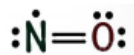


فصل سوم: شکل هندسی مولکولی، اوربیتال مولکولی

نظریه ساده لوویس برای تشکیل پیوند کووالانسی، نارسائی‌های جدی دارد. گفتیم اتم‌ها به این علت وارد تشکیل پیوند کووالانسی‌ها با سایر اتم‌ها می‌شوند که به ساختار هشتایی برسند و پایدار شوند در حالی که می‌بینیم که اتم‌ها با بیش از 4 اتم پیوند دارند و الکترون‌های پیوندی اطرافشان بیش از 8 تا می‌باشد و یا کمتر می‌باشند، ولی پایدارند. مثل: NO



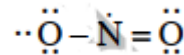
$$\text{NO} = 2 \times 8 = 16 \qquad 16 - 11 = \frac{5}{2} = 2/5$$

به ازای هر عدد اعشار (0/5) یک تک الکترون روی اتم مرکزی می‌گذاریم

$$5 + 6 = 11$$

$$\text{یا} \quad \text{NO}_2 = 3 \times 8 = 24 \qquad 24 - 17 = \frac{7}{2} = 3/5$$

$$5 + 12 = 17$$

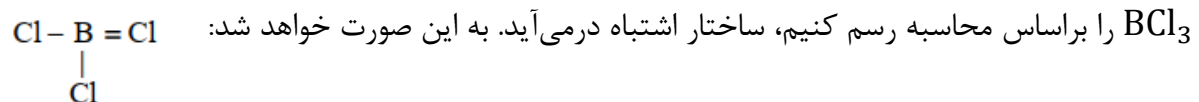


تعداد مولکول‌هایی که الکترون فرد (الکترون ناپیوندی) دارند زیاد نیست چرا که گونه‌های با الکترون فرد معمولاً بسیار واکنش‌پذیرترند و در نتیجه عمر کوتاه دارند.

در مولکول PCl_5 هم همینطور است. در این مولکول اتم p به 5 اتم کلر متصل است و قاعده 8 تایی نقض می‌شود. اتم عناصر دوره دوم تنها 4 اوربیتال برای پیوند با سایر اتم‌ها در اختیار دارند. (آرایش الکترونی را رسم کنید) از این رو تعداد پیوندهای کووالانسی اتم این عناصر به حداکثر 4 پیوند محدود می‌شود. اما اتم عناصر دوره سوم و دوره‌های بعدی در پوسته ظرفیت خود، بیش از 4 اوربیتال دارند. در نتیجه اتم مرکزی می‌تواند 4 و 5 و 6 و حتی تعداد بیشتری پیوند کووالانسی بدهد. بنابراین در ساختار لوویس مربوط به ترکیبات عناصر دوره سوم و دوره‌های بعدی قاعده 8 تایی به کرات نقض می‌شود.

هیبریداسیون

مولکول BCl_3 را در نظر بگیرید: ساختار لوویس آن را رسم می‌کنیم. اگر براساس محاسبه فصل قبل ساختار



دقت داشته باشد که بور در لایه ظرفیت خود جفت الکترون ناپیوندی ندارد. چون باید با سه اتم کلر پیوند داشته باشد پس باید سه الکترون تک داشته باشد پس یکی از الکترون‌های لایه فرعی $2s$ به اوربیتال خالی لایه فرعی $2p$ مهاجرت می‌کند تا سه الکترون تک موجود شود.

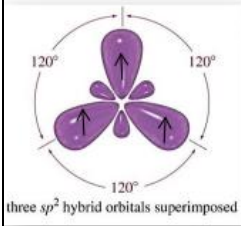


حال سه الکترون تک در بور برای تشکیل پیوند با اوربیتال‌های تک الکترونی لایه ظرفیت هر یک از سه کلر در دسترس قرار دارد.

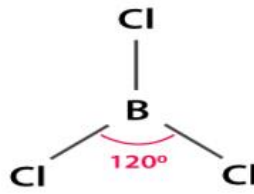


اوربیتال تک الکترونی هر یک از سه کلر با یکی از اوربیتال‌های تک لایه ظرفیت بور، همپوشانی کرده و یک پیوند پدید می‌آید. به این ترتیب سه پیوند بین سه کلر و یک بور ایجاد می‌شود.

به این ترتیب سه پیوند پدید می‌آید. این سه پیوند از یک جنس نمی‌باشند. زیرا یکی از آن‌ها از همپوشانی اوربیتال تک الکترونی لایه p کلر با اوربیتال لایه فرعی s بور، و دو پیوند دیگر، از همپوشانی اوربیتال‌های تک الکترونی لایه p آن‌ها با دو اوربیتال p تک الکترونی اتم بور ایجاد می‌شوند. چون شکل اوربیتال‌ها با هم متفاوت است، یکی s اتم بور و دوتای دیگری p اتم بور، انتظار داریم طول و انرژی پیوند این سه پیوند متفاوت باشد. نظریه هیبریداسیون می‌گوید اوربیتال‌های لایه ظرفیت اتم مرکزی با یکدیگر همپوشانی کرده و سه اوربیتال هیبریدی (ترکیبی) پدید می‌آید. در این شکل اوربیتال تک الکترون s با دو اوربیتال تک الکترونی p اتم بور ترکیب یا هیبرید شده، می‌شود: sp^2 چون یک اوربیتال s با دو p داریم. پس سه اوربیتال هیبریدی sp^2 عین هم پدید می‌آید که در فضا با آرایش خاصی قرار می‌گیرند. حالا در این سه اوربیتال هیبریدی سه الکترون تک لایه ظرفیت اتم بور قرار می‌گیرد این سه اوربیتال هیبریدی تک الکترونی هر کدام با اوربیتال تک الکترونی کلرها (هر کدام با تک الکترون لایه ظرفیت یکی از اتم‌های کلر) همپوشانی می‌کنند. پیوندها کاملاً از لحاظ طول پیوند و انرژی پیوند مشابه‌اند. آرایش سه اوربیتال هیبریدی sp^2 به منظور ایجاد کمترین دافعه بین اوربیتال‌های هیبریدی به صورت مسطح مثلثی شکل می‌باشد.



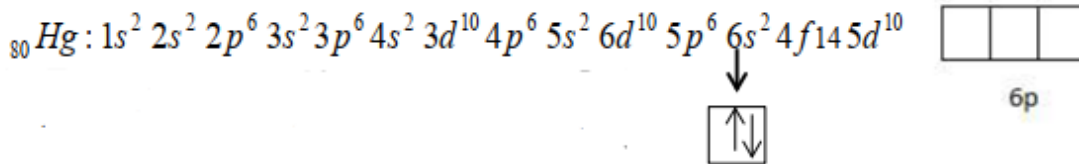
هیبرید اوربیتالهای تک الکترونی لایه ظرفیت بور



ساختار مسطح مثلثی شکل BCL_3

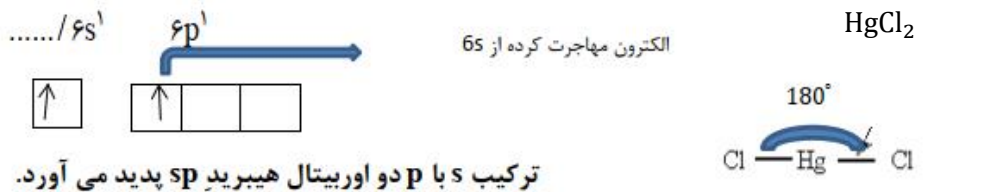
حال انواع هیبریداسیون و شکل‌های آن‌ها را بیان می‌کنیم. در این مبحث از فرمول فصل قبل که تعداد کل الکترون‌ها را محاسبه می‌کردیم و از الکترون‌های لایه ظرفیت کم می‌کردیم تبعیت نمی‌شود. برای عناصر دوره سوم به بعد که نقش اتم مرکزی دارند روش ساده‌تری داریم که بیان می‌کنیم.

1- اتم مرکزی با دو جفت الکترون پیوندی: مثل $HgCl_2$ ، Cs_2 ، CO_2 ، BeH_2 ، $BeCl_2$ الکترون‌های لایه ظرفیت Hg ، $6s^2$... می‌باشد.

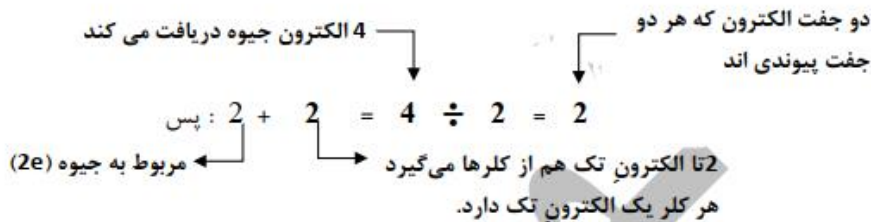


دقت کنید به هیچ عنوان نیازی به حفظ مولکول‌هایی که دورشان کادر کشیده شده نیست فقط مهم است بلد باشید ساختمان مولکولی‌شان را خودتان رسم و هیبریداسیون و شکل و زاویه را بگویید.

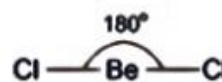
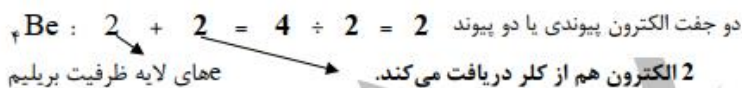
ما برای پیوند جیوه با دو الکترون تک کلر، دو اوربیتال تک الکترونی در جیوه نیاز داریم لذا یکی از الکترون‌های $6s$ به یکی از اوربیتال‌های $6p$ صعود می‌کند (مهاجرت کرده) تا دو اوربیتال تک الکترونی یافت شود. شکل این اوربیتال‌های هیبریدی، sp ، خطی و زوایای پیوندی 180° می‌باشد.



