

بنام خدا

سهیل علی

تابه ۱۳۹۱

شیمی معدنی ۱

(جلد دوم)

نظریه پیوند ظرفیت، نظریه اوزبیتال مولکولی، مفاهیم اسید-باز

و جنبه‌های توصیفی عنصرهای اصلی

تألیف:

دکتر حسین آقابزرگ - دکتر محمد رضا ملاردی

انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم

آقابزرگ، حسین، ۱۳۳۷ -
 شیمی معدنی ۱ / تالیف حسین آقابزرگ، محمدرضا
 ملاردی - تهران: جهاد دانشگاهی، واحد تربیت
 معلم، ۱۳۷۷ -
 ۳ ج. : مصور، جدول، نمودار.
 ISBN 964-6653-01-4 (ج. ۱) ۱۲۰۰۰ ریال : (ج. ۱)
 ISBN 964-6653-04-9 (ج. ۲) ۹۵۰۰ ریال : (ج. ۲)
 فهرست نویسن بر اساس اطلاعات فیفا (فهرست نویسی
 پیش از انتشار).
 H. Agabozorg. Inorganic chemistry (1).
 پشت جلد به انگلیسی:
 کتابنامه
 مندرجات: ج. ۱. ساختار اتم، تقارن، آرایش
 الکترونی اتم. -- ج. ۲. نظریه پیوند ظرفیت،
 نظریه اوربیتال مولکولی.
 ۱ شیمی معدنی الف ملاردی، محمدرضا، ۱۳۱۳ -
 ب جهاد دانشگاهی. واحد تربیت معلم.
 ج عنوان.
 ۵۴۶: QD151/۲/۳۷۹۱۵
 *۹۷۷-۹۷۴۴

شابک دوره سه جلدی ۹۶۴-۶۶۵۳-۰۶-۵ ISBN 964-6653-06-5

شابک ۹۶۴-۶۶۵۳-۰۴-۹

ISBN 964-6653-04-9



واحد تربیت معلم

انتشارات جهاد دانشگاهی تربیت معلم

- نام کتاب : شیمی معدنی I (جلد دوم)
- مؤلفین : دکتر حسین آقابزرگ
- دکتر محمدرضا ملاردی
- حروفچینی : مرکز خدمات تایپ و حروفچینی جهاد دانشگاهی تربیت معلم
- چاپ : مؤسسه چاپ ۱۲۸
- چاپ اول : زمستان ۱۳۷۷
- تیراژ : ۳۰۰۰ نسخه
- قیمت : ۹۵۰۰ ریال

مرکز پخش : تلفن : ۸۸۳۱۹۷۷

حق چاپ و هر گونه تقلید برای جهاد دانشگاهی واحد تربیت معلم محفوظ است.

به فرزندان که گرامی ما خرد دارشیم
لجالی سرانجام بلاد دارشیم

به نام خدا

پیشگفتار

با توجه به استقبال شایانی که از طرف دانشجویان عزیز و سایر علاقه‌مندان از کتاب شیمی معدنی (۱) طی سالهای اخیر به عمل آمد و این کتاب چهار بار تجدید چاپ شد و با توجه به تغییرهایی که چندی پیش از طرف ستاد انقلاب فرهنگی در برنامه درسی شیمی معدنی (۱) داده شد، بر آن شدیم که این کتاب درستی را براساس تغییرهای داده شده به صورتی جدید، مفیدتر و مطلوبتر که در برگیرنده تمام جزئیات برنامه مصوب ستاد انقلاب فرهنگی باشد در دو جلد تنظیم کنیم و در اختیار شما عزیزان علاقه‌مند به آموزش علم شیمی قرار دهیم.

جلد دوم این کتاب (کتاب حاضر)، شامل چهار فصل به شرح زیر است:

فصل ششم: نظریه پیوند ظرفیت

فصل هفتم: نظریه اوربیتال مولکولی

فصل هشتم: مفاهیم اسید-باز

فصل نهم: نظری کوتاه به شیمی توصیفی عنصرهای اصلی

با وجود اینکه در هر فصل مطالب یا زیاتی ساده بیان و نکات مهم موشکافی شد، هر جا که لازم بود، پرسشها و تمرینهای مناسبی مطرح و به آنها پاسخ داده شد. در پایان هر فصل نیز، نخست پرسشها و تمرینهای مروری و سپس تعداد کافی پرسشهای چهارگزینه‌ای در زمینه مطالب آن فصل مطرح شد. در پایان، پرسشهایی که از سال ۱۳۶۸ تاکنون در آزمونهای سراسری کارشناسی ارشد رشته شیمی در زمینه مطالب آن فصل آمده است، با ذکر سال برگزاری آزمون اضافه شده است. به مجموعه این سه نوع پرسشهای مطرح شده در پایان فصلهای جلد اول و جلد دوم آن، در کتاب جداگانه‌ای به نام «حل تمرینهای شیمی معدنی (۱)» پاسخ مشروح داده شده است که به خواست خداوند متعال در اختیار شما دانش پژوهان عزیز قرار خواهد گرفت. امید است که با این تلاش جدید توانسته باشیم، گام مؤثری در امر آموزش شیمی معدنی برداشته باشیم و نیاز شما علاقه‌مندان گرامی به ویژه دبیران ارجمند شیمی و دانشجویان عزیز رشته شیمی در گرایشهای متفاوت مقطع کارشناسی و فارغ التحصیلانی که خود را برای شرکت در آزمون ورودی مقطع کارشناسی ارشد و حتی دوره دکتری گرایش شیمی معدنی آماده می‌کنند را برآورده کرده و رضایت خاطر همه این عزیزان را فراهم کرده باشیم.

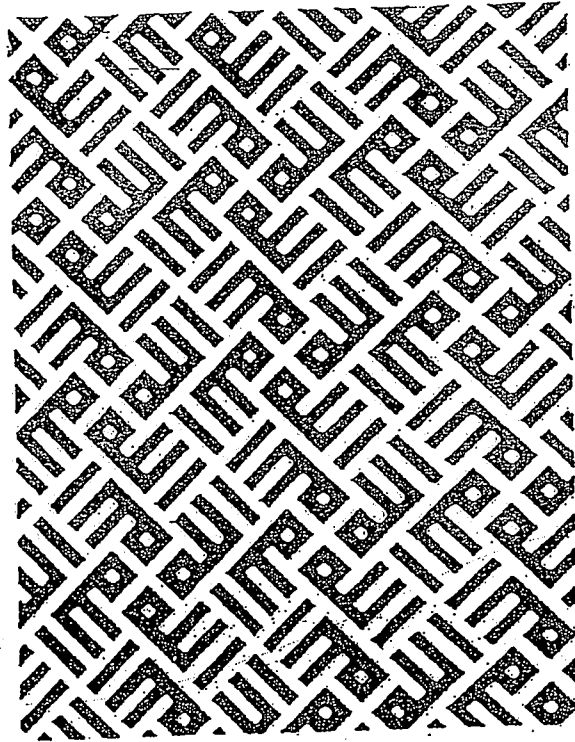
جا دارد که در اینجا از همه عزیزانی که در به ثمر رساندن هر چه بهتر و سریعتر این تلاش با ما سهمی داشته‌اند، از جمله مسئولین محترم جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم به ویژه جناب آقای حشمت ا... جلیلی و سرکار خانم زینا وجدی که در امر تایپ و چاپ این اثر ما را یاری داده‌اند سپاسگزاریم. همچنین از زحمات دانشجویان گرامی خانمها، مریم دقیقی اصلی و فاطمه سیدمجیدی و آقای حسین قدرتی که در امر آماده سازی نسخه‌های دستنویس و بازخوانی نسخه‌های تایپی این کتاب زحمات زیادی را متحمل شده‌اند، تشکر و قدردانی می‌کنیم.

در پایان از کلیه خوانندگان این کتاب تقاضا می‌شود چنانچه با هر گونه ایراد و اشتباهی در آن مواجه شدند به هر نحوی که صلاح می‌دانند ما را مطلع فرمایند تا در تجدید چاپ این کتاب از نظرهای پیشنهادی استفاده شود.

حسین آقابزرگ - محمدرضا ملاردی

بهار ۱۳۷۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳	پیشگفتار.....
۱۰	فصل ششم: نظریه پیوند ظرفیت.....
۱۱	۱-۶: مقدمه.....
۱۱	۲-۶: بررسی پیوند کووالانسی از دیدگاه مکانیک موجی - نظریه پیوند ظرفیت.....
۱۲	۳-۶: بررسی چگونگی تشکیل پیوند کووالانسی و شکل مولکولها و یونها براساس هیبریدشدن اوربیتالها.....
۲۹	۴-۶: پیوندهای کووالانسی یگانه (ساده) دوجانبه و یک جانبه.....
۲۹	۵-۶: پیوندهای چندگانه.....
۳۱	۶-۶: طول پیوند کووالانسی - شعاع کووالانسی آنها.....
۳۶	۷-۶: انرژی پیوند.....
۴۰	۸-۶: زاویه پیوندی.....

عنوان

صفحه

۴۷	۹-۶: رزونانس (عدم استقرار الکترونیهای پیوند π)
۵۰	۱۰-۶: بار قراردادی
۵۲	۱۱-۶: روشهای پیشگویی شکل مولکولها و یونها
۶۱	۱۲-۶: نیروهای ضعیف بین مولکولی (نیروهای وان دروالس)
۶۸	۱۳-۶: شعاع وان دروالسی
۶۹	۱۴-۶: پیوند هیدروژنی
۷۵	۱۵-۶: بررسی تأثیر پیوند هیدروژنی در خواص مواد
۸۳	۱۶-۶: خواص مواد کورالانسی
۹۱	* پرسیها و تمرینها
۹۱	الف) پرسیها و تمرینهای مروری
۹۴	ب) سؤالات چهارگزینه‌ای
۱۰۱	ج) سؤالاتی آزمون سراسری کارشناسی ارشد
۱۰۶	فصل هفتم: نظریه اوربیتال مولکولی
۱۰۷	۱-۷: مقدمه
۱۰۸	۲-۷: جنبه نظری اوربیتالهای مولکولی
۱۱۵	۳-۷: انواع همپوشانی اوربیتالهای اتمی و ارتباط آنها با انواع اوربیتالهای مولکولی
۱۱۷	۴-۷: تقارن اوربیتالهای اتمی و مولکولی
۱۲۲	۵-۷: شرایط همپوشانی اوربیتالها

۶-۷: نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی He_2 و He_2^+ ، H_2 ، H_2^+ ۱۲۳

۷-۷: نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی عنصرهای دوره دوم ۱۲۷

۸-۷: پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی ۱۴۹

* بخش ویژه ۱۵۳

الف) اشاره‌ای به طیف نمایی قوتوالکترون و کاربرد آن به عنوان روشی

تجربی در بررسی نظریه اوربیتال مولکولی ۱۵۳

ب) ترمهای طیفی برای مولکولهای خطی ۱۶۴

ج) بررسی اجمالی نظریه اوربیتال مولکولی از دیدگاه تقارن ۱۶۸

* پرسشها و تمرینها ۱۷۱

الف) پرسشها و تمرینهای مروری ۱۷۱

ب) سؤالات چهارگزینه‌ای ۱۷۳

ج) سؤالاتی آزمون سراسری کارشناسی ارشد ۱۷۶

فصل هشتم: مفاهیم اسید-باز ۱۷۹

۱-۸: مفهوم اسید و باز از نظر آرنیوس ۱۷۹

۲-۸: مفهوم اسید و باز پروتشتند - لوری ۱۸۰

۳-۸: اسید و باز لوویس ۱۸۵

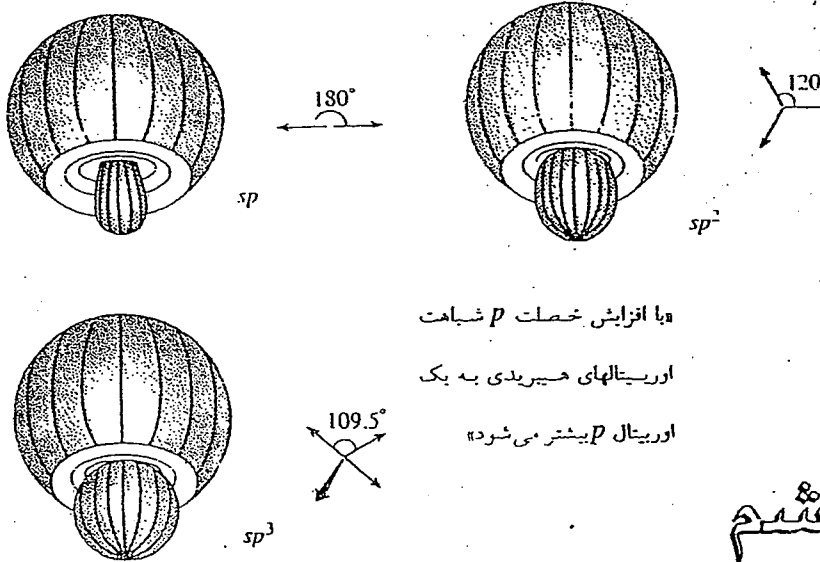
۴-۸: نظریه اسید و باز سخت و نرم ۱۸۷

۵-۸: نقش اسیدی و بازی حلال (سیستم حلال) ۱۹۳

عنوان

صفحه

۱۹۶	* پرسشها و تمرینها
۱۹۶	الف) پرسشها و تمرینهای مروری
۲۰۰	ب) سؤالهای چهارگزینه‌ای
۲۰۳	ج) سؤالهای آزمون سراسری کارشناسی ارشد
۲۰۴	فصل نهم: نظری کوتاه به شیمی توصیفی عنصرهای اصلی
۲۰۴	۱-۹: هیدروژن
۲۱۰	۲-۹: فلزهای قلیایی (فلزهای اصلی گروه IA)
۲۱۵	۳-۹: فلزهای قلیایی خاکی (فلزهای اصلی گروه IIA)
۲۲۰	۴-۹: عنصرهای اصلی گروه سوم (IIIA)
۲۲۱	۵-۹: عنصرهای اصلی گروه چهارم (IVA) خانواده کربن
۲۳۴	۶-۹: عنصرهای اصلی گروه پنجم (VA) خانواده نیتروژن
۲۴۶	۷-۹: عنصرهای اصلی گروه ششم (VIA) خانواده اکسیژن
۲۵۴	۸-۹: عنصرهای اصلی گروه هفتم (VIIA) خانواده فلورین
۲۶۱	۹-۹: عنصرهای اصلی گروه هشتم (VIILA) گازهای نجیب
۲۶۴	* پرسشها و تمرینها
۲۶۴	الف) پرسشها و تمرینهای مروری
۲۶۶	ب) سؤالهای چهارگزینه‌ای
۲۶۹	ج) سؤالهای آزمون سراسری کارشناسی ارشد
۲۷۲	منابع
۲۷۵	جدول تناوبی



فصل هشتم

نظریه پیوند ظرفیت

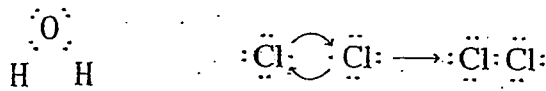
بررسی چگونگی تشکیل پیوند کووالانسی - ساختار و خواص مواد کووالانسی

در این فصل، نخست چگونگی تشکیل پیوند کووالانسی و شکل مولکولها بر اساس هیبرید شدن اوربیتالها، ویژگیهای پیوند کووالانسی، مانند طول و انرژی پیوند، زاویه پیوندی و عوامل مؤثر بر آنها مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. آنگاه پدیده عدم استقرار الکترونها π (رزونانس) در مولکولها و یونها و بار قراردادی اتم در گونه‌هایی که پیوند داتیو دارند، بررسی می‌شود. سپس درباره چگونگی پیشگویی شکل مولکولها و یونها بر اساس نظریه دافعه جفت الکترونها لایه ظرفیت ($VSEPR$) به تفصیل بحث می‌شود. در پایان، تأثیرهای متقابل ضعیف (نیروهای وان دروالسی)، پیوند هیدروژنی و اثرهای آنها در خواص مواد شیمیایی، مورد بررسی قرار می‌گیرد و به دنبال آن، ساختار بلوری مواد کووالانسی به اختصار بررسی می‌شود.

۶-۱ مقدمه

همان طور که در فصل چهارم گفته شد، لوویس^۱ و لانگمیر^۲ (در سال ۱۹۱۹) برای توجیه چگونگی تشکیل پیوند بین اتمهایی که امکان برقراری پیوند یونی بین آنها وجود ندارد، روش دیگری را در مورد ترکیب اتمها با یکدیگر پیشنهاد کردند و آن، به اشتراک گذاشته شدن الکترونها بین دو اتم و رسیدن هر یک از آنها به آرایش الکترونی اتم گاز نجیب است که به پیوند کووالانسی^۳ موسوم شده است.

بر اساس نظریه لوویس - لانگمیر، هر پیوند کووالانسی که معادل یک جفت الکترون مشترک (پیوندی) است، در مدل الکترون - نقطه‌ای، با دو الکترون و در مدل ساختاری با یک خط و اصل (-) نشان داده می‌شود. تعداد پیوندهایی که هر اتم در یک مولکول تشکیل می‌دهد ظرفیت کووالانسی آن و اتمی که در یک ترکیب، بالاترین تعداد پیوندهای کووالانسی را دارد، به اصطلاح اتم مرکزی^۴ نامیده می‌شود. ساختاری که در آن تعداد پیوندهای کووالانسی و چگونگی توزیع آنها مشخص شده است، به ساختار پیوند ظرفیت^۵ (ساختار لوویس^۶) موسوم است. ساختار لوویس مولکول کلر و آب برای نمونه چنین است:



۶-۲ بررسی پیوند کووالانسی از دیدگاه مکانیک موجی - نظریه پیوند ظرفیت

بررسی جزئیات ماهیت پیوند کووالانسی اتم، کاری دشوار است. از این رو، توصیف ساده و مفیدی برای آن مورد نظر است. این توصیف ساده، از دیدگاه مکانیک موجی همان همپوشانی اوربیتالهای اتمی^۷ است، که اساس تشکیل و ملاک قدرت پیوند کووالانسی است. همپوشانی اوربیتالها سبب می‌شود تا تراکم ابر الکترونی در فضای بین هسته دو اتم افزایش یابد (تیروهای جاذبه الکتریکی) (تیروهای جاذبه بین هسته یک اتم و الکترونهای اتم دیگر) افزایش می‌یابد و بر تیروهای دافعه الکتریکی (تیروهای دافعه بین هسته‌ها و تیروهای دافعه بین الکترونهای لایه

1. Lewis

2. Langmuir

3. Covalent bond

4. Central atom

5. Valence bond structure

6. Lewis structure

7. Overlap of atomic orbitals

ظرفیت دو اتم) غلبه می‌کند. این نیروی جاذبه‌ای که بین دو اتم به وجود می‌آید، آنها را به یکدیگر متصل می‌کند و بین آنها پیوند کووالانسی برقرار می‌شود. *ماهیت پیوند کووالانسی، نیروی جاذبه، اثرات کمین استرکچر و هم‌پوشانی*

میزان همپوشانی اوربیتالهای بین دو اتم، براساس معادله ۱-۶ قابل محاسبه است:

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_A \Psi_B dt \quad (1-6)$$

در این رابطه، S انتگرال همپوشانی و Ψ_A و Ψ_B توابع موج الکترون اتمهای A و B است. هر چه مقدار S بیشتر باشد، تراکم ابرالکترونی بین دو هسته نیز بیشتر و دافعه الکتروستاتیک بین آنها کمتر است. در نتیجه، پیوند حاصل بین دو اتم قویتر خواهد شد. از این رو، میزان همپوشانی بین اوربیتالهای دو اتم، ملاکی از قدرت پیوند کووالانسی

بین آنهاست. *توسعه پیوندی* \leftarrow *روانگر* \leftarrow *پیوند کووالانسی*
 اولین نظریه در مورد بررسی چگونگی تشکیل پیوند کووالانسی بین دو اتم، براساس مدل موجی اتم، توسط **هایتلر و لاندن** (در سال ۱۹۲۷) برای مولکول هیدروژن ارائه شد. نظریه پیوند ظرفیت تمام گرفت. اساس این نظریه، برانگیخته شدن اتم مرکزی و هیبرید شدن اوربیتالهای لایه ظرفیت آن است.

مدل شکل مولکول یا یون به طور عمده یا توجه به خصالت جهت‌دار بودن اوربیتالهای هیبریدی، قابل پیشگویی است. هر پیوند کووالانسی سیگما بر اثر همپوشانی دو اوربیتال هیبریدی و تشکیل اوربیتال مولکولی پیوندی که دو الکترون پیوندی با اسپینهای تاهمسو در آن قرار می‌گیرند، بین دو اتم برقرار می‌شود. مهمترین تفاوت اوربیتالهای اتمی و مولکولی در این است که گسترش طولی اوربیتالهای مولکولی بیشتر است و الکترونها در آن تحت جاذبه هر

دو هسته قرار دارند. *تفاوت اوربیتال مولکولی* \leftarrow *اوربیتال اتمی*
 \leftarrow *توسعه پیوندی* \leftarrow *روانگر* \leftarrow *پیوند کووالانسی*

۳- بررسی چگونگی تشکیل پیوند کووالانسی و شکل مولکولها و یونها
 براساس هیبرید شدن اوربیتالها =

هیبرید شدن sp (خطی) - مولکول $BeCl_2$

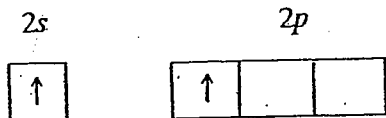
آرایش الکترونی لایه‌های اتم بریلیم در حالت پایه به صورت $1s^2 2s^2$ است. از این رو، نمی‌توان وجود

1. Heitler

2. London

* چون یکی از کاربردهای تقارن، نظریه هیبرید شدن است، بنابراین، تجزیه و تحلیل بیشتر این بخش و همچنین روشهای به دست آوردن اوربیتالهای هیبریدی برای هیبرید شدن، متفاوت در کتاب شیمی معدنی پیشرفته، تألیف دکتر آفابزرگ - دکتر ملاردی، بحث شده است.

دو پیوند کووالانسی را در مولکول بریلیم کلرید توجیه کرد. پس باید قبول کرد که در حالت ظرفیت (حالت برانگیخته)، اتم بریلیم یا جذب مقدار مناسبی انرژی، یکی از الکترونهاى تراز $2s$ خود را به تراز $2p$ ارتقاء می‌دهد و آرایش الکترونی آن به صورت زیر در می‌آید:



بنابراین، می‌توان تشکیل دو پیوند کووالانسی $Be-Cl$ را به آسانی توجیه کرد، اما وضعیت تقارنی مولکول $BeCl_2$ ، یعنی خطی بودن آن، یکسان بودن طول و انرژی دو پیوند $Be-Cl$ را در آن نمی‌توان توجیه کرد. پاولینگ، برای توجیه این مطلب فرض هیبرید شدن اوربیتالهای تک الکترونی ترازهای s و p لایه ظرفیت اتم بریلیم در حالت برانگیخته را پیشنهاد کرد.

چون هر اوربیتال، یک جواب برای معادله موج محسوب می‌شود و از ویژگیهای معادله موج الکترون (معادله دیفرانسیلی درجه ۲) این است که ترکیب خطی مناسب جوابها، نیز جواب آن است. از این رو، براساس مدل موجی اتم، می‌توان ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی خاص $2s$ و $2p$ و تشکیل اوربیتالهای هیبریدی sp را به صورت زیر نوشت:

$$\Psi_{sp(1)} = N_1 (\lambda_1 \Psi_{2s} + \lambda_2 \Psi_{2p}) \quad (2-6)$$

$$\Psi_{sp(2)} = N_2 (\lambda_3 \Psi_{2s} - \lambda_4 \Psi_{2p}) \quad (3-6)$$

با توجه به اینکه ضریبهای $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ و λ_4 در اینجا می‌توان برابر واحد در نظر گرفت، ضریب نرمال شدن

(N) از معادله زیر قابل محاسبه است:

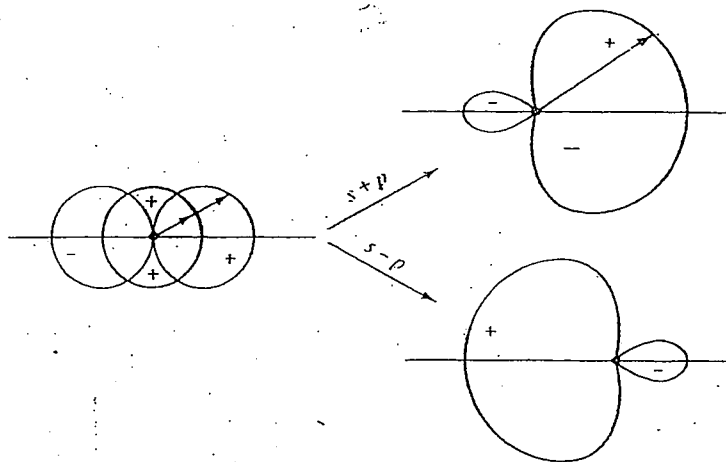
$$N = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 + \dots}} \quad (4-6)$$

بنابراین، می‌توان نوشت:

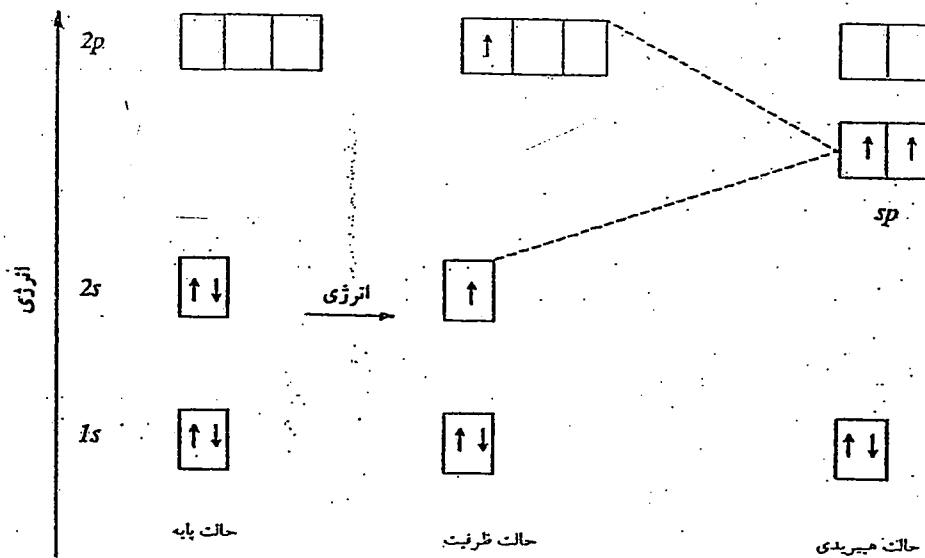
$$\Psi_{sp(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2s} + \Psi_{2p}) \quad (5-6)$$

$$\Psi_{sp(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2s} - \Psi_{2p}) \quad (6-6)$$

از همپوشانی هر یک از این دو اوربیتال هیبریدی (که غیر از جهت گسترش، تقارن یا یکدیگر ندارند) با اوربیتال تک الکترونی لایه ظرفیت اتم کلر، دو پیوند کووالانسی سیگمای Be-Cl در یک راستا تشکیل می شوند. بدین ترتیب، خطی بودن مولکول و وضعیت تقارن آن را به روشی می توان توجیه کرد. تشکیل دو اوربیتال هیبریدی sp به روش ترکیب خطی اوربیتالهای $2s$ و $2p$ در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای اتم بریلیم در حالت های پایه، برانگیخته و هیبریدی نیز در شکل ۲-۶ نشان داده شده است.



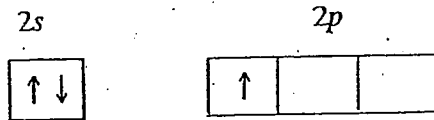
شکل ۶-۱ تشکیل اوربیتالهای هیبریدی sp به روش ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی $2s$ و $2p$



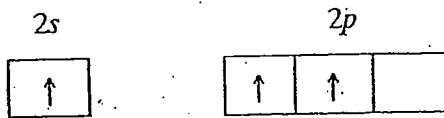
شکل ۶-۲ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای اتم بریلیم در حالت های پایه، برانگیخته و هیبریدی (مقیاس رعایت نشده است)

هیبرید شدن sp^2 (مسطح مثلثی) - مولکول BH_3

آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم بور، در حالت پایه چنین است:

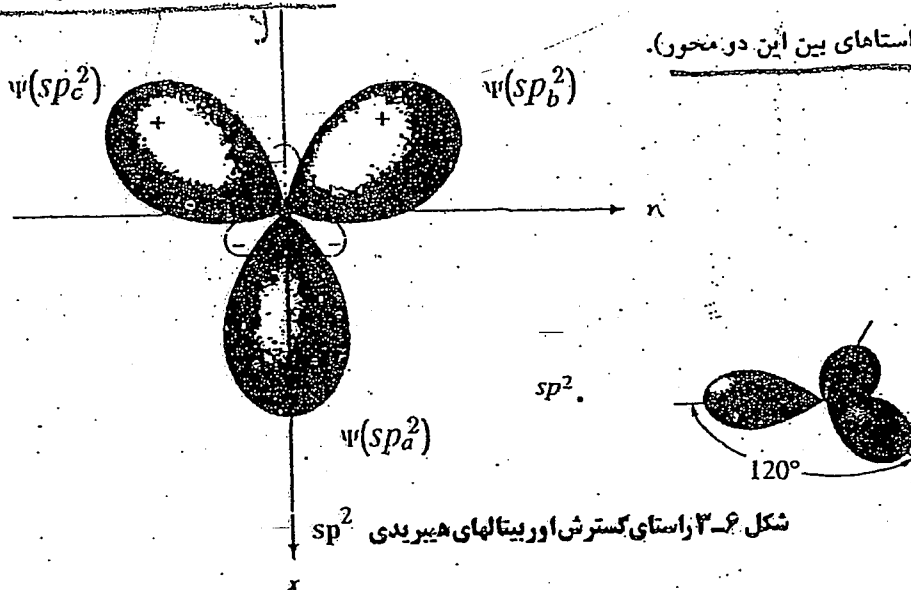


بر اساس این آرایش الکترونی، چگونگی تشکیل سه پیوند کووالانسی B-Cl (سه ظرفیتی بودن اتم بور) را نمی‌توان توجیه کرد. اما با در نظر گرفتن حالت ظرفیت، یک الکترون از تراز 2s به تراز 2p ارتقاء می‌یابد و بر اساس آن می‌توان امکان تشکیل سه پیوند کووالانسی را توضیح داد. اما وضعیت تقارنی مولکول BH_3 (شکل مسطح مثلثی، طول و انرژی پیوندی یکسان و زاویه‌های پیوندی برابر) قابل توجیه نیست.



