اسیدی است. اگر یک مول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  با مول  $\text{NaOH}$  ترکیب

شود، هر دو هیدروژن اسیدی خنثی میشوند و نمک خنثی،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ، به

دست میآید.



نمک اسیدی را میتوان با  $\text{NaOH}$  ترکیب کرد تا نمک خنثی تولید

شود.

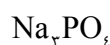


از این رو، نوع محصول خنثی شدن یک اسید چند پروتونی، به

مقدار اسید و باز مصرف شده، بستگی دارد.

فسفریک اسید،  $H_3PO_4$ ، سه هیدروژن اسیدی دارد و میتوان

سه نوع نمک (دو نمک اسیدی و یک نمک خنثی) از آن به دست آورد.



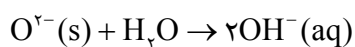
- اکسیدهای اسیدی و بازی

اکسید فلزات، اکسیدهای بازی نامیده میشوند. اکسید فلزات

گروه I A و نیز اکسید فلزات Ca، Sr و Ba با آب ترکیب میشوند و

به هیدروکسید تبدیل میگردند. تمام این اکسیدها یونیاوند و به هنگام

انحلال در آب، یون اکسید با آب ترکیب میشود.



اکسید سایر فلزات (و نیز هیدروکسید آنها) در آب نامحلولاند.

اما به هر حال، این اکسیدها و هیدروکسیدها نیز از لحاظ شیمیایی با

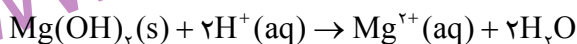
هم ارتباط دارند. بیشتر هیدروکسیدها، (بجز هیدروکسیدهای گروه I



(A) بر اثر گرم شدن، مولکول آب از دست داده، به اکسید تبدیل میشوند.



اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، با اسید خنثی میشوند.



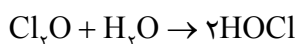
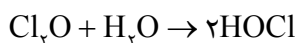
$\text{Fe}_r\text{O}_r$  نامحلول (مانند بسیاری اکسیدهای فلزی دیگر) اگرچه با

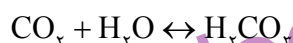
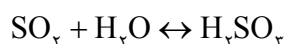
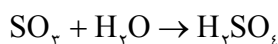
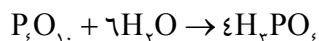
آب ترکیب نمیشود که هیدروکسید به وجود آورد، اما با اسیدها ترکیب میشود.



بیشتر اکسیدهای نافلزات اکسیدهای اسیدیاند. بسیاری از آنها

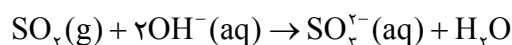
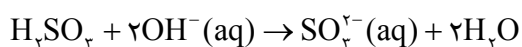
با آب واکنش میدهند و اکسی اسید به وجود میآورند:





در دو مورد آخر، هر دو اکسید  $[SO_3(g)]$  و  $[CO_2(g)]$  و اسیدهای مربوط  $[H_2SO_3(aq)]$  و  $[H_2CO_3(aq)]$  همزمان در محلول آبی حضور دارند. برخی اکسیدهای نافلزی (مانند  $N_2O$  و  $CO$ )، اسید مربوط ندارند.

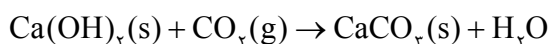
اکسیدهای نافلزی، بازها را خنثی میکنند. محصولاتی که از اکسید اسیدی به دست میآیند با محصولاتی که از واکنش اسید مربوط به دست میآیند، یکی است.



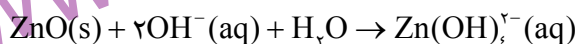
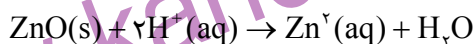
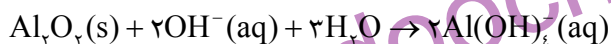
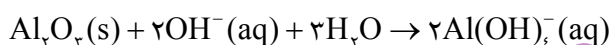
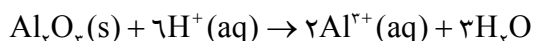
ملاط ماسه آهک را از ترکیبات آهک آبدیده  $[Ca(OH)_2]$  و شن

$[SiO_2]$  و آب میسازند. سختی ابتدایی این ملاط، از خشک شدن ناشی

میشود. ولی در درازمدت، گیرش ملاط، ناشی از جذب  $\text{CO}_2(\text{g})$  از هوا و به وجود آوردن  $\text{CaCO}_3$  نامحلول است.<sup>۱</sup>