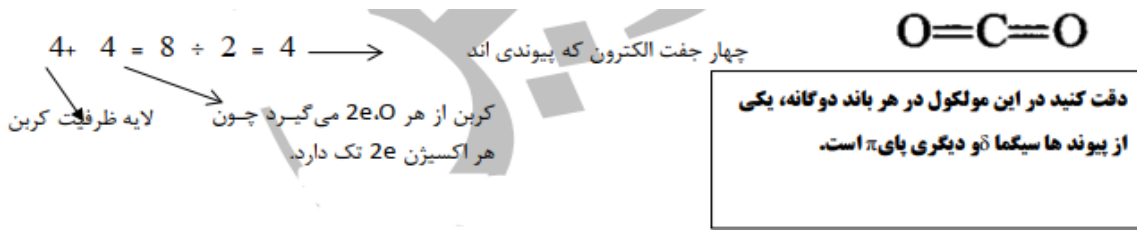
ترکیب s با p دو اوربیتال هیبرید sp پدید می‌آورد.



$BeCl_2$



در مورد مولکول CO_2 می توان از روش محاسباتی فصل قبل نیز استفاده کرد. یا به این شیوه عمل کرد.

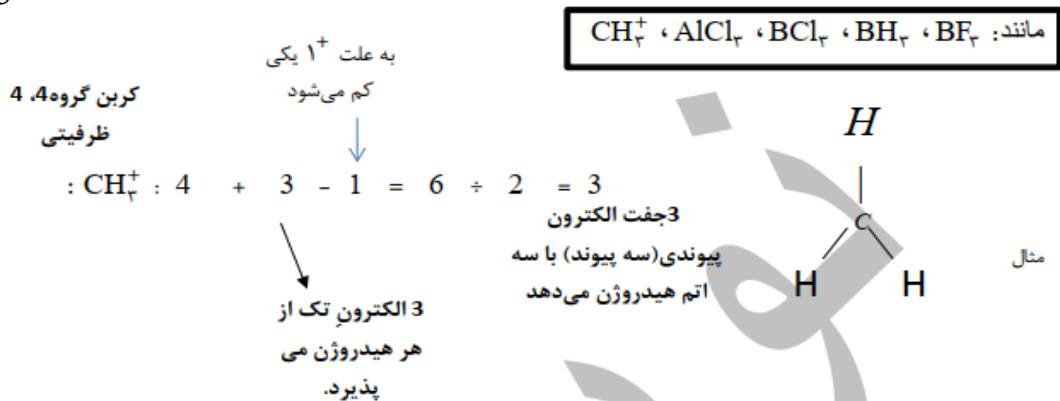


کربن با اکسیژن دو پیوند دو گانه می دهد. یکی از این پیوندها سیگما (δ) است و دیگری پای (π) می باشد. پیوند π جزء اوربیتال های هیبریدی محسوب نمی شود و فقط سیگما جزء اوربیتال های هیبریدی محسوب می شود. پس چون کربن دو جفت الکترون پیوندی δ دارد هیبرید آن sp محسوب می شود. زوایای پیوندی 180° است. دو بانندی که ضخیم ترند پیوند سیگما اند.



(2) اتم مرکزی با سه جفت الکترون: اگر این سه جفت الکترون هر سه پیوندی باشند. اتم مرکزی دارای سه جفت الکترون پیوندی با هیبریداسیون sp^2 می باشد. زوایای پیوندی 120° می باشد.

3 تا است $sp^2 \Leftarrow$

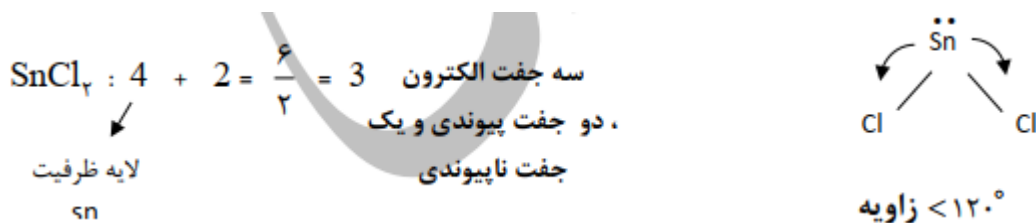


(2-1) اتم مرکزی با سه جفت الکترون - دو جفت پیوندی یک جفت غیر پیوندی

اگر در محاسبه 3 جفت الکترونی بدست آید و، از این سه جفت، دو جفت پیوندی و یک جفت ناپیوندی باشد. هیبرید اتم مرکزی sp^2 می باشد. مثالها را ببینید:



اگر شما آرایش الکترونی اتم مرکزی را بدانید رسم مولکول به روش جدید ساده تر خواهد بود.



ساختار مسطح مثلثی شکل در بند 2 را در نظر بگیرید به جای یکی از پیوندها جفت ناپیوندی نشسته است و چون، جفت ناپیوندی آزادتر از جفت پیوندی است بر اثر فشاری که به جفت پیوندی می‌آورد (دافعه)، باعث شده زاویه پیوندی کوچکتر از 120° شود. و شکل مولکول زاویه‌ای است.

ساختار NO_2 و NO_2^- را هم می‌توان از روش محاسباتی فصل قبل استفاده کرد و هم از روش جدید ولی از روش جدید مخصوصاً وقتی مولکول اکسیژن دارد باید توجه بیشتری در روش جدید کرد. نیتروژن در لایه ظرفیت خود $5e$ دارد که یک جفت و سه تای دیگر تک الکترونی است. با یکی از اکسیژن‌ها پیوند دوگانه می‌دهد و با جفت خود پیوند داتیو به اکسیژن بعدی می‌دهد اگر اتمی به اکسیژن پیوند داتیو بدهد، در محاسبه به روش جدید به حساب نمی‌آید.

$$\text{NO}_2: 5 + 2 = 7 \div 2 = 3/5$$

3 پیوند
 تا 2 e از یکی از اکسیژن‌ها می‌گیرد (پیوند دوتایی برقرار می‌کند) [اکسیژن دو الکترون تک دارد]



3 پیوند می‌دهد که می‌شود

sp^2 زاویه کوچکتر از 120°

شکل مولکول زاویه‌ای

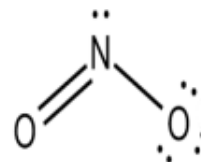
توجه داشته باشید با یکی از اکسیژن‌ها پیوند دوگانه چون 2 تا الکترون از اکسیژن گرفته و با یکی از اکسیژن‌ها هم پیوند داتیو برقرار می‌کند اگرچه در محاسبه اگر اتم مرکزی پیوند داتیو بدهد به حساب نمی‌آید.

$$\text{NO}_2^-: 5 + 2 + 1 = 8 \div 2 = 4$$

یک بار منفی

از این 4 جفت الکترون 3 تا پیوندی و یکی ناپیوندی

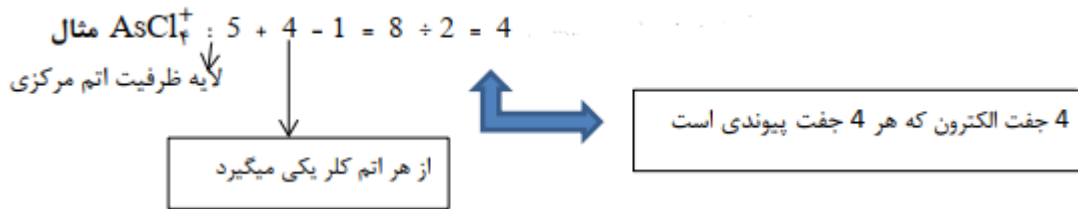
هیبرید sp^2 زاویه $x < 120^\circ$



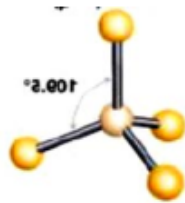
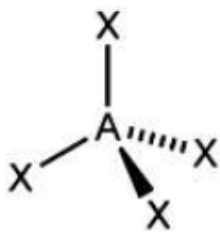
پیوند پای π ، در هیبریداسیون نقشی ندارد. در واقع سه جفت الکترون اطراف اتم مرکزی وجود دارد: دو جفت پیوندی و یک جفت ناپیوندی

3- اتم مرکزی با 4 جفت الکترون که هر 4 جفت پیوندی اند.

مثال CH_4 , CF_4 , CCl_4 , $SiCl_4$, PCl_4^+ , BF_4^- , NH_4^+ , $AsCl_4^+$ می باشد.



$AsCl_4^+$ ، آرایش آن به صورت 4 وجهی و هیبریداسیون آن sp^3 می باشد. فلش توپر یعنی پیوند به سمت شما و خط چین یعنی پیوند دور از شماست (شبهه یک صندلی سه پایه). شکل، 4 وجهی و زوایای پیوند $109/28^\circ$ می باشد. (5/109 در نظر بگیرید).

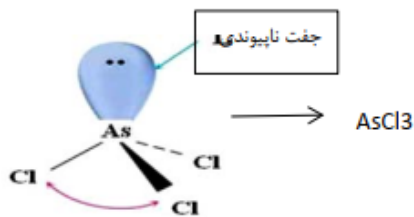
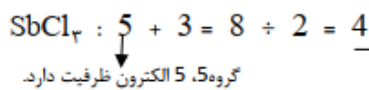


A = نام اتم مرکزی (AS)

X = نام Cl

1-3) اتم مرکزی با 4 جفت الکترون که سه تا پیوندی و یکی غیر پیوندی است.