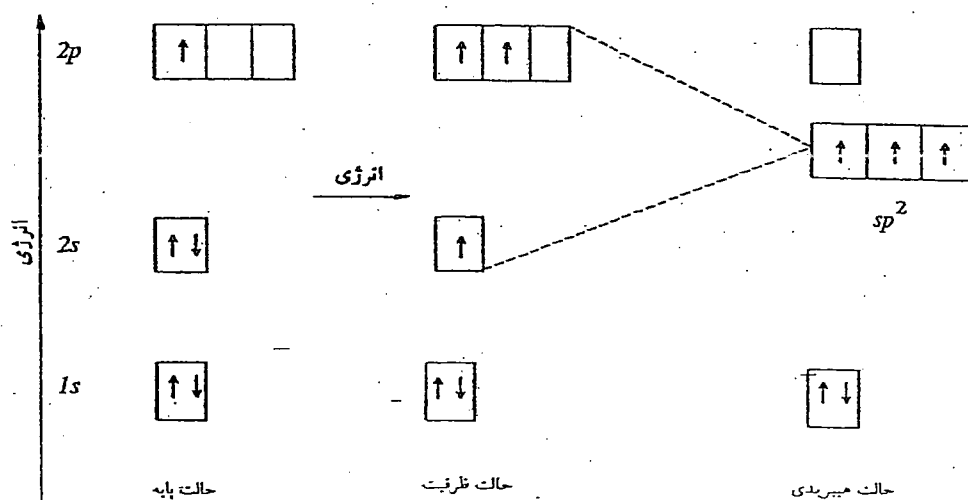
اما بر اساس فرض هیبرید شدن اوربیتال 2s با دو اوربیتال 2p و تشکیل سه اوربیتال هیبریدی یکسان sp^2 که آرایش مسطح مثلثی دارند و با یکدیگر زاویه 120° تشکیل می‌دهند، شکل هندسی و وضعیت تقارنی این مولکول را می‌توان به طور کامل توجیه کرد. راستاهای گسترش این سه اوربیتال هیبریدی نسبت به محورهای دکارتی را می‌توان مطابق شکل ۳-۶ نشان داد. یعنی، هر سه اوربیتال هیبریدی در صفحه xy قرار دارند (یک اوربیتال در راستای محور x و

اوربیتال دیگر در راستاهای بین این دو محور).



نمودار تراز انرژی اوربیتالهای لایه ظرفیت اتم B در حالت‌های پایه، برانگیخته و هیبریدی در شکل ۴-۶ نشان

داده شده است.



شکل ۴-۶ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای اتم بور در حالت‌های پایه، برانگیخته و هیبریدی (مقیاس رعایت نشده است)

سه کارم سه محور

ترکیب خطی سه اوربیتال اتمی (s, p_x و p_y) برای تشکیل سه اوربیتال اتمی هیبریدی را می‌توان به صورت

زیر نوشت:

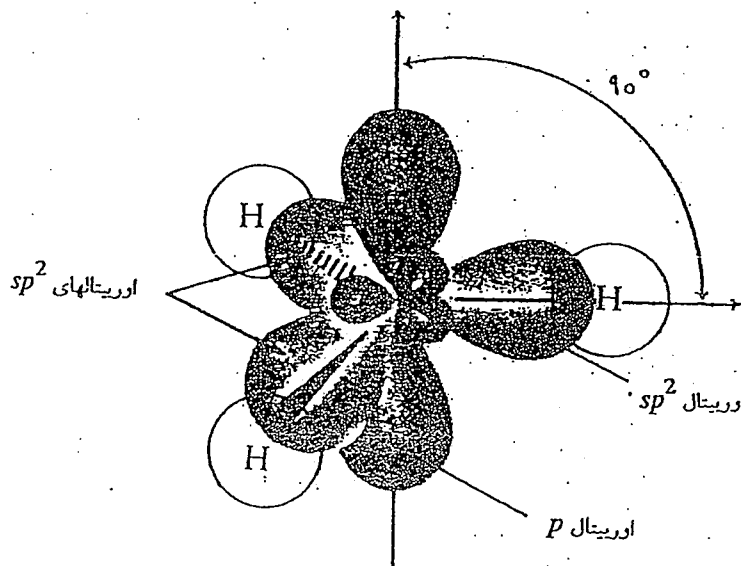
$$\Psi(sp_a^2) = \sqrt{\frac{1}{3}} 2s + \sqrt{\frac{2}{3}} 2p_x \quad (۷-۶)$$

$$\Psi(sp_b^2) = \sqrt{\frac{1}{3}} 2s - \sqrt{\frac{1}{6}} 2p_x + \sqrt{\frac{1}{2}} 2p_y \quad (۸-۶)$$

$$\Psi(sp_c^2) = \sqrt{\frac{1}{3}} 2s - \sqrt{\frac{1}{6}} 2p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} 2p_y \quad (۹-۶)$$

هر یک از این اوربیتالهای هیبریدی با یک اوربیتال s از هر اتم هیدروژن همپوشانی می‌کند، در نتیجه سه اوربیتال مولکولی پیوندی (سه پیوند B-H) به وجود می‌آید که از نظر طول و انرژی یکسان‌اند و با آرایش مسطح مثلثی و با

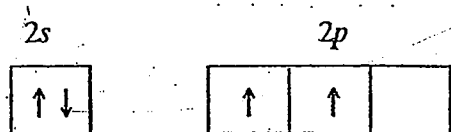
زاویه 120° در اطراف اتم بور، مطابق شکل ۵-۶ قرار می‌گیرند. در مورد مولکولهای BCl_3 ، BBr_3 ، $AlCl_3$ ، $AlBr_3$ و یون CH_3^+ که ساختاری مشابه BH_3 دارند می‌توان، به روش مشابهی استدلال کرد.



شکل ۵-۶ چگونگی تشکیل مولکول BH_3 بر اساس هیبرید شدن اوربیتالها

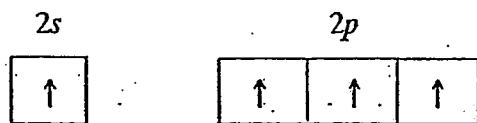
هیبرید شدن sp^3 (چهاروجهی منتظم) - مولکول CH_4

آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم کربن در حالت پایه چنین است:

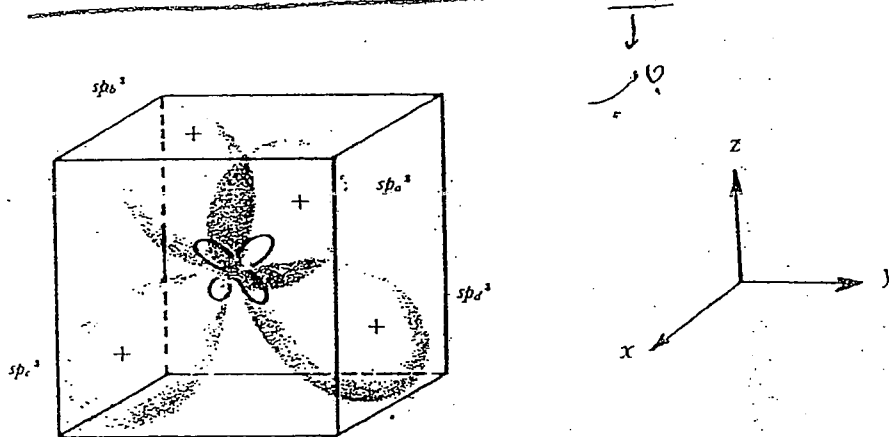


که چهار ظرفیتی بودن اتم کربن (تشکیل چهار پیوند کووالانسی C-H) را در مولکول متان نشان نمی‌دهد. با در نظر

گرفتن حالت ظرفیت، آرایش الکترونی آن ضمن تشکیل پیوند چنین است:

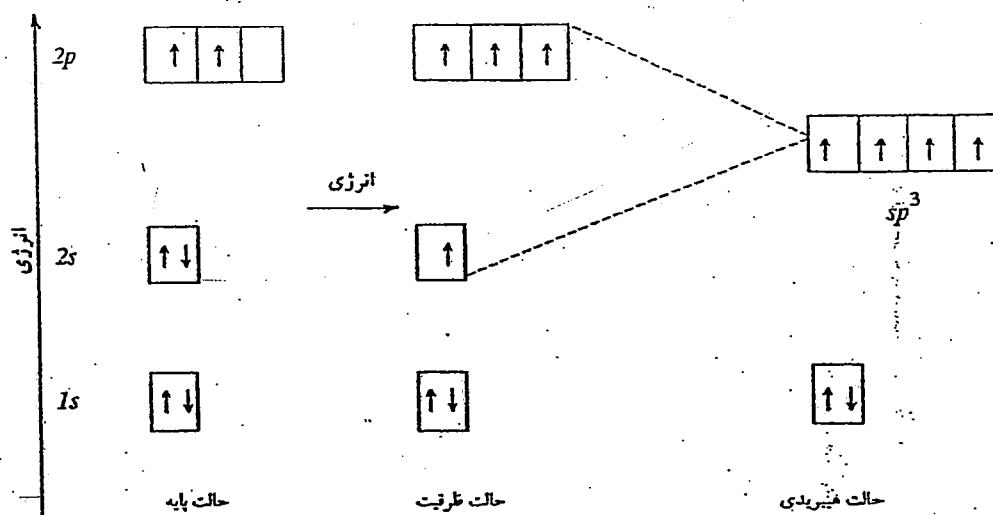


چهار اوربیتال تک الکترونی، امکان تشکیل چهار پیوند کووالانسی را نشان می‌دهد. باید توجه داشت که این چهار اوربیتال هیبریدی رأسهای مکعب را به طور یک در میان اشغال می‌کنند که همان آرایش یک چهاروجهی منتظم است. (شکل ۶-۶)



شکل ۶-۶ نمایش آرایش فضایی اوربیتالهای هیبریدی sp^3

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای کربن در حالت پایه، برانگیخته و هیبریدی در شکل ۷-۶ نشان داده شده است.



شکل ۷-۶ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای اتم کربن در حالت پایه، برانگیخته و هیبریدی

(مقیاس رعایت نشده است)

ترکیب خطی اوربیتالهای p و اوربیتال s لایه ظرفیت اتم کربن برای تشکیل چهار اوربیتال هیبریدی چنین است:

$$\Psi(sp_a^3) = \frac{1}{2} (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) \quad (10-6)$$

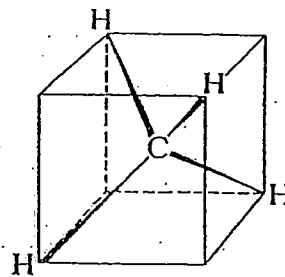
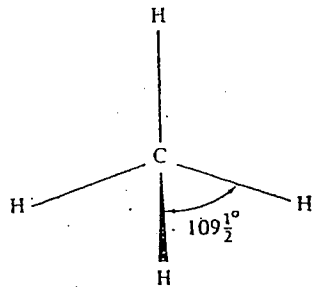
$$\Psi(sp_b^3) = \frac{1}{2} (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) \quad (11-6)$$

$$\Psi(sp_c^3) = \frac{1}{2} (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) \quad (12-6)$$

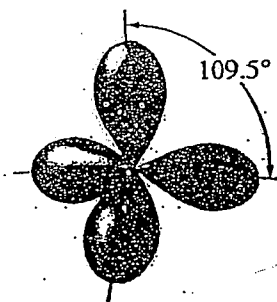
$$\Psi(sp_d^3) = \frac{1}{2} (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) \quad (13-6)$$

ساختار چهاروجهی مولکول متان در شکل ۸-۶ نشان داده شده است (مولکولهای SiH_4 ، CCl_4 و $SiCl_4$ نیز

ساختاری مشابه مولکول متان دارند).



CH_4
 $\angle HCH = 109.5^\circ$



sp^3

فرد است
ساختار مولکول

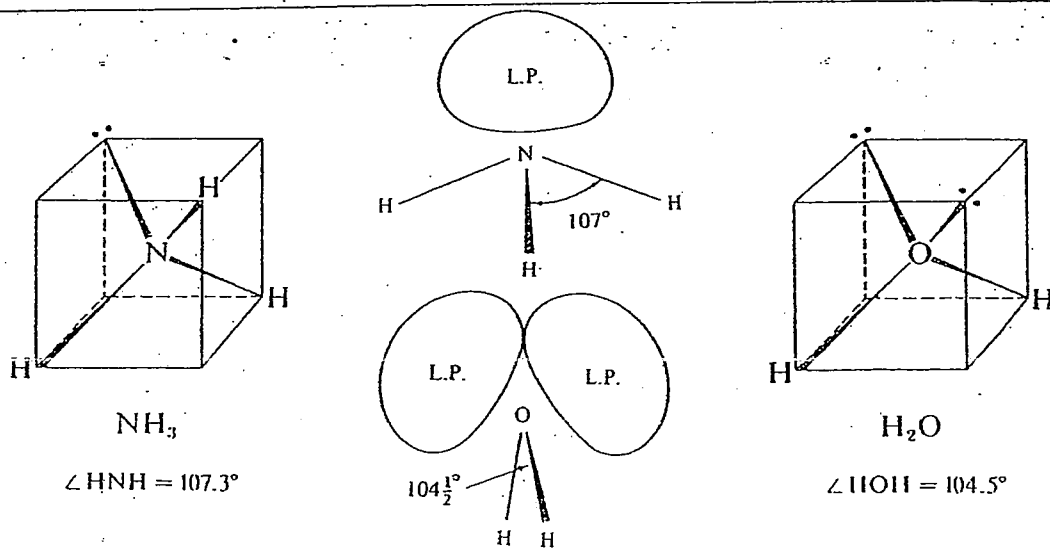
شکل ۸-۶ نمایش ساختار چهاروجهی منتظم مولکول متان

در این نوع هیبرید شدن، اگر یک اوربیتال هیبریدی، ناپیوندی باقی بماند (برای مثال، مولکولهای NH_3 ، PCl_3

و ...)، ساختار مولکول، هرمی مثلثی و چنانچه دو اوربیتال هیبریدی ناپیوندی باقی بماند (برای مثال، در مولکولهای

H_2O ، SCl_2 و ...) ساختار مولکول، خمیده خواهد بود، ساختار مولکولهای NH_3 و H_2O برای نمونه در شکل

۹-۶ نشان داده شده است.



شکل ۶ ساختار مولکولهای NH_3 و H_2O

انرژی هیبرید شدن

انرژی هیبرید شدن، نوعی انرژی ارتقا است که نشان دهنده سطح انرژی اوربیتالهای هیبریدی است و برابر میانگین انرژی اوربیتالهای اتمی شرکت کننده در تشکیل اوربیتالهای هیبریدی مورد نظر است. برای مثال، در مورد اوربیتالهای هیبریدی sp^3 داریم:

$$E_{(sp^3)} = \frac{1}{4} (3E_p + E_s) \quad (۱۴-۶)$$

که در آن E_s ، E_p و $E_{(sp^3)}$ به ترتیب نشانه سطح انرژی اوربیتال s ، اوربیتالهای p و اوربیتالهای هیبریدی sp^3 است.

مثال ۱

انرژی هیبرید شدن sp^3 را برای اتم کربن در تشکیل مولکول CH_4 و برای اتم فسفر در تشکیل مولکول PH_3

حساب کنید و براساس آن توضیح دهید که در کدام مورد، احتمال هیبرید شدن بیشتر است؟

حل:

با توجه به شکل‌های زیر، انرژی اوربیتال s در مورد کربن برابر ۴۴۸.۷ - و در مورد فسفر برابر ۴۳۱.۷ -

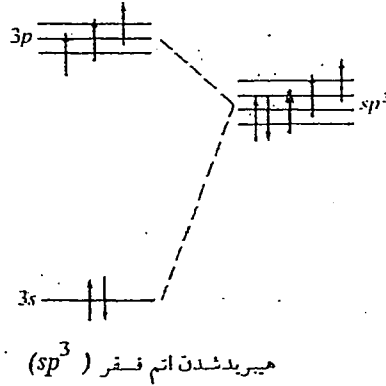
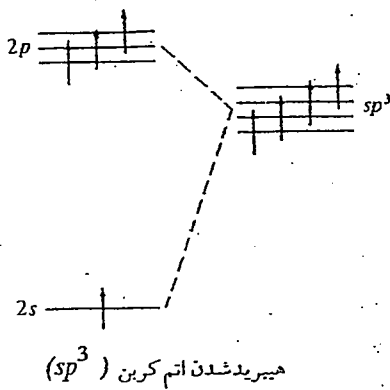
کیلوکالری بر مول و انرژی اوربیتالهای p در مورد کربن برابر ۲۴۵.۸ - و در مورد اتم فسفر برابر ۲۳۴.۵ - کیلوکالری

مجموع انرژی اتمی در حالت هیبریداسیون sp^3 - انرژی هر اوربیتال sp^3 \times تعداد اوربیتالها در حالت هیبریداسیون sp^3 = انرژی هیبریداسیون (E)
 منهای انرژی هیبریداسیون sp^3 در اوربیتالها \times تعداد اوربیتالها در حالت هیبریداسیون sp^3

نظریه پیوند ظرفیت

۲)

بر مول است: $\sqrt{E} < 0 \rightarrow$ هیبریداسیون اتصالاتی



از این رو، با استفاده از رابطه ۶-۱۴ در مورد هر اوربیتال هیبریدی sp^3 اتم کربن داریم:

$$E_{(sp^3)} = \frac{1}{4} (-245.8 \times 3 - 448.7) = -296.5 \text{ kcal/mol}$$

(برای کربن)

پس برای چهار اوربیتال هیبریدی تک الکترونی sp^3 انرژی برابر ۱۱۸۶ کیلوکالری بر مول می شود. چون انرژی چهار اوربیتال اتمی خالص تک الکترونی کربن برابر $3 \times 245.8 - 448.7 = 1186$ کیلوکالری بر مول است، از این رو، هیبرید شدن sp^3 در مورد اتم کربن نیازی به انرژی اضافی ندارد و به آسانی انجام می شود. اما در مورد فسفر داریم:

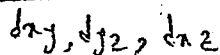
$$E_{(sp^3)} = \frac{1}{4} (-234.5 \times 3 - 431.7) = -283.8 \text{ kcal/mol}$$

(برای فسفر)

چون فسفر پنج الکترون در این چهار اوربیتال هیبریدی دارد، پس انرژی هیبرید شدن برای چهار اوربیتال هیبریدی PH_3 برابر $5 \times (-283.8) = -1419$ کیلوکالری بر مول است. چون مجموع انرژی این پنج الکترون قبل از هیبرید شدن اوربیتالها برابر $3 \times (-234.5) + 2 \times (-431.7) = -1567$ کیلوکالری بر مول است، از این رو، برای هیبرید شدن sp^3 در این مولکول باید به میزان $1419 - (-1567) = 148$ کیلوکالری بر مول انرژی صرف شود. یعنی، در شرایط واکنشهای شیمیایی به تقریب غیر عملی است.

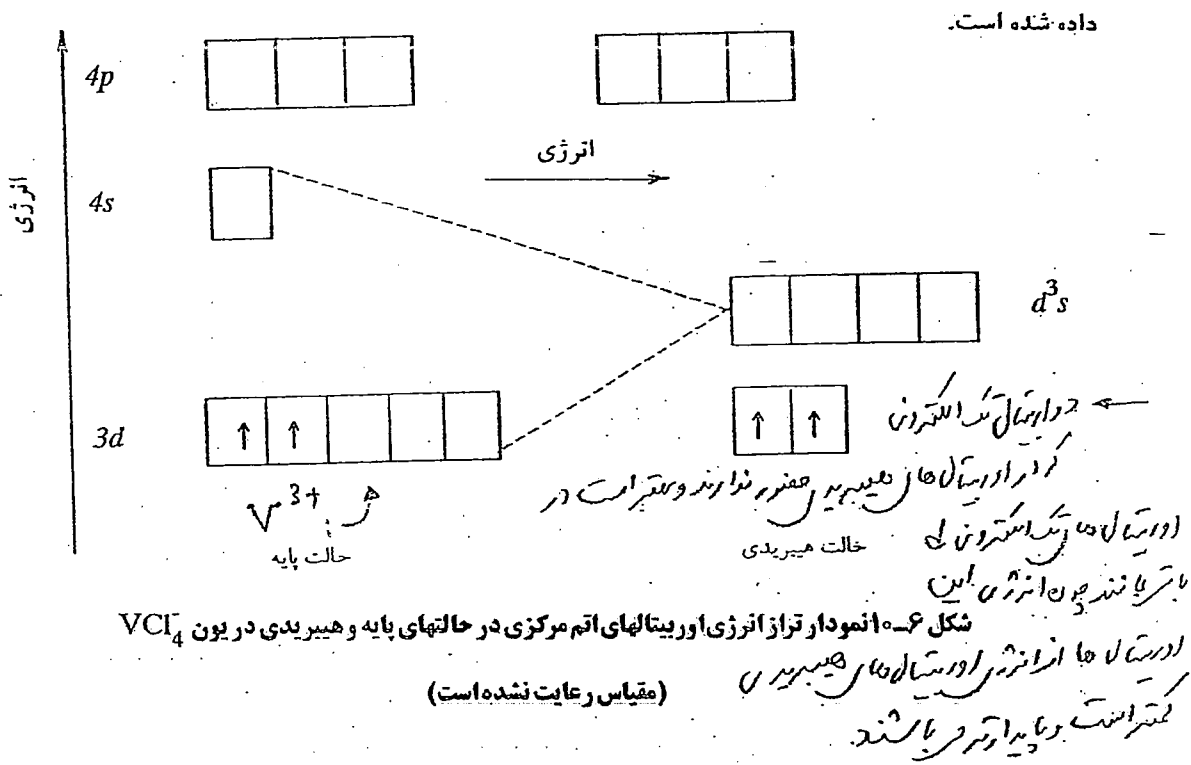
هیبرید شدن d^3s (چهاروجهی) - یون VCl_4^-

این نوع هیبرید شدن بیشتر در مورد کمپلکسهای چهاروجهی فلزهای اوایل سریهای واسطه (برای مثال، در مورد کمپلکسهای چهاروجهی تیتان، وانادیم، کروم و منگنز از عناصر واسطه سری اول) امکان دارد. از نظر تقارن، اوربیتالهای p با سه اوربیتال d بین محوری یکسان اند. از این رو، در مورد این کمپلکسها دو نوع هیبرید شدن



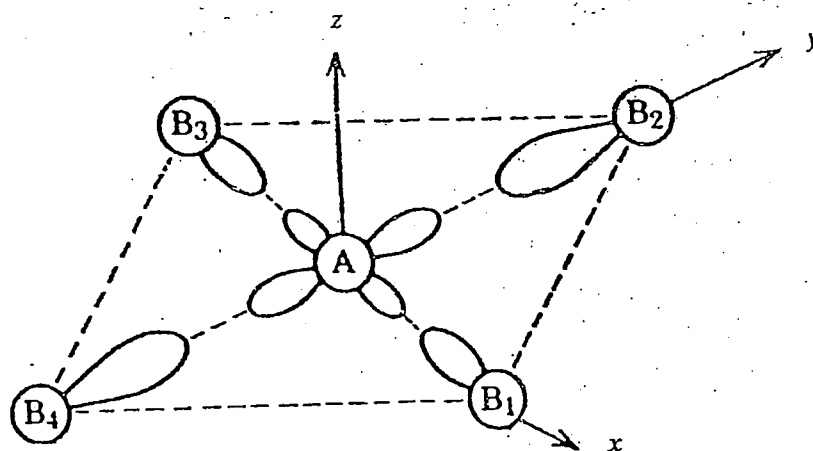
d^3s و sp^3 امکان پذیر است. اما، چون اوربیتالهای $3d$ از نظر انرژی پایتر از اوربیتالهای $4p$ قرار دارند، امکان هیبرید شدن d^3s بیشتر خواهد بود. برای مثال، در یون کمپلکسهای VCl_4^- ، CrO_4^{2-} ، MnO_4^{2-} ، MnO_4^- و... که همگی ساختار چهاروجهی دارند، نوع هیبرید شدن d^3s است.

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای اتم مرکزی در حالت پایه و هیبریدی در مورد VCl_4^- در شکل ۱۰-۶ نشان



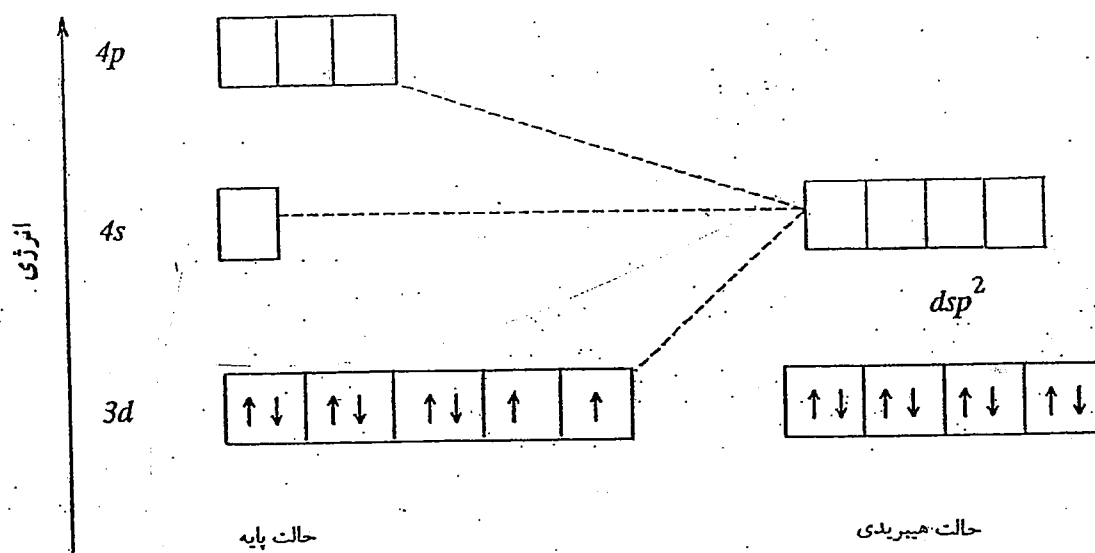
هیبرید شدن dsp^2 (مربعی) - یون $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

این نوع هیبرید شدن در کمپلکسهای مسطح مربعی عنصرهای واسطه (مانند نیکل، مس، پالادیم و پلاتین) امکان دارد. در این نوع هیبرید شدن یک اوربیتال تراز d لایه ظرفیت فلز که ماکسیمم همپوشانی را دارد (یعنی $d_{x^2-y^2}$)، اوربیتال s و دو اوربیتال p و p_x اتم مرکزی، چهار اوربیتال هیبریدی یکسان یا آرایش مسطح مربعی را در اطراف اتم مرکزی به وجود می‌آورند. برای مثال، اتم مرکزی در یون کمپلکسهای مسطح مربعی: PtCl_4^{2-} ، $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ و $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ با هیبرید شدن dsp^2 ، تشکیل یون کمپلکس می‌دهند. راستای گسترش این چهار اوربیتال هیبریدی نسبت به محورهای مختصات در تشکیل یون $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (همانند مسطح مربعی AB_4) در شکل ۱۱-۶ نشان داده شده است.



شکل ۱۱-۶ راستای گسترش اوربیتالهای هیبریدی dsp^2 برای گونه‌های مسطح مربعی AB_4

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای یون Ni^{2+} در حالت‌های پایه و هیبریدی، برای مثال، در یون $[Ni(CN)_4]^{2-}$ در شکل ۱۲-۶ نشان داده شده است.

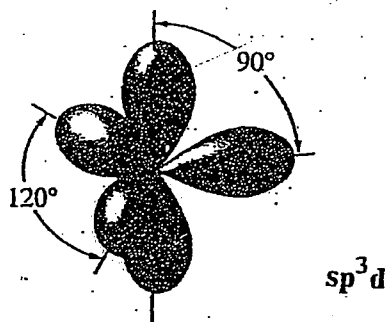
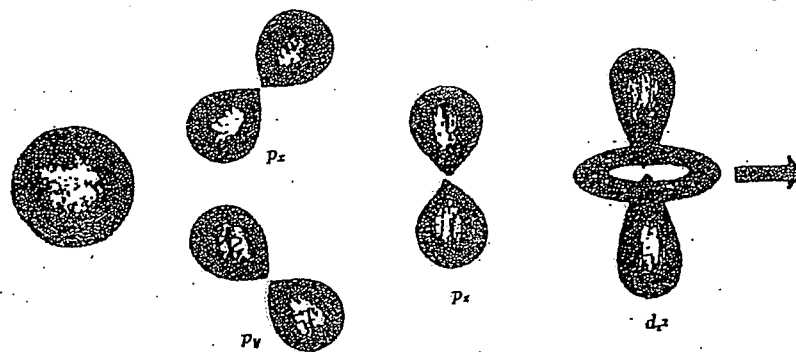


شکل ۱۲-۶ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای یون Ni^{2+} در حالت‌های پایه و هیبریدی در $[Ni(CN)_4]^{2-}$

(مقیاس رعایت نشده است)

هیبرید شدن sp^3d (دو هرمی مثلثی) - مولکول PCl_5

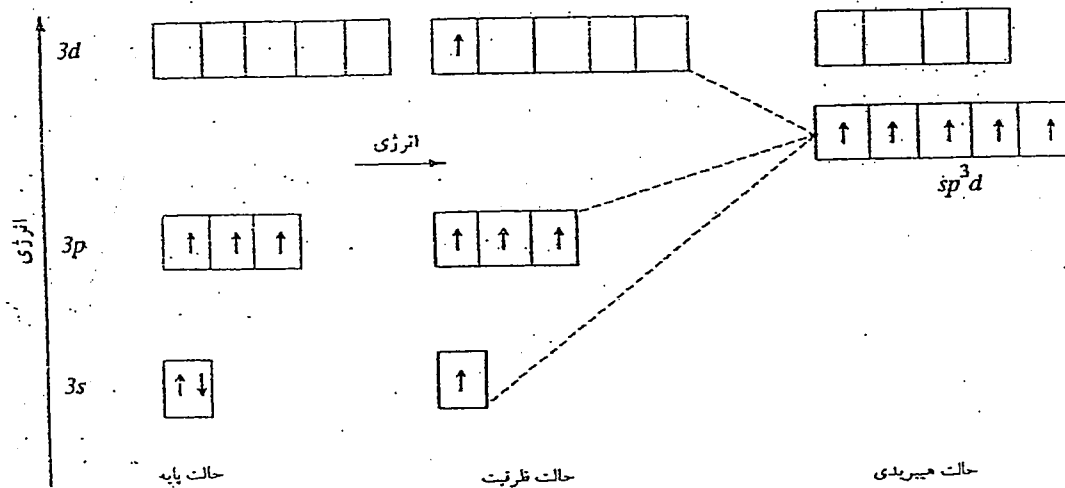
در این نوع هیبرید شدن یک اوربیتال d (اوربیتال d_{z^2}) شرکت دارد. اوربیتالهای هیبریدی با آرایش دو هرمی مثلثی در اطراف اتم مرکزی قرار می‌گیرند (برای مثال، در مولکول PF_5 ، PCl_5 و $AsCl_5$). در این نوع هیبرید شدن، هر پنج اوربیتال هیبریدی یکسان نیستند. زیرا، مطابق شکل ۱۳-۶ سه اوربیتال هیبریدی که با زاویه 120° در قاعده قرار می‌گیرند از دو اوربیتال دیگر که در راستای محوری (عمود بر صفحه مثلثی) قرار می‌گیرند و با آنها زاویه 90° تشکیل می‌دهند، کوتاه‌ترند (گسترش طولی کمتری دارند). علت کوتاه بودن طول پیوندهای استوایی را می‌توان بیشتر بودن خصالت s در اوربیتالهای هیبریدی sp^2 استوایی دانست. در واقع پنج اوربیتال هیبریدی sp^3d هم‌ارز نیستند و آن را می‌توان مجموعه‌ای از $(sp^2 + pd)$ دانست. یعنی، سه اوربیتال هیبریدی sp^2 هم‌ارز و همچنین دو اوربیتال هیبریدی pd نیز هم‌ارزند.