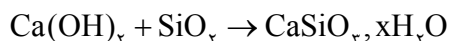


برخی اکسیدها، هم خواص اسیدی و هم خواص بازی دارند  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZnO}$  از آن جمله‌اند). این گونه اکسیدها، اکسید آمفوتر یا دوخصلتی نامیده می‌شوند و به طور عمده از عناصر واقع در وسط جدول تناوبیاند که در مرز بین فلزات و نافلزات قرار میگیرند:

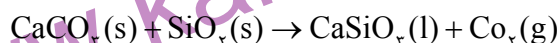


اکسیدهای بازی و اسیدی مستقیماً با هم ترکیب میشوند و بسیاری از این واکنشها، اهمیت صنعتی دارند. در تولید چدن خام (بخش ۶-۲۵ را ببینید)،

<sup>۱</sup> - شایان توجه است که بخشی از گیرش ملاط به ویژه در ارتباط با سطح دانه های شن، مربوط به واکنش آهک آبدیده با  $\text{SiO}_2$  و تولید کلسیم سیلیکات است. - م.



$\text{CaCO}_3$  (سنگ آهک) به عنوان گدازآور به کار می رود. در دمای بالای کوره بلند،  $\text{CaCO}_3$  به  $\text{CaO}$  و  $\text{CO}_2$  تجزیه میشود.  $\text{CaO}$  که یک اکسید بازی است با  $\text{SiO}_2$ ، که اکسید اسیدی موجود در کانه آهن است، ترکیب می شود و سرباره ( $\text{CaSiO}_3$ ) به وجود می آورد به این ترتیب  $\text{SiO}_2$  ناخواسته، از محیط عمل خارج میشود.



بدنه کوره زیمنس - مارتین، که برای تولید فولاد از چدن خام

مورد استفاده قرار میگیرد، از آجرهای نسوز آهکی ( $\text{CaO}$ ) یا منیزیتی ( $\text{MgO}$ ) پوشانده میشود. این اکسیدهای بازی از طریق ترکیب شدن با اکسیدهای اسیدی گوگرد، فسفر و سیلیسیم این ناخالصیها را از فولاد جدا کرده و به خالصسازی فولاد کمک میکنند.

شیشه از ترکیب اکسیدهای متفاوت اسیدی و بازی به دست

میآید. شیشه معمولی از سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) آهک ( $\text{CaCO}_3$ ) و سودا ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ساخته می شود. در این فرایند  $\text{SiO}_2$  اکسید اسیدی و  $\text{CaO}$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  اکسیدهای بازیاند و محصول، محلولی جامد از کلسیم و سدیم سیلیکات است.

گاهی، مقداری از این اکسیدهای اسیدی و بازی را با اکسیدهای دیگر جانشین میکنند. اگر به جای مقداری از  $\text{SiO}_2$  در شیشه معمولی بوریک اکسید،  $\text{B}_2\text{O}_3$ ، به کار ببریم، شیشه بوروسیلیکات (که یکی از نامهای تجارتي آن پیرکس است) به دست میآید. استفاده از  $\text{PbO}$  به جای بخشی از اکسیدهای بازی به تولید شیشه سربی میانجامد. این نوع شیشه در ساخت بلورهای بسیار شفاف و عدسیهای به کار گرفته می شود. با استفاده از برخی اکسیدهای بازی، شیشههای رنگین تولید میکنند. به عنوان نمونه میتوان به  $\text{FeO}$  (سبز روشن)،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (سبز تیره) و  $\text{CoO}$  (آبی) اشاره کرد.

#### نامگذاری اسیدها، هیدروکسیدها و نمکها

برخی اسیدهای متداول در جدول ۱۳-۳ آورده شده اند. قواعد نامگذاری این ترکیبات و نمکهای مشتق از آنها، به قرار زیر است.

۱- محلولهای آبی ترکیبات دوتایی که به عنوان اسید عمل می کنند، با افزودن پیشوند «هیدرو-» و پسوند «-یک» و افزودن «اسید»

نامگذاری میشوند. به این ترتیب محلولهای هیدروژن کلرید،  $HCl$ ، در آب هیدروکلریک اسید؛ هیدروژن سولفید،  $H_2S$ ، در آب هیدروسولفوریک اسید؛ هیدروژن فلئورید  $HF$ ، در آب هیدروفلئوریک اسید، نامیده میشوند.