مثال هایی از این دست می توان به $SbCl_3$, $AsCl_3$, PCl_3 , PF_3 , PH_3 , NCl_3 , NF_3 , NH_3 اشاره کرد.



$AsCl_3$

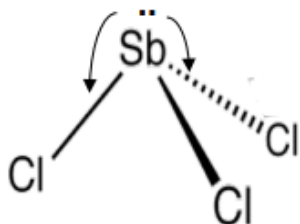
از این 4 جفت، 3 تا پیوندی با هر کلر و یک جفت

غیر پیوندی است.

هیبریداسیون sp^3 است. مشابه بند سه در شکل بالا

$AsCl_4^+$ منتها به جای یکی از پیوندها، در $SbCl_3$ یک

جفت ناپیوندی می نشیند.

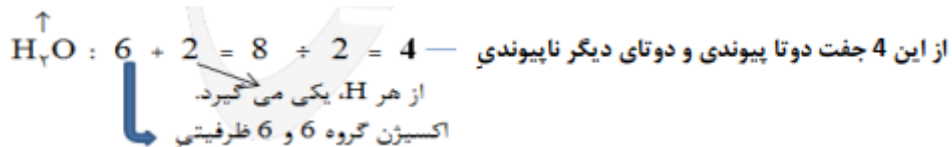


ساختار هرم مثلثی شکل زاویه پیوندی کوچکتر از

$109/28^\circ$ می باشد به علت فشارِ دافعه ی جفتِ ناپیوندی بر الکترون های پیوندی، زاویه پیوندی کمتر از 109 حدود 107 درجه میباشد

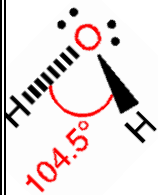
3-2) اتم مرکزی با 4 جفت الکترون، که دو تای آن پیوندی و 2 تای دیگر غیر پیوندی اند. هیبرید sp^3 مثال هایی از این نمونه می توان به H_2O , OF_2 , H_2S , ICl_2^+ اشاره کرد

اتم مرکزی



مشابه بند سه، شکل $AsCl_4^+$ منتها به جای دو تا از پیوندها دو جفت الکترون ناپیوندی، می نشیند.

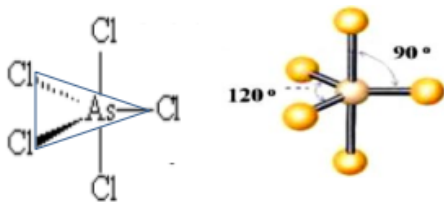
شکل مولکول زاویه ای، زاویه پیوندی به علت فشار دو جفت ناپیوندی کمتر از 107 ، حدود 105 درجه



4- اتم مرکزی با 5 جفت الکترون پیوندی: مثال هایی از این دست می توان به PF_5 , $AsCl_5$, $SbCl_5$ اشاره کرد.

5 جفت الکترون که همه پیوندی اند زیرا 5 اتم کلر وجود دارد. $\Rightarrow AsCl_5 : 5 + 5 = 10 \div 2 = 5$

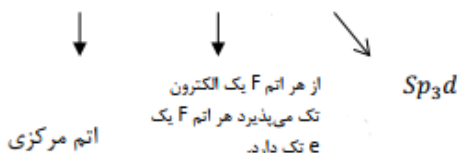
هیبریداسیون اتم مرکزی sp^3d می باشد. این 5 اتم کلر با آرایش دو هرمی مثلثی شکل اطراف آرسنیک وجود دارند. سه اتم کلر در قاعده دو هرم به شکل مثلث وجود دارد و دو کلر بعدی در بالا و پایین این مثلث وجود دارد.



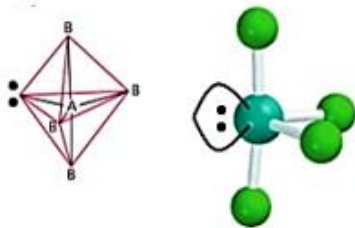
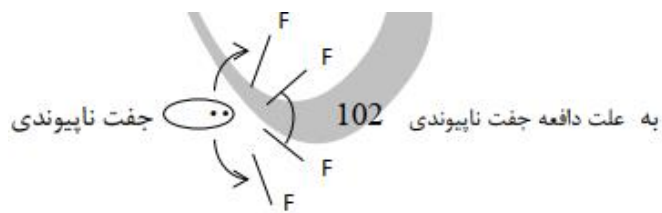
4-1) اتم مرکزی با 5 جفت الکترون، که 4 جفت پیوندی و یکی ناپیوندی است. مثال هایی از این دست می توان به SF_4 , SCl_4 , $SeCl_4$, IF_4^+ , $TeCl_4$ اشاره کرد.

5 جفت الکترون که 4 جفت پیوندی و یکی غیر پیوندی است. $\Rightarrow IF_4^+ : 7 + 4 - 1 = \frac{10}{2} = 5$

مثال



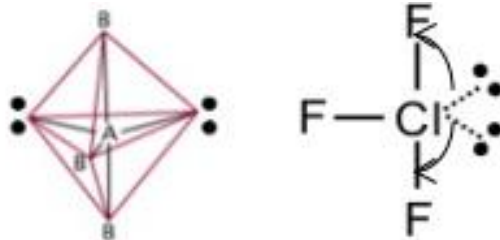
اتم‌ها در اطراف اتم مرکزی طبق قاعده 4 به صورت دو هرم مثلثی شکل قرار می‌گیرد. منتها جفت ناپیوندی به جای یکی از پیوندهای استوایی می‌نشینند به علت دافعه این جفت ناپیوندی پیوندها از حالت راست خارج شده و شکل 4 وجهی نامنتظم خواهد شد.



2-4) اتم مرکزی با 5 جفت الکترون که 3 جفت پیوندی و دو جفت آن ناپیوندی است. مثال‌هایی از این دست می‌توان به BrF_3 , IF_3 , ClF_3 , ICl_3 اشاره کرد.

از این 5 جفت 3 جفت پیوندی و 2 جفت غیرپیوندی است. هیبرید اسپون $\text{SP}3\text{d}$

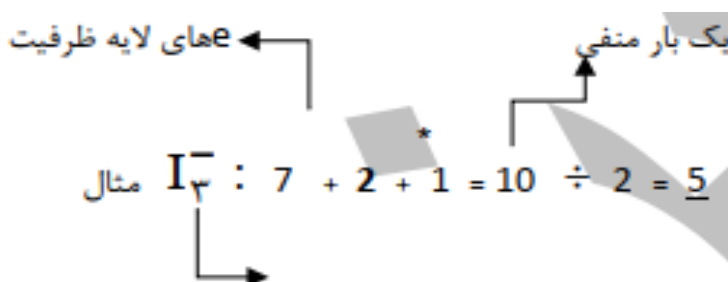
$$\text{ClF}_3: 7+3=10:2=5$$



باز هم مثل شکل‌های بند 4 دو اتم F در موقعیت‌های محوری و یکی هم در موقعیت استوایی قرار می‌گیرد. دو جفت ناپیوندی ترجیحاً در موقعیت استوایی قرار می‌گیرند چون می‌توانند با زاویه‌ی بازتری نسبت به هم قرار گیرند. ساختار به صورت T (تی) شکل خواهد بود.

3-4) اتم مرکزی با 5 جفت الکترون، این بار دو جفت پیوندی و 3 جفت ناپیوندی است.

مثال‌هایی از این دست می‌توان به XeF_2 , KrF_2 , ICl_2^- و I_3^- اشاره کرد.



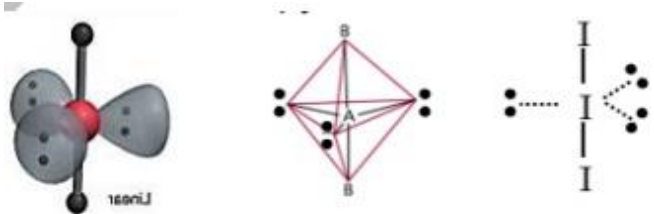
در مثال I_3 منفی، یکی از یدها اتم مرکزی و دوتای دیگر اتمهای جانبی هستند از این 5 جفت 2 جفت پیوندی و 3 جفت غیرپیوندی است.

در I_3 منفی اطراف اتم مرکزی، دو اتم ید در موقعیت محوری و سه جفت ناپیوندی نیز در موقعیت استوایی است.

مولکول خطی است هیبریداسیون sp^3d زوایای پیوندی بین دو موقعیت محوری 180° است.

از این سه تا ید، یکی اتم مرکزی و دو اتم دیگر با این اتم مرکزی پیوند برقرار کرده

* هر ید که به اتم مرکزی وصله، یک e تک در اختیار میگذارد - چون دو تا I است. می شود دو الکترون تک، هالوژن ها در گروه 7 هستند و یک e تک دارند .

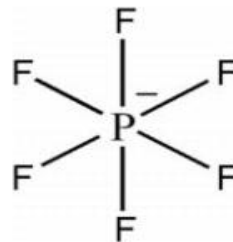
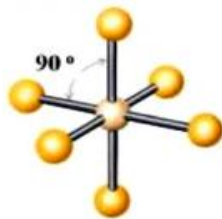


(5) اتم مرکزی با 6 جفت الکترون، که هر 6 تا پیوندی است. هیبرید sp^3d^2

مثالهایی از این دست می توان به SF_6 ، PF_6^- ، SiF_6^{2-} ، SeF_6 ، XeO_6^{4-} اشاره کرد.