شکل ۱۳-۶ آرایش اوربیتالهای هیبریدی sp^3d در اطراف اتم مرکزی (ساختار دو هرمی مثلثی)

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مرکزی در حالت‌های پایه، برانگیخته و هیبریدی اتم فسفر در شکل ۱۴-۶

نشان داده شده است.

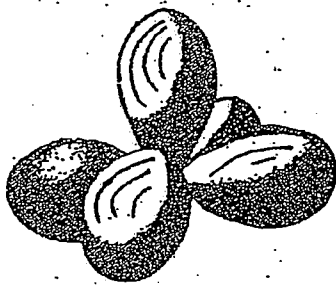


شکل ۶-۱۴ نمودار ترازهای انرژی اوربیتالهای اتم فسفر در حالت‌های پایه، برانگیخته و هیبریدی (مقیاس رعایت نشده است)

برای نمونه، در مورد چگونگی تشکیل مولکول PF_5 باید در نظر داشت از همپوشانی این پنج اوربیتال هیبریدی تک الکترونی با اوربیتالهای تک الکترونی p لایه ظرفیت اتمهای فلوئور، پنج پیوند کووالانسی با آرایش دو هرمی مثلثی تشکیل می‌شود.

توجه: ✓

برخی از عنصرهای واسطه، برای مثال نیکل، به جای اوربیتال d_{z^2} از اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ (تراز ماقبل) برای تشکیل اوربیتالهای هیبریدی استفاده می‌کند. در نتیجه آرایش پنج اوربیتال هیبریدی dsp^3 مطابق شکل ۶-۱۵ به صورت هرم یا قاعده مربعی خواهد بود. برای مثال، یون کمپلکس $Ni(CN)_5^{3-}$ دارای ساختار هرم یا قاعده مربعی است که هیبرید شدن اتم نیکل در آن $sp^3 d_{x^2-y^2}$ است.

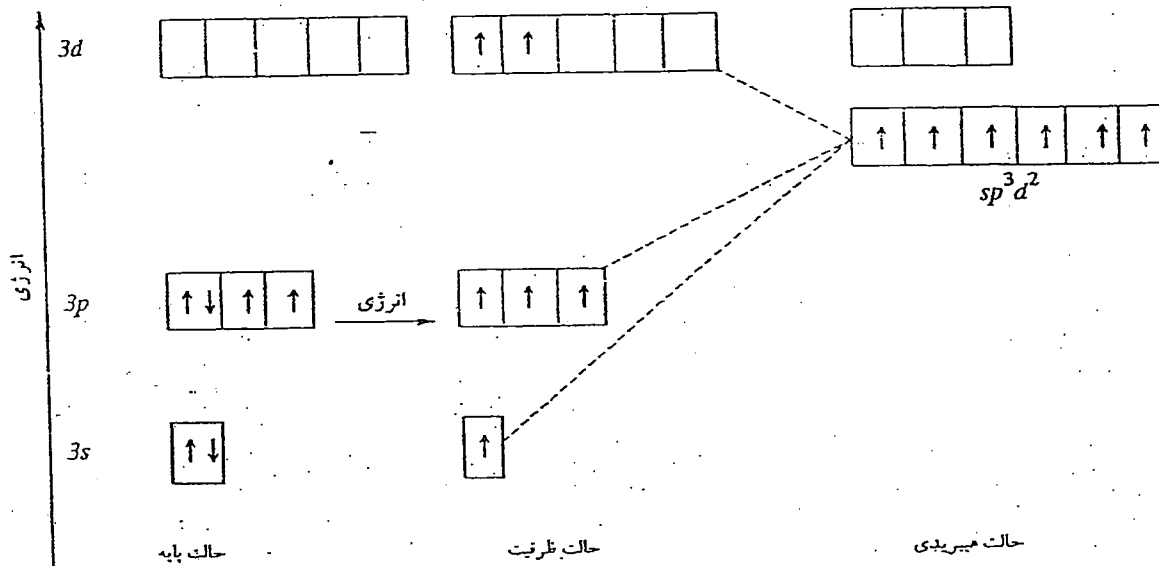


شکل ۶-۱۵ آرایش فضایی پنج اوربیتال هیبریدی dsp^3 در اطراف اتم مرکزی، در ساختار هرم یا قاعده مربعی

هیبرید شدن sp^3d^2 (هشت وجهی منتظم) - مولکول SF_6

در این نوع هیبرید شدن دو اوربیتال هم‌تراز $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} که سطح انرژی آنها به ترازهای s و p نزدیکتر است، بیش اوربیتال هیبریدی به طور کامل یکسان را در راستاهای محوره‌های یک هشت وجهی منتظم در اطراف اتم مرکزی به وجود می‌آورند و مولکول (یا یون) هشت وجهی منتظم مثل SF_6 ، SiF_6^{2-} و AsF_6^- را تشکیل می‌دهند. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای اتم مرکزی در حالت‌های پایه، برانگیخته و هیبریدی اتم S در مورد SF_6 ، در

شکل ۱۶-۶ نشان داده شده است.



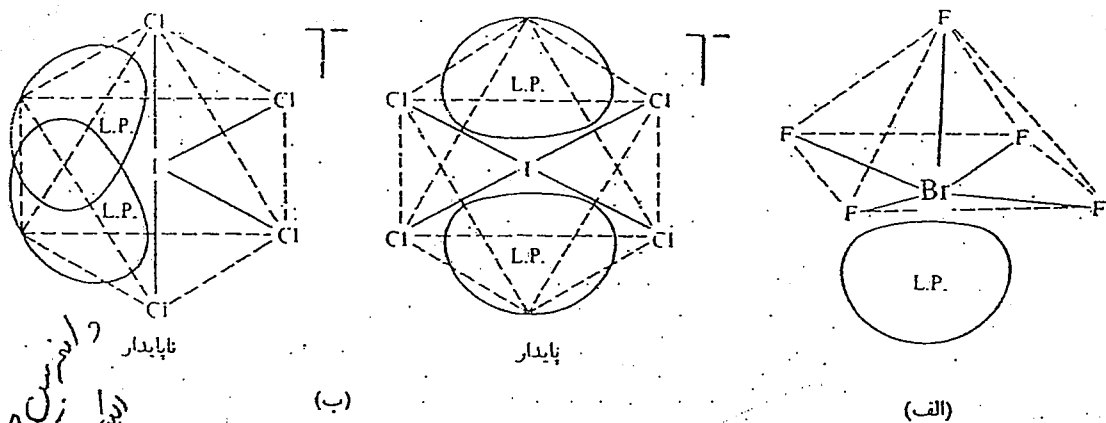
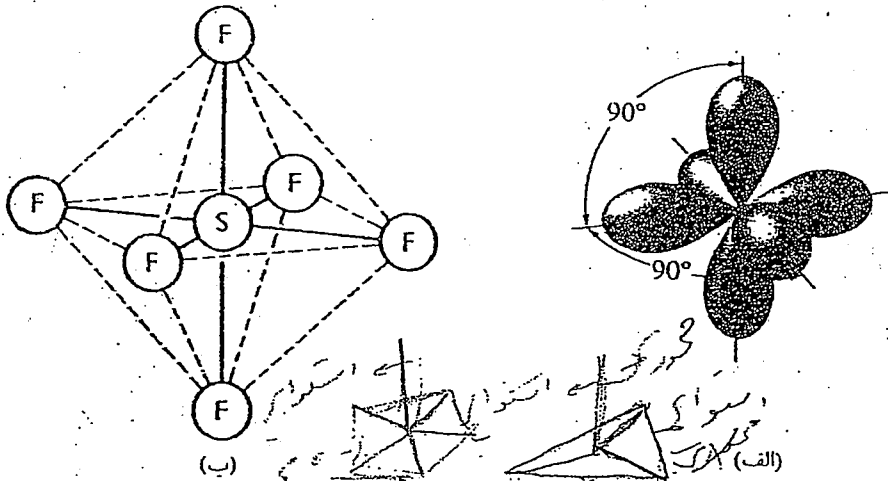
شکل ۱۶-۶ نمودار ترازهای انرژی اوربیتالهای اتم گوگرد در حالت پایه، برانگیخته و هیبریدی

(مقیاس رعایت نشده است)

از همپوشانی این شش اوربیتال هیبریدی با اوربیتال p تک الکترونی اتمهای فلوئور، شش پیوند کووالانسی تشکیل می‌شود که با آرایش هشت وجهی در اطراف اتم گوگرد، مطابق شکل ۱۷-۶ قرار می‌گیرند.

توجه:

در این نوع هیبرید شدن، اگر یک اوربیتال هیبریدی، ناپیوندی باقی بماند، مولکول شکل هرم با قاعده مربعی (برای مثال، در مورد ترکیبهای بین هالوژنی مانند BrF_5 و IF_5) و اگر دو اوربیتال هیبریدی، ناپیوندی باقی بماند، مولکول شکل مسطح مربعی (مانند XeF_4 یا یونهای بین هالوژنی مانند ICl_4^-) خواهد داشت. ساختار مولکول BrF_5 و یون ICl_4^- در شکل ۱۸-۶ نشان داده شده است.

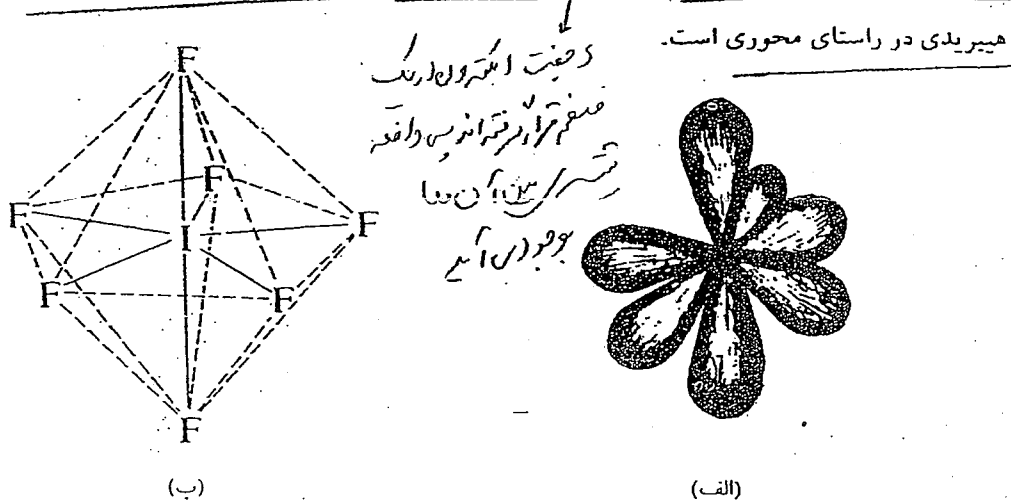


دانشین جناب
دکتر حسن علی باهنر
پروفسور

هیبرید شدن sp^3d^3 (دو هرمی پنج ضلعی) - مولکول IF_7

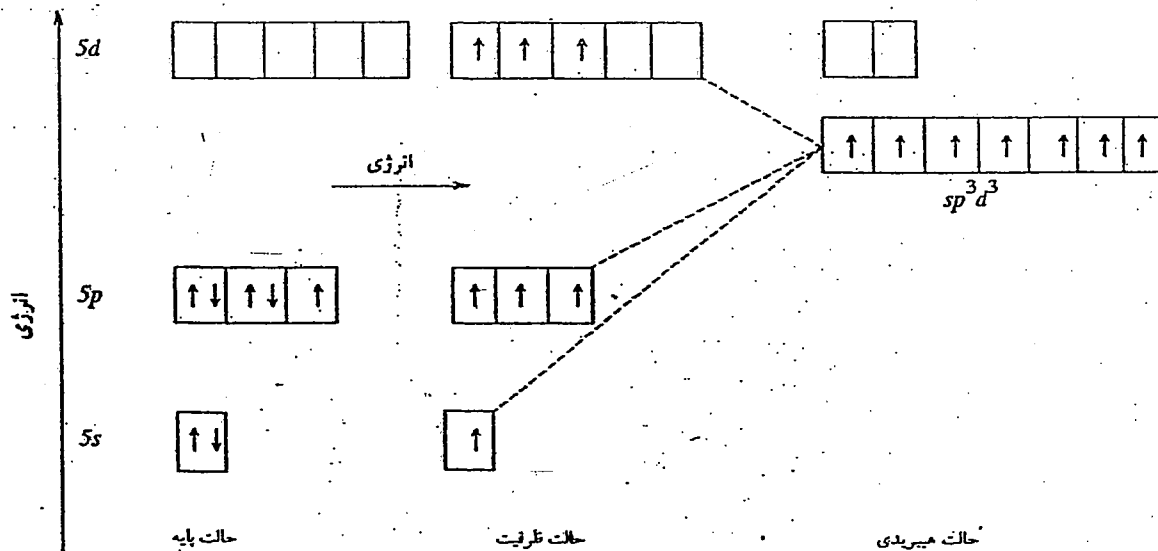
در این نوع هیبرید شدن، سه اوربیتال d شرکت کننده، اوربیتالهای d_{xy} ، $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} اند و هفت اوربیتال هیبریدی با آرایش دو هرمی پنج ضلعی در اطراف اتم مرکزی مطابق شکل ۱۹-۶ (الف) قرار می‌گیرند. از همپوشانی این هفت اوربیتال هیبریدی تک الکترونی با اوربیتالهای تک الکترونی p اتمهای فلوئور، هفت پیوند کووالانسی تشکیل می‌شود و مولکول حاصل (برای مثال، IF_7) ساختار دو هرمی پنج ضلعی مطابق شکل ۱۹-۶ (ب) خواهد داشت که در آن طول پیوندهای محوری از طول پیوندهای واقع در قاعده مشترک کوتاهتر است (عکس هیبرید شدن

$sp^3 d$ برای مثال، در PF_5 که طول پیوندهای محوری بلندتر است. علت آن، کوچکتر بودن زاویه بین اوربیتالهای هیبریدی واقع در قاعده مشترک، بیشتر بودن دافعه بین الکترونها و کمتر بودن سهم اوربیتالهای d در اوربیتالهای هیبریدی در راستای محوری است.



شکل ۶-۱۹ (الف) آرایش اوربیتالهای هیبریدی $sp^3 d^3$ در اطراف اتم مرکزی در ساختار دو هرمی پنج ضلعی (ب) ساختار دو هرمی پنج ضلعی مولکول IF_7

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای اتم IF_7 در حالت پایه، برانگیخته و هیبریدی در شکل ۶-۲۰ نشان داده شده است.



شکل ۶-۲۰ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای اتم مرکزی در حالت پایه، برانگیخته و هیبریدی در مولکول IF_7 (مقیاس رعایت نشده است)

۴-۶ پیوندهای کووالانسی یگانه (ساده) دو جانبه و یک جانبه (دهنده - گیرنده : داتیو)

از نظر چگونگی واگذاری و مشارکت الکترونها بین دو هسته اتمهای تشکیل دهنده پیوند، پیوند کووالانسی یگانه را می توان به دو نوع، یعنی پیوند کووالانسی ساده دو جانبه و پیوند کووالانسی ساده یک جانبه (پیوند داتیو) تقسیم کرد. اگر هر یک از اتمها یکی از الکترونهاى شرکت کننده در پیوند کووالانسی ساده را به اشتراک بگذارد، پیوند کووالانسی را معمولی یا دو جانبه می نامند. مانند پیوند بین دو اتم هیدروژن، یا پیوند بین دو اتم فلور. اما، اگر هنگام همپوشانی اوربیتالها، یکی از اتمها، اوربیتال خالی و اتم دیگر اوربیتال جفت الکترونی خود را در همپوشانی شرکت دهد، در این صورت گفته می شود که پیوند کووالانسی، از راه داتیو تشکیل شده است. البته پس از تشکیل پیوند، تفاوتی بین پیوند کووالانسی دو جانبه و داتیو نمی توان قائل شد. پیوند داتیو بین دو اتم A و B را به صورت $A^{\oplus} - B^{\ominus}$ مشخص می کنند. علامت + بار قراردادی اتم دهنده جفت الکترون و علامت - بار قراردادی اتم گیرنده جفت الکترون است.

(ببر اسید در اثر تشکیل پیوند)

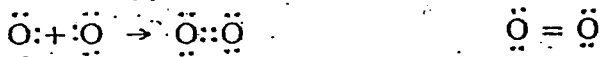
۴-۵ پیوندهای چندگانه

هرگاه ضمن نزدیک شدن دو اتم، افزون بر همپوشانی محوری، امکان همپوشانی جانبی اوربیتالها نیز وجود داشته باشد، در آن صورت افزون بر پیوند سیگما، یک یا دو پیوند π نیز ممکن است تشکیل شود، یعنی، به جای یک پیوند یگانه، یک پیوند چندگانه بین دو اتم برقرار می شود.

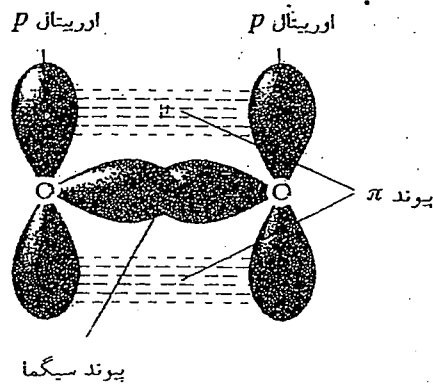
تشکیل پیوند دوگانه در مولکول O_2

همان طور که در شکل ۶-۲۱ نشان داده شده است، ضمن نزدیک شدن دو اتم اکسیژن و همپوشانی اوربیتالها، پیوند π نیز بین دو اتم اکسیژن تشکیل می شود.

نمایش الکترون - نقطه ای و ساختار لوویس مولکول اکسیژن چنین است:



بر اساس این ساختار، مولکول فاقد الکترون منفرد است و باید دیامغناطیس باشد. اما تجربه این موضوع را تأیید نمی کند، زیرا مولکول اکسیژن خواص پارامغناطیسی دارد. در این باره، بر اساس نظریه اوربیتالی مولکولی در فصل ۷ توضیح داده شده است.

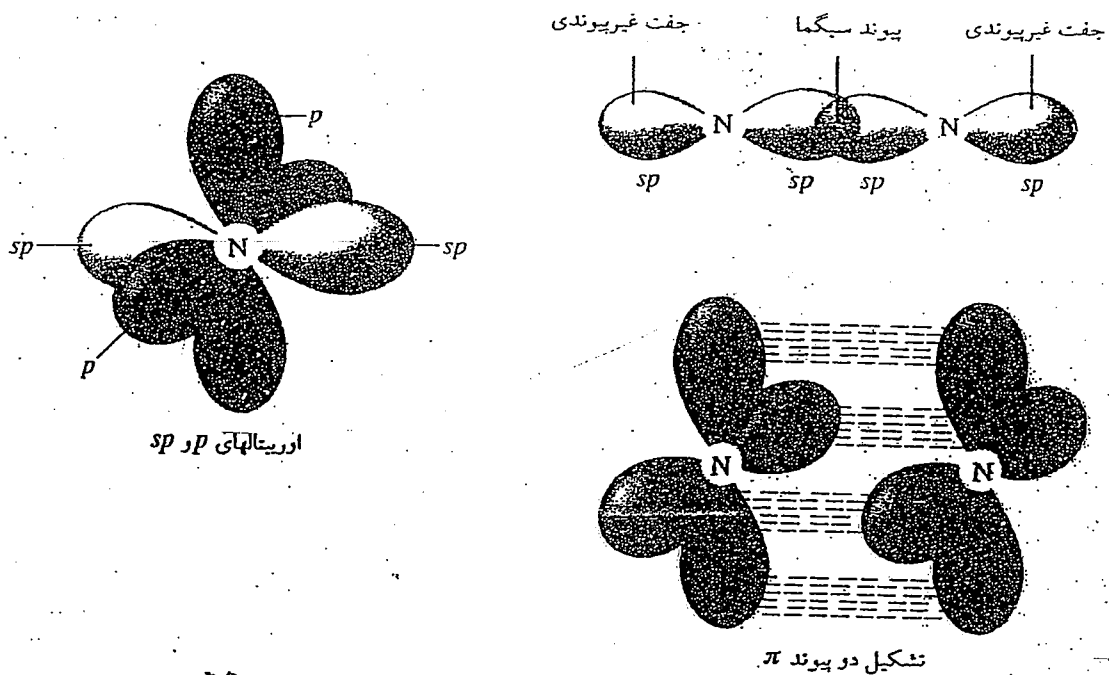


شکل ۲۱-۶ نمایش چگونگی تشکیل پیوند دوگانه در مولکول اکسیژن

تشکیل پیوند سه گانه در مولکول N_2

همان طور که در شکل ۲۲-۶ نشان داده شده است، ضمن نزدیک شدن دو اتم نیتروژن و همپوشانی اوربیتالها،

همراه تشکیل پیوند سیگما، دو پیوند π نیز بین دو اتم نیتروژن تشکیل می شود.



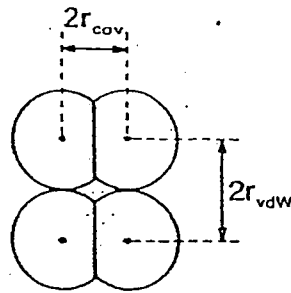
شکل ۲۲-۶ نمایش چگونگی تشکیل پیوند سه گانه در مولکول N_2

این مولکول فاقد الکترونها منفرد و دیامغناطیس است.

۶-۶ طول پیوند کووالانسی - شعاع کووالانسی اتمها

فاصله تعادلی بین هسته‌های دو اتم تشکیل دهنده هر پیوند کووالانسی را طول آن پیوند می‌نامند. نصف طول پیوند کووالانسی ساده بین دو اتم از هر عنصر، شعاع کووالانسی آن اتم نامیده می‌شود. در شکل ۶-۲۳ طول پیوند کووالانسی بین دو اتم A و شعاع کووالانسی اتم A نشان داده شده است.

طول پیوندها و شعاع کووالانسی عنصرها را می‌توان به روشهای تجربی (برای مثال، پراش پرتوهای X) اندازه گرفت. برای مثال: طول پیوند H-H برابر ۰٫۷۴، آنگستروم و طول پیوند Cl-Cl برابر ۱٫۹۸ آنگستروم به دست آمده است. پس شعاع کووالانسی هیدروژن برابر ۰٫۳۷ آنگستروم و شعاع کووالانسی کلر برابر ۰٫۹۹ آنگستروم است.



شکل ۶-۲۳ نمایش شعاع کووالانسی و شعاع وان دروالسی در دو مولکول دو اتمی

در جدول ۶-۱ طول پیوند کووالانسی یگانه، بین اتمهای برخی از نافلزها داده شده است.

توجه:

پیوند کووالانسی بین دو اتم ناجور (A - B) برابر مجموع شعاعهای کووالانسی دو نوع اتم ($r = r_A + r_B$)

نیست. بلکه به طور معمول از مجموع اندازه شعاعهای کووالانسی دو اتم کمتر است. برای پی بردن به علت این

رویداد، چند مورد را در زیر بررسی می‌کنیم:

تأثیر الکترونگاتیوی بر طول پیوند

تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر، موجب قطبی شدن پیوند اتمهای آنها و ظاهر شدن بارهای الکتریکی روی

اتمها می‌شود. به علت افزایش جاذبه بین دو اتم، طول پیوند بین آنها کاهش می‌یابد.

بین طول پیوند، شعاعهای کوالانسی دو اتم و تفاوت الکترونگاتیوی آنها رابطه زیر وجود دارد.

$$l = r_A + r_B - 0.09 \Delta\chi \quad (15-6)$$

در این رابطه، l طول پیوند کوالانسی بین دو اتم A و B، r شعاع کوالانسی این اتمها و $\Delta\chi$ تفاوت الکترونگاتیوی آنهاست.

مثال ۶-۲

با استفاده از رابطه ۱۵-۶ طول پیوند کوالانسی H-Cl را در مولکول هیدروژن کلرید حساب کنید.

حل:

طول پیوند کوالانسی اتمهای کلر-هیدروژن به ترتیب برابر ۰٫۳۷ و ۰٫۹۹ آنگستروم و الکترونگاتیوی آنها به ترتیب برابر ۲٫۱ و ۳٫۰ است. بنابراین، با استفاده از رابطه ۱۵-۶ می توان نوشت:

$$l = 0.37 + 0.99 - 0.09(3.0 - 2.1)$$

$$= 1.28 \text{ \AA}$$

طول تجربی این پیوند برابر ۱٫۲۷۴ آنگستروم است.

* سهمی ↑
* سهمی ↓

تأثیر هیبرید شدن اوربیتالهای اتم مرکزی در طول پیوند

طول پیوند کوالانسی یگانه بین دو اتم یک عنصر در ترکیبهای متفاوت آن ممکن است یکسان نباشد. به ویژه

اگر نوع هیبرید شدن آن در ترکیبهای مورد نظر یکسان نباشد. زیرا هر چه سهم اوربیتال در هیبرید شدن بیشتر باشد،

لایه ظرفیت اتم به هسته نزدیکتر و طول پیوند حاصل کوتاهتر خواهد بود. برای مثال، طول پیوند کوالانسی ساده

C-C در الماس (با هیبرید شدن sp^3)، گرافیت (با هیبرید شدن sp^2) و سیانوزن، $N \equiv C - C \equiv N$ (با

هیبرید شدن sp) به ترتیب برابر ۱٫۵۴، ۱٫۴۲ و ۱٫۴۰ آنگستروم است.

در جدول ۲-۶ تغییر طول پیوند کربن-کربن در ارتباط با نوع هیبرید شدن در چند ترکیب آلی نشان داده شده

است.

جدول ۶-۲ طول پیوند کربن-کربن در ارتباط با نوع هیبرید شدن اوربیتالهای اتم کربن

طول پیوند C-C (بر حسب Å)	درصد خصلت s	ساختار پیوند ظرفیت	نوع هیبرید شدن اوربیتالهای اتم کربن
۱٫۵۴	۲۵	C—C	$sp^3—sp^3$
۱٫۵۰	۲۹	C—C	$sp^3—sp^2$
۱٫۴۶	۳۳	C—C≡	$sp^3—sp$
۱٫۴۷	۳۳	C—C	$sp^2—sp^2$
۱٫۴۲-۱٫۴۷	۴۰	C—C≡	$sp^2—sp$
۱٫۳۸	۵۰	≡C—C≡	$sp—sp$
۱٫۳۴	۳۳	C=C	$sp^2—sp^2, \pi$
۱٫۳۱	۴۰	C=C=	$sp^2—sp, \pi$
۱٫۲۸	۵۰	=C=C=	$sp—sp, \pi$
۱٫۲۰	۵۰	—C≡C—	$sp—sp, 2\pi$
۱٫۴۰	۳۳	بزن	$sp^2—sp^2, \frac{1}{2}\pi$
۱٫۴۲	۳۳	گرافیت	$sp^3—sp^2, \frac{1}{3}\pi$

تأثیر مرتبه پیوند بین دو اتم در طول پیوند

هر چه مرتبه پیوند بین دو اتم بیشتر باشد، تراکم ابرالکترونی بین دو هسته و در نتیجه، جاذبه بین آنها بیشتر می‌شود و طول پیوند بین دو اتم کاهش می‌یابد. بین طول پیوند چندگانه $l(n)$ ، طول پیوند ساده $l(1)$ و مرتبه چندگانگی پیوند (n) رابطه زیر برقرار است:

$$l(n) = l(1) - 0.71 \log n$$

$l(n)$ طول پیوند چندگانه
 $l(1)$ طول پیوند ساده
 n مرتبه پیوند

مثال ۳-۶

اگر طول پیوند یگانه C-C برابر ۱٫۵۴ آنگستروم باشد، طول پیوند دوگانه C=C را برحسب آنگستروم حساب کنید.

حل:

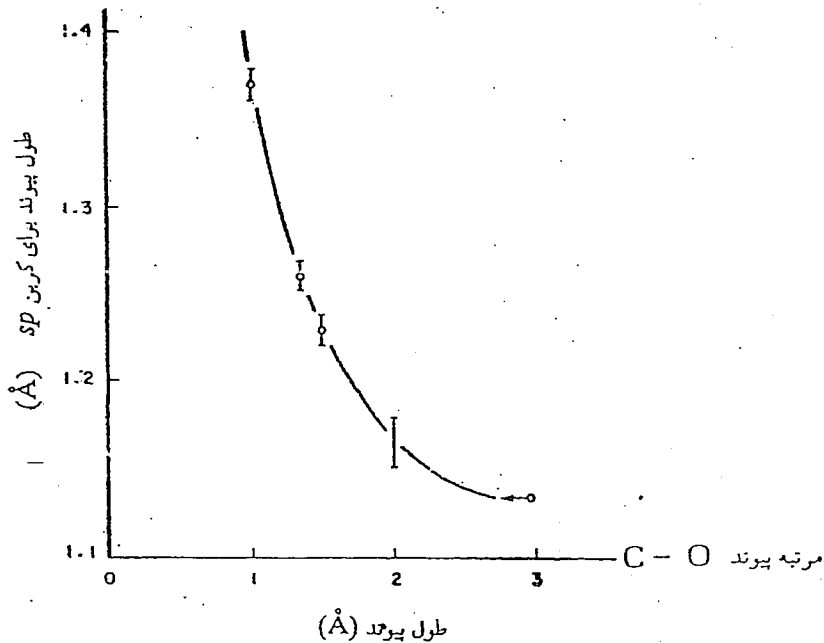
$$\begin{aligned}
 l(2) &= 1.54 - 0.71 \times \log 2 \\
 &= 1.54 - 0.71 \times 0.30 \\
 &= 1.54 - 0.22 = 1.32 \text{ \AA} \quad \checkmark
 \end{aligned}$$

طول پیوندهای یگانه، دوگانه و سه گانه کربن-کربن و نیتروژن-نیتروژن در جدول ۳-۶ نشان داده شده است.

جدول ۳-۶ مقایسه طول پیوندهای یگانه، دوگانه و سه گانه در مورد کربن و نیتروژن

پیوند	C—C	C=C	C≡C	N—N	N=N	N≡N
طول (Å)	۱٫۵۴	۱٫۳۴	۱٫۲۰	۱٫۴۵	۱٫۲۵	۱٫۱
ترکیب	المان	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	N ₂ H ₄	N ₂ F ₂	N ₂

نمودار تغییر طول پیوند کووالانسی کربن-اکسیژن نسبت به مرتبه این پیوند در شکل ۲۴-۶ نشان داده شده است.