۲- هیدروکسیدهای فلزی به روشی که در بخش ۷-۸ گفته شد نامگذاری میشوند.

$Mg(OH)_2$ ، منیزیم هیدروکسید

$Fe(OH)_2$ ، آهن (II) هیدروکسید یا فروکسید است.

۳- به نام نمکهای اسیدهای دوتایی، پسوند «-ید» داده می شود. این نمکها طبق قواعدی که در بخش ۷-۸ مورد بحث قرار گرفت، نامگذاری میشوند.

۴- اسیدهای سهتایی از سه عنصر تشکیل شدهاند. اگر عنصر سوم اکسیژن باشد، ترکیب یک اکسی اسید است.

الف) اگر عنصری تنها یک اکسی اسید تشکیل دهد، برای نامگذاری آن، اسم عنصر را به «-یک» ختم میکنیم، سپس لفظ اسید را به دنبال آن میآوریم.

$H_3BO_3$ ، بوریک اسید است.

ب) اگر عنصری دو نوع اکسی اسید تشکیل دهد، پسوند «-و» را بریا اکسی اسید عنصر، در حالت اکسایش پایینتر و پسوند «-یک» را بریا اکسی اسید عنصر، در حالت اکسایش بالاتر، به کار میبریم (جدول ۱۳-۳).

$HNO_2$ ، نیترواسید است.

$HNO_3$ ، نیتریک اسید است.

ج) برای برخی گروه اکسی اسیدهای حاصل از یک عنصر، دو نوه نامگذاری نیست. نام اکسی اسیدهای کلر را در جدول ۱۳-۳ ملاحظه کنید. در این موارد، پیشوند «هیپو» به نام اسید دارای پسوند «-و» اضافه میکنیم تا نشان دهیم که اتم عنصر مرکزی در پایینترین حالت اکسایش است.

$HClO_2$ ، کلرو اسید است (کلر، عدد اکسایش +۳ دارد).

$HClO$ ، هیپوکلرواسید است (کلر، عدد اکسایش +۱ دارد).

پیشوند «پر» به نام اسید دارای پسوند «-یک» اضافه میشوند تا بالاترین حالت اکسایش عنصر مرکزی اکسی اسید را نشان دهد.

$HClO_4$ ، کلریک اسید است (کلر، عدد اکسایش +۵ دارد).

$HClO_3$ ، پرکلریک اسید است (کلر، عدد اکسایش +۷ دارد).

۵- نام آنیون نمکهای خنثی، از نام اسید مربوط به دست میاید.

به این ترتیب که پسوند «-یک» به «-ات» و پسوند «-و» به «-دیت» تبدیل میشود. تمام پسوندهای اسید، در نام نمک نیز تکرار میگردد.

$SO_4^{2-}$  (از سولفوریک اسید) یون سولفات است.

$OCl^-$  (از هیپوکلرواسید) یون هیپوکلریت است.

نام خود نمک را با افزودن نام کاتیون پیش از نام آنیون، به

دست میآوریم.

$NaNO_2$ ، سدیم نیتريت است.

$Fe(ClO_4)_3$  آهن (III) پرکلرات است.



۶- در نامگذاری یک نمک اسیدی، تعدادی هیدروژن اسیدی

باقیمانده در آنیون باید ذکر شود. معمولاً استفاده از پیشوند «مونو-»

ضروری نیست و حذف میشود.

$H_3PO_4^-$ ، یون هیدروژن فسفات است.

$HPO_4^{2-}$ ، یون هیدروژن فسفات است.

$PO_4^{3-}$ ، (آنیون نمک خنثی)، یون فسفات است.

در روش قدیمی نامگذاری، در نام آنیون یک نمک اسیدی ناشی

از یک اسید دوپروتونی جای لفظ هیدروژن، لفظ «بی» به کار برده می

شد:

$HCO_3^-$  یون هیدروژن کربنات یا بیکربنات است.

$HSO_4^-$  یون هیدروژن سولفیت یا بی سولفیت است.

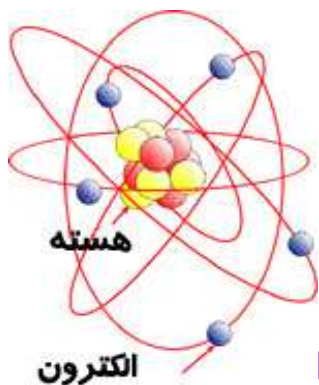
— تکافیت و گداخت

انرژی هسته ای، شکل اصلی دیگری از انرژی است که در داخل اتم قرار دارد. یکی از قوانین جهانی این است که انرژی نه تولید پذیر است و نه از بین رفتنی، اما به شکلهای دیگر قابل تبدیل است.