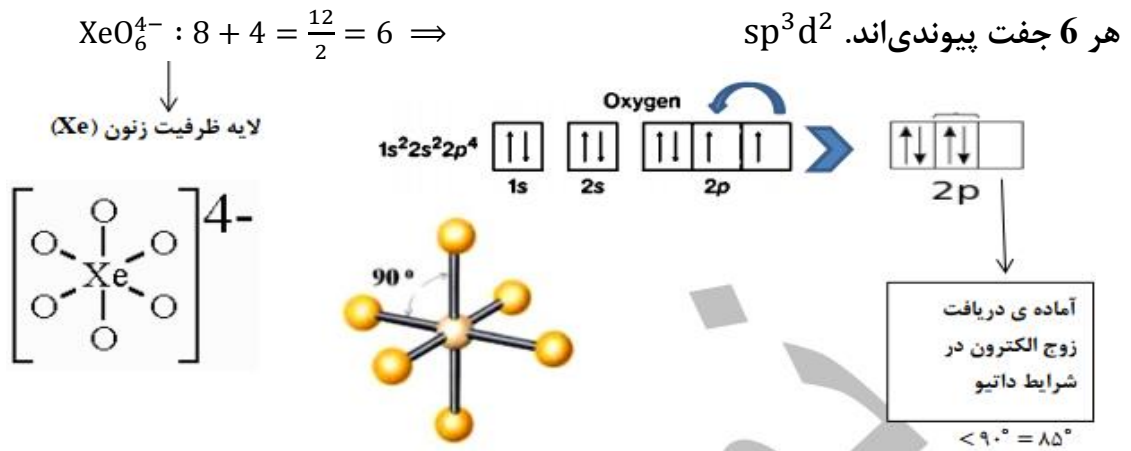
هر 6 جفت پیوندی اند. $PF_6^- : 5 + 6 + 1 = 12 \div 2 = 6 \Rightarrow$

گروه پنجم



آرایش اتمها در اطراف اتم مرکزی 8 وجهی است $PF_6^- \Rightarrow$

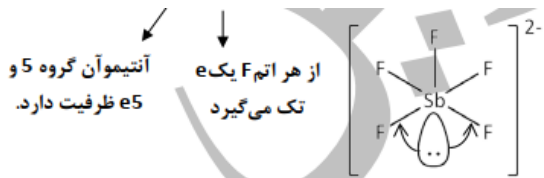
در XeO_6^{4-} زنون گروه 8 یا 18 می باشد. تمام اوربیتال های آن پر است. معمولاً با اکسیژن ها داتیو می دهد. چون زوج الکترون های خود را در اختیار اوربیتال خالی اکسیژن قرار می دهد و پیوند داتیو می دهد نه اینکه بگیرد لذا در محاسبه به حساب نمی آید.



زوایای پیوندی چه در موقعیت استوایی و چه محوری 90 درجه است.

5-1) وقتی اتم مرکزی 6 جفت الکترون و از این 6 جفت، 5 جفت پیوندی و یک جفت غیرپیوندی است. هیبریداسیون اتم مرکزی sp^3d^2 است. مثال هایی از این دست می توان به SbF_5^{2-} , IF_5 , BrF_5 اشاره کرد.

مثال: $SbF_5^{2-} = 5 + 5 + 2 = 12 \div 2 = 6$



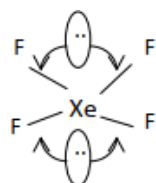
از این 6 جفت 5 جفت پیوندی و یک جفت ناپیوندی است. جفت ناپیوندی در موقعیت محوری می نشیند. زاویه کمتر از 90 درجه

شکل هرم با قاعده چهارضلعی یا هرم مربعی است. الان قاعده شکل مربع است ولی به علت فشار جفت ناپیوندی به پیوندهای اطراف قاعده، اتم مرکزی از سطح قاعده کمی خارج می شود.

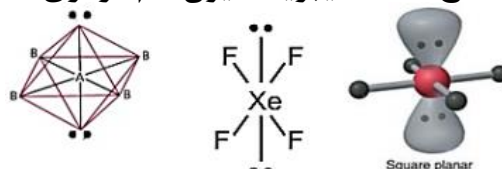
5-2) اتم مرکزی با 6 جفت الکترون که 4 جفت آن پیوندی و دو جفت آن ناپیوندی است. sp^3d^2 مثال هایی از این نمونه می توان به ICl_4^- , BrF_4^- , ClF_4^- , XeF_4 , ICl_4^- اشاره کرد.

از این 6 جفت 4 جفت پیوندی و 2 جفت ناپیوندی است.

مثال: $XeF_4 = 5 + 5 + 2 = 12 \div 2 = 6$



شکل مربع مسطح است. هیبریداسیون اتم مرکزی sp^3d^2



فشار جفت‌های ناپیوندی از بالا و پایین یکسان است. بنابراین قاعده مربع مسطح می‌ماند.

ساختار لوویس و نوع هیبریداسیون و شکل هندسی را پیش‌بینی کنید؟

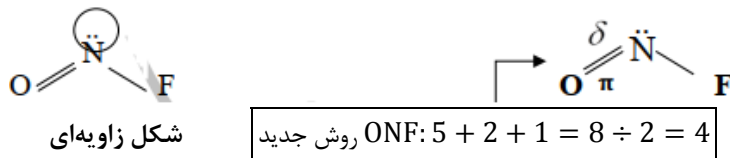
الف) ONF (اتم مرکزی): مولکول‌هایی که از دو نوع اتم بیشتر می‌باشد روش محاسباتی فصل قبل برای حل آن راحت‌تر است. از روش این فصل نیز می‌توان استفاده کرد با این تفاوت که تشکیل پیوند دوگانه با اکسیژن را در نظر داشته باشید.

ONF:

$$3 \times 8 = 24 \quad 24 - 18 = 6 \div 2 = \overset{sp^2}{\underset{\text{3 پیوند می‌دهد}}{\text{3}}} \quad \text{O}=\ddot{\text{N}}-\text{F}$$

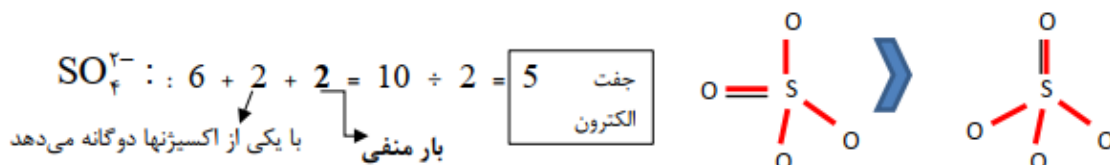
$$6 + 5 + 7 = 18$$

در روش قدیم آرایش اتم مرکزی حتماً 8 تایی است. پس زوج الکترون ناپیوندی برای رسیدن به آرایش گاز بی-اثر را در نظر می‌گیریم.



در روش محاسباتی این فصل آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم مرکزی را در نظر می‌گیریم N در لایه ظرفیت یک زوج دارد و سه تک، دو تا تک با دو الکترون تک O، پیوند دوگانه می‌دهد و الکترون تک بعدی N با الکترون تک F پیوند ساده می‌دهد. اگر اتمی پیوند دوگانه با اکسیژن بدهد، از این 4 جفت 3 جفت پیوندی و یکی غیرپیوندی است. وقتی رسم کردیم برای تشخیص هیبریداسیون یکی از پیوندهای دوگانه با اکسیژن را به حساب نمی‌آوریم در واقع اینجا 3 جفت الکترون داریم دو تا پیوندی و یکی غیرپیوندی. عدد 3 نشانه هیبرید sp^2 است و چون یکی از این‌ها زوج ناپیوندی است. شکل زاویه‌ای خواهد بود.

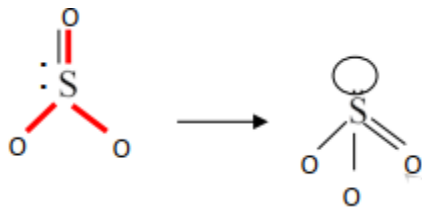
SO_4^{2-} : مولکول گوگرد در گروه 6 قرار دارد 2 تک و دو زوج الکترون در لایه ظرفیت خود دارد، با 2 تک خود با یکی از اکسیژن‌ها پیوند دوگانه می‌دهد و با سه اکسیژن بعدی داتیو می‌دهد. وقتی اتم مرکزی با اتمی داتیو می‌دهد در محاسبه به حساب نمی‌آید.



پیوندهای پر رنگ در هیبریداسیون مهمند چون در کل 4 پیوند پس هیبرید sp^3 شکل 4 وجهی

با یکی از اکسیژن‌ها دوگانه می‌دهد \rightarrow جفت e : $6 + 2 + 2 = 10 \div 2 = 5$ جفت SO_3^{2-}

با دو تا از اکسیژن‌های بعدی نیز هر کدام یک پیوند داتیو می‌دهد. می‌ماند یک جفت دیگر که آن ناپیوندی است. از باند دوگانه، یکی از پیوندها به حساب نمی‌آید مجموعاً می‌شود. 4 جفت \Leftarrow هیبرید



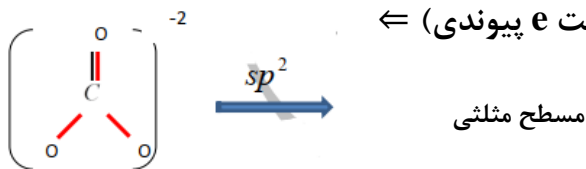
sp^3 : (سه جفت پیوندی یک جفت ناپیوندی) هرم با قاعده مثلث

CO_3^{2-} کربن هم با یکی از اکسیژن‌ها پیوند دوگانه می‌دهد و با دو تا اکسیژن بعدی داتیو می‌دهد.