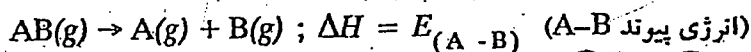


شکل ۶-۲۴ نمودار تغییر طول پیوند کربن-اکسیژن نسبت به مرتبۀ پیوند

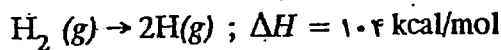
ع-۷ انرژی پیوند = انرژی لازم برای شکستن مول از پیوند در هر مول به هم کار شده

بمقدار انرژی لازم برای تفکیک یک مول از یک پیوند و تبدیل آن به اتمهای گازی تشکیل دهنده آن را انرژی آن

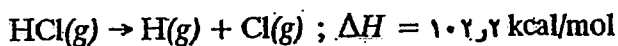
پیوند گویند. یعنی، داریم:



برای مثال، انرژی پیوند H-H برابر ۱۰۴ کیلوکالری بر مول است. زیرا داریم:



انرژی پیوند H-Cl برابر ۱۰۲٫۲ کیلوکالری بر مول است. زیرا داریم:

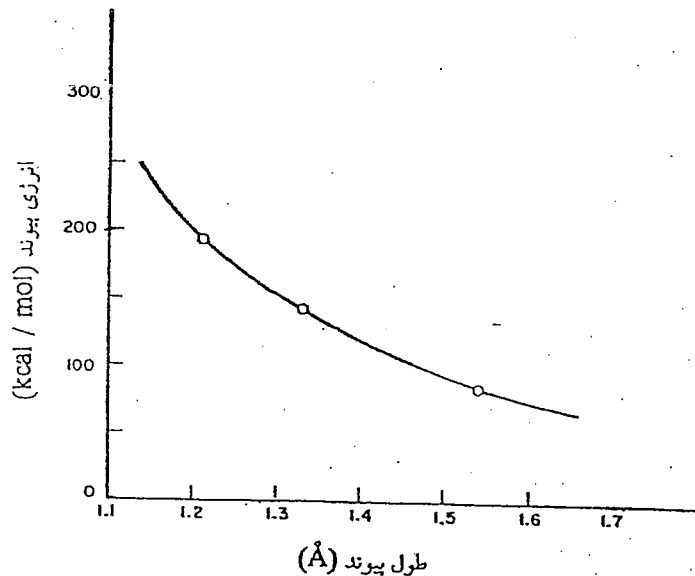


انرژی برخی از پیوندها، در جدول ۶-۴ داده شده است.

جدول ۶-۴ انرژی برخی از پیوندهای کووالانسی یگانه (برحسب کیلوکالری بر مول)

As—F	116	N—O	39
As—Cl	74	N=O	142
As—Br	61	O—O	34
As—H	71	O=O	119
As—O	79	O—F	51
B—B	79	O—Cl	49
B—F	154	O—H	111
B—Cl	106	P—P	47
B—Br	88	P—F	119
B—I	65	P—Cl	79
B—H	91	P—Br	64
B—O	125	P—H	77
C—C	83	P—O	88
C=C	147	S—S	63
C≡C	194	S—Cl	65
C—F	117	S—Br	51
C—Cl	78	S—H	88
C—Br	65	Sb—Sb	34
C—I	57	Sb—Cl	75
C—H	99	Sb—Br	63
C—O	86	Sb—H	61
C=O	174	Se—Se	38
C—N	73	Se—Cl	58
C=N	147	Se—H	73
C≡N	213	Si—Si	46
C=S	114	Si—Ge	42
Ge—Ge	38	Si—F	143
Ge—F	113	Si—Cl	96
Ge—Cl	81	Si—Br	79
Ge—Br	67	Si—H	76
Ge—I	51	Si—O	111
Ge—H	69	Si—N	80
Ge—O	86	Si—S	54
Ge—N	61	Si—C	73
N—N	38	Sn—Sn	36
N=N	100	Sn—Cl	75
N≡N	226	Sn—Br	64
N—F	67	Sn—H	60
N—Cl	45	Sn—C	50
N—H	93	As—As	40

هر عاملی که موجب کوتاه شدن طول پیوند شود، انرژی آن پیوند را افزایش می دهد. زیرا با کوتاهتر شدن طول پیوند، تراکم الکترونی در فضای بین دو هسته بیشتر می شود و سطح انرژی پایتتر می رود. نمودار تغییر انرژی پیوند C-C نسبت به طول این پیوند، برای نمونه در شکل ۶-۲۵ نشان داده شده است.



شکل ۶-۲۵ نمودار تغییر انرژی پیوند C-C نسبت به طول پیوند

تأثیر هیبرید شدن اوربیتالها در انرژی پیوند

هیبرید شدن اوربیتالها، همواره با شرکت اوربیتال s (که نفوذ بیشتری به سمت هسته دارد) صورت می گیرد که سبب تراکم ابر الکترونی در راستای معینی می شود. از این رو، اوربیتالهای هیبریدی، نسبت به اوربیتالهای اتمی s، p یا d همپوشانی بیشتری دارند. هر چه سهم اوربیتال d در هیبرید شدن بیشتر باشد، طول پیوند کوتاهتر و انرژی پیوند بیشتر می شود. در جدول ۶-۵ تأثیر هیبرید شدن و سهم اوربیتال s در طول و انرژی پیوند C-H در چند هیدروکربن نشان داده شده است.

اوربیتالهای هیبرید شده همپوشانی بیشتر نسبت به اوربیتالهای اتمی دارند

که از آنجا که اوربیتالهای s نفوذ بیشتری به سمت هسته دارند، در نتیجه همپوشانی آنها با اوربیتالهای دیگر بیشتر است

پس از آنجا که میزان نفوذ اوربیتال s در سمت هسته بیشتر است

اوربیتالهای s و p در ترکیب همپوشانی بیشتری دارند

جدول ۶-۵ تاثیر هیبرید شدن بر طول و انرژی پیوند C-H در چند هیدروکربن

انرژی پیوند C-H بر حسب kcal/mol	طول پیوند C-H (Å)	نوع هیبرید شدن	ترکیب
۸۰	۱٫۱۲	(~p)	رادیکال CH
۹۸	۱٫۰۹	sp^3	متان
۱۰۶	۱٫۰۷	sp^2	اتیلن
۱۲۱	۱٫۰۶	sp	استیلن

آرایش چند نوع متداول از اوربیتالهای هیبریدی و میزان گسترش طولی نسبی آنها در جدول ۶-۶ نشان داده شده است.

جدول ۶-۶ آرایش اوربیتالهای هیبریدی و گسترش طولی نسبی آنها

گسترش طولی نسبی	جهت گیری	اوربیتال اتمی
۱	در تمام جهتها	s
۱٫۷۳	در سه راستای عمود بر هم	p
۱٫۹۳	خطی	sp
۱٫۹۹	مثلثی با زاویه ۱۲۰	sp^2
۲٫۰	چهار وجهی	sp^3
۲٫۶۹۴	مربعی	dsp^2
۲٫۹۲۳	هشت وجهی	sp^3d^2

نکته: هر چه در هر اوربیتال کسر باشد گسترش طولی نسبی اوربیتال هیبریدی کمتر است.

۱٫۲۲
۱٫۲۲ و ۱٫۲۲

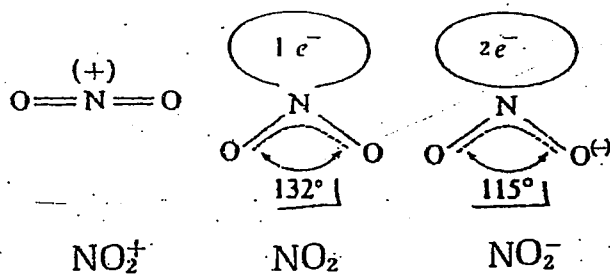
۸ زاویه پیوندی^۱

پیوندها از همپوشانی اوربیتالهای اتمی خالص یا هیبریدی تشکیل می‌شوند. چون، اوربیتالها در راستاهای مشخصی یا زاویه معینی از یکدیگر قرار دارند، پس بین پیوندهایی که از همپوشانی آنها تشکیل می‌شود، زاویه‌های معینی به وجود می‌آید که زاویه‌های پیوندی نامیده می‌شود. برای مثال، چون در مولکول BeCl_2 ، دو اوربیتال هیبریدی sp اتم مرکزی در یک راستا قرار دارند، بین دو پیوند زاویه 180° وجود دارد. در مولکول متان، چون بین اوربیتالهای هیبریدی sp^3 اتم کربن، زاویه 109.28° وجود دارد، زاویه بین چهار پیوند در مولکول متان برابر 109.28° است. البته عوامل گوناگونی در تغییر زاویه‌های پیوندی دخالت دارند که مهمترین آنها در اینجا بررسی می‌شود.

عوامل مؤثر بر زاویه پیوندی

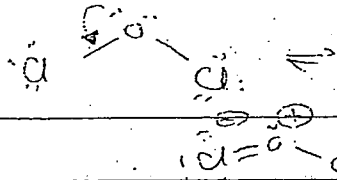
الف) الکترونهاى ناپیوندی اتم مرکزی ✓

الکترونهاى ناپیوندی روی اتم مرکزی در یک ترکیب سبب کاهش اندازه زاویه بین پیوندها می‌شود (به علت دافعه‌ای که بر الکترونهاى پیوندی اعمال می‌کند). مقایسه زاویه پیوندی در مولکول NO_2 و یونهاى NO_2^+ و NO_2^- بیانگر این واقعیت است:

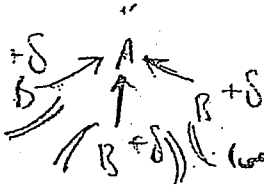


ب) الکترونگاتیوی

هر چه الکترونگاتیوی اتم مرکزی در ترکیبی بیشتر باشد، بار جزئی اتمهایی که با آن پیوند دارند، بیشتر می‌شود و دافعه الکتروستاتیک میان آنها افزایش می‌یابد و سبب دورتر شدن آنها و بزرگتر شدن زاویه پیوندی می‌شود. همچنین بیشتر شدن الکترونگاتیوی اتم مرکزی سبب نزدیکتر شدن الکترونهاى پیوندی به آن و افزایش یافتن زاویه



پیوندی می‌شود. افزون بر این، الکترونهاى ناپیوندی از هسته اتم مرکزی دورتر می‌شوند و میزان دافعه آنها روی الکترونهاى پیوندی کاهش می‌یابد. در نتیجه، جفت الکترونهاى پیوندی به یکدیگر نزدیکتر و زاویه پیوندی بزرگتر می‌شود. با مقایسه زاویه‌های پیوندی در مولکولهای NH_3 ، PH_3 ، AsH_3 و SbH_3 که در جدول ۶-۷ داده شده است، این واقعیت روشن می‌شود.

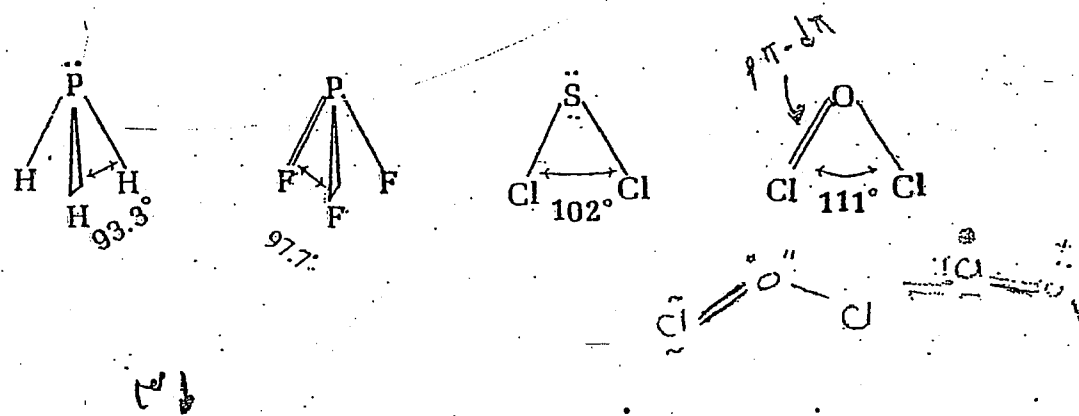


جدول ۶-۷ زاویه‌های پیوندی در چند ترکیب AB_3 با ساختار مشابه (هرمی)

مولکول	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
الکترونگاتیوی اتم مرکزی	3.0	2.1	2.0	1.9
زاویه BAB	107.2°	93.2°	92.1°	91.6°

ج) مرتبه پیوند

افزایش مرتبه پیوند سبب افزایش تعداد الکترونهاى پیوندی و افزایش دافعه الکتروستاتیک میان آنها و در نتیجه، سبب بزرگتر شدن زاویه‌های پیوندی می‌شود. با مقایسه زاویه‌های پیوندی در چهار مولکول زیر، این مطلب روشن می‌شود:



یادآوری می‌شود که به علت کوتاه بودن طول پیوند، امکان همپوشانی اوربیتالهای p بر اتم فلورین یا اوربیتالهای d خالی اتم فسفر و همپوشانی اوربیتالهای p بر اتم اکسیژن یا اوربیتالهای d خالی اتم کلر و تشکیل پیوند دوگانه وجود دارد. اما این امکان برای اتمهای P و H و یا اتمهای S و Cl وجود ندارد.

(د) حجم اتمها و طول پیوند

به طور معمول، با افزایش حجم اتمها و افزایش طول پیوند، زاویه پیوندی کوچکتر می شود. برای مثال، زاویه های پیوندی در مولکولهای NH_3 ، PH_3 و AsH_3 به ترتیب برابر 107° ، 93° و 91° است که می توان این کاهش تدریجی زاویه پیوندی از NH_3 تا AsH_3 را تا حدی به افزایش تدریجی حجم اتم مرکزی و بیشتر شدن طول پیوند نسبت داد (البته الکترونگاتیوی اتم مرکزی نیز دخالت دارد).

(ه) هیبرید شدن اوربیتالهای اتم مرکزی

هر چه امکان هیبرید شدن اوربیتالهای اتم مرکزی در ترکیبی کمتر باشد، اندازه زاویه بین پیوندها در آن کوچکتر و به 90° نزدیکتر می شود. بر همین اساس، در یک سری از مولکولهای مشابه مربوط به عنصرهای یک گروه (با افزایش عدد اتمی اتم مرکزی، چون امکان هیبرید شدن اوربیتالهای لایه ظرفیت آن کاهش می یابد) زاویه پیوندی به 90° نزدیکتر می شود.

در بسیاری از موردها، ممکن است چند عامل در کاهش یا افزایش دادن زاویه های پیوندی، با هم رقابت داشته باشند. در این صورت تا اندازه ای پیشگویی اندازه نسبی زاویه ها و یا مقایسه آنها در چند ترکیب مشابه دشوار است. برای مثال، انتظار داریم که زاویه پیوندی در مولکول PF_3 از زاویه پیوندی در مولکول PI_3 بزرگتر باشد، زیرا طول پیوند $P-F$ از طول پیوند $P-I$ کوتاهتر است و ممانعت فضایی زیادتری ایجاد می کند که سبب افزایش زاویه پیوندی می شود. اما زاویه پیوندی در PF_3 (97°) از PI_3 (107°) کوچکتر است. دلیل آن را می توان رقابت تأثیر الکترونگاتیوی دانست. زیرا، الکترونگاتیوی فلورین از الکترونگاتیوی ید بیشتر است و جفت الکترونیهای پیوندی در مولکول PF_3 از اتم مرکزی دورتر است و سبب کاهش اندازه زاویه پیوندی در PF_3 می شود (یعنی، در اینجا عواملی مانند حجم اتم، طول پیوند، تفاوت الکترونگاتیوی و هیبرید شدن با هم رقابت دارند. به طوری که برای مثال، در هالیدهای فسفر، زاویه پیوندی به ترتیب $PF_3 < PCl_3 < PBr_3 < PI_3$ افزایش می یابد). اندازه زاویه های پیوندی در برخی از ترکیبها در جدول ۸-۶ داده شده است.

در زمینه ارتباط زاویه های بین اوربیتالهای هیبریدی و سهم شرکت اوربیتال در آنها، باید توجه داشت که بین اوربیتالهای هیبریدی sp که ۵۰ درصد خصلت s دارند، زاویه 180° است، حال آنکه اوربیتالهای p که خصلت s در آنها صفر است، با یکدیگر زاویه 90° دارند. بنابراین، در هیچ نوع هیبریدشدنی، زاویه بین اوربیتالها نمی تواند کمتر از 90° و بیشتر از 180° باشد. از این رو، با افزایش درصد خصلت s ، زاویه بین اوربیتالهای هیبریدی افزایش می یابد.

جدول ۶-۸ اندازه زوایای پیوندی در چند ترکیب*

مولکول	زاویه	مولکول	زاویه	مولکول	زاویه
CH ₄	109.47°				
CH ₃ F	HCH 110.6°		119.9°		116.5°
CH ₃ Cl	HCH 110.4°				
CHF ₃	FCF 108.6°				
CHCl ₃	ClCCl 110.3°				111.8°
			114°		107.7°
			113.5°		98.9°
NH ₃	107.2°		102.3°		97.1°
PH ₃	93.2°		97.7°		101.0°
AsH ₃	92.1°		95.8°		102°
SbH ₃	91.6°		95.0°		
			107.1°		
			100.3°		
H ₂ O	104.5°				
H ₂ S	92.1°				
H ₂ Se	90.6°				
H ₂ Te	90.2°				
OF ₂	103.1°				
				F ₂ SO	FSO 106.8° FSF 92.8°

* داده‌ها از منابع زیر گرفته شده است:

R.J.Gillespie and I.Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon,Boston, 1991; M.C.Favas and D.L.Kepert, *Prog.Inorg Chem*, 1980, 27, 325.میان زوایای پیوندی و درصد خصلت *S* و *P* اوربیتالهای هیبریدی پیوندی، رابطه‌های زیر برقرار است:

$$\frac{S}{S-1} = \cos\alpha$$

(۱۶-۶)

$$\frac{P-1}{P} = \cos\alpha$$

(۱۷-۶)

در این رابطه‌ها، S و P به ترتیب درصد خصلت S و P اوربیتالهای هیبریدی و α زاویه پیوندی را نشان

می‌دهد.

مثال ۴-۶

در صورتی که زاویه بین اوربیتالهای هیبریدی پیوندی در مولکول آب برابر 104.5° باشد، میزان خصلت S و P

را در این اوربیتالها حساب کنید.

حل:

براساس رابطه ۱۶-۶ می‌توان نوشت:

$$\frac{S}{S-1} = \cos\alpha; \cos 104.5 = -0.25$$

$$1.25S = 0.25 \Rightarrow S = 0.20 \text{ یا } 20\%$$

$$P = 1 - 0.20 = 0.80 \text{ یا } 80\%$$

یعنی اوربیتالهای پیوندی در آب 20% درصد خصلت S و 80% درصد خصلت P دارند (در صورتی که در متان 25% درصد خصلت S و 75% درصد خصلت P دارند).

در مورد اوربیتالهای هیبریدی ناپیوندی نیز رابطه زیر را می‌توان نوشت:

$$\frac{S}{S-1} = \frac{P-1}{P} = \cos\beta \quad (18-6)$$

β ، زاویه بین دو اوربیتال ناپیوندی است.

مثال ۵-۶

مقدار زاویه بین اوربیتالهای ناپیوندی را در مولکول آب حساب کنید.

حل:

مجموع خصلت S در چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 برابر ۱ و مجموع خصلت P در آنها برابر ۳ است. سهم

شرکت اوریتال S و اوریتال P در دو اوریتال هیبریدی پیوندی، براساس حل مثال ۳-۶ عبارت است از:

$$S = 0.2 + 0.2 = 0.4$$

$$P = 0.8 + 0.8 = 1.6$$

سهم شرکت اوریتال S در هر اوریتال هیبریدی ناپیوندی عبارت است از:

$$1.0 - 0.4 = 0.6$$

$$S = 0.6 : 2 = 0.3 \text{ یا } 30\%$$

سهم شرکت اوریتال P در هر اوریتال هیبریدی ناپیوندی چنین است:

$$3 - 1.6 = 1.4$$

$$P = 1.4 : 2 = 0.7 \text{ یا } 70\%$$

بنابراین، می توان نوشت:

$$\frac{0.3}{0.3-1} = \cos\beta \Rightarrow \cos\beta = 0.43 \Rightarrow \beta = 115.4^\circ$$

در مورد اوریتالهای هیبریدی پیوندی که با اوریتالهای اتمهای متفاوت همپوشانی می کنند، به علت یکسان نبودن

زاویه های پیوندی، میزان خصلت S و P آنها یکسان نخواهد بود. برای مثال، در مورد مولکول CH_2F_2 ، زاویه پیوند

FCF از 109.28° کوچکتر و زاویه پیوند HCH از 109.28° بزرگتر است. در نتیجه خصلت S اوریتال هیبریدی

C-F از ۲۵ درصد کمتر و خصلت S اوریتال هیبریدی C-H از ۲۵ درصد بیشتر است.

مثال ۶-۶

زاویه بین اوریتالهای هیبریدی، الف (sp، ب) sp^2 و ج) sp^3 را حساب کنید.

حل:

$$\frac{P-1}{P} = \cos\alpha$$

(الف)

$$\frac{0.5-1}{0.5} = \cos\alpha \Rightarrow \frac{-0.5}{0.5} \cos\alpha \Rightarrow -1 = \cos\alpha$$

$$\alpha = 180^\circ$$

(ب)

$$\frac{0.67-1}{0.67} = \cos \alpha = \frac{-0.23}{0.67} \sim -0.5 \Rightarrow \alpha = 120^\circ$$

(ج)

$$\frac{0.75-1}{0.75} = \cos \alpha = \frac{-0.25}{0.75} = -\frac{1}{3} \Rightarrow \alpha = 109.47^\circ$$

$$= 109.28^\circ$$

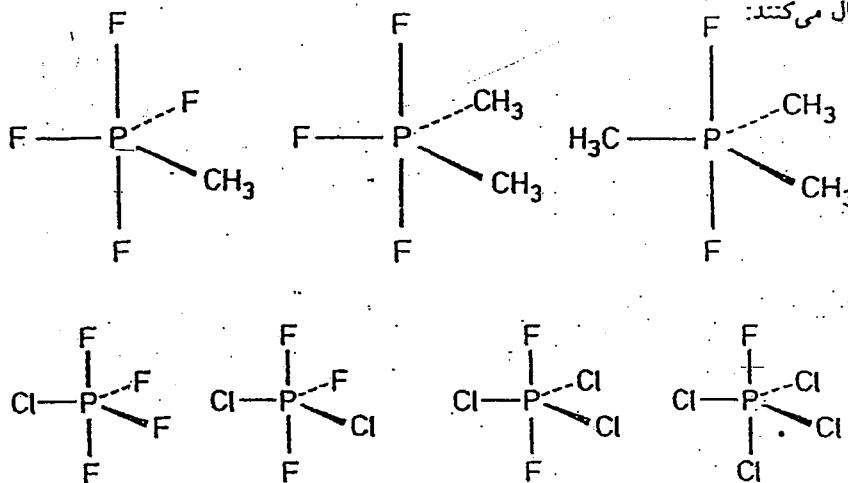
الکترونگاتیور

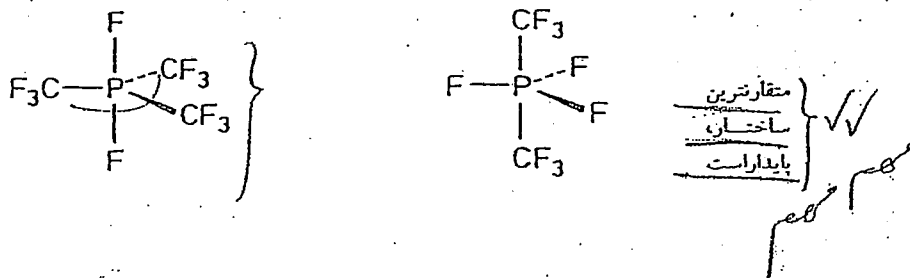
قاعده بنت

در پیوند X-A-X، هر چه الکترونگاتیوی اتم X بیشتر باشد، خصلت P این پیوند بیشتر است و بر اساس رابطه ۶-۱۶، زاویه آن کوچکتر خواهد بود. بر همین اساس، زاویه پیوندی در مولکول OF₂ از زاویه پیوندی در مولکول H₂O کوچکتر است (زیرا، خصلت P پیوند O-F از خصلت P پیوند O-H بیشتر است).

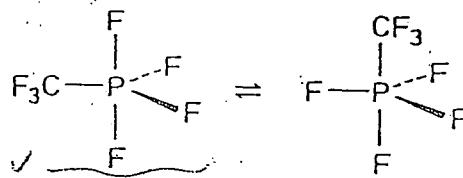
در آرایشهایی که اتم مرکزی دارای اوربیتالهای هیبریدی ناهم‌ارز است (برای مثال، در هیبرید شدن sp³ در آرایش دو هرمی مثلثی)، اتمها یا گروههایی که الکترونگاتیوی بیشتری دارند، تمایل به تشکیل پیوند با اوربیتالهای هیبریدی که خصلت S کمتری دارند از خود نشان می‌دهند. در مقابل، اتمها یا گروههایی که الکترونگاتیوی کمتری دارند، با اوربیتالهای هیبریدی که خصلت S بیشتری دارند پیوند برقرار می‌کنند. برای مثال، مولکول PF₂Cl₃ ساختار دو هرمی مثلثی دارد که هیبرید اتم فسفر از نوع sp³ است (sp³ + pd) و اوربیتالهای هیبریدی sp² که خصلت S بیشتری دارند، در سطح قرار می‌گیرند. از این‌رو، اتمهای Cl در صفحه استوایی و اتمهای F وضعیت

محوری را اشغال می‌کنند:

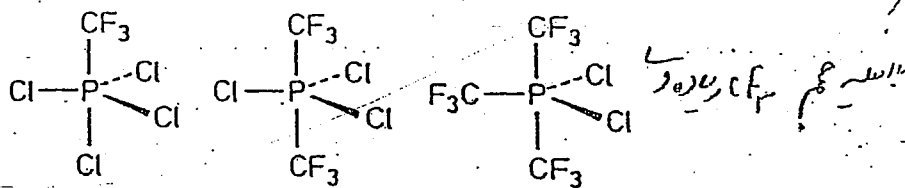




توجه داشته باشید گروههای CF_3 و فلورینور الکتروننگاتیوی یکسان دارند و بنابراین، گروه حجیم CF_3 می تواند تعیین کننده ساختار باشد. مقارنتین ساختار نیز اهمیت بیشتری دارد.



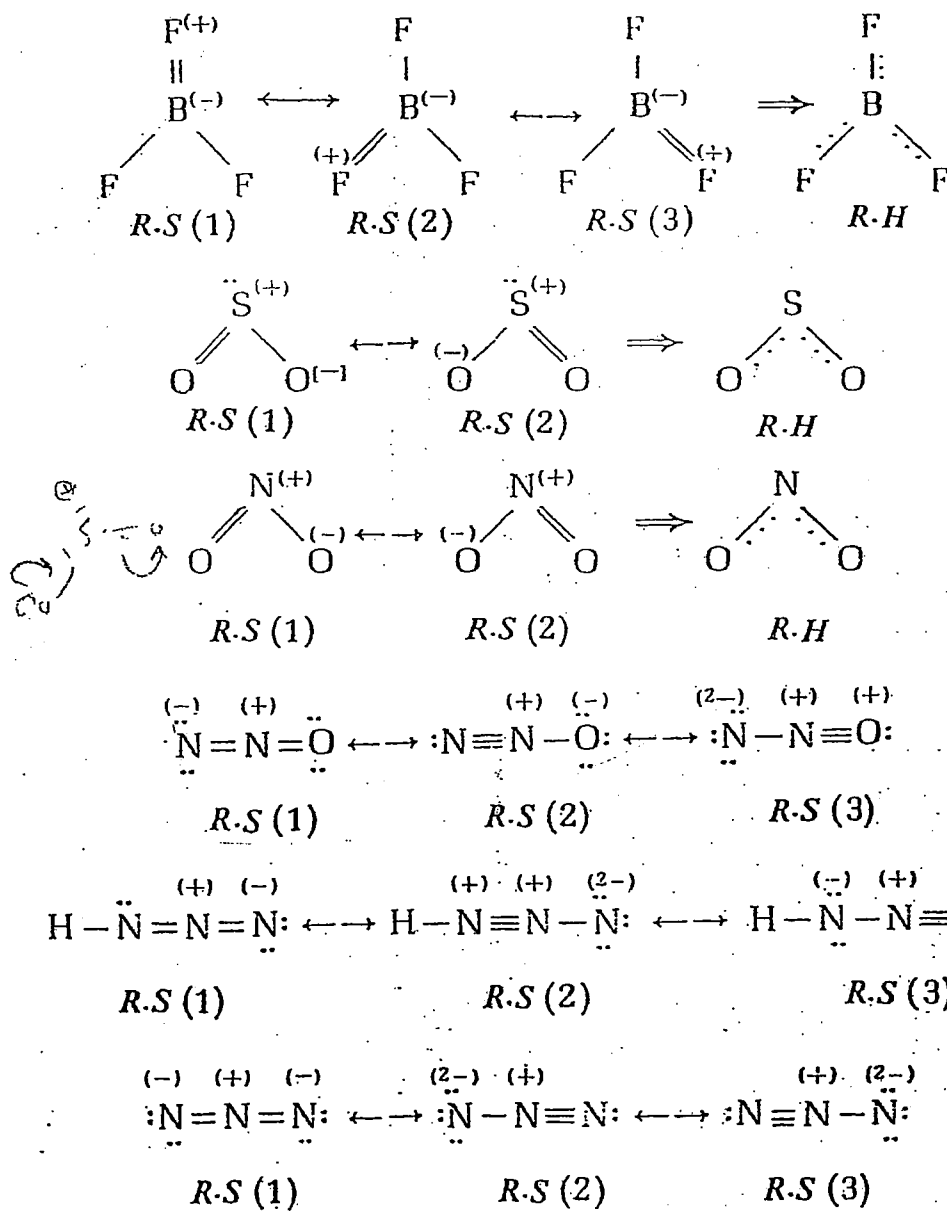
براش الکترون مخلوط دو ایزومر را نشان می دهد. $Cl > CF_3 > F$ میزان الکترون دهنده را نشان می دهد.