ماده را می توان به انرژی تبدیل نمود. آلبرت انیشتن، مشهورترین دانشمند جهان، فرمول ریاضی خاصی را برای شرح این نظریه ارائه نموده است:

$$E = MC^2$$

برطبق فرمول فوق انرژی (E) برابر است با جرم (m) ضربدر سرعت نور به توان دو.

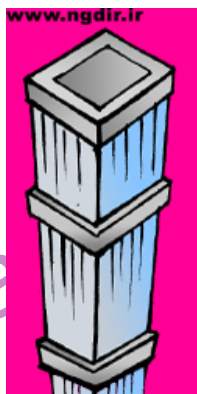


لطفاً توجه داشته باشید که بعضی از نرم افزارهای وب قادر به نمایش توان روی شبکه نیستند. معمولاً مجذور **C** توسط قرار دادن عدد ۲ کوچک در بالا و سمت راست **C** نشان داده می شود. دانشمندان از معادله انیشتن برای آزاد سازی انرژی نهفته در اتم و نیز جهت ساخت بمب اتمی استفاده نمودند.

یونانیان قدیم براین باور بودند که کوچکترین جزء طبیعت ، اتم است. اما در ۲۰۰۰ سال قبل ، آنها نمی دانستند که ذرات کوچکتر از اتم نیز در طبیعت یافت می شود. همانطوریکه در فصل ۲ گفتیم ، اتمها از ذرات کوچکتری به نام هسته ، که خود متشکل از پروتون و نوترون هستند ، تشکیل شده اند. این اتمها توسط الکترونیایی احاط شده که بدور آنها می چرخند، درست مثل گردش زمین به دور خورشید.

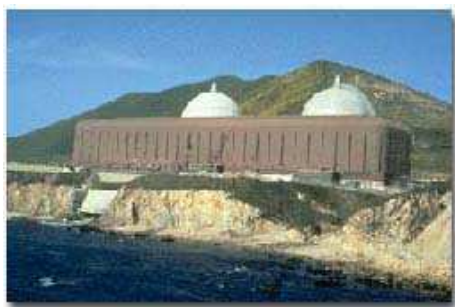
شکاف هسته ای

هسته اتم می تواند شکافته شود. زمانیکه این مسئله رخ میدهد، مقدار زیادی انرژی آزاد می شود. این انرژی به دو صورت گرما و نور است. اینشتن معتقد بود که مقدار کوچکی از ماده حاوی مقدار زیادی انرژی است. زمانیکه این انرژی ، آهسته از اتم خارج می شود ، می توان آنرا مهار نمود و تولید برق نمود. اما زمانیکه انرژی موجود در هسته اتم بطور ناگهانی آزاد می شود ، انفجار عظیمی مانند بمب اتم رخ میدهد.



سوخت یک نیروگاه هسته ای (مانند نیروگاه هسته ای کانیون در تصویر) ، اورانیوم است. اورانیوم عنصری است که در اکثر مناطق جهان از زیرزمین استخراج می شود. اورانیوم بعد از مرحله کانه آرایی بصورت قرصهای بسیار کوچکی در داخل میله های بلند قرار گرفته و داخل

رآکتور نیروگاه نصب می شوند. کلمه «**Fission**» به معنی شکافت است. در داخل رآکتور یک نیروگاه اتمی ، اتمهای اورانیوم تحت یک واکنش زنجیره ای کنترل شده ، شکافته می شوند. در یک واکنش زنجیره ای ، ذرات حاصل از شکافت اتم به سایر اتمهای اورانیوم برخورد کرده و باعث شکافت آنها می گردند. هریک از ذرات آزاد شده مجدداً باعث شکافت سایر اتمها در یک واکنش زنجیره ای می شود. در نیروگاههای هسته ای ، معمولاً از یک سری میله های کنترل جهت تنظیم سرعت واکنش زنجیره ای استفاده می گردد. عدم کنترل این واکنشها می تواند منجر به تولید بمب اتم شود. اما در بمب اتم ، تقریباً ذرات خالص اورانیوم ۲۳۵ یا پلوتونیوم (باشکل و جرم معینی) باید با نیروی زیادی در کنارهم قرار گیرند. چنین شرایطی در یک رآکتور هسته ای وجود ندارد.