4 جفت e \Rightarrow $4 + 2 + 2 = 8 \div 2 = 4$

با یکی از اکسیژن‌ها دو پیوند می‌دهد (دو جفت) با دو اکسیژن دیگر هر کدام یک پیوند داتیو می‌دهد، می‌شود

4 جفت. پیوندهای ضخیم‌تر به حساب می‌آید می‌شود (3 جفت e پیوندی) \Leftarrow

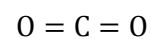


مسطح مثلثی

(6) وقتی اتم مرکزی با دو جفت الکترون به اتم‌های مجاور متصل است \Leftarrow هیبریداسیون sp و مولکول خطی است. مثال‌هایی از این دست می‌توان به $HgCl_2$, CO_2 , HCN اشاره کرد.

$$CO_2 : 3 \times 8 = 24$$

$$24 - 16 = 8 \div 2 = 4 \text{ پیوند}$$



روش قدیم

$$4 + 2 \times 6 = 16$$

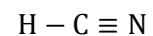
دو جفت الکترون sp مولکول خطی

$$HCN : 2 + 2 \times 8 = 18$$



اتم مرکزی

$$18 - 10 = 8 \div 2 = 4 \text{ پیوند}$$



دو جفت الکترون \Leftarrow هیبرید sp و مولکول خطی

$$HgCl_2 : 2 + 2 = \frac{4}{2} = 2 \longrightarrow$$

دو جفت الکترون هر دو جفت پیوندی



هیبرید sp ، خطی

نظریه دافعه جفت الکترون‌های لایه ظرفیت (V SEPR)

Valence Shell Electron Pair Repulsion

طبق نظریه فوق و مثال‌هایی که در بند پیش دیدیم شکل مولکول‌ها براساس دافعه زوج الکترون‌های لایه ظرفیتی اتم مرکزی پیش‌بینی می‌گردد. زوج الکترون‌های لایه ظرفیتی در یک مولکول یا یون، به گونه‌ای نسبت به یکدیگر قرار دارند که کمترین دافعه را نسبت به هم ایجاد کنند و پایدارترین شکل را از لحاظ طرز قرارگیری اتم‌ها، اطراف اتم مرکزی ایجاد کنند.

شکل‌هایی که در بند فوق براساس هیبرید به آن اشاره شد براساس همین نظریه می‌باشد.

دافعه پیوندها در اشکال مولکولی

در اشکال مربوط به هیبریداسیون که در فوق به آن اشاره شد دو نوع زوج الکترون در این اشکال وجود دارد یکی زوج الکترون پیوندی و دیگری زوج الکترون‌های ناپیوندی (که به صورت دو نقطه کوچک، روی اتم نشان داده می‌شود) دافعه این زوج الکترون‌های پیوندی (به صورت خطی) و زوج الکترون‌های ناپیوندی به صورت

$$\boxed{nP - nP > nP - bP > bP - bP}$$

روبرو است:

دافعه زوج الکترون‌های غیرپیوندی نسبت به هم (non pair) (nPnP) بیشتر از دافعه زوج الکترون‌های ناپیوندی - پیوندی نسبت به هم (nonpair-bond pair) و آن هم بیشتر از دافعه زوج الکترون‌های پیوندی - پیوندی نسبت به هم می‌باشد (bond pair-bond pair) علت اینه که زوج الکترون‌های ناپیوندی تحت تأثیر یک هسته اتم می‌باشد و آزادترند برای حرکت ولی زوج‌های پیوندی درگیر در پیوند تحت تأثیر دو هسته می‌باشد و جاذبه این دو هسته نسبت به این الکترون‌های پیوندی از آزادی و تحرک آن می‌کاهد.

الکترونگاتیوی اوربیتال‌های هیبریدی

هرچه سهم s در اوربیتال هیبریدی بیشتر باشد، آن اوربیتال هیبریدی به هسته اتم نزدیک‌تر در نتیجه الکترونگاتیوی آن اوربیتال هیبریدی بیشتر خواهد بود.

$$s > \underset{\downarrow}{sp} > sp^2 > sp^3 > p$$

سهم s = 50%

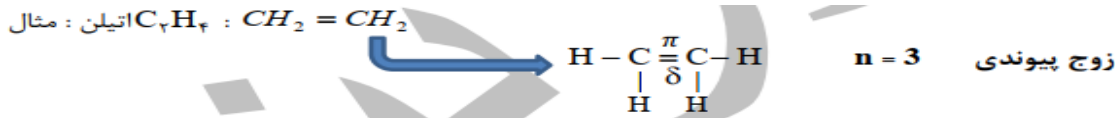
* ترتیب سطح انرژی اوربیتال‌های اتمی و هیبریدی هم به قرار زیر است. هرچه سهم s بیشتر آن اوربیتال اتمی یا هیبریدی به هسته نزدیک‌تر و در نتیجه پایدارتر و سطح انرژی آن پایین‌تر است.

$$s > sp > sp^2 > sp^3 > p$$

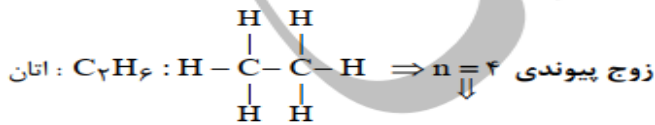
سطح انرژی اوربیتال‌های اتمی و هیبریدی

تشخیص هیبریداسیون در مولکول‌های آلی

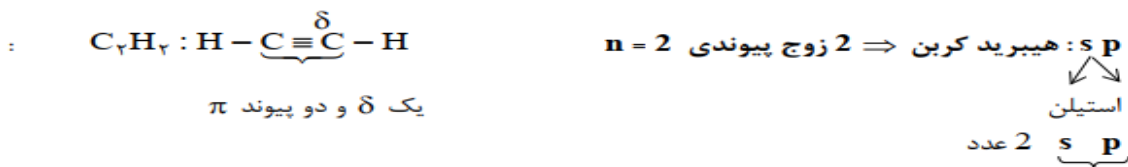
در مولکول‌های آلی بعد از اینکه شکل مولکول را رسم کردیم تشخیص هیبریداسیون ساده است [پیوندهای پای π در هیبریداسیون به شمار نمی‌آید] تنها پیوندهای سیگما شمارش شده که از روی شمارش آن تعداد زوج‌های پیوندی مشخص شده و تعیین هیبریداسیون ساده می‌شود.



sp^2 : هیبریدکربن = 3 تا داریم \Rightarrow s p p

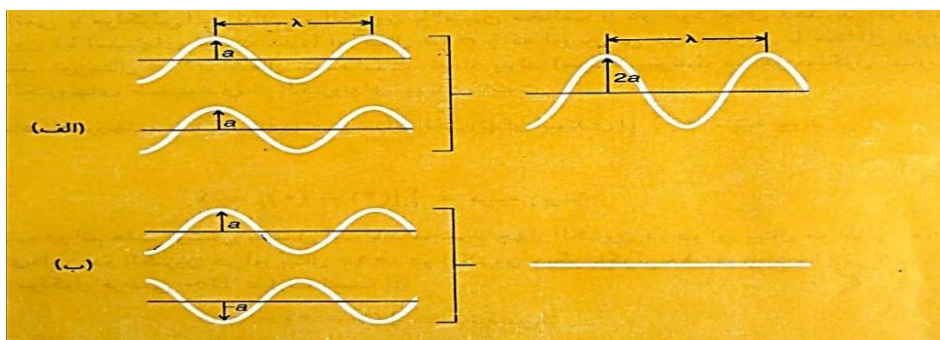


عدد 4 \Rightarrow sp^3 : هیبریدکربن : s p p p



اوربیتال‌های مولکولی (دوستان از اینجا به بعد کمی مشکل هست اما به دلیل اینکه مباحث پیش رو در کنکور مورد سوال بودن مجبور شدیم این مباحث رو هم بیاریم تا در ادامه تا حدودی درک کنید چی می‌گیم). تاکنون تشکیل پیوند را براساس هیبریداسیون لایه ظرفیت اتم مرکزی بیان کردیم و گفتیم اوربیتال‌های لایه ظرفیت اتم مرکزی با یکدیگر ترکیب شده و همان تعداد اوربیتال هیبریدی پدید می‌آید. نظریه اوربیتال مولکولی دیدگاهی متفاوت و می‌گوید:

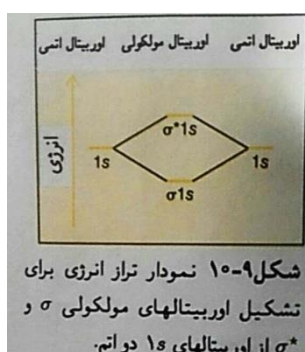
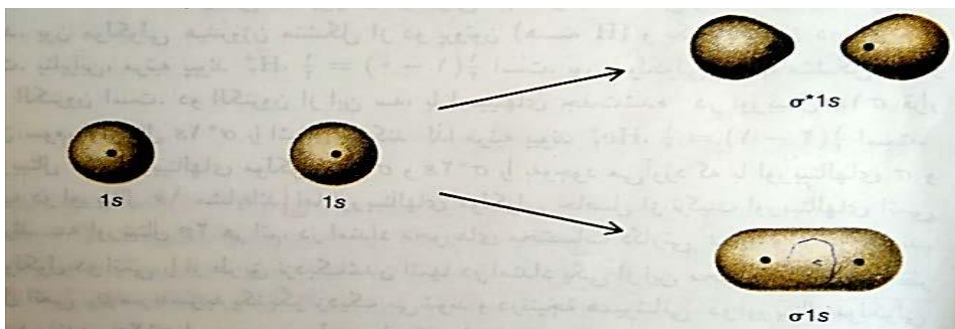
کل الکترون‌ها یا اوربیتال‌های یک اتم با اوربیتال‌های اتم دیگر ترکیب می‌شود و اوربیتال مولکولی پدید می‌آورد. بدین معنی که حرکت الکترون حرکتی موجی در نظر گرفته می‌شود. اگر دو موج الکترون هم فاز باشد (که از نظر طول موج λ (لاندا) و دامنه (a) یکسان باشد) این دو موج با یکدیگر ترکیب شده دامنه دو برابر می‌شود $a + a = 2a$ ، ولی اگر دو موج الکترون کاملاً ناهمفاز باشد یکدیگر را حذف می‌کنند و دامنه موج حاصل $a + (-a) = 0$ خواهد بود پس ترکیبی امواج یا افزایشی یا کاهششی.