عدم رزونانس (عدم استقرار الکترونیهای پیوند π)

یکی از نارساییهای نظریه پیوند ظرفیت این است که در مورد گونههایی که پیوند دوگانه دارند، براساس یک ساختار مولکولی نمی توان تمام خواص آنها را توجیه کرد. برای رفع این نارسایی، پاولینگ (در سال ۱۹۳۱) اتمو رزونانس را پیشنهاد کرده، مفهوم رزونانس این است که الکترونیهای تشکیل دهنده پیوند π در این نوع ترکیبها،

غیرمستقر است و می‌تواند بین همه پیوندهای سیگمای مولکول به طور یکسان توزیع شود و مولکول دارای ساختار رزونانسی^۱ باشد. هیچ یک از این ساختارهای رزونانسی، به تنهایی تمام خواص مولکول را توصیف نمی‌کند. اما ترکیبی از این ساختارها می‌تواند نشانگر ساختار واقعی مولکول باشد که در اصطلاح هیبرید رزونانسی^۲ نامیده می‌شود و به کمک آن کلیه خواص مولکول را به روشنی می‌توان توجیه کرد. به عنوان نمونه، ساختار رزونانسی (R.S) و هیبرید رزونانسی (R.H) مولکولهای BF_3 ، SO_2 ، NO_2 ، N_2O ، HN_3 و N_3^- (یون آزید) چنین است:

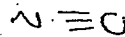
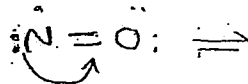
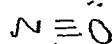


در مولکول N_2O ساختار رزونانسی (۳) سهم اندکی در هیبرید رزونانس دارد. زیرا، در آن بار قراردادی روی یکی از اتمهای مولکول تراکم بیشتری دارد و بین دو اتم مجاور بار قراردادی همتام وجود دارد که باعث گسستن پیوند می شود. در مورد مولکول HN_3 به همین دلیل، ساختار رزونانسی (۱) و (۳) سهم بیشتر و در یون N_3^- به همین دلیل، ساختار رزونانسی (۱) از ساختارهای رزونانسی (۲) و (۳) سهم بیشتری در ساختار هیبرید رزونانس دارند.

چند قاعده در مورد تعیین ساختارهای رزونانسی و پایداری نسبی آنها

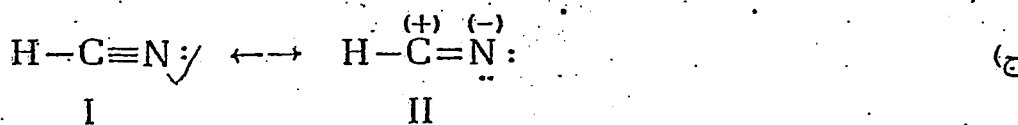
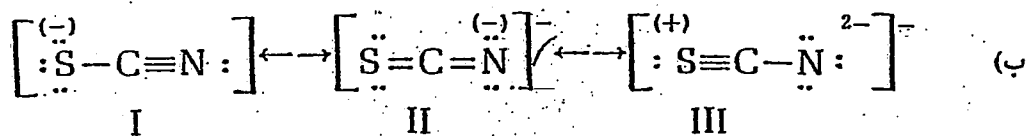
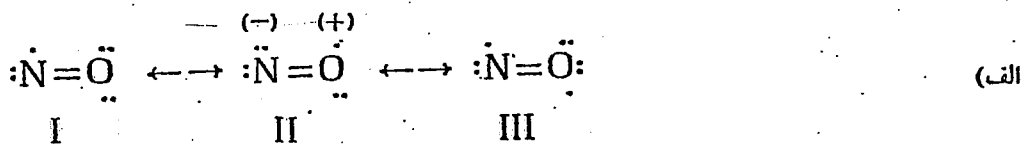
- ۱- اتمهای نافلزی دوره دوم به بعد، به طور معمول از «قاعده هشتایی» پیروی می کنند.
- ۲- در بین ساختارهای رزونانسی، ساختاری پایدارتر است که در آن اتمها بار قراردادی نداشته باشند.
- ۳- در بین ساختارهای رزونانسی، ساختاری پایدارتر است که بار قراردادی منفی به اتم الکترونگاتیوتر تعلق داشته، توزیع الکترونها یا آرایش الکترونی اتمها، سازگاری بیشتری داشته باشد.
- ۴- در نوشتن ساختار رزونانسی، وضعیت نسبی اتم مرکزی و تعداد پیوندها نباید تغییر کند.
- ۵- تعداد چفت الکترونها یا پیوندی تمام ساختارهای رزونانسی باید با هم برابر باشد.
- ۶- ساختاری که در آن بار الکتریکی روی یکی از اتمها تمرکز داشته باشد، ناپایدار است. برای روشن شدن

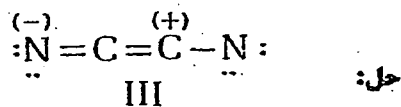
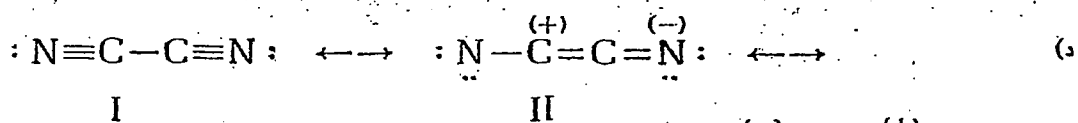
مطلب، به حل تمرینی می پردازیم.



مثال ۶-۲

در مورد هر یک از ترکیبهای زیر، پایدارترین ساختار را مشخص کنید.





الف) ساختار I پایداری بیشتری دارد (قاعده ۲) و ساختار III وجود ندارد (قاعده ۴).

ب) ساختار II از ساختار I پایدارتر است ولی ساختار III پایدار نیست (قاعده ۵).

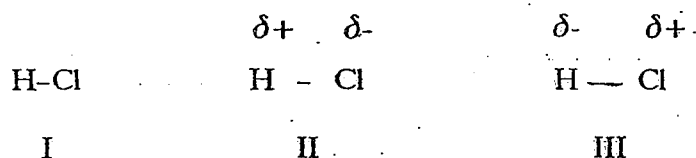
ج) ساختار I پایدارتر است (قاعده ۱).

د) ساختار I پایدارتر است (قاعده ۱).

رزونانس یونی سکوارالانسی

این نوع رزونانس در مولکولهایی که پیوند قطبی دارند، مشاهده می شود. به علت پیدایش کسری از بار الکتریکی ($\pm \delta$) روی دو اتم، جاذبه بین آنها بیشتر، طول پیوند کوتاهتر و انرژی پیوند بیشتر می شود. میزان این افزایش انرژی تابعی از توان دوم تفاوت الکترونگاتیوی ($\Delta\chi^2$) دو اتم است. برای نمونه، رزونانس یونی -

کوارالانسی در مولکول HCl چنین است:



البته، ساختار III، در عمل سهمی ندارد.

ع-۱ بار قراردادی

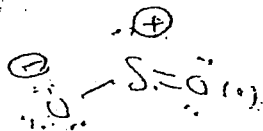
برای مشخص کردن پیوند داتیو در ساختارهای رزونانسی برای اتم دهنده علامت (+) و برای اتم پذیرنده علامت (-) را در نظر می گیرند که بار قراردادی این اتمها نامیده می شود. یعنی پیوند داتیو بین دو اتم B (دهنده) و A (گیرنده) را به صورت $A^- - B^+$ نشان می دهند. بار قراردادی را می توان، براساس ساختار الکترون - نقطه ای با

* گاهی به جای علامت () از علامت O استفاده می شود.

استفاده از رابطه زیر حساب کرد.

$$q = n_V - (n_N + \frac{1}{2}n_B) \quad (۱۹-۶)$$

در این رابطه، q بار قراردادی اتم، n_V تعداد الکترونهاى لایه ظرفیت، n_N تعداد الکترونهاى ناپیوندی و n_B تعداد الکترونهاى پیوندی آن اتم در ترکیب مورد نظر است.

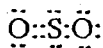


مثال ۸

بار قراردادی اتمهای اکسیژن و گوگرد را در مولکول دی اکسید گوگرد حساب کنید.

حل:

ساختار الکترون - نقطه‌ای این مولکول چنین است:

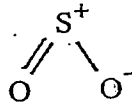


چون یکی از اتمهای اکسیژن با اتم گوگرد پیوند داتیو تشکیل می‌دهد، با استفاده از رابطه ۱۹-۶ می‌توان نوشت:

$$q \text{ (برای گوگرد)} = 6 - (2 + \frac{2}{2}) = +1 \text{ یا } (+)$$

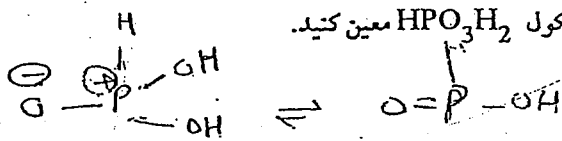
$$q \text{ (برای اکسیژن)} = 6 - (6 + \frac{1}{2}) = -1 \text{ یا } (-)$$

بنابراین، ساختار لوویس این مولکول به صورت؛



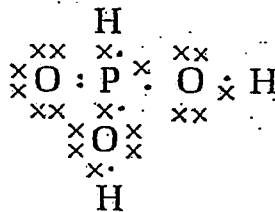
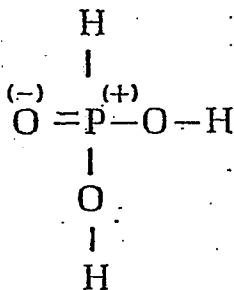
مثال ۹

بار قراردادی اتمهای فسفر و اکسیژن را در مولکول HPO_3H_2 معین کنید.



حل:

ساختار الکترون - نقطه‌ای مولکول این اسید چنین است:



چون یکی از اتمهای اکسیژن با اتم فسفر پیوند داتیو تشکیل می‌دهد، با استفاده از رابطه ۱۹-۶ می‌توان نوشت:

$$q = (+) = 5 - (0 + \frac{1}{4}) = (+)$$

$$q = (-) = 6 - (6 + \frac{1}{4}) = (-)$$

۱۱-۶ روشهای پیشگویی شکل مولکولها و یونها

شکل مولکولها و یونها را به چند روش می توان پیشگویی کرد. متداولترین این روشها، پیشگویی براساس هیبریدشدن اوربیتالهای اتم مرکزی و نظریه دافعه جفت الکترونهاى لایه ظرفیت اتم مرکزی است.

(I) براساس هیبرید شدن

این روش به تفصیل در آغاز این فصل مورد بررسی قرار گرفته است.

(II) پیشگویی شکل مولکول براساس نظریه دافعه جفت الکترونهاى لایه ظرفیت اتم مرکزی

این روش اولین بار (در سال ۱۹۵۷) توسط گیلسپی^۱ و نیهولم^۲ مطرح و در سال ۱۹۷۰ توسط گیلسپی عمومیت داده شد. اساس این روش بر این است که الکترونهاى لایه ظرفیت اتم مرکزی در یک ترکیب، طوری باید نسبت به یکدیگر قرار گیرند که بیشترین فاصله ممکن را با یکدیگر داشته باشند تا دافعه الکتروستاتیک بین آنها به حداقل مقدار خود برسد. مولکول بیشترین پایداری ممکن را پیدا کند.

چون الکترونهاى پیوندی (b.p)** تحت تأثیر جاذبه دو هسته قرار دارند، نسبت به الکترونهاى ناپیوندی (l.p)*** که فقط تحت تأثیر جاذبه یک هسته قرار دارند، از هسته اتم دورترند، در نتیجه بار منفی کمتری برای اتم محسوب می شوند (به طوری که هر جفت پیوندی را معادل یک واحد بار منفی، اما هر جفت ناپیوندی را معادل دو بار منفی برای اتم می توان در نظر گرفت) و نسبت به الکترونهاى ناپیوندی فضای کمتری را اطراف هسته اشغال می کنند. از این رو، دافعه الکتروستاتیک بین دو جفت الکترون ناپیوندی نسبت به دافعه بین یک جفت الکترون پیوندی و یک جفت الکترون ناپیوندی و یا از دافعه بین دو جفت الکترون پیوندی بیشتر است. این اصول را می توان به صورت زیر مجسم کرد:

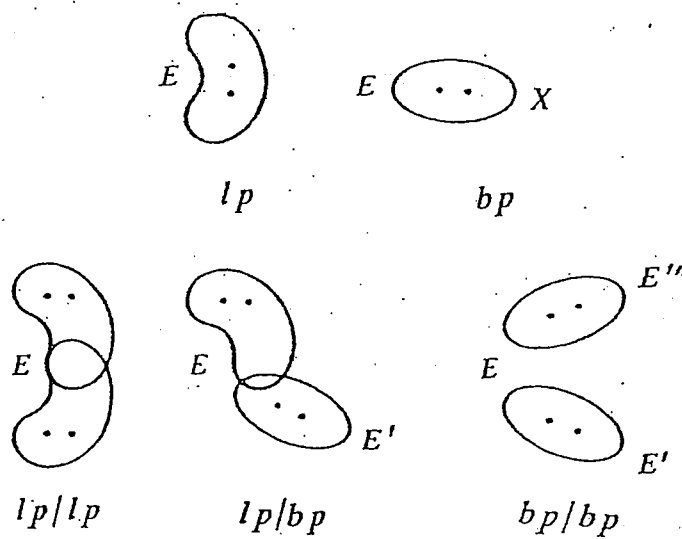
* VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory

1. Gillespie

2. Nyholm

** Bond pair

*** Lone pair



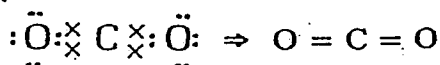
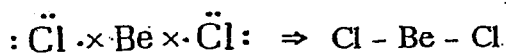
$$lp/lp \gg lp/bp > bp/bp$$

البته بر اثر تشکیل پیوندهای دوگانه و یا سه گانه ممکن است دافعه $bp-bp$ از دافعه $lp-bp$ زیادتر شود. هر گاه

زاویه های بین جفت های الکترونی کمتر از 115° باشد، دافعه بین آنها قابل توجه است. اما به ازای زاویه 120° (در آرایش مثلثی) یا 180° (در آرایش خطی) می توان از دافعه جفت الکترونها صرف نظر کرد. پس از این توضیحات، شکل مولکولها و پونهای متفاوت را بر اساس این نظریه بررسی می کنیم.

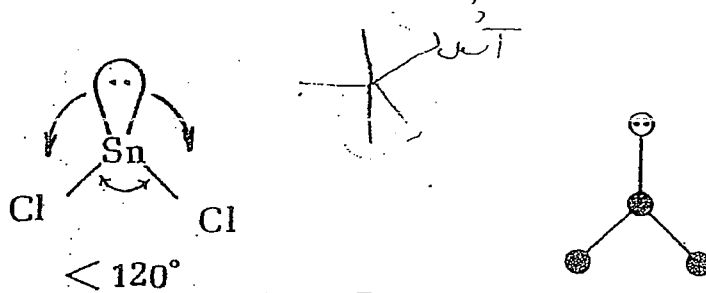
(۱) مولکولهای سه اتمی AB_2

الف) اگر اتم مرکزی در لایه ظرفیت خود الکترون ناپیوندی نداشته باشد، دارای دو (یا چهار) جفت الکترون پیوندی به صورت دو پیوند ساده (یا دو پیوند دوگانه) است که با زاویه 180° از یکدیگر قرار می گیرند. در این صورت، مولکول دارای ساختاری خطی خواهد بود، مانند مولکولهای CS_2 ، CO_2 ، BeF_2 ، BeH_2 ، $BeCl_2$

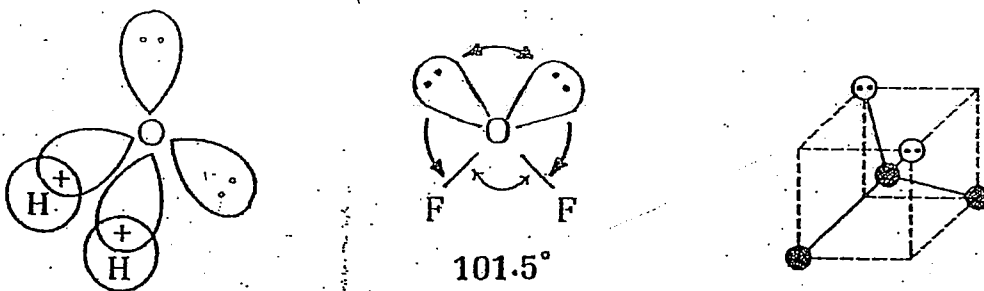


ب) اگر اتم مرکزی یک جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد، دارای سه جفت الکترون خواهد بود که در یک

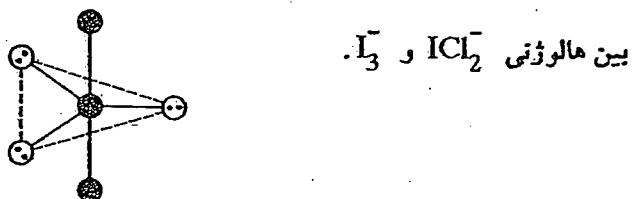
صفحه قرار می‌گیرند: با توجه به اینکه دافعه بین جفت‌های ناپیوندی و پیوندی از دافعه بین جفت‌های پیوندی بیشتر است، زاویه پیوندی از 120° کوچکتر خواهد بود، مانند مولکولهای SnCl_2 ، SO_2 ، NO_2 ، O_3 و یون NO_2^- برای مثال، ساختار مولکول SnCl_2 به صورت زیر است:

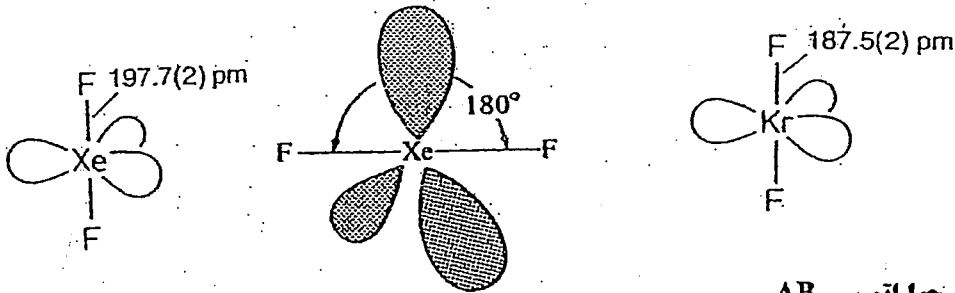


ج) اگر اتم مرکزی دارای دو جفت الکترون ناپیوندی باشد، دارای چهار جفت الکترون خواهد بود، که با توجه به اساس این روش این چهار جفت الکترون باید با آرایش چهاروجهی در اطراف اتم مرکزی قرار گیرند. اما با مقایسه دافعه الکتروستاتیک بین جفت‌های ناپیوندی و جفت‌های پیوندی، مقدار زاویه پیوندی از 109.28° (زاویه چهاروجهی ایده‌آل) کوچکتر خواهد بود و مولکول شکل خمیده پیدا می‌کند. مانند مولکولهای H_2O ، F_2O ، H_2S و یون ICl_2^+



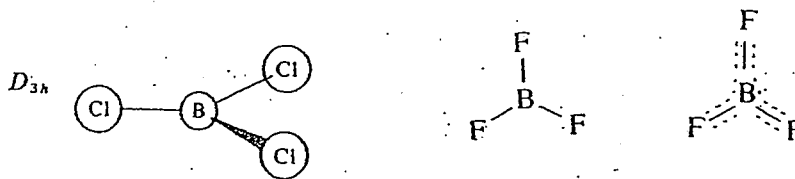
د) اگر اتم مرکزی سه جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد، دارای پنج جفت الکترون خواهد بود که با توجه به اساس این روش باید با آرایش دو هرمی مثلثی در اطراف اتم مرکزی قرار گیرند. برای کاهش یافتن دافعه جفت‌های ناپیوندی که جای بیشتری را اشغال می‌کنند آنها باید با زاویه 120° از یکدیگر در قاعده و جفت‌های پیوندی در وضعیت محوری قرار گیرند. بنابراین، مولکول ساختار خطی پیدا می‌کند، مانند مولکولهای XeF_2 ، KrF_2 و یونهای



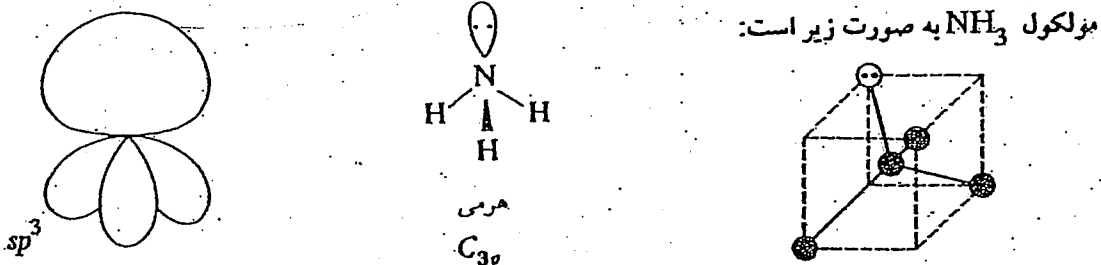


(۲) مولکولهای چهار اتمی AB_3

الف) اگر اتم مرکزی، فاقد جفت الکترون ناپیوندی باشد، دارای سه جفت الکترون پیوندی خواهد بود. با توجه به اساس این نظریه، این سه جفت الکترون باید با آرایش مسطح مثلثی منتظم یا زاویه 120° در اطراف اتم مرکزی قرار گیرند. در این صورت، مولکول دارای ساختار مسطح مثلثی منتظم خواهد بود. مانند، مولکولهای BH_3 ، BF_3 ، BCl_3 ، $AlCl_3$ و یون CH_3^+ .

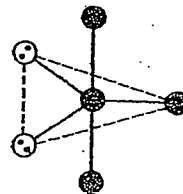
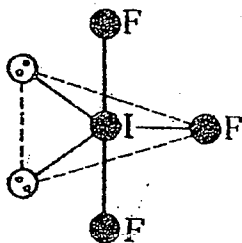


ب) اگر اتم مرکزی یک جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد، دارای چهار جفت الکترون در لایه ظرفیت خواهد بود که باید با آرایش چهار وجهی در اطراف آن قرار گیرند. اما وجود جفت الکترون ناپیوندی سبب می شود که زاویه پیوندی از 109.28° (زاویه چهار وجهی ایده آل) کوچکتر شود. در نتیجه مولکول ساختار هرمی مثلثی پیدا می کند، مانند مولکولهای NH_3 ، NF_3 ، NCl_3 ، PH_3 ، PF_3 ، PCl_3 ، $AsCl_3$ و $SbCl_3$. برای مثال، ساختار مولکول NH_3 به صورت زیر است:



ج) اگر اتم مرکزی دو جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد، پنج جفت الکترون در لایه ظرفیت خواهد داشت که با آرایش دو هرمی مثلثی در اطراف آن قرار می گیرند. زاویه بین جفت های ناپیوندی بزرگتر است. این جفتها در قاعده قرار می گیرند و مولکول به شکل T در می آید (البته به علت دافعه جفتها در قاعده، زاویه ها از 90° کمتر است). مانند

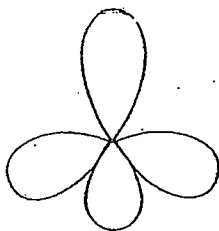
مولکولهای ICl_3 ، ClF_3 و IF_3 برای مثال، ساختار مولکول IF_3 به صورت زیر است:



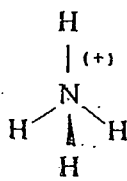
(۳) مولکولهای پنج اتمی AB_4

الف) اگر اتم مرکزی الکترون ناپیوندی نداشته باشد، چهار جفت الکترون پیوندی خواهد داشت، این چهار جفت الکترون با آرایش چهاروجهی در اطراف اتم مرکزی قرار خواهند گرفت و مولکول ساختار چهاروجهی منتظم پیدا خواهد کرد. مانند مولکولهای CH_4 ، CF_4 ، CCl_4 ، $SiCl_4$ و ... (به طور کلی مولکولهای AB_4 که در آنها اتم A یک عنصر اصلی از گروه چهارم است) و یا یونهای PCl_4^+ و $AsCl_4^+$ برای مثال، ساختار مولکولهای

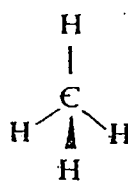
CH_4 ، NH_4^+ و BF_4^- به صورت زیر است:



sp^3

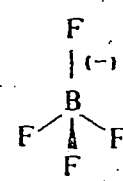


T_d

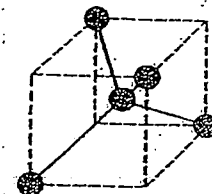


چهاروجهی

T_d

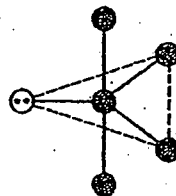
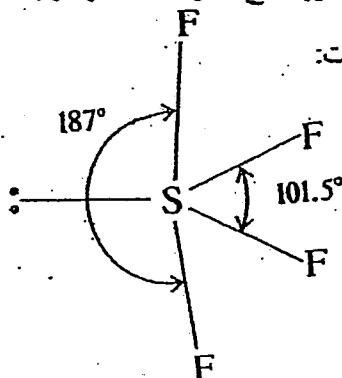


T_d



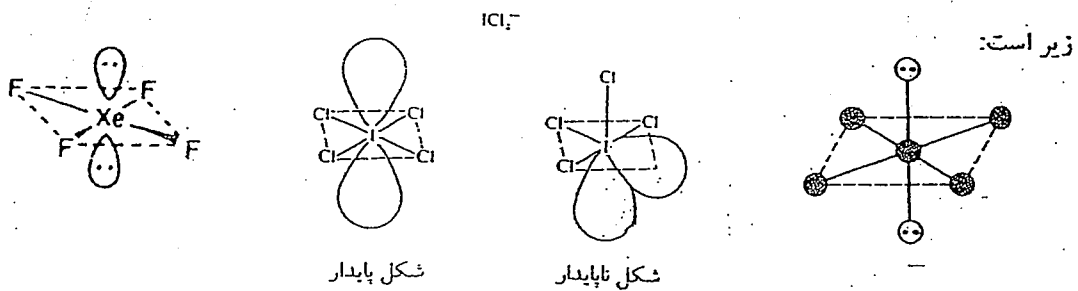
ب) اگر اتم مرکزی یک جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد، دارای پنج جفت الکترون خواهد بود که با آرایش دو هرمی مثلثی در اطراف آن قرار خواهند گرفت. چون براساس این نظریه جفت ناپیوندی باید در قاعده مشترک قرار گیرد، دافعه بین آنها موجب می شود که مولکول به شکل هرم با قاعده چهارضلعی غیرمسطح در آید، مانند مولکولهای

SF_4 ، SCl_4 و $SeCl_4$ برای مثال، ساختار مولکول SF_4 به صورت زیر است:



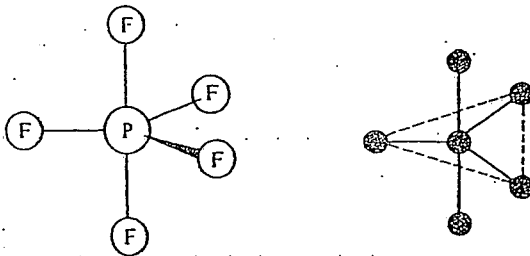
ج) اگر اتم مرکزی دو جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد، شش جفت الکترون خواهد داشت که با آرایش

هشت وجهی در اطراف آن قرار خواهند گرفت. چون در آرایش هشت وجهی، زاویه‌های پیوندی با هم برابرند (90°)، جفت‌های ناپیوندی باید بیشترین فاصله را با یکدیگر داشته باشند. پس باید با زاویه 180° در راستای یکی از محورها اصلی هشت وجهی قرار گیرند. در نتیجه، مولکول به شکل مسطح مربعی در می‌آید. مانند مولکول XeF_4 و یونهای بین‌هالوژنی ICl_4^- ، BrF_4^- و ClF_4^- . برای مثال، ساختار مولکول XeF_4 و یون ICl_4^- به صورت

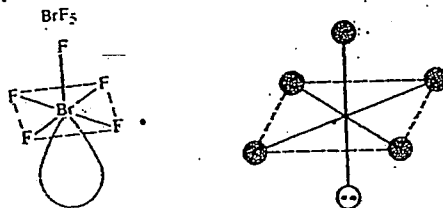


(۴) مولکولهای شش‌اتمی AB_5

الف) اگر اتم مرکزی فاقد الکترون ناپیوندی باشد، پنج جفت الکترون پیوندی دارد که با آرایش دو هرمی مثلثی در اطراف آن قرار می‌گیرند و مولکول به شکل دو هرمی مثلثی در می‌آید، مانند مولکولهای PF_5 و $AsCl_5$. برای مثال، ساختار مولکول PF_5 به صورت زیر است:

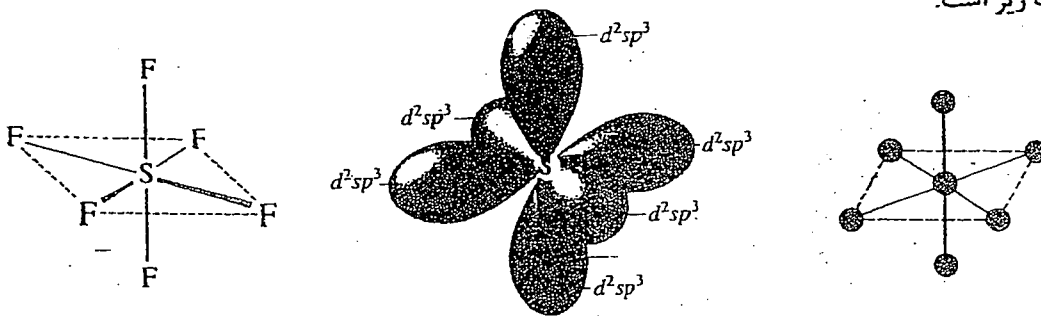


ب) اگر اتم مرکزی یک جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد، دارای شش جفت الکترون در لایه ظرفیت خواهد بود که با آرایش هشت وجهی در اطراف آن قرار می‌گیرند. چون یک جفت از الکترونها ناپیوندی است، مولکول به شکل هرم با قاعده چهارضلعی خواهد بود (به علت دافعه جفت الکترون ناپیوندی، اتم مرکزی از سطح قاعده کمی خارج است). مانند مولکولهای IF_5 و BrF_5 . برای مثال، ساختار مولکول BrF_5 به صورت زیر است:

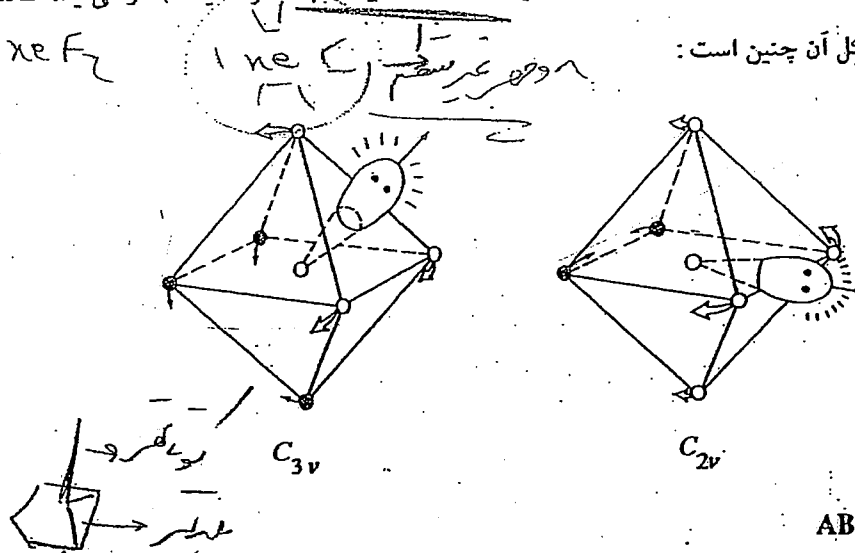


۵) مولکولهای هفت اتمی AB_6

الف) اگر اتم مرکزی فاقد الکترون ناپیوندی باشد، شش جفت الکترون پیوندی خواهد داشت که با آرایش هشت وجهی در اطراف آن قرار دارند. در این صورت، شکل مولکول هشت وجهی منتظم خواهد بود. مانند مولکولهای SF_6 و SeF_6 و یونهای PCl_6^- ، SiF_6^{2-} و XeO_6^{4-} . برای مثال، ساختار مولکول SF_6 به صورت زیر است:

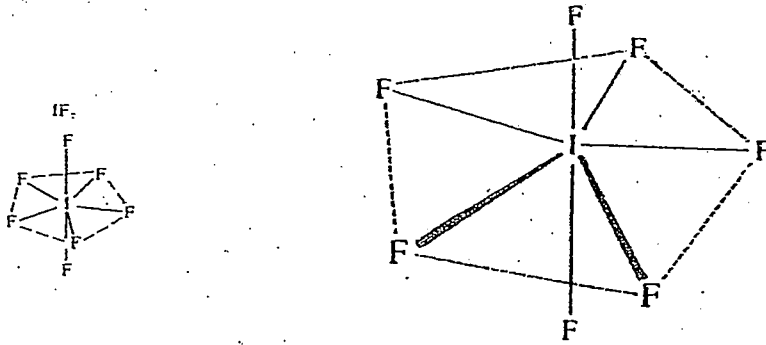


ب) اگر اتم مرکزی یک جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد، دارای هفت جفت الکترون در لایه ظرفیت خود خواهد بود. شش جفت الکترون پیوندی با آرایش هشت وجهی در اطراف اتم مرکزی و یک جفت ناپیوندی در مرکز یک وجه آن قرار می‌گیرد. در این صورت مولکول به شکل هشت وجهی غیرمنتظم (انحراف یافته) در می‌آید. مانند مولکول XeF_6 که شکل آن چنین است:



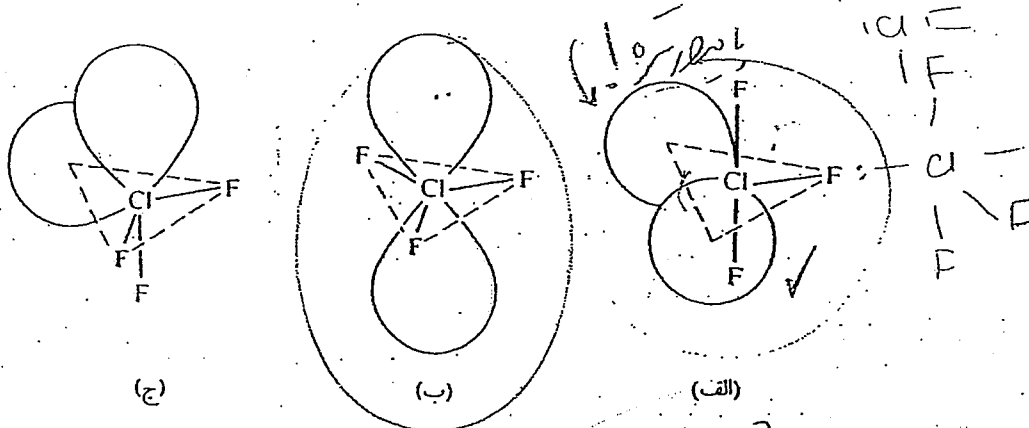
۶) مولکول هشت اتمی AB_7

در این مولکولها، اتم مرکزی فاقد الکترون ناپیوندی و دارای هفت جفت الکترون پیوندی است که با آرایش دو هرمی با قاعده پنج ضلعی منتظم در اطراف آن قرار می‌گیرند. در این صورت، شکل مولکول به صورت دو هرمی با قاعده مشترک پنج ضلعی منتظم در می‌آید. مانند، مولکول IF_7 که شکل آن چنین است:



مثال ۱۰۶

بر اساس نظریه VSEPR، توضیح دهید که کدام ساختار زیر برای مولکول ClF_3 پایدارتر است؟



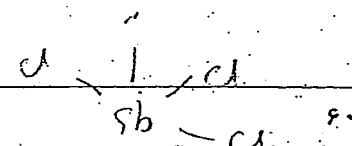
حل:
 الف) $b-b = 2$; $lp-bp = 4$; $lp-lp = 0$
 ب) $b-b = 0$; $lp-bp = 6$; $lp-lp = 0$
 ج) $b-b = 2$; $lp-bp = 2$; $lp-lp = 1$

با توجه به تعداد جفت الکترونی پیوندی و ناپیوندی و زاویه‌های بین آنها، در مورد دافعه جفت الکترونی در

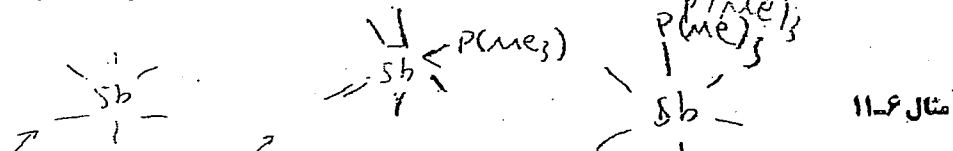
هر ساختار، می‌توان نوشت:

- الف) $b-b = 2$ دافعه ; $lp-bp = 4$ دافعه ; $lp-lp = 0$ دافعه
 ب) $b-b = 0$ دافعه ; $lp-bp = 6$ دافعه ; $lp-lp = 0$ دافعه
 ج) $b-b = 2$ دافعه ; $lp-bp = 2$ دافعه ; $lp-lp = 1$ دافعه

چون دافعه جفتهای ناپیوندی بسیار زیاد است، ساختار (ج) بسیار ناپایدار است. چون دافعه $lp - bp$ نیز به نسبت



زیاد و میزان آن در ساختار (الف) از ساختار (ب) کمتر است، پس، ساختار (الف) پایدارترین ساختار است.



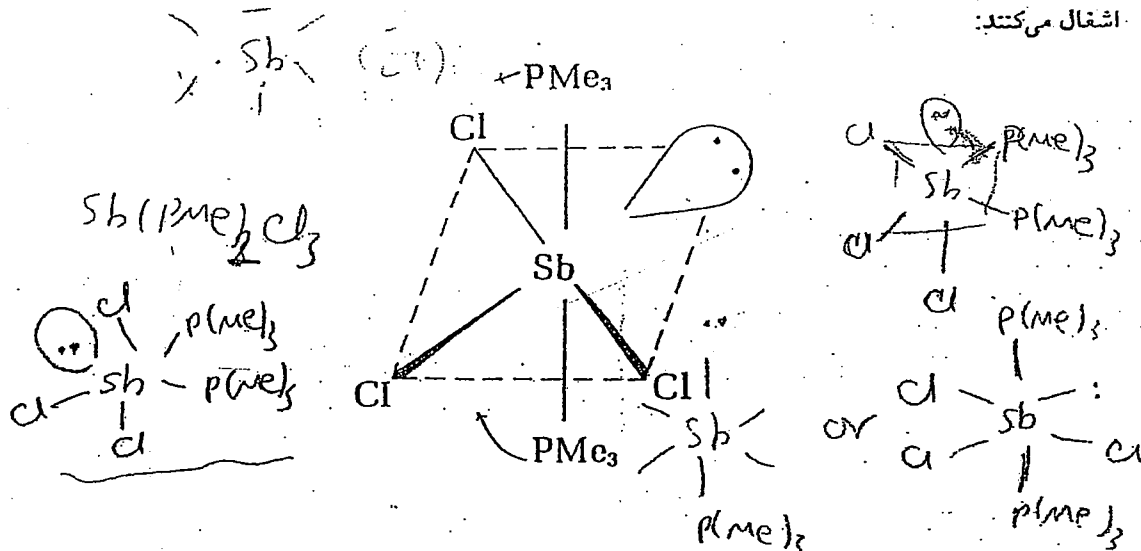
ساختار مولکولی $(Me_3P)_2SbCl_5$ و $(Me_3P)_3SbCl_5$ ، $(Me_3P)_2SbCl_3$ ، $(Me_3P)SbCl_3$ را

بر اساس نظریه VSEPR رسم کنید و اندازه تقریبی زاویه های پیوندی اطراف اتم مرکزی را معین کنید.



در مولکول Me_3PSbCl_3 اتم مرکزی (Sb) دارای چهار جفت الکترون پیوندی و یک جفت الکترون ناپیوندی است (Me_3PSbCl_3) ، بنابراین، باید ساختار دو هرمی مثلثی داشته باشد و در آن جفت الکترون ناپیوندی، گروه Me_3P و یک اتم Cl در قاعده مشترک قرار گیرند. به علت دافعه جفت الکترون ناپیوندی، زاویه $ClSbCl$ از 120° کوچکتر است.

در مولکول $(Me_3P)_2SbCl_3$ ، اتم مرکزی شش جفت الکترون دارد که با آرایش هشت وجهی اطراف آن قرار می گیرند. دو گروه Me_3P وضعیت قرانس را نسبت به یکدیگر و سپس را نسبت به الکترون ناپیوندی و اتمهای کلر اشغال می کنند:



در مورد مولکول Me_3PSbCl_3 ، اتم مرکزی شش جفت الکترون پیوندی دارد که با آرایش هشت وجهی (نامنتظم) در اطراف آن قرار دارند. چهار اتم کلر در وضعیت استوایی قرار می گیرند. زاویه های $ClSbCl$ و $ClSbP$ حدود 90° اند.

در مولکول $(Me_3P)_2SbCl_5$ ، اتم مرکزی هفت جفت الکترون پیوندی دارد که با آرایش دو هرمی با قاعده پنج

ضلعی در اطراف آن قرار دارند و دو گروه Me_3P وضعیت محوری را اشغال می‌کنند. زاویه PSbP برابر 180° و زاویه CIPCl برابر 172° است.

✓ ۱۲ نیروهای ضعیف بین مولکولی (نیروهای وان دروالسی)

این نوع نیروهای جاذبه ضعیف، بین مولکولهای کووالانسی برقرار می‌شود و به طور کلی نیروهای وان دروالسی نامیده می‌شوند و منشای آنها جاذبه هسته اتمهای یک مولکول بر الکتروتهای لایه خارجی مولکولهای مجاور است و می‌توان آنها را به چند دسته تقسیم کرد.

این نیروها در مولکولهای کووالانسی با نیروهای هیدروژن و نیروهای دوقطبی

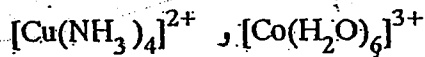
الف) تأثیرهای متقابل یون - دوقطبی

این تأثیرهای متقابل، بین مولکولهای قطبی و یونها به وجود می‌آید و در جهت مشخصی اثر می‌کند. انرژی جاذبه این تأثیرهای ضعیف از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$E = \frac{|Z|\mu}{r_0^2} \quad (۲۰-۶)$$

که در آن $|Z|$ قدر مطلق بار یون، μ ممان دوقطبی مولکول (برحسب دای)، r_0 فاصله بین مرکز مولکول قطبی و مرکز یون (برحسب سانتیمتر) است.

حل شدن ترکیبهای یونی را در حلالهای قطبی مانند آب، حلالپوشی گویند و آبیوشی یونها را براساس همین تأثیرهای متقابل می‌توان توجیه کرد. یونهای آبیوشده (هیدراته) یا حلالپوشیده (سولواته)، در بیشتر موارد پایدار کافی دارند، به ویژه در مورد عنصرهای واسطه به صورت یونهای کمپلکسهای در محلول و یا در شبکه بلور به طور کامل پایدارند. مانند یونهای کمپلکس:

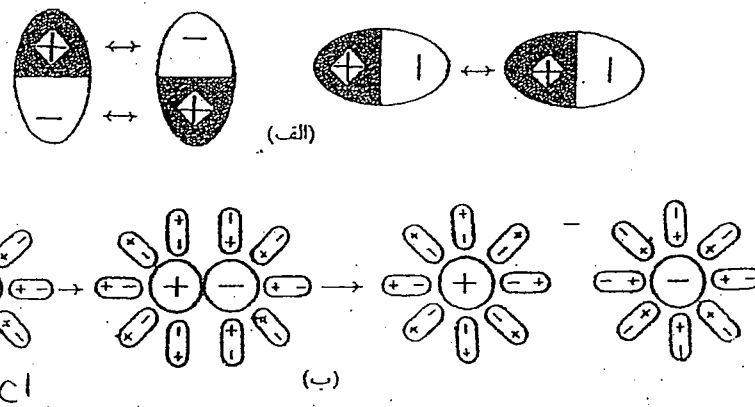


ب) تأثیرهای متقابل دوقطبی - دوقطبی (سوسر)

این نوع تأثیرهای متقابل بین مولکولهای قطبی به ویژه در حالت مایع و جامد پدید می‌آید و عامل اصلی حل شدن ترکیبهای قطبی در حلالهای قطبی، تفکیک یونی مولکولهای قطبی در حلالهای قطبی، مانع شدن و یا جامد شدن گازهایی است که مولکول قطبی دارند. چون این نوع تأثیرهای متقابل اولین بار توسط کینسون در سال ۱۹۱۲

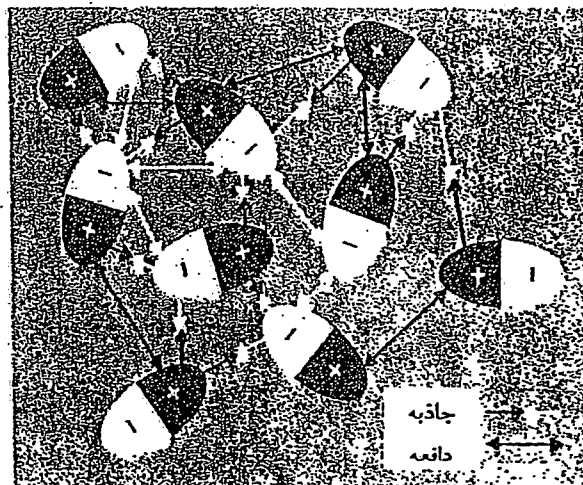
1. Van der Waals forces
2. Ion - dipole interactions
3. Dipole - dipole interactions

بررسی شد، اثر کسوم^۱ نام دارد. وقتی دو مولکول قطبی به هم نزدیک می‌شوند، طوری نسبت به یکدیگر جهت‌گیری می‌کنند تا قطبهای ناهمنام آنها در مقابل یکدیگر در راستای محور مشترک خود (یا در میدان الکتریکی در راستای میدان) قرار گیرند. چون این عمل به نام جهت‌گیری مولکولهای قطبی موسوم است، از این رو، این نوع تأثیرهای متقابل را اثر جهت‌گیری^۲ نیز می‌گویند. در شکل ۲۶-۶ دو نوع جهت‌گیری متفاوت مولکولهای قطبی و چگونگی تفکیک یونی مولکول قطبی در حلال قطبی نشان داده شده است.



شکل ۲۶-۶ (الف) دو نوع جهت‌گیری دو قطبیه (ب) چگونگی تفکیک یونی مولکول دو قطبی به وسیله حلال قطبی

همان طور که در شکل ۲۷-۶ نشان داده شده است، امکان حالت‌های غیر مشخص جهت‌گیری مولکولهای قطبی که بین این دو حالت حد قرار دارد، نیز وجود خواهد داشت.



شکل ۲۷-۶ جهت‌گیری نامنظم القایی دو قطبیه

1. Keesom effect

2. Orientation effect

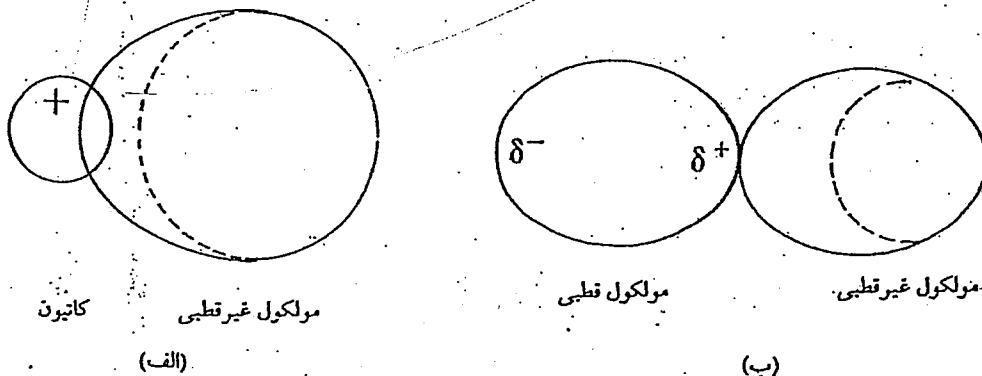
انرژی جاذبه این تأثیرها، از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$E = \frac{2\mu_1 \mu_2}{r^2} \quad (21-6)$$

که در آن $\mu_1 \mu_2$ همانهای الکتریکی دو مولکول قطبی و r فاصله مرکزهای دو مولکول است. این تأثیرهای متقابل فقط در فاصله‌های کوتاه قابل توجه است. از این رو، در حالت گازی، مقدار آنها قابل چشمپوشی است. این نوع تأثیرهای متقابل بین مولکولها، سبب می‌شود که دماهای ذوب و جوش موادی که مولکول قطبی دارند، نسبت به دماهای ذوب و جوش موادی که دارای مولکولهای غیرقطبی اند، بالاتر باشد. برای مثال، مولکولهای NH_3 و OF_2 که قطبی اند، به ترتیب در 129°C و 144°C می‌جوشند. در صورتی که CF_4 که جرم مولکولی بیشتری دارد از آنها زود جوش تر است (در 161°C می‌جوشد).

ج) تأثیرهای متقابل دو قطبهای دائمی - القایی - در قطبها

هرگاه یک مولکول قطبی (یا یک یون) در مجاورت یک مولکول غیرقطبی و خشی قرار گیرد، امکان پیدایش تغییراتی در شکل ابرالکترونی متقارن مولکول غیرقطبی، به وسیله مولکول قطبی (یا به وسیله ذره باردار) مجاور و به هم خوردن تقارن آن وجود دارد. در نتیجه مولکول غیرقطبی به صورت مولکول قطبی در می‌آید و به نوبه خود این قطبیت را در مولکول مجاور که قابلیت قطبی شدن دارد، القا می‌کند. بدین ترتیب تمام مولکولهای غیرقطبی نزدیک بهم، یکی پس از دیگری به صورت مولکولهای قطبی در می‌آیند و بین آنها نیروی جاذبه الکتروستاتیک به وجود می‌آید. در شکل ۲۸-۶ قطبی شدن یک مولکول غیرقطبی به وسیله یک ذره باردار و یا به وسیله یک مولکول نشان داده شده است.



شکل ۲۸-۶ (الف) قطبی شدن مولکول غیرقطبی به وسیله یک ذره باردار
(ب) قطبی شدن مولکول غیرقطبی به وسیله یک مولکول قطبی

این نوع تأثیرهای متقابل، اولین بار در سال ۱۹۲۰ توسط دبای^۱ مورد مطالعه قرار گرفت، از این رو، آن را اثر القای دیبای می نامند. حل شدن برخی از ترکیبهای یونی را در برخی از حلالهای غیرقطبی، یا حل شدن برخی از مواد غیرقطبی را در حلالهای قطبی و تشکیل هیدراتهای پایدار گازهای نجیب Kr و Xe را می توان براساس این نوع تأثیرهای متقابل توجیه کرد.

انرژی جاذبه این تأثیرهای متقابل چندان زیاد نیست و با افزایش فاصله به سرعت کاهش می یابد، از این رو، فقط در فاصله های بسیار کوتاه برای مثال، در حالت مایع و به ویژه در حالت جامد قابل توجه است و مقدار آن از رابطه های ۲۲-۶ و ۲۳-۶ قابل محاسبه است.

$$E = \frac{|Z|\alpha}{2r^4} \quad (22-6)$$

$$E = \frac{\mu^2 \alpha}{r^6} \quad (23-6)$$

$$\frac{1}{r^6} \quad \alpha \quad \mu^2$$

در این رابطه ها، Z بار یون، r فاصله بین مرکزهای یون و مولکول یا فاصله مرکزهای دو مولکول، μ ممان دو قطبی مولکول قطبی القاکننده و α قطبش پذیری^۲ الکترونی مولکول است.

مفهوم قطبش پذیری (برای یون و مولکول) (برای ابر الکترونی)
جابه جاشدن الکترونها موجب تغییر شکل ابر الکترونی هر یک از اتمهای موجود در مولکول می شود. نتیجه تأثیرهای حاصل از این جابه جایی، از بین رفتن تقارن ابر الکترونی مولکول است (اگر یک مولکول غیرقطبی در یک میدان الکتریکی به شدت E ولت قرار گیرد، به صورت یک دو قطبی با ممان الکتریکی μ در می آید که μ به E و در

اصطلاح، قطبش پذیری (α) این مولکول غیرقطبی در میدان الکتریکی E می نامند) یعنی داریم:

$$\alpha = \frac{\mu}{E} \quad (24-6)$$

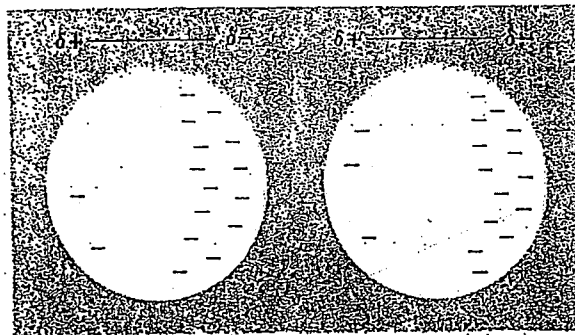
هر چه قطبش پذیری مولکول غیرقطبی و قدرت قطبی کنندگی مولکول قطبی (یا یون) بیشتر باشد، مقدار

نیروی تأثیرهای متقابل دو قطبهای القایی بیشتر خواهد بود.

(د) تأثیرهای متقابل دو قطبهای القایی لحظه‌ای

در مولکولهای غیرقطبی، به علت اینکه امکان بروز عدم تقارن لحظه‌ای (یا تضادفی) در توزیع الکترونها، در هر لحظه وجود دارد، امکان پیدایش قطبش لحظه‌ای و ممان الکتریکی لحظه‌ای در این نوع مولکولها وجود دارد. برای مثال، در مورد مولکول H_2 و یا اتم هلیم (He) که هر کدام دو الکترون دارند، ممکن است در تمام لحظه‌ها هر دو الکترون به فاصله برابر از هسته قرار نداشته و یا نیروی دافعه بین آنها و جاذبه بین هسته برای آنها در تمام لحظه‌ها یکسان نباشد. در نتیجه، عدم تقارن لحظه‌ای در توزیع ابرالکترونی آنها به وجود می‌آید که منشای ممانهای لحظه‌ای در آنهاست. با توجه به اینکه این ممانهای لحظه‌ای جهت خاصی ندارند، در مجموع و در طول زمان معین برآیند آنها برابر صفر است و مولکول دارای قطبیت و ممان دائمی نیست. اما در هر لحظه مولکول را می‌توان قطبی در نظر گرفت که موجب القای قطبش در مولکولهای مجاور می‌شود.

مایع شدن گازهای نجیب و گازهایی که مولکولهای غیرقطبی دارند مانند هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، فلورون و کلر و جامد شدن این نوع مواد را بر اساس همین تأثیرهای متقابل ضعیف می‌توان توضیح داد. در شکل ۲۹-۶ طرحی از پیدایش قطبش لحظه‌ای و القای آن در مولکولهای غیرقطبی نشان داده شده است.



شکل ۲۹-۶ طرحی از پیدایش قطبیت لحظه‌ای و القای قطبش لحظه‌ای در مولکول گاز نجیب

انرژی جاذبه این تأثیرهای متقابل با افزایش فاصله بین مولکولی به سرعت کاهش می‌یابد و مقدار آن از

رابطه‌های زیر به دست می‌آید:

$$\left. \begin{aligned} E &= -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^6} & (25-6) \\ E &= -\frac{3I\alpha^2}{4r^6} & (26-6) \end{aligned} \right\}$$

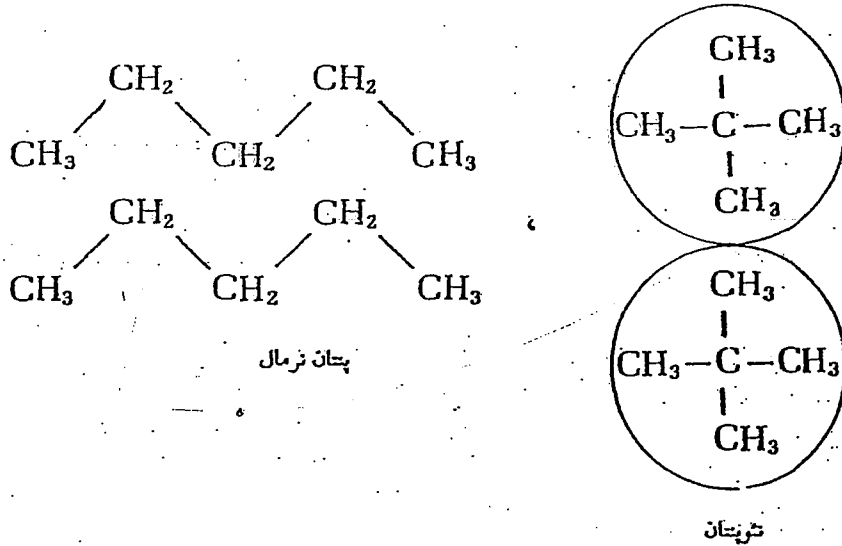
← ممان
← انرژی

1. Instantaneous (momentary) dipole - induced dipole interactions.

اینم بیان اصل
 و اینم بیان
 قطبش القایی
 و اینم بیان
 ممان القایی
 و اینم بیان
 انرژی
 و اینم بیان
 انرژی

در این رابطه‌ها، Δ میانگین مسانهای دو قطبی لحظه‌ای و I انرژی یونش مولکول غیرقطبی (یا اتم گاز نجیب) است. چون این نوع تأثیرها اولین بار توسط لاندن^۱ در سال ۱۹۳۰ بررسی شد به اثر لاندن (اثر پاشیدگی)^۲ موسوم است. به طور کلی، سه عامل اصلی یعنی تعداد الکترونها، حجم مولکول و شکل آن در تعیین مقدار نیروهای وان دروالسی دخالت دارند و هر چه تعداد الکترونها، حجم مولکول و سطح تماس مولکولها با یکدیگر بیشتر باشد، مقدار نیروهای وان دروالسی بیشتر خواهد شد.

برای مثال، پتان نرمال که دارای ساختار خطی (زیگزاگ مانند) است در ۲۶°C می‌جوشد در صورتی که نتوپتان که ساختاری به تقریب کروی دارد، در ۹۵°C می‌جوشد. یعنی، با وجود اینکه جرم مولکولی و تعداد الکترونها هر دو ترکیب برابر است، بین نقطه جوش آنها ۲۷°C تفاوت وجود دارد. علت این امر را می‌توان این طور توجیه کرد که سطح تماس بین مولکولهای پتان نرمال بیشتر است و سبب افزایش مقدار نیروهای لاندن بین آنها می‌شود. مولکولهای نتوپتان به علت کروی بودن، سطح اندکی دارند. در نتیجه، مقدار نیروی لاندن بین آنها کمتر و دمای ذوب آنها پایتر است.



افزایش دمای جوش و ذوب هالوژنها (از بالا به پایین در گروه) را نیز می‌توان براساس افزایش تدریجی تعداد الکترونها و افزایش حجم مولکول هالوژن از بالا به پایین در گروه توجیه کرد، که سبب زیادتر شدن نیروی لاندن و افزایش نیروی جاذبه بین مولکولی در آنها می‌شود.

علت این امر نیز شده و در نظر داشته باشید

۱. London ۲. Dispersion effect

نمونه‌های جالب دیگری از مواد که در آنها به روشی می‌توان تأثیر نیروهای وان دروالسی را بر نقطه‌های ذوب و جوش مشاهده کرد، ایزومرهای سیسی و ترانس در مشتقات آلکنهاست. ایزومرهای سیسی که نامتقارن و قطبی‌اند دارای نیروهای جاذبه بین مولکولی (تأثیرهای متقابل دو قطبی - دو قطبی) قوی‌تر بوده و نقطه جوش آنها بالاتر است. اما در ایزومرهای ترانس که متقارن و غیرقطبی می‌باشند، نیروهای جاذبه بین مولکولی ضعیفتر بوده و جدا شدن مولکولها از یکدیگر آسانتر و در نتیجه نقطه جوش آنها پایینتر است. در مورد انجماد، این ترتیب معکوس می‌شود، زیرا، مولکولهای ایزومر ترانس که شکل متقارن دارند، بهتر در موضعی شبکه‌ای جای می‌گیرند و شبکه‌های منظمتر، متراکمتر و پایدارتری به وجود می‌آورند و در هم ریختن نظم این نوع شبکه‌ها انرژی بیشتری لازم دارد و در نتیجه نقطه ذوب آنها از ایزومرهای سیسی بیشتر است.

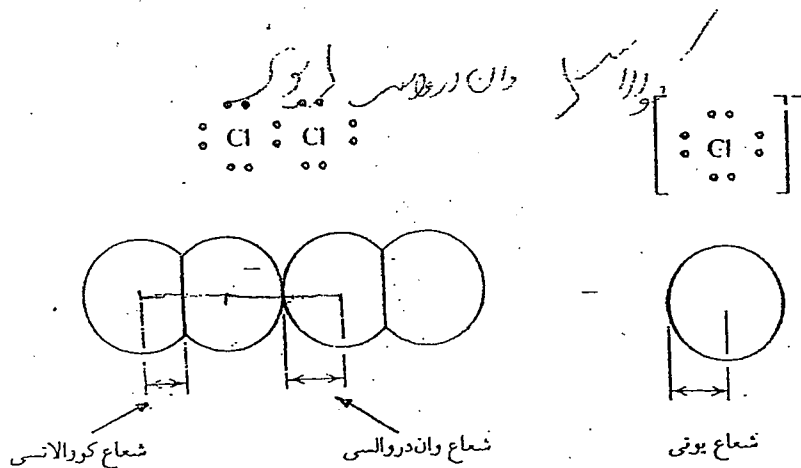
در جدول ۹-۶، قدرت نسبی پیوندها، نیروهای بین مولکولی و وابستگی آنها به فاصله (r) نشان داده شده است.