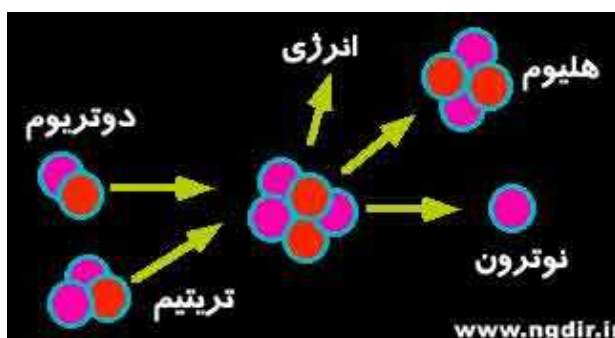


واکنشهای زنجیره ای همچنین باعث تولید یک سری مواد رادیواکتیو می شوند. این مواد در صورت رهایی می توانند به مردم آسیب برسانند. بنابراین آنها را به شکل جامد نگهداری می کنند. این مواد در گنبد های بتنی بسیار قوی نگهداری می شوند تا در صورت بروز حوادث مختلف ، خطری بوجود نیاید (به تصویر توجه کنید).

واکنشهای زنجیره ای باعث تولید انرژی گرمایی می شوند. این انرژی گرمایی برای جوشاندن آب در قلب رآکتور مورد استفاده قرار می گیرد. بنابراین ، به جای سوزاندن سوخت ، در نیروگاههای هسته ای ، اتمها از طریق واکنش زنجیره ای شکافته شده و انرژی گرمایی تولید می کنند. این آب از اطراف رآکتور به قسمت دیگری از نیروگاه فرستاده می شود. در این قسمت که مبدل گرمایی نامیده می شود، لوله های پر از آب حرارت داده شده و بخار تولید می کنند. سپس بخار حاصله باعث گردش توربین و در نتیجه تولید برق میشود. مقطع عرضی یک نیروگاه هسته ای در شکل نشان داده شده است.

## گداخت هسته ای

گداخت شکل دیگری از انرژی هسته ای است. گداخت ، به معنی الحاق هسته های کوچکتر و ساختن یک هسته بزرگتر است. در داخل خورشید، گداخت هسته ای اتمهای هیدروژن باعث تولید اتمهای هلیوم می شود. در اثر این گداخت، گرما ، نور و پرتوهای دیگری تولید می شود.



همانطوریکه در تصویر می بینید ، با ترکیب دو نوع اتم هیدروژن (دوتریم و تریتم) ، یک اتم هلیوم و یک ذره اضافی بنام نوترون تشکیل می شود. در واکنش فوق مقداری انرژی نیز تولید می گردد. دانشمندان مدتها که بر روی کنترل گداخت هسته ای کار می کنند تا بتوانند یک رآکتور

گذاخت برای تولید برق بسازند. اما مشکل این است که نمی دانند چگونه واکنش در یک محیط بسته را کنترل کنند.

مزیت گذاخت هسته ای نسبت به شکافت هسته ای در این است که ماده رادیواکتیو کمتری تولید کرده و سوخت آن پایدارتر از عمر خورشید است.

بررسی اربیتال های مولکولی:

روشی که به طور گسترده برای ساخت اربیتال های مولکولی مورد استفاده قرار می گیرد، ترکیب خطی اربیتال های اتمی مناسب (روش LCAO) است. پس می توان یک اربیتال مولکولی ( $\Psi$ ) را مثلا از دو اربیتال اتمی ( $\phi_a, \phi_b$ ) ساخت به گونه ای که پیوندی بین آن دو برقرار گردد:

$$\Psi = (\phi_a, \phi_a) + (C_b, \phi_b)$$



آن زوج اربیتال های اتمی که با یکدیگر ترکیب می شوند باید از قواعد زیر پیروی کنند:

(۱) انرژی اربیتال های  $\phi_a$  و  $\phi_b$  باید به یکدیگر نزدیک باشد.

(۲) اربیتال ها باید به مقدار زیاد همپوشانی کنند.