شکل ۸-۹ الف) تقویت امواج همفاز (ب) حذف امواج ناهمفاز

می توان تصور کرد اوربیتال های مولکولی H_2 از همپوشانی دو اوربیتال $1s$ از دو اتم هیدروژن حاصل می شود. اگر همپوشانی به تقویت موج بیانجامد، چگالی الکترون در ناحیه بین دو هسته زیاد خواهد بود و جاذبه دو هسته نسبت به این الکترون ها اتم ها را نزدیک به هم نگه می دارد. این اوربیتال مولکولی اوربیتال پیوندی مولکولی δ (سیگما) نامیده می شود. از ترکیب دو اوربیتال اتمی $1s$ از دو اتم هیدروژن برای تشکیل مولکول (H_2)، دو اوربیتال مولکولی باید پدید آید. یکی اوربیتال مولکولی سیگما $\delta 1s$ که در سطح انرژی پایدارتری قرار دارد و دیگری اوربیتال مولکولی ضدپیوندی (سیگما استار δ^*) چون موج دو الکترون ناهمفازند. در این حالت چگالی الکترونی در ناحیه بین دو هسته خیلی کم است در نتیجه دافعه هسته ها بیشتر خواهد بود. لذا نگه داشته دو هسته در این حالت نیازمند انرژی است. این اوربیتال مولکولی ضدپیوندی است. در هنگام پر شدن این اوربیتال های مولکولی، در ابتدا اوربیتال مولکولی پیوندی پر می شود و بعد ضدپیوندی

چگالی الکترون بین دو هسته کم که موجب ناپایداری مولکول تشکیل شده می شود. (در اوربیتال مولکولی ضد پیوندی)



ابرا الکترونی اوربیتال مولکولی بین دو هسته قرار دارد و جاذبه دو هسته به این ابر موجب پایداری مولکول می شود. (در اوربیتال مولکولی پیوندی)

هر اوربیتال اتمی یا مولکولی دو الکترون با اسپین مخالف در خود می تواند جای دهد. در مولکول هیدروژن H_2 دو اوربیتال اتمی $1s$ با هم ترکیب شده پس دو اوربیتال مولکولی $\delta 1s$ و $\delta 1s^*$ پدید می آورد. سطح انرژی $\delta 1s$ پایین تر و پایدارتر است و دو الکترون در اوربیتال اتمی $1s$ این اوربیتال مولکولی را اشغال می کنند.

مرتبه پیوند از رابطه زیر محاسبه می شود

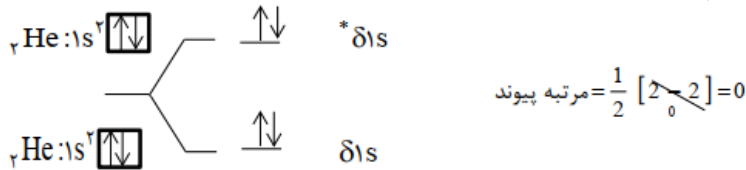
$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{1}{2} [\text{تعداد e های پیوندی} - \text{تعداد e های ضدپیوندی}]$$

مثال: اوربیتال مولکولی را راجع به مولکول H_2 رسم کنید و مرتبه پیوند را محاسبه کنید.



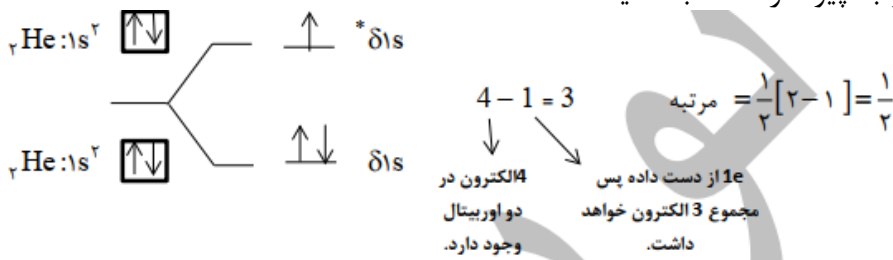
یعنی پیوند یگانه (تک) بین مولکول H_2 پدید می آید.

مولکول He_2 را از طریق اوربیتال مولکولی رسم کنید و مرتبه پیوند را محاسبه کنید.



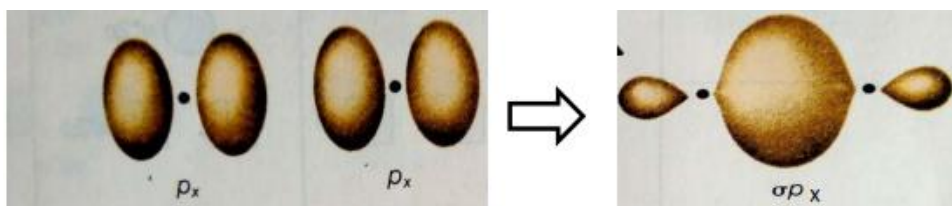
مرتبه 0 یعنی مولکول He_2 ناپایدار است و هیچ پیوندی بین این دو پدید نمی آید.

مولکول He_2^+ را رسم کنید و مرتبه پیوند را محاسبه کنید.



ترکیب دو اوربیتال اتمی $2s$ نیز مثل اوربیتال های اتمی $1s$ می باشد. یعنی دو اوربیتال مولکولی δ_{2s} و δ_{2s}^* پدید می آورد.

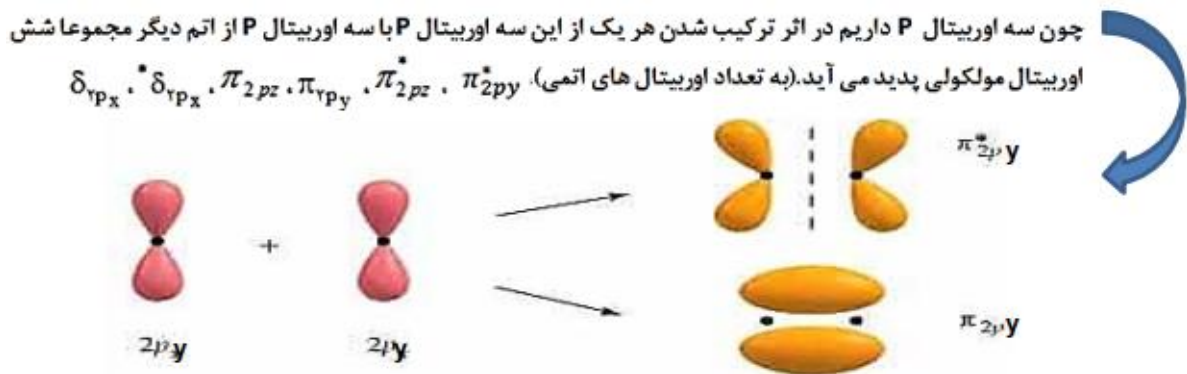
اما اوربیتال های اتمی $2p$ چطور با هم ترکیب می شوند. ما سه اوربیتال p داریم. این سه اوربیتال را در امتداد محورهای دکارتی (z, y, x) در نظر می گیریم. وقتی دو اتم بهم نزدیک می شوند. یکی از اوربیتال های p مثلاً p_x با p_x اتم دیگر در راستای یک محور بهم نزدیک می شوند.



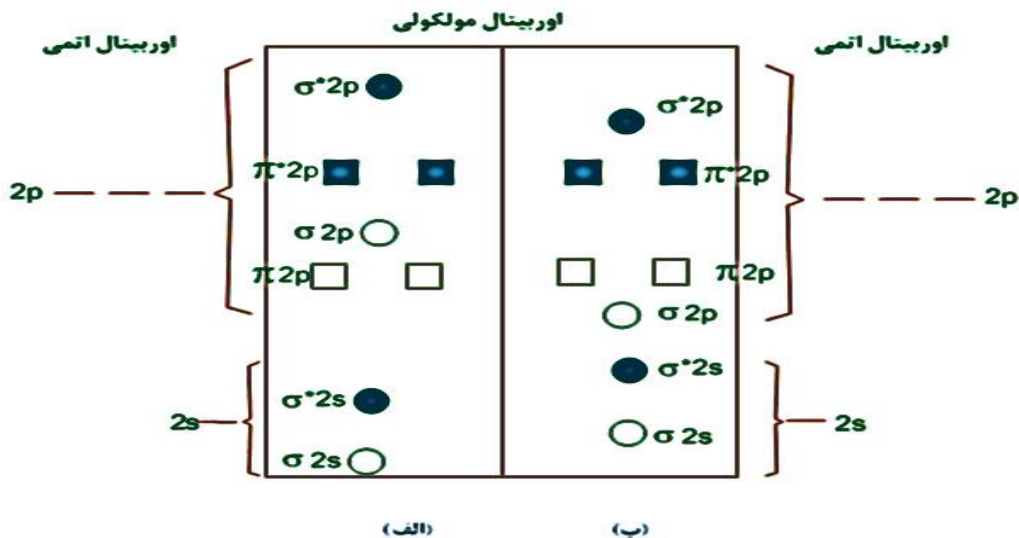
نزدیک شدن دو اوربیتال اتمی P_x

جاذبه هسته بر بار الکترونی بین دو هسته موجب پایداری پیوند می‌شود.