جدول ۹-۶ مقایسه قدرت نسبی انواع پیوندها و چگونگی وابستگی آنها به فاصله

نمونه	فاصله مؤثر	نحوه وابستگی به فاصله	قدرت نسبی	نوع تأثیرات متقابل
Li-Li, H-H	نسبتاً زیاد	بیچیده است	بسیار قوی	پیوند کووالانسی
NaCl ۷۷۰ kJ/mol	نسبتاً زیاد	$1/r$	بسیار قوی	پیوند یونی
$K(H_2O)_6^+$ ۲۰۰ kJ/mol	کوتاه	$1/r^2$	قوی	یون - دو قطبی
$NF_3 - NF_3$ ۲۰۰ kJ/mol	کوتاه	$1/r^2$	متوسط	دو قطبی - دو قطبی
—	بسیار کوتاه	$1/r^2$	ضعیف	یون - دو قطبی القایی
$Xe(H_2O)_x$	فروق ماده کوتاه	$1/r^6$	بسیار ضعیف	دو قطبی دائمی - دو قطبی القایی
$CH_4 - CH_4, H_2 - H_2$ ۰.۱-۰.۵ kJ/mol	فروق ماده کوتاه	$1/r^6$	بسیار ضعیف	دو قطبی لحظه‌ای - دو قطبی القایی

۶-۱۳ شعاع وان دروالسی

نصف فاصله بین هسته‌های دو اتم مشابه از دو مولکول مجاور مناسب برهم را در اصطلاح، شعاع وان دروالسی آن اتم می‌نامند. در شکل ۶-۳ شعاع‌های کووالانسی (R_{cov})، وان دروالسی (R_{VDW}) و یونی (R_{ionic}) برای اتم کلر نشان داده شده است.



شکل ۶-۳ مقایسه شعاع‌های کووالانسی، وان دروالسی و یونی کلر

در جدول ۶-۱ نیز طول شعاع وان دروالسی برخی از عنصرهای گروه‌های جدول تناوبی داده شده است.

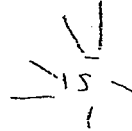
جدول ۶-۱ شعاع وان دروالسی برخی از عنصرها بر حسب $\text{pm} (\text{Å} \times 10^{-2})$

	H			
	120			
C	N	O	F	Ne
170	155	152	147	154
Si	P	S	Cl	Ar
210	180	180	175	188
	As	Se	Br	Kr
	185	190	185	202
		Te	I	Xe
		206	198	216

* این مقادیر از مقاله، A. Bondi *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 441 گرفته شده است.

در مورد نافلزها، شعاع وان دروالسی به تقریب با شعاع آبیونی آنها و در مورد فلزها با شعاع فلزی در شبکه بلور آنها،

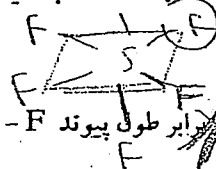
برابر است. ρ



مثال ۱۲-۶

طول پیوند S-F در مولکول SF_6 برابر 1.56 \AA و شعاع وان دروالسی گوگرد و فلوئور به ترتیب برابر 1.80 \AA و 1.47 \AA است. فاصله S...S را در مولکول SF_6 جامد حساب کنید. (پیوند S-F...F-S را خطی در نظر بگیرید).

حل:



فاصله S...S بین دو مولکول SF_6 برابر طول پیوند S-F، شعاع وان دروالسی F...F (دو برابر شعاع وان دروالسی F) و طول پیوند S-F است، از این رو داریم:

$$S...S = S - F...F - S = 1.56 + 2 \times 1.47 + 1.56 = 6.06 \text{ \AA}$$

$$2(S-F) + 2(r_F) =$$

$$2(1.56) + 2(1.47)$$

۱۴-۶ پیوند هیدروژنی: همان روشی که در مورد سولفور دی اکسید و آب در مورد آمونیاک

وجود خواص غیر عادی برخی از مواد در حالت جامد یا مایع از جمله بالا بودن دماهای ذوب و جوش، نشان

می‌دهد که نیروهای جاذبه بین مولکولی در آنها به اندازه‌ای زیاد است که نمی‌توان آن را به تأثیرهای متقابل ضعیف

بین مولکولی نسبت داد. آشنا ترین این نوع مواد، هیدروژن فلوئورید، آب و آمونیاک است که بسیاری از خواص آنها

از جمله دماهای جوش و ذوب آنها، از دماهای جوش و ذوب ترکیبهای مشابه خود، برای مثال، H_2S ، HCl و

PH_3 به طور غیر منتظره‌ای بالاتر است.

شاید تصور شود که علت این وضعیت غیر عادی، تقویت به نسبت زیاد این مولکولهاست (به ترتیب برابر

1.87 ، 1.84 و 1.47 دای). البته تا اندازه‌ای همین طور است. اما بررسی دقیق این پدیده غیر عادی نشان می‌دهد

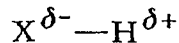
که باید نیروی جاذبه قویتر از نیروهای جاذبه دو قطبی - دو قطبی بین مولکولهای آنها برقرار باشد.

اگر به ساختار الکترونی مولکولهای HF ، H_2O و NH_3 توجه شود، می‌توان به موردهای مشترک بین آنها

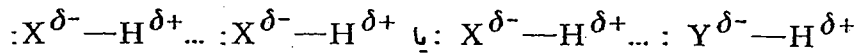
پی برد. این وجه‌های اشتراک، وجود دست کم یک پیوند کووالانسی با اتم هیدروژن و یک اوربیتال هیبریدی

ناپیوندی دو الکترونی اتم مرکزی بسیار الکترونگاتیو در هر یک از آنهاست.

اتمهای F، O و N که الکترونگاتیوی بالایی دارند، با هیدروژن پیوند کووالانسی به شدت قطبی به وجود می‌آورند، به طوری که هیدروژن به میزان قابل توجهی خصالت یک پروتون را پیدا می‌کند:



جفت الکترون ناپیوندی و قابل واگذاری روی اتم X (و یا اتم Y: از مولکول دیگر) و وجود H، این امکان را پدید می‌آورد که اتم هیدروژن، در نقش پل، اتمهای الکترونگاتیو دو مولکول را به یکدیگر متصل کند:



و در نتیجه، نیروی جاذبه‌ای که بین دو مولکول به وجود می‌آید، اگر چه از نیروی پیوند کووالانسی معمولی کمتر است، اما از جاذبه مربوط به نیروهای وان دروالسی شدیدتر است.

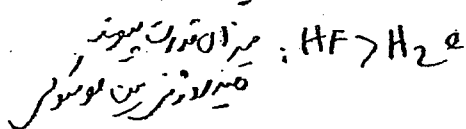
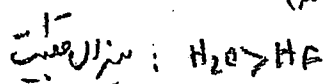
این نوع پیوند ویژه، که با دخالت اتم هیدروژن بین مولکولهای برخی از مواد به وجود می‌آید، پیوند هیدروژنی نامیده می‌شود و برای اینکه از پیوند کووالانسی معمولی متمایز شود، به طور معمول آن را به صورت چند نقطه (...) نشان می‌دهند.

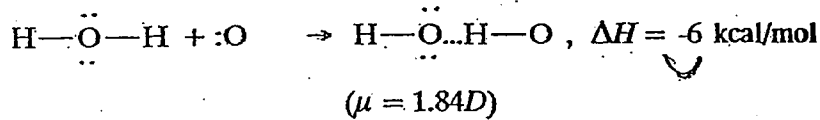
ماهیت پیوند هیدروژنی

تجزیه نشان می‌دهد که هر چه الکترونگاتیوی اتمهای X و Y بیشتر باشد، پیوند هیدروژنی $X \cdots Y$: آسانتر تشکیل می‌شود و استحکام آن بیشتر است. به همین دلیل، تمایل به تشکیل پیوند هیدروژنی در عنصرهای دوره دوم به ترتیب: $C-H > N-H > O-H > F-H$ و در عنصرهای گروه هفتم به ترتیب: $I-H > Br-H > Cl-H > F-H$ کاهش می‌یابد. از این بررسی می‌توان دریافت که هر چه در صد خصالت یونی یا قطبیت پیوند $X-H$ بیشتر باشد، تمایل آن به شرکت در تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر است و هر چه اتم Y آسانتر بتواند جفت الکترون ناپیوندی خود را به $H^{\delta+}$ واگذار کند، پیوند هیدروژنی حاصل قویتر است. مقایسه ΔH دو واکنش زیر تاییدی بر این مطلب است:



$$(\mu = 1.82D)$$





بر اساس این مشاهده‌های تجربی، می‌توان چنین نتیجه گرفت که پیوند هیدروژنی باید به طور عمده ماهیت

الکتروستاتیک (تأثیرهای متقابل دو قطبی - دو قطبی یا یون - دو قطبی) داشته باشد.



شاهد تجربی دیگری که ماهیت الکتروستاتیک پیوند هیدروژنی را تأیید می‌کند، این است که هر چه آرایش

اتمهای X، H و Y در کنار یکدیگر، به خط مستقیم نزدیکتر باشد پیوند هیدروژنی بین آنها قویتر خواهد بود. زیرا،

در این وضعیت، نیروی دافعه الکتروستاتیک بین دو مولکول به حداقل ممکن خود می‌رسد. اما در مورد یون HF_2^-

اتم هیدروژن، درست به ناصله برابر از دو اتم فلوئور قرار دارد. با توجه به این واقعیت نمی‌توان پذیرفت، که یکی از

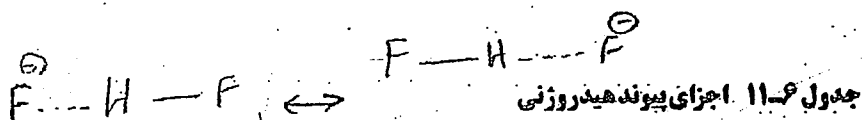
پیوندهای H-F ماهیت کووالانسی و دیگری ماهیت الکتروستاتیک داشته باشد. زیرا، در آن صورت، نباید انتظار

داشت که طول و یا انرژی دو نوع متفاوت از پیوند بین دو اتم با هم برابر باشد. برای توضیح این رویداد، می‌توان اثر

رزونانس عدم استقرار الکترونیهای π را مطرح کرد که بیانگر خصلت کووالانسی پیوند هیدروژنی است. به طور

خلاصه، همه عاملهای ذکر شده، می‌توانند در تشکیل پیوند هیدروژنی دخالت داشته باشند. گولسون^۱ در سال ۱۹۵۷

با بررسی پیوند هیدروژنی در بلور یخ، نتیجه‌های داده شده در جدول ۱۱-۶ را به دست آورد.



انرژی ΔH (kJ/mol)	نیروها
-۲۵	جاذبه الکتروستاتیک
-۲۳	رزونانس
+۳۵	دافعه الکتروستاتیک
-۱۲	نیروی لاندن
-۲۵	برآیند (نظری)
-۲۵٫۵	مقدار تجربی

قابل توجه است که تیروی لاتدن تا حدی نقش خنثی کردن دایعه الکتروستاتیک حاصل از نزدیک شدن الکترونهاى لایه خارجی آنها را داشته، موجب نزدیک شدن اتمهای تشکیل دهنده پیوند هیدروژنى و افزایش انرژی آن می شود.

با توجه به اینکه اثر همپوشانی و اثر رزونانس، یکدیگر را خنثی می کنند، می توان به این نتیجه رسید که پیوند هیدروژنى به طور عمده ماهیت الکتروستاتیک دارد.

انرژی پیوند هیدروژنى

پیوند هیدروژنى، پیوندی ضعیف است که انرژی آن در مواد متفاوت، به طور معمول بین ۱۰ تا ۵۰ کیلوژول بر مول (حدود $\frac{1}{20}$ میانگین انرژی پیوندهای کووالانسی) است. برای اندازه گیری انرژی پیوند هیدروژنى از گرمای تصعید استفاده می شود. چون موادی مانند هیدروفلوئوریک اسید و استیک اسید که در حالت گازی تا حدی تجمع حاصل می کنند، انرژی پیوند هیدروژنى در آنها به طور مستقیم از روی تغییرهای درجه تجمع مولکولی نسبت به دما قابل اندازه گیری است. در جدول ۱۲-۶ انرژی پیوند هیدروژنى در برخی از ترکیبها داده شده است.

طول پیوند هیدروژنى (در اتمهای هیدروژن و هیدروژن، هم نزدیک به هم، در اتمهای دیگر)

طول پیوند هیدروژنى از طول پیوند کووالانسی مشابه خود، بیشتر است. در مورد های استثنایی برای مثال، در یون HF_2^- که در پیش به آن اشاره شد، طول پیوندهای هیدروژنى و کووالانسی با هم برابر است و اتم هیدروژن به فاصله برابر از دو اتم فلورین قرار دارد (پیوند هیدروژنى متقارن). در مورد آنیونهای CH_3COO^- و $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ نیز وضعیت مشابهی وجود دارد. در جدول ۱۳-۶ طول پیوند کووالانسی و هیدروژنى و فاصله X و Y مقایسه شده است.

از دینامی

۲۰۰۴

جدول ۱۲-۶ انرژی پیوند هیدروژنی بین مولکولی در برخی از مواد

مولکولهایی که در پیوند هیدروژنی شرکت دارند	انرژی (kJ/mol)	پیوند
HF با استنها، الکها و اترها	۴۶	F-H...O
HF(g)	۲۹	F-H...F
HCl با استنها و الکها	۲۴-۲۵	Cl-H...O
اتانول یا مالیدمای الکیل	۱۵-۶	O-H...X
C ₆ H ₅ OH و RCO ₂ H، ROH، H ₂ O با خودشان و با استنها و اترها	۲۴-۸	O-H...O
C ₆ H ₅ OH و ROH، H ₂ O با آمینها و آمونیاک	۳۸-۶	O-H...N
C ₆ H ₅ OH و ROH، با تیواترها و تیوستنها	۲۱-۱۷	O-H...S
C ₆ H ₅ OH و ROH، با سلنولترها	۱۷-۱۳	O-H...Se
C ₆ H ₅ OH و ROH با هیدروکربنهای آروماتیک	۸-۴	O-H...π
C ₆ H ₅ OH با استنها و (BuO) ₃ PO	۸-۴	S-H...O
C ₆ H ₅ SH با C ₃ H ₅ N	۱۲-۸	S-H...N
C ₆ H ₅ SH با هیدروکربنهای آروماتیک	۴-۱	S-H...π
CCl ₃ با استنها و اترها	۱۵-۶	C-H...O
HCN با خودش، یا CCl ₃ و آمینها	۱۷-۶	C-H...N
RNH ₂ ، NH ₃	۱۷-۶	N-H...N
RNH ₂ با ROH و CH ₃ CONHCH ₃	۲۱-۱۷	N-H...O
N-متیل آنیلین با تیوکامفر	۲۵-۲۱	N-H...S
RNH ₂ با هیدروکربنهای آروماتیک	۸-۴	N-H...π

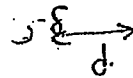
جدول ۶-۱۳ فاصله اتمهای X و Y، طول پیوند کووالانسی و طول پیوند هیدروژنی H...Y (بر حسب آنکستروم)

طول پیوند H...Y	طول پیوند X-H	فاصله X-H...Y	X-H...Y
۱٫۲	۱٫۲	۲٫۴	F-H...F
۱٫۷	۱٫۰	۲٫۷	O-H...O
۱٫۷	۱٫۰	۲٫۷	O-H...F
۱٫۹	۰٫۹	۲٫۸	O-H...N
۲٫۲	۰٫۹	۲٫۱	O-H...Cl
۲٫۰	۰٫۹	۲٫۹	N-H...O
۱٫۹	۰٫۹	۲٫۸	N-H...F
۲٫۴	۰٫۹	۳٫۳	N-H...Cl
۲٫۲	۰٫۹	۳٫۱	N-H...N
۲٫۴	۱٫۰	۳٫۴	N-H...S
۲٫۳	۱٫۲	۳٫۲	C-H...O

طول پیوند هیدروژنی تقریباً ۵٪ تا ۲۰٪ از طول پیوند کووالانسی است.

همان طور که دیده می شود، هرچه الکترونگاتیوی اتم X و یا اتم Y کمتر باشد، طول پیوند هیدروژنی H...Y بیشتر

است.



شرایط تشکیل پیوند هیدروژنی

با توجه به آنچه که گفته شد، می توان دو شرط اساسی برای تشکیل پیوند هیدروژنی پایدار، در نظر گرفت. این

دو شرط عبارت اند از:

(۱) بالا بودن الکترونگاتیوی اتمهای X و Y: بر همین اساس است که فلئور (الکترونگاتیویترین عنصر) قویترین پیوند

هیدروژنی و اکسیژن (الکترونگاتیوتر از نیتروژن) پیوند هیدروژنی قویتری در مقایسه با نیتروژن تشکیل می دهد.

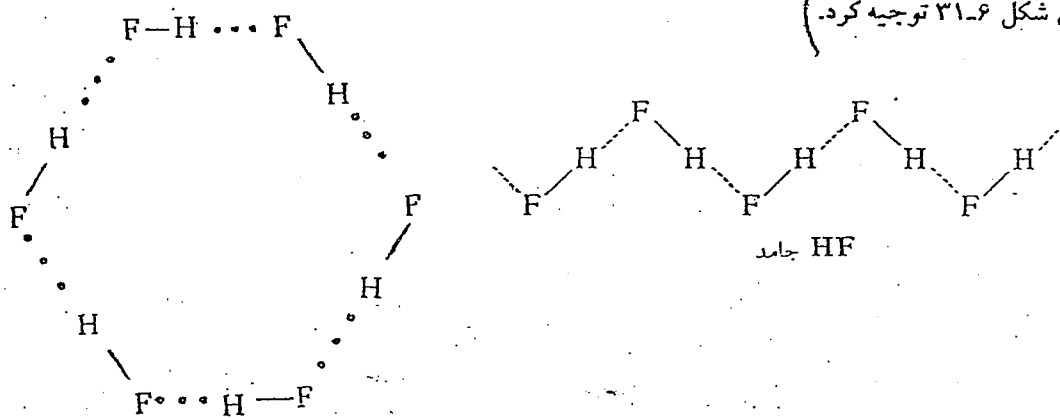
(۲) کوچک بودن اتمهای X و Y: با وجود اینکه دو اتم نیتروژن و کلر الکترونگاتیوی برابری دارند، چون اتم کلر از اتم

نیترژن بزرگتر است، برخلاف نیتروژن، کلر نمی تواند پیوند هیدروژنی تشکیل دهد.

جهت دار بودن پیوند هیدروژنی

(از بررسیهای انجام شده، به ویژه در حالت جامد، چنین بر می آید که پیوند هیدروژنی در راستای معینی تشکیل می شود. (یعنی، اتم Y در راستایی که همان راستای اوربیتال هیبریدی ناپیوندی اتم X است، به آن نزدیک می شود). بر همین اساس است که می توان زیگزاگی بودن ساختار $(HF)_n$ و یا حلقوی بودن ساختار $(HF)_6$ را

مطابق شکل ۳۱-۶ توجیه کرد.)



شکل ۳۱-۶ ساختار مولکولهای $(HF)_6$ و $(HF)_n$

۱۵ بررسی تأثیر پیوند هیدروژنی در خواص مواد

پیوند هیدروژنی ممکن است بین دو مولکول از یک یا دو ماده متفاوت تشکیل شود که در این حالت، آن را پیوند هیدروژنی بین مولکولی^۱ می نامند. همچنین ممکن است که پیوند هیدروژنی بین دو عامل در یک مولکول از ماده ای به وجود آید که در این صورت آن را پیوند هیدروژنی درون مولکولی^۲ می نامند.

تأثیر پیوند هیدروژنی بین مولکولی بر خواص مواد

در این حالت پیوند هیدروژنی سبب تجمع و گردهمایی مولکولها^۲ می شود و در موادی که نیروی بین مولکولی در آنها از نوع وان دروالسی است، سبب افزایش جاذبه بین مولکولی و شدت یافتن بسیاری از خواص فیزیکی آنها مانند

1. Inter - molecular hydrogen bond

2. Intra - molecular hydrogen bond

3. Molecular association

افزایش جرم حجمی، نقطه جوش، نقطه ذوب، ثابت دی الکتریک، چسبندگی، گرمای ویژه و گرمای تبخیر می شود.

اما در مورد جامدهای یونی که آب تبلور دارند، به علت تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب تبلور و یونها،

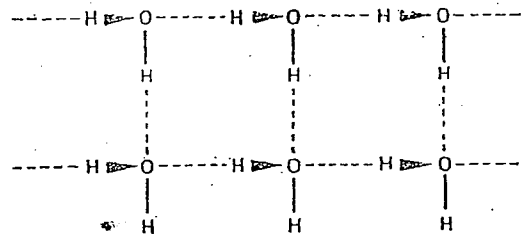
فاصله بین یونها افزایش، انرژی شبکه بلور کاهش و در نتیجه نقطه ذوب جامد یونی کاهش می یابد (ضعیفترین نقطه

شبکه در این نوع بلورها، همان محل تشکیل پیوندهای هیدروژنی است). البته ممکن است پیوند هیدروژنی در آب تبلور

پیوند هیدروژنی در آب تبلور باعث می شود که آن شکر چون دانه ها را کم کند

در حالت مایع، در دماهای بالا هر مولکول آب می تواند به وسیله اتم اکسیژن و دو اتم هیدروژن خود، یا سه

مولکول دیگر آب پیوند هیدروژنی برقرار کند:



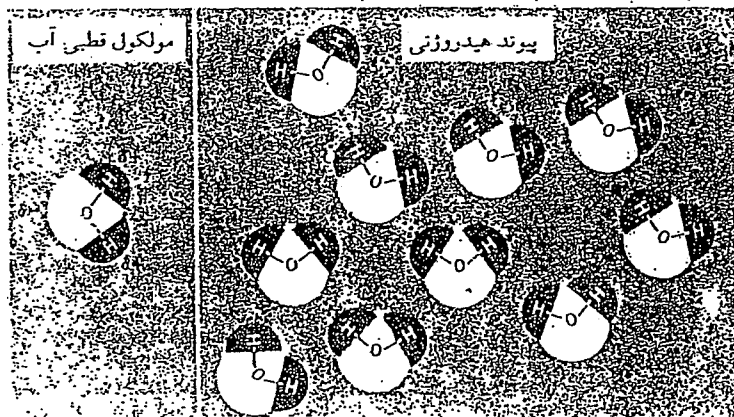
طول پیوند O...H برابر 1.7 \AA (طول پیوند کووالانسی O-H حدود 1 \AA است) و انرژی آن برابر 4.8 کیلوکالری بر مول است.

اما در یخ (یا شاید در آب مایع در دماهای پایین)، اتم اکسیژن هر دو جفت الکترون ناپیوندی خود را در پیوند هیدروژنی شرکت می دهد. در نتیجه، هر مولکول آب با ۴ مولکول دیگر آب با آرایش چهاروجهی

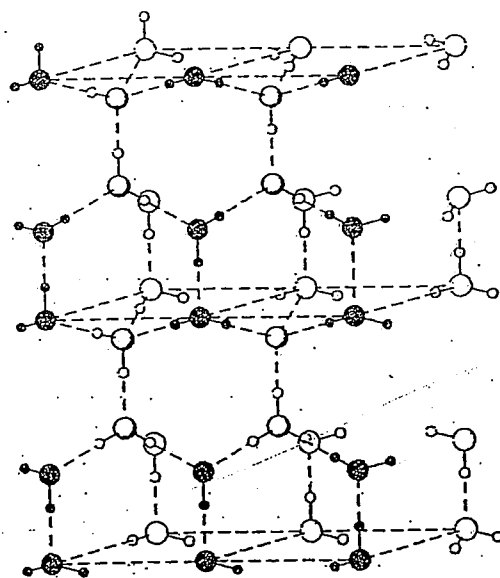
منتظم، مطابق شکل ۶-۳۲ با پیوند هیدروژنی متصل می شود و شبکه فضایی به نسبت بازی زا به وجود می آورد که در

هر صفحه شبکه ای آن، اتمها به صورت شش ضلعی منتظم توخالی قرار دارند. این ساختار سبب افزایش حجم و

کاهش چگالی آب در حالت جامد نسبت به حالت مایع می شود (شکل ۶-۳۳).



شکل ۳۲-۶ نمایش پیوند هیدروژنی چهار مولکول آب به یک مولکول آب مرکزی با آرایش چهاروجهی

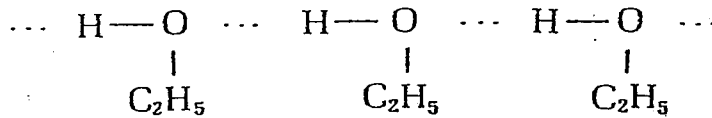


شکل ۳۳-۶ نمایش پیوند هیدروژنی در یخ

پیوند هیدروژنی در الکها

امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای الکها نیز وجود دارد. برای مثال، در مورد اتانول، تشکیل پیوند

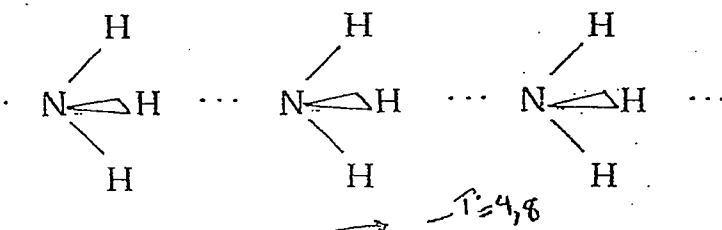
هیدروژنی را می توان چنین نشان داد:



پیوند هیدروژنی در آمونیاک

به دلیل الکترونگاتیوی به نسبت زیاد نیتروژن، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی قوی بین مولکولهای آمونیاک نیز

وجود دارد:



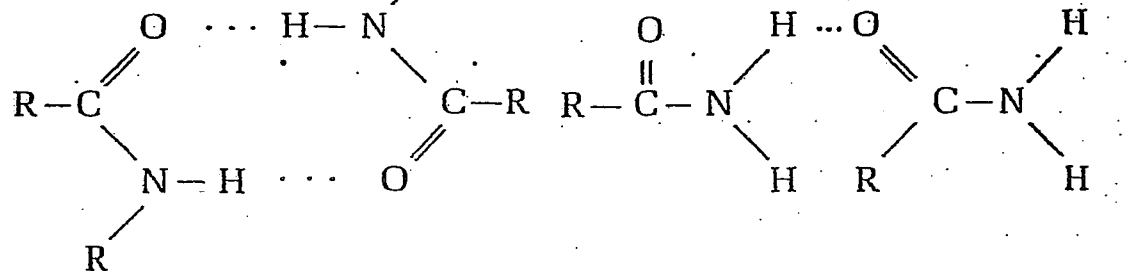
طول پیوند هیدروژنی در آمونیاک برابر ۲.۲ Å و انرژی پیوندی آن ۲ کیلوکالری بر مول است. پراش پرتو X آمونیاک جامد نشان داده است که سه اتم هیدروژن هر یک از مولکولهای آمونیاک متوجه جفت الکترون ناپیوندی نیتروژن اند و پیوند هیدروژنی در این حالت عادی نیست (انرژی چنین پیوندی بین هیدروژنها و جفت الکترون ناپیوندی برابر ۵.۴ کیلوژول به ازای هر اتم گرم هیدروژن).

تشکیل پیوند هیدروژنی در آمینها

در آمینها نیز مانند آمونیاک امکان تشکیل پیوند هیدروژنی وجود دارد. این امکان، در مورد آمینهای نوع اول بیشتر از آمینهای نوع دوم است (آمینهای نوع سوم، در عمل نمی توانند پیوند هیدروژنی تشکیل دهند). این عمل را می توان به اثر القایی مثبت بنیانهای الکیل و کاهش الکترونگاتیوی اتم نیتروژن نسبت داد. به همین علت دمای جوش تری متیل آمین (۴°C) از دمای جوش متیل آمین (۷°C) کمتر است.

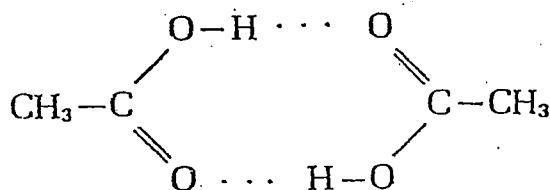
تشکیل پیوند هیدروژنی در آمیدها

اصولاً به دلیل خصالت الکترون گیری گروه $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$ ، آمیدها، بهتر از آمینها می توانند در تشکیل پیوند هیدروژنی شرکت کنند:



تشکیل پیوند هیدروژنی در اسیدهای کربوکسیلیک

بررسیهای دقیق از جمله اندازه گیری چگالی به حالت بخار و مطالعه به روش پراش پرتوهای الکترونی، نشان می دهد که برخی از اسیدهای کربوکسیلیک از جمله استیک اسید در حالت بخار و یا در حلالهای غیرقطبی، به صورت دایمر وجود دارند. دلیل آن امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی در این اسیدهاست:



در محلول آبی، مولکولهای اسید، ترجیح می دهد با مولکولهای آب پیوند هیدروژنی برقرار کند. فاصله بین دو اتم اکسیژن (O-H...O) از ۲٫۷۶Å در استیک اسید تا ۲٫۵۸Å در فرمیک اسید تغییر می کند.

تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی بین دو ماده متفاوت

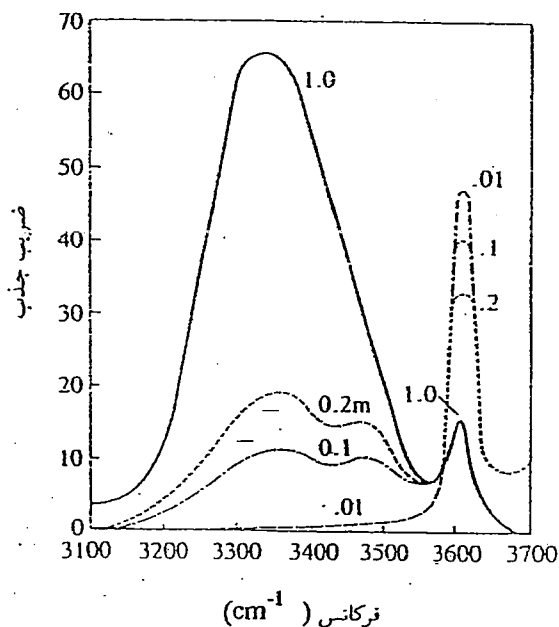
پیوند هیدروژنی نه تنها بین مولکولهای یک نوع ماده، بلکه بین مولکولهای دو ماده متفاوت که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند، نیز برقرار می شود. انحلال بسیاری از مواد را در آب و یا حلالیت بسیار زیاد برخی از مواد را در آب می توان به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و مولکولهای آن مواد، یا آنیونها و یا کاتیونها حاصل از تفکیک آن مواد در آب نسبت داد. مانند انحلال آمونیاک، مواد آلی مانند الکل، اسیدهای آلی، آمینها... و یا ترکیبهای یونی شامل یونهای CO_3^{2-} ، HCO_3^- ، HSO_4^- ، H_2PO_4^- و... و یا نمکهای آمونیم (NH_4^+) در آب یا خصلت بازی آمینها.