(۳) اربیتال ها باید نسبت به یک محور درون هسته ای (مثلا محور Z) دارای تقارن مشابه باشند مثل اربیتال S و Pz

روش **LCAO** برای اربیتال های  $\pi$  در سیستم های مزدوج:

با بهره گیری از روش LCAO، اربیتال های مولکولی  $\pi$  ( $\Psi$ ) را می توان به صورت ترکیب خطی اربیتال های اتمی P مربوطه بیان نمود.

$$\Psi = (C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + C_3 \phi_3 + \dots + C_n \phi_n)$$

که ضرایب  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$  نشانگر مشارکت متفاوت اربیتال های اتمی در ساخت اربیتال های مولکولی هستند.

معادله ی شرودنیر به صورت زیر است:

$$H\Psi = E\Psi$$

طرفین معادله ی فوق را در  $\Psi$  (یا  $\Psi^*$ ) ضرب می کنیم

$$\Psi H \Psi = E \Psi^*$$

$$\Rightarrow E = \frac{\int \Psi H \Psi dv}{\int \Psi^* dv}$$

$$\Rightarrow E = \frac{\int (C_1 Q_1 + C_2 Q_2 + \dots + C_n Q_n) H (C_1 Q_1 + C_2 Q_2 + \dots + C_n Q_n) dV}{\int (C_1 Q_1 + C_2 Q_2 + \dots + C_n Q_n)^2 dV}$$

مثلاً برای سیستم دو اتمی داریم:

$$\Rightarrow E = \frac{\int (C_1 Q_1 + C_2 Q_2) H (C_1 Q_1 + C_2 Q_2)}{\int (C_1 Q_1 + C_2 Q_2)^2 dV}$$

$$\Rightarrow E = \frac{\int C_1^* Q_1 H Q_1 dv + \int C_2^* Q_2 H Q_2 dv + \int C_1^* Q_1 H C_2 Q_2 dv + \int C_2^* Q_2 H C_1 Q_1 dv}{\int (C_1^* Q_1^2 dv + \int C_2^* Q_2^2 dv + 2 \int C_1^* C_2 Q_1 Q_2 dv)}$$

برای سهولت از اختصارهای زیر بهره می گیریم:

$$\int Q_n H Q_m dv = H_{nm} \quad \text{و} \quad \int Q_n Q_m dv = S_{nm}$$

$$\Rightarrow E = \frac{C_1^* H_{11} + C_2^* H_{22} + 2 C_1^* C_2 H_{12}}{C_1^* S_{11} + C_2^* S_{22} + 2 C_1^* C_2 S_{12}}$$

اکنون ضرایب به گونه ای انتخاب می شوند که کمترین انرژی را بدهند. اگر

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_1}\right)_{C_2} = 0 \Rightarrow C_1 (H_{11} - E S_{11}) + C_2 (H_{12} - E S_{12}) = 0$$

و اگر:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_i}\right)_C = 0 \Rightarrow C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$$

معادلات فوق را معادلات سکولار (عام) (Secular equation) می خوانند. مجموعه ای از چنین معادلاتی را می توان به صورت یک دترمینان به صورت زیر تعریف کرد:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

که به آن دترمینان سکولار گفته می شود.

اربیتال مولکولی هوکل (HMO) (Huckel molecular orbital) :

با ساده سازی دترمینان سکولار می توان محاسبات را آسان نمود:

الف) انتگرال هایی از نوع  $S_{11}$  و  $S_{22}$  و ...

با فرض اینکه اربیتال های اتمی بهنجارند، پس،

$$S_{nn} = \int Q_n^* dv = 1$$

ب) انتگرال هایی از نوع  $S_{12}$  و  $S_{23}$  و  $S_{13}$  و ... را صفر می گیریم.

ج) انتگرال های  $H_{11}$  و  $H_{22}$  و  $H_{33}$  و ... را انتگرال های کولمبی (Coulomb integrals) می گویند که آنها را می توان به انرژی یک

الکترون در میدان اتم های ۱، ۲، ۳ و ... مرتبط دانست.

د) انتگرال های از نوع  $H_{12}$  و  $H_{23}$  و  $H_{13}$  و ...

$H_{nm}$  را که در آن  $n \neq m$  است را می توان به انرژی یک الکترون در

میدان ترکیبی اتم های  $n$  و  $m$  مربوط دانست که آنها را انتگرال های

رزونانس (Resonance integrals) می خوانند که معمولاً برای اتم های

کربن مجاور ثابت در نظر گرفته شده، ولی برای اتم های غیر مجاور نادیده

گرفته می شود. این انتگرال را با  $\beta$  نمایش می دهند.