در همان لحظه که دو اوربیتال $2p_x$ با هم ترکیب می‌شوند (سربه سر) دو اوربیتال اتمی دیگر یعنی p_y از یک اتم با p_y از اتم دیگر و p_z از یک اتم با p_z از اتم دیگر نیز با هم (این بار پهلو به پهلو) ترکیب شده و اوربیتال مولکولی پای (π) را پدید می‌آورند. از ترکیب شدن دو اوربیتال اتمی p در اینجا p_y از دو اتم، دو اوربیتال مولکولی پدید می‌آید یکی π_{2py} و دیگری π_{2py}^* (پای استار). اوربیتال p_z نیز از یک اتم با اوربیتال p_z از اتم دیگر نیز با هم ترکیب شده پهلو به پهلو و دو اوربیتال مولکولی π_{2pz} و π_{2pz}^* را پدید می‌آورد.



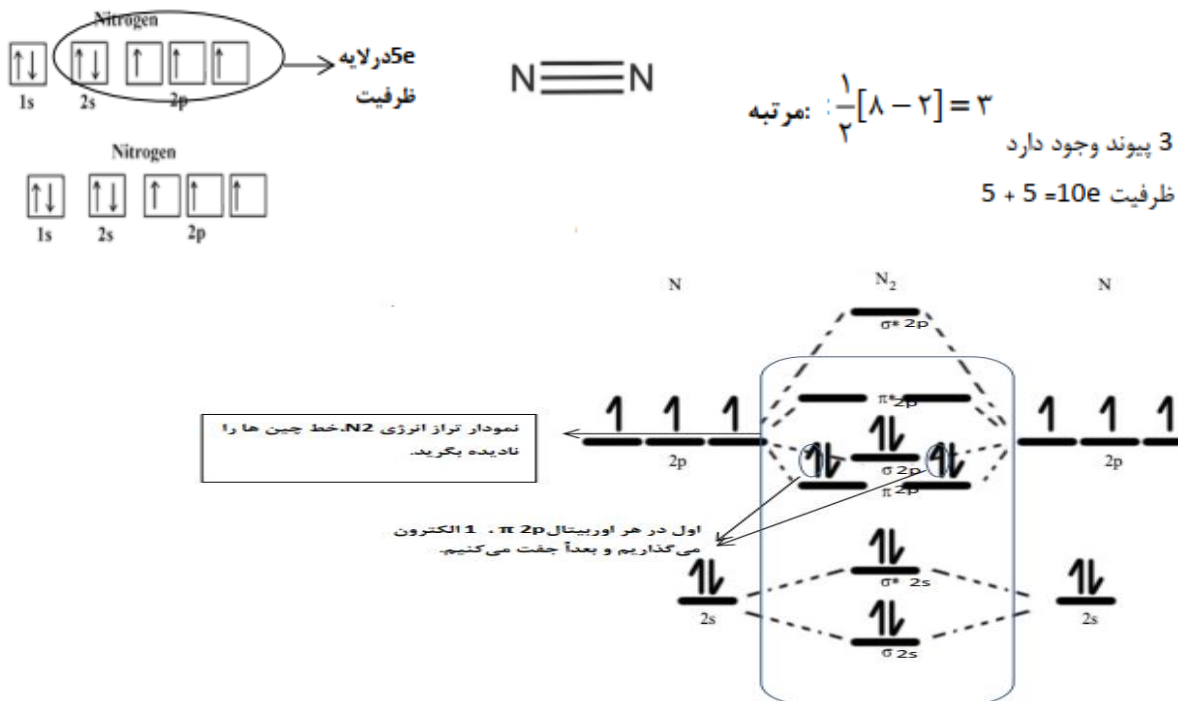
دو روش برای پر کردن این اوربیتال‌های مولکولی به منظور تشکیل مولکول وجود دارد یکی روش الف که در مورد مولکول‌های دو اتمی جور هسته می‌باشد که شامل Li_2 تا N_2 است و روش ب برای مولکول‌های O_2 و F_2 صادق می‌باشد. دو تصویر را به لحاظ سطوح انرژی و پایداری اوربیتال‌های سیگما و پای یکسان مقایسه کنید.



شکل: ترتیب پر شدن اوربیتالی برای مولکولهای دو اتمی جور هسته عناصر تناوب دوم (الف) از Li_2 تا N_2 و (ب) و

F_2, O_2

نمودار تراز انرژی مولکول N_2 را رسم کنید و مرتبه پیوند را محاسبه کنید. (از روش الف)



نمودار آنیون‌های O_2^- (سوپروکسید) (مهم) O_2^{2-} (پروکسید) هم از روش (ب) تبعیت می‌کند.

توجه داشته باشید که برای پر کردن اوربیتال‌های مولکولی ابتدا باید 2 الکترون به تعداد کل الکترون‌های پوسته

ظرفیت دو اتم اکسیژن اضافه کرد (به سبب 2 بار منفی). راجع به مولکول $C O$ که ناجور هسته $4 + 6 = 10$

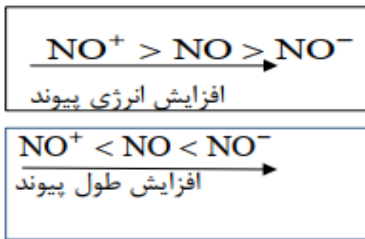
می‌باشد چون با N_2 هم الکترون هستند، پس از روش الف تبعیت می‌شود. مولکول NO از روش (ب) $5+5=10$

تبعیت می‌شود.

تشخیص پارامغناطیس یا دیامغناطیس بودن از طریق رسم اوربیتال مولکولی

می‌دانید که مولکول‌ها و یون‌ها ترکیب‌هایی از اتم‌ها می‌باشند و هر اتم دارای ذره‌های باردار به ویژه الکترون است که پیوسته در فضای اطراف هسته آن و یا به دور محور خود (حرکت اسپینی) در چرخش‌اند. همین چرخش الکترون‌ها باعث ایجاد خاصیت مغناطیسی در آن مولکول می‌باشد. خواص مغناطیس داشتن، یا پارامغناطیس بودن به وجود یک یا چند الکترون جفت نشده در اوربیتال مولکولی آن وابسته است. و اگر تمام الکترون‌ها جفت شده باشند به علت اینکه خواص مغناطیسی یکدیگر را خنثی می‌کنند، خاصیت مغناطیسی ندارند و این مولکول‌ها دیامغناطیس نامیده می‌شوند. پس اگر در رسم اوربیتال مولکولی، در یکی از اوربیتال‌ها الکترون تک بود یا الکترون جفت نشده وجود داشت آن ماده خاصیت پارامغناطیسی دارد.

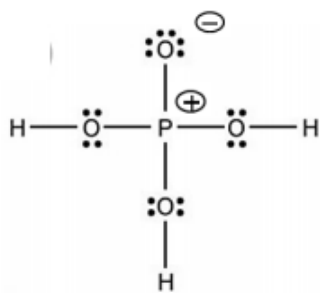
نکته: هرچه مرتبه پیوند در مولکولی بالاتر باشد به این معنی است که تعداد پیوندهای تشکیل شده بیشتر و انرژی پیوند بالاتر و طول پیوند کوتاه تر خواهد بود و پایداری آن مولکول بیشتر خواهد بود.



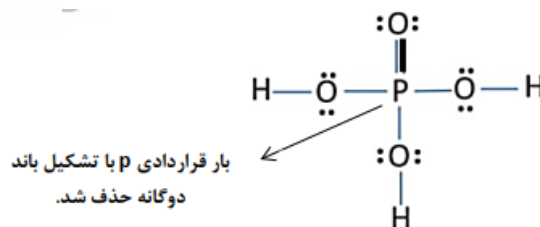
$$\begin{aligned} NO^+ &= 3 \\ NO &= 2/5 \\ NO^- &= 2 \end{aligned}$$

حالت پیوندی $p_{\pi} - d_{\pi}$ (دقت کنید تعریف خود پیوند مهم نیست بلکه آنچه اهمیت دارد نحوه رسم ساختارها با آگاهی از این پیوند هاست).

تا به حال آنچه در اینجا خواندیم، از هم پوشانی دو اوربیتال p ، به صورت پهلو به پهلو بود که پیوند $p_{\pi} - p_{\pi}$ (بی پای) را به وجود می آورند. نوع جدیدی از پیوند π نیز به نام $p_{\pi} - d_{\pi}$ وجود دارد که از هم پوشانی اوربیتال d خالی اتم مرکزی با یکی از اوربیتال های p ، یکی از اتم های O ، یا F ، یا N به وجود می آید. ساختار لوئیس H_3PO_4 را در نظر بگیرید.

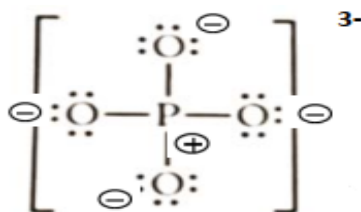


در این ساختار قاعده 8تایی رعایت شده بسیاری از عناصر که در تناوب سوم و بعد از آن می باشند می توانند این قاعده را نقض کنند. اگر در ساختار روبرو یک پیوند دوگانه وارد کنیم، وضعیت شکل فوق، دیگر با قاعده 8تایی هم خوانی ندارد. ساختار جدید اطراف اتم P پنج جفت پیوندی دارد.



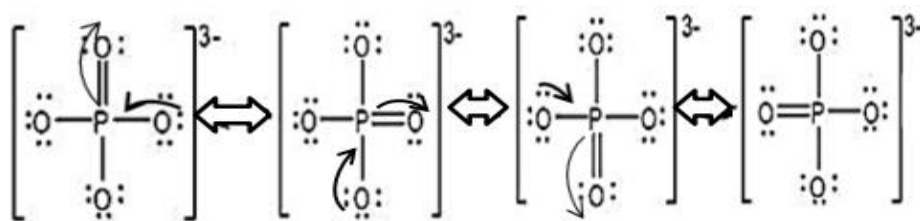
اینجا پیوند π (پیوند پر رنگ شده) از هم پوشانی یک اوربیتال $2p$ پر شده اتم O با یک اوربیتال خالی $3d$ اتم P حاصل می شود. این پیوند $p_{\pi} - d_{\pi}$ نامیده می شود. شواهدی در دست است که این ساختار جدید درست است و آن اینکه طول پیوند $P = O$ (152pm) از طول سه پیوند $(P - O)$ دیگر (157pm) کوتاه تر است. این پیوند دوگانه گاهی (پیوند برگشتی نیز خوانده می شود). یون فسفات ساختار آن طبق قاعده لوویس به صورت زیر است.

$$\begin{aligned} PO_4^{3-} : 5 \times 8 &= 40 \\ 5 + 4 \times 6 + 3 &= 32 \\ 40 - 32 &= 8 \div 2 = 4 \end{aligned}$$

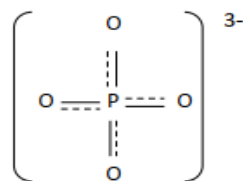


اینجا نیز اگر پیوند $p_{\pi} - d_{\pi}$ با یکی از اتم‌های O، برقرار شود، بار قراردادی اتم p، حذف خواهد شد. قاعده هشت تایی نیز رعایت نمی‌شود. عناصر دوره سوم و بعد از آن قاعده هشت تایی به کرات نقض می‌شود.

اشکال رزونانسی PO_4^{3-} (4 شکل رزونانسی دارد): دقت کنید در این تصاویر زوج الکترون غیر پیوندی مازاد (روی اتم اکسیژن تشکیل دهنده باند یگانه) (زوج سوم)، در حکم بار منفی روی اتم اکسیژن است که می‌تواند روی باند برگشته (فلش‌های پررنگ تر) و تشکیل باند دوگانه بدهد. همین بارهای منفی در مجموع روی کل مولکول، سه بار منفی را تشکیل می‌دهند.



گفتیم که هیچ یک از اشکال بالا نمود شکل واقعی PO_4^{3-} نمی‌باشد بلکه شکل واقعی هیبریدی از این 4 شکل است که همه پیوندهای بین P و O تا حدودی درگیر پیوند $p_{\pi} - d_{\pi}$ می‌باشد. یعنی فسفر با هیچ یک از اتم‌های O، پیوند کامل $p_{\pi} - d_{\pi}$ نمی‌دهد.



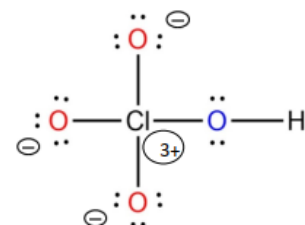
خطوط بریده نشانه پیوند $p_{\pi} - d_{\pi}$ می‌باشد.

یون فسفات

در ترکیباتی که یک نافلز تناوب سوم (Cl, S, P, Si) سیلیسیم، فسفر، گوگرد یا کلر به O, N و یا F پیوند شده است، حالت پیوندی $p_{\pi} - d_{\pi}$ با اهمیت است. چون نافلزات تناوب دوم، در پوسته والانس یا ظرفیت خود اوربیتال d ندارند. پس در عناصر نافلزات تناوب دوم این پیوند $p_{\pi} - d_{\pi}$ دیده نمی‌شود. اگر هم باشد از نوع همپوشانی π اوربیتال P دو اتم می‌باشد. پیوند $p_{\pi} - d_{\pi}$ در مولکول‌های H_2SO_4 و $HClO_4$ نیز وجود دارد.

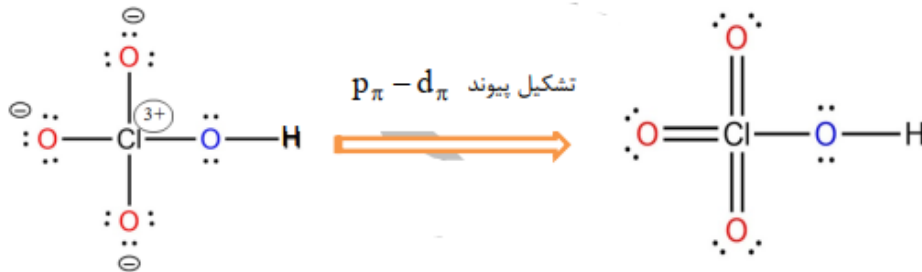
$$HClO_4 \text{ لوئیس} : 2 + \overset{5 \times 8}{40} = 42$$

$$1 + 7 + 24 = 32$$



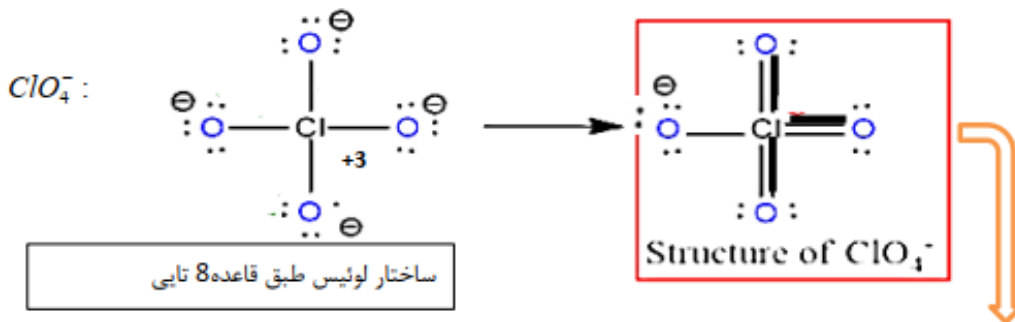
$$42 - 32 = 10 \div 2 = 5$$

در مولکول HClO_4 اگر سه پیوند دوگانه $p_\pi - d_\pi$ برقرار شود بار قراردادی حذف می‌شود. علاوه بر کلر در دوره سوم، عناصر دوره سوم به کرات قاعده 8 تایی را نقض می‌کنند.

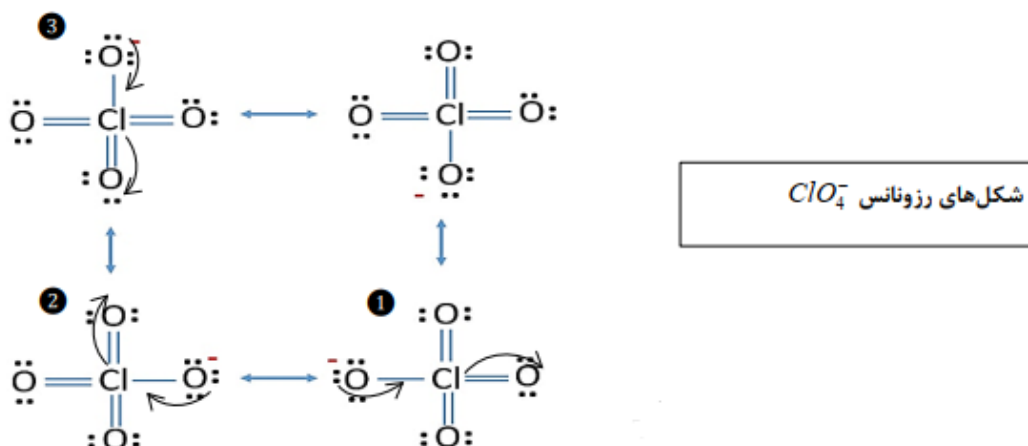


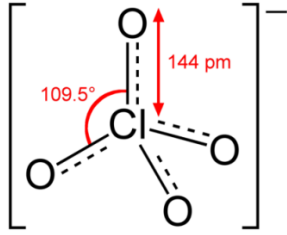
تشکیل $p_\pi - d_\pi$ با 3 اتم اکسیژن و حذف بار قراردادی کلر طبق ساختار لوویس

طول پیوند $\text{Cl} - \text{O}$ (که با پیوند دوگانه نشان داده شده‌اند) 141pm و طول پیوند $\text{Cl} - \text{O}$ (پیوند یگانه) 164pm است. حال اگر ساختار لوویس ClO_4^- را رسم کنیم.



3 پیوند $p_\pi - d_\pi$ می‌دهد (پر رنگ شده) \Leftarrow حذف بار قراردادی کلر





همه پیوندهای $\text{Cl} - \text{O}$ درگیر پیوند $\text{p}_\pi - \text{d}_\pi$ به صورت جزئی هستند.

طول پیوند در این مولکول 146pm است.