تأثیر پیوند هیدروژنی بین مولکولی در طیف IR گونههایی که گروه OH دارند

نوارهای جذبی طیف IR یک ترکیب بیشتر به شیوه های ارتعاشی ویژه مولکول یا گروههای عاملی مولکول مربوط است. پیوند هیدروژنی بین گروههای OH می تواند در فرکانس، پهنای نوار و شدت جذب IR که به ارتعاش کششی و یا خمشی گروههای OH مربوط است اثر بگذارد. برای مثال، همان طور که در شکل ۳۴-۶ نشان داده شده است، محلول رقیق یک الکل (یا هر ماده دیگری که از طریق پیوند هیدروژنی تجمع حاصل کند) در یک حلال بی اثر مانند کربن تتراکلرید فقط دارای یک نوار جذبی مشخص کننده ارتعاش کششی گروه OH ($\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$) است، اما با غلیظ کردن محلول، نوار جذبی پهن دیگری در فرکانسهای پایینتر ظاهر می شود که به تشکیل گونه های پلیمری

که با تشکیل پیوند هیدروژنی به وجود می‌آیند مربوط است، اطلاعات قابل توجهی از بررسی تعادل بین گونه‌های

پلیمری با گونه مونومر به وسیله داده‌های طیفی به دست می‌آید.



شکل ۴۴-۶ طیف جذبی ترسیویوتانول در CCl_4 با غلظتهای مولی متفاوت در دمای ۲۵°C

پیوند هیدروژنی یون-مولکول

جاذبه بین کاتیون-مولکول دو قطبی، یکی از جالبترین نمونه این جاذبه، جاذبه بین پروتون، H^+ ، و مولکول

آب و تشکیل یون اکسونیم، H_3O^+ است (برای مثال، $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$).

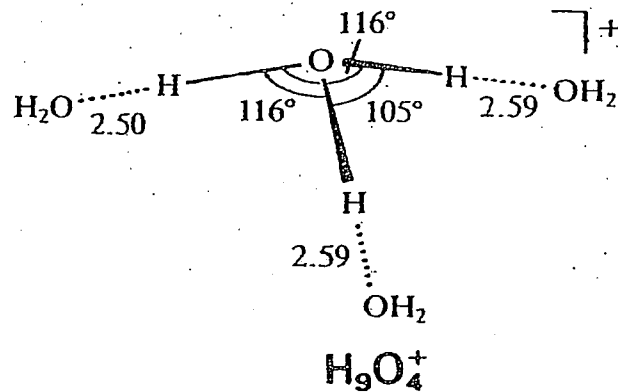
در سال ۱۹۵۴ ایگن^۱ نظر داد که پروتون با تشکیل پیوند هیدروژنی به صورت H_9O_4^+ با ساختاری که در

صفحه بعد نشان داده شده است در آب وجود دارد.

نتیجه‌های حاصل از بررسی گرمای ویژه محلول آبی هیدروکلریک اسید، ضریب فعالیت محلولهای آبی اسیدها

این نظر را تایید می‌کند. وجود یونهای اکسونیم از H_3O^+ تا H_9O_4^+ در حالت جامد در بلور ترکیبهای مانند

$\text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ به اثبات رسیده است.



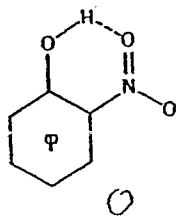
پیوند هیدروژنی درون مولکولی

اگر مولکول ماده‌ای دست کم دو عامل داشته باشد که امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنها در داخل مولکول، وجود داشته باشد، در این صورت پیوند هیدروژنی درون مولکولی به وجود می‌آید. این نوع پیوند هیدروژنی به تشکیل حلقه‌ای در مولکول منتهی می‌شود. از این رو، آن را گاهی در اصطلاح «گیلیت شدن» نیز می‌گویند. به علت حذف و یا کاهش خصالت مربوط به عوامل اکسیژن‌دار یا هیدروژن‌دار مولکول و درگیر شدن آنها در پیوند هیدروژنی درون مولکولی، بسیاری از خواص که در ارتباط با برقراری پیوند بین مولکولهای آن ماده با یکدیگر و یا بین مولکولهای آن ماده و مولکولهای حلال قطبی به ویژه آب است، کاهش می‌یابد. برای مثال، انحلال‌پذیری ماده در آب و یا در حلالهای قطبی دیگر کاهش، اما در حلالهای غیرقطبی افزایش می‌یابد. همچنین، چگالی و دمای جوش ماده کاهش یافته و در مقابل، قرارت و فشار بخار آن افزایش می‌یابد. نمونه‌های متداول تشکیل پیوند درون مولکولی عبارت‌اند از:

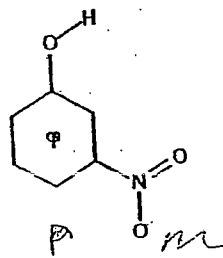
تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی در نیتروفنیل

ایزومر اورتونیتروفنیل از دو ایزومر دیگر خود فرارتر و زود جوش‌تر است و حلالیت آن نیز در آب از دو ایزومر دیگر کمتر، اما در حلالهای غیرقطبی بیشتر است. این موضوع را می‌توان به سهولت تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ایزومر اورتو (به دلیل نزدیکی بودن دو عامل) و دشوارتر بودن یا عدم امکان تشکیل پیوند هیدروژنی در ایزومرهای متا و یا پارا نسبت داد که به علت درگیر شدن گروههای عاملی موجود در مولکول، در پیوند هیدروژنی،

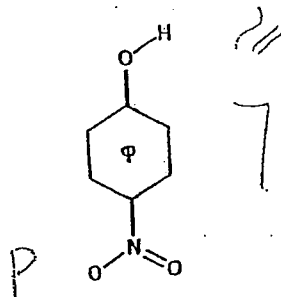
پیوند بین مولکولی با مولکولهای دیگر و از جمله با مولکول آب را دشوار و یا غیرممکن می‌سازد. این عمل سبب کاهش چگالی، افزایش فراریت و کاهش حلالیت ایزومر اورتو در آب در مقایسه با دو ایزومر دیگر می‌شود:



نقطه جوش = 116°C ✓

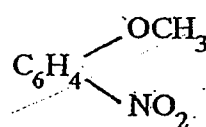


نقطه جوش = 194°C



نقطه جوش = 201°C

(نیتروفتوکسید متیل)، چون گروه متیل نمی‌تواند با



در مورد ایزومرهای

NO₂ پیوند هیدروژنی تشکیل دهد، سه ایزومر از نظر دمای جوش و انحلال پذیری در حلالها، تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارند.

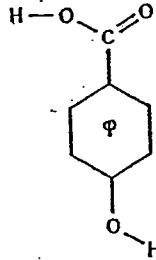
تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی در اسیدهای هیدروکسی بنزواتیک

بررسیهای تجربی نشان می‌دهد که ایزومر اورتو هیدروکسی بنزواتیک، در حلالهای کمی قطبی مانند اتر، بیشتر

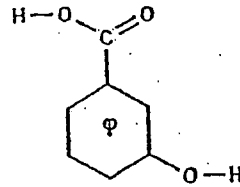
و در حلالهای قطبی مانند آب، بسیار کمتر از دو ایزومر دیگر حل می‌شود. این پدیده را می‌توان به امکان تشکیل

پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ایزومر اورتو و درگیر شدن عاملهای فتولی و اسیدی در این پیوند نسبت داد (این

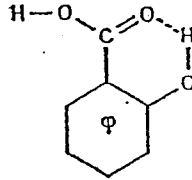
امکان در دو ایزومر دیگر وجود ندارد).



پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید



متاهیدروکسی بنزوئیک اسید



اورتوهیدروکسی بنزوئیک اسید

(سالیسیلیک اسید)

۱۶-۶ خواص مواد کووالانسی

تشخیص یک ماده کووالانسی از یک ماده یونی با بررسی خواص فیزیکی این مواد امکان پذیر است. اساس این تشخیص، تفاوتی است که بین پیوندهای موجود در ذره‌های این دو نوع ماده وجود دارد. برای بررسی این خواص و تشخیص مواد کووالانسی از مواد یونی، مواد کووالانسی را می‌توان به دو دسته متمایز تقسیم کرد.

(I) جامدهای مولکولی - که دارای ویژگیهای زیرند: سه سه حالت است هم در ۲ حالت (جامد و مایع)

(۱) در ساختار آنها، وجود مجموعه‌های مشخصی به صورت مولکول قابل تشخیص است که پیوند بین آنها در سه حالت (جامد، مایع و گاز) متفاوت است. بین این مولکولها نیروهای ضعیف وان دروالسی (جاذبه‌های مربوط به تأثیرهای متقابل دو قطبهای دائمی، دو قطبی دائمی - القایی و نیروی پراکندگی لاندن) و یا پیوند هیدروژنی برقرار است. از این رو، برخلاف مواد یونی که در شرایط معمولی فقط به حالت جامد وجود دارند، به هر سه حالت فیزیکی (گاز، مایع و جامد) یافت می‌شوند.

(۲) برخلاف مواد یونی که فقط مواد مرکب را شامل می‌شوند، بسیاری از مواد ساده و مرکب مانند اکسیژن، نیتروژن، کلر، هیدروژن، آمونیاک، و اوزون به صورت گاز، آب به صورت مایع و بالاخره فسفر و نئوتالین به صورت جامد را در برمی‌گیرند.

(۳) در حالت مایع، بیشتر دمای جوش به نسبت پایین و در حالت جامد نیز دمای ذوب پایین دارند و بسیاری از آنها فرارند و تصعید می‌شوند.

(۴) از نظر خواص الکتریکی، در هیچ یک از حالت‌های سه گانه رسانای جریان برق نیستند.

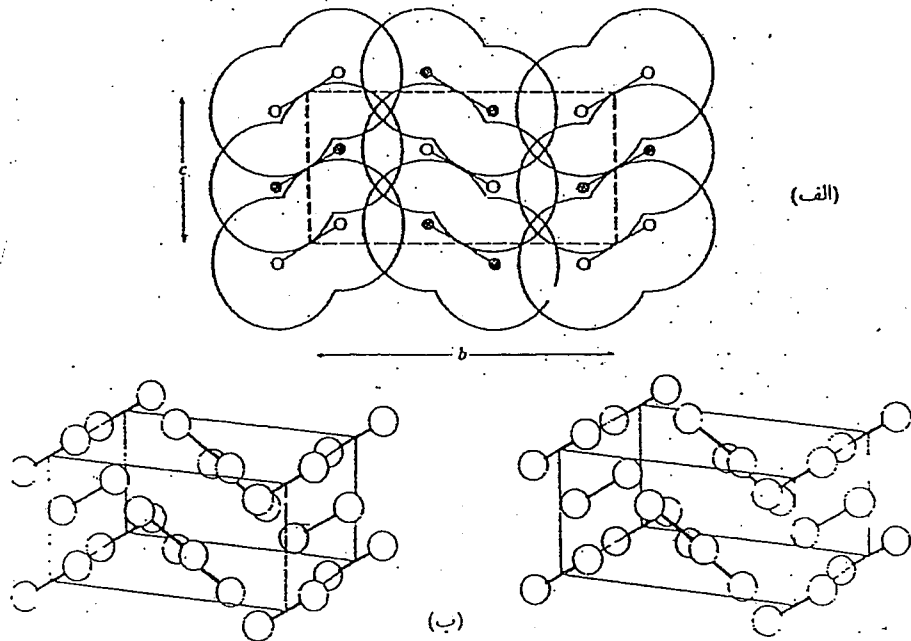
(۵) از نظر حلالیت، برخی از آنها که قطبی‌اند و یا می‌توانند پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، در حلال‌های قطبی مانند آب و الکل نیز حل می‌شوند و این محلولها در برخی موردها، رسانای جریان برق هستند (مانند محلول هیدروژن کلرید و آمونیاک). برخی دیگر که غیرقطبی‌اند، در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند و محلول‌های ناالکترولیت به وجود می‌آورند (مانند گوگرد که در سولفید کربن و یا ید که در بنزن به خوبی حل می‌شوند).

(۶) ساده‌ترین نوع موادی که در حالت جامد بلورهای مولکولی تشکیل می‌دهند، گازهای تجیب‌اند که در بلورهای آنها فقط اتمها یا آرایش انباشته مکعبی^۱ (در مورد نئون، آرگون، کریپتون و زنون) و یا انباشته هگزاگونالی^۲ (در مورد هلیم) است.

در جامدهایی که شامل مولکول‌های دو اتمی‌اند (مانند اکسیژن، نیتروژن و هالوژنها) چون شکل این مولکول‌های دو اتمی به طور کامل کروی نیست، ساختار بلوری آنها تا اندازه‌ای از تقارن کامل مکعبی فاصله دارد و همان طور که در شکل ۲۵-۶ نشان داده شده به صورت اورتورومبیک در می‌آید.

1. Cubic close packed

2. Hexagonal close packed



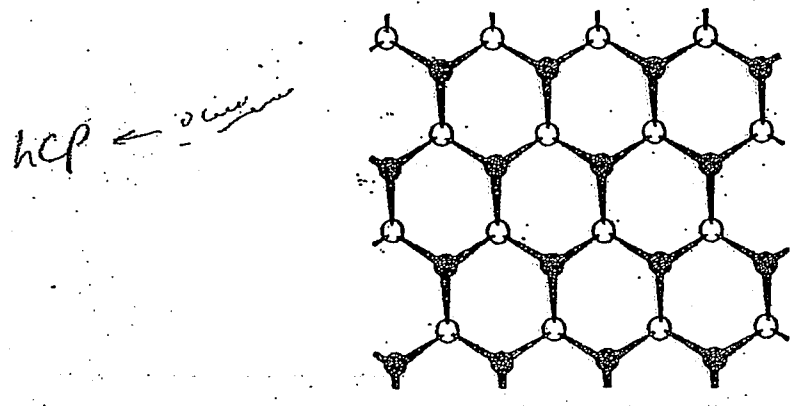
شکل ۳۵-۶ (الف) تصویر ساختار بلور اورتورومبیک Cl_2 ، Br_2 و I_2 روی صفحه bc
 (ب) منظره سه بُعدی انباشتگی Cl_2 ، Br_2 و I_2 در سلول واحد

گورگد (بی شکل یا پلاستیکی)، سلنیم و تلور ساختارهای بلوری مشابهی (یعنی، زنجیرهای مارپیچی که

محورهای آنها موازی است) دارند. در واقع، در این بلورها، انتقالی از بلور مولکولی به سمت بلور نیم-فلزی مشاهده می شود. زیرا، خواص الکتریکی این بلورها نشان می دهد که نیروهای جاذبه بین زنجیره ها نمی تواند منحصراً از نوع

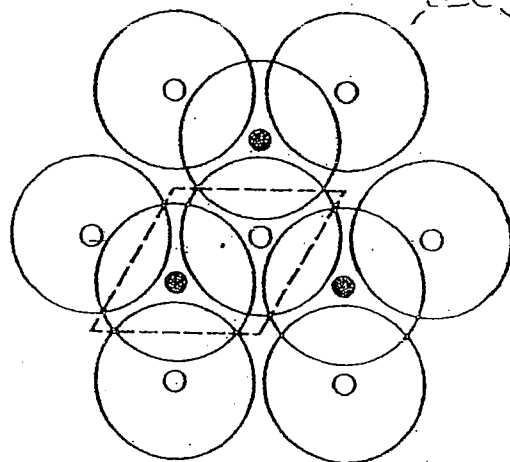
ران دروالسی باشند.

فسفر سیاه، آرسنیک، فلزی، آنتیموان و بیسموت، ساختار هگزاگونالی لایه ای دارند (شکل ۳۶-۶).



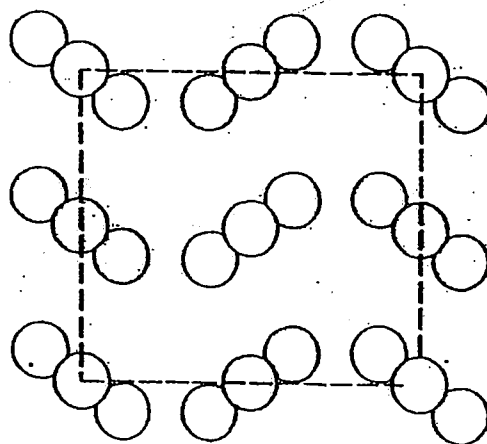
شکل ۳۶-۶ ساختار لایه دو بُعدی هگزاگونالی بلور فسفر سیاه (آرسنیک، آنتیموان و بیسموت)

فسفر سفید، آرسنیک و آنتیموان (در شکل ناقصی) دارای ساختار بلوری لایه‌ای اند که از آرایش انباشته مولکولهای چهار اتمی و چهار وجهی (P_4 ، As_4 و Sb_4) به وجود می‌آیند. متان در سیستم انباشته مکعبی از مولکولهای CH_4 جامد می‌شود. اتان و دی بوران در سیستم انباشته هگزاگونالی مطابق شکل ۳۷-۶، اما اتیلن به صورت مکعبی مرکز پر، متبلور می‌شود.



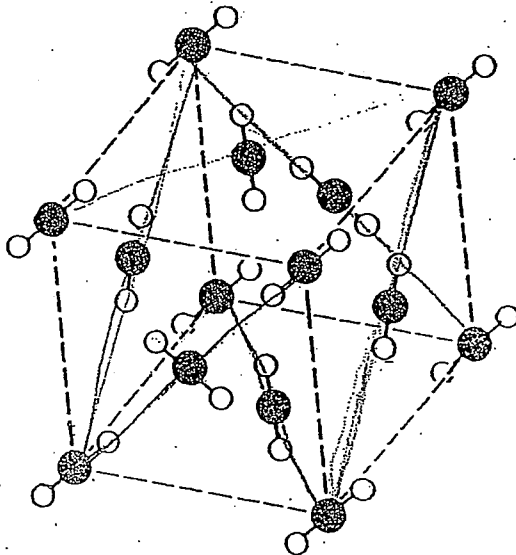
شکل ۳۷-۶ نمایش ساختار بلوری اتان (یادی بوران) روی وجه هگزاگونالی

بتزن به صورت مولکولی در سیستم (تراگونال) متبلور می‌شود که در آن مولکولهای مسطح بتزن، مطابق شکل ۳۸-۶ در راستاهای محورهای بلورشناسی (به تقریب عمود بر یکدیگر) قرار دارند.



شکل ۳۸-۶ نمایش ساختار بلوری بتزن روی وجه عمود بر محور z

کربن دی اکسید (CO_2) به صورت مولکولی در سیستم مکعبی انباشته، متبلور می شود. اما، محور مولکولی یا هیچ یک از محورهای بلورشناسی موازی نیست. البته همان طور که در شکل ۳۹-۶ نشان داده شده است، مرکز هر مولکول (اتم C) در رأسها و مرکز وجه سلول واحد قرار دارد.



شکل ۳۹-۶ ساختار بلوری کربن دی اکسید

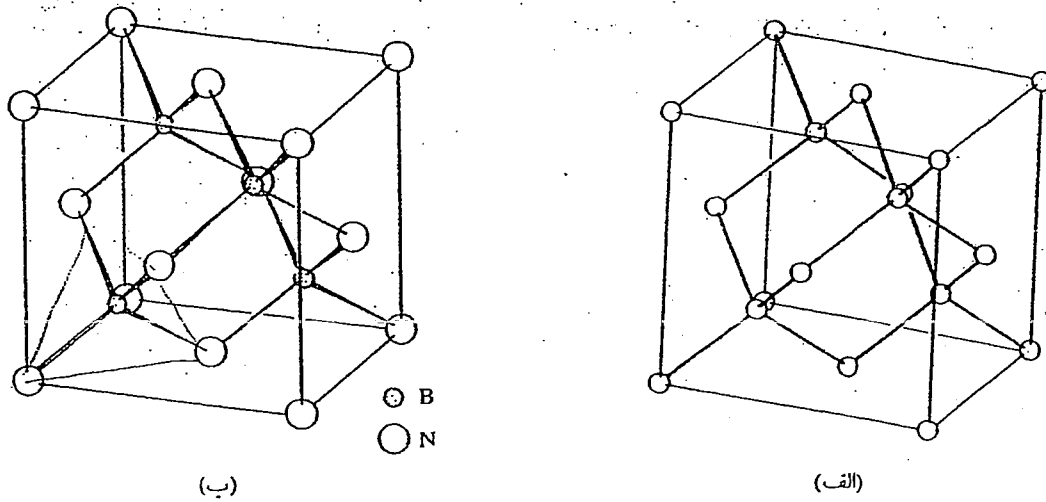
(II) جامدهای کووالانسی (مشبک) - *در این دستاورد به صورت جامد مایع*

این دسته از ترکیبها دارای ویژگیهای زیرند:

در این دسته از مواد کووالانسی مانند جامدهای یونی مجموعه های مجزا به صورت مولکول، قابل تشخیص نیست. بلکه در آنها تعدادی شماری از اتمها با پیوند کووالانسی قوی در سه بُعد فضا، شبکه های بلوری را به وجود می آورند. چون تعداد پیوندها در آنها بی شمار و نیروهای پیوندی بسیار قوی است، از این رو، همگی جامدهایی سخت و دیرگدازند. الماس سخت ترین جامد است که ساختار انباشته مکعبی [شکل ۴۰-۶ (الف)] دارد و در بلور آن هر اتم کربن با اتم کربن مجاور پیوند کووالانسی یگانه به طول ۱۵۴ پیکومتر دارد و شبکه بلوری بسیار سختی را به وجود می آورد (سخت ترین ماده شناخته شده و یکی از نارسا ترین و دیرگدازترین مواد است). به طوری که در دمای 3500°C (در غیاب هوا) ذوب و در دمای 4800°C می جوشد.

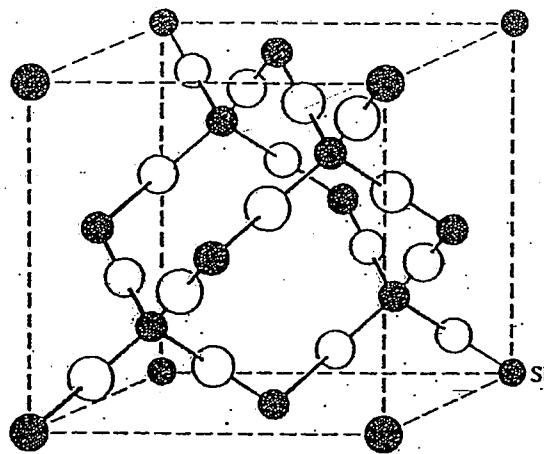
قابل توجه است که بور نیتريد (BN) در دماهای بالا مانند الماس متبلور می شود [شکل ۴۰-۶ (ب)] و بسیار

سخت و از آن به عنوان ماده ساینده استفاده می شود.



شکل ۴۰-۶ (الف) ساختار بلوری الماس (ب) ساختار بلوری یوریتریه سیلیس
 سیلیس
 یوریتریه
 ۶۱۵۰۲

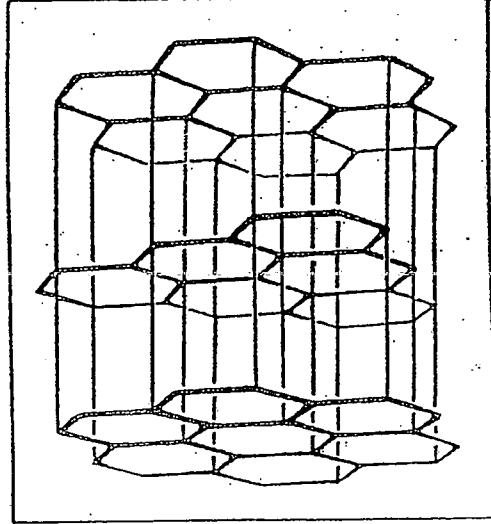
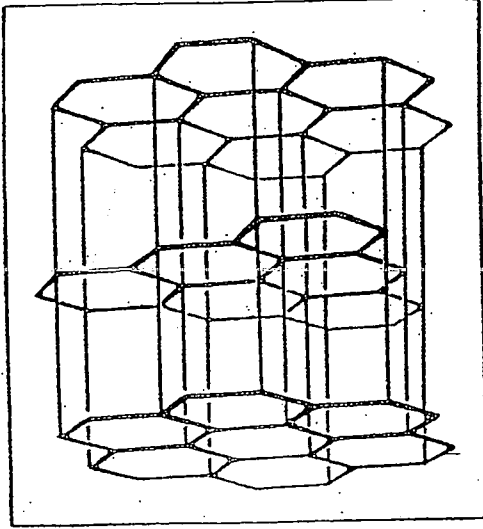
سیلیسیم، ژرمانیم و قلع آلفا نیز جامدهایی با ساختار بلوری الماس را تشکیل می دهند. سیلیسیم دی اکسید (سیلیس خالص یا کوارتز) ساختاری مشابه الماس دارد که در آن هر اتم سیلیسیم با چهار اتم اکسیژن مجاور خود پیوند کووالانسی دارد (شکل ۴۱-۶). و شبکه بلوری بسیار سخت و دیرگدازی را به وجود می آورد (در دمای 1710°C ذوب می شود). از این رو، از آن برای تهیه لوله های مقاوم در دماهای بالا در آزمایشگاه های تحقیقاتی استفاده می شود.



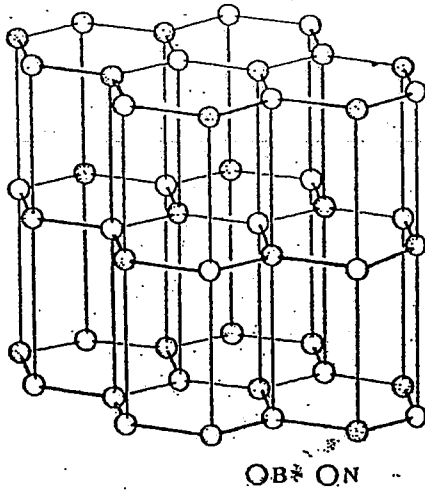
شکل ۴۱-۶ ساختار بلوری سیلیسیم دی اکسید

البته، برخی از جامدهای بلوری که در این دسته قرار دارند، قابلیت رسانایی جریان برق را دارند. مانند گرایی که مطابق شکل ۴۲-۶ (الف) ساختار هگزاگونالی لایه‌ای دارد ^{hcp} در آن هر اتم کربن فقط با سه اتم کربن مجاور خود در هر لایه پیوند کووالانسی (با طول ۱۴۲ آنگستروم) دارد. فاصله بین اتمهای کربن در لایه‌های مجاور برابر ۳۳۵ آنگستروم است. چون یکی از الکترونهای هر اتم کربن در پیوند کووالانسی شرکت ندارند و به نسبت آزاد است، گرایی رسانای جریان برق است. (از این رو، در تهیه الکترودها به کار می‌رود). چون نیروی پیوندی بین لایه‌ها از نوع وان دروالسی و بسیار ضعیف است. در نتیجه گرایی جامدی به نسبت نرم و پودر آن لغزنده است و روی کاغذ اثر می‌گذارد (از این رو، در تهیه مغز مداد از آن استفاده می‌شود). قابل توجه است که بور نیتريد (BN) نیز اگر در دمای پایین متبلور شود، ساختار هگزاگونالی لایه‌ای مانند گرایی دارد و جامدی سفیدرنگ، نرم و رسانای جریان برق است (به شکل ۴۲-۶ رجوع شود).

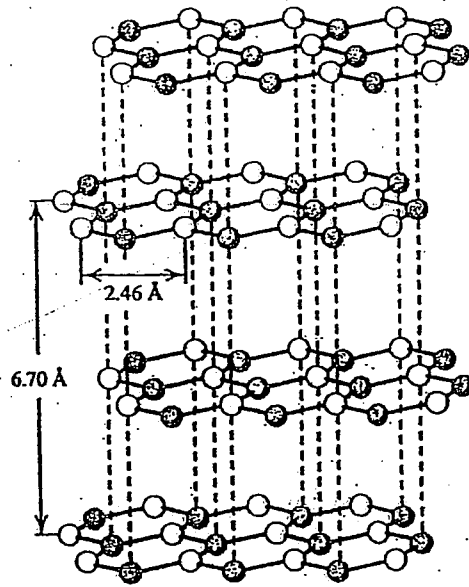
رساننده
ساختار هگزاگونالی لایه‌ای
جامد سفید



(الف)



(ج)



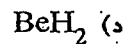
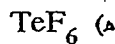
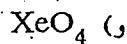
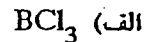
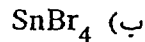
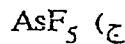
(ب)

شکل ۴۲-۶ (الف) منظره فضایی ساختار بلوری گرافیت، (ب) ساختار کرافیت و (ج) ساختار یورنیترید

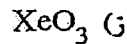
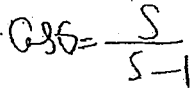
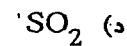
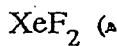
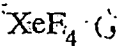
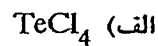
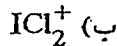
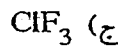
پرسشها و تمرینها

الف) پرسشها و تمرینهای مروری

- ۱- ساختارهای لوویس را برای مولکولهای CS_2 ، PF_3 ، SnH_4 و HONH_2 رسم کنید.
- ۲- ساختارهای لوویس را برای مولکولهای H_2CO_3 ، HNO_3 ، NO و $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ رسم کنید.
- ۳- ساختارهای لوویس را برای مولکولهای BF_3 ، SF_6 ، XeF_2 ، PF_5 و IF_7 رسم کنید.
- ۴- ساختارهای لوویس را برای مولکولهای زیر رسم و شکل هندسی مولکولی آنها را پیش بینی کنید:



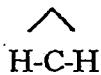
- ۵- ساختارهای لوویس را برای گونه‌های زیر رسم و شکل هندسی مولکولی آنها و وابستگی‌های را که انتظار می‌رود، پیش بینی کنید:



- ۶- با استفاده از معادله ۱۶-۶ یا ۱۷-۶، زاویه‌های بین اوربیتالهای هیبریدی sp ، sp^2 و sp^3 را به دست آورید.
- ۷- با فرض اینکه اوربیتالهای پیوندی در NH_3 روی محورهای بین هسته‌ای قرار دارند (یعنی، پیوندها خمیده نیستند) و با کمک معادله ۱۷-۶ میزان خصلت P را در پیوندهای NH_3 محاسبه کنید. زاویه پیوندی در NH_3 برابر

۱۰۷٫۵° است. میزان خصلت P زوج تنها چقدر است؟

۸- زاویه‌های پیوندی در فلئورومتانها عبارت‌اند از:



مولکول

۱۱۰-۱۱۲°

CH_3F

$108.3^\circ \pm 0.1^\circ$

$111.9^\circ \pm 0.4^\circ$

CH_2F_2

$108.8^\circ \pm 0.75^\circ$

CHF_3

الف) میزان خصلت S به کار رفته به وسیله اتم کربن را در اوربیتالهای محاسبه کنید که به طرف اتمهای هیدروژن و فلورین قرار دارند.

ب) نتیجه‌های به دست آمده را براساس قاعده بتت بحث کنید.

۹- در صورتی که زاویه بین اوربیتالهای هیبریدی پیوندی در مولکول آب برابر 104.5° باشد، میزان خصلت S و P را در این اوربیتالها حساب کنید.

۱۰- طول پیوند کربن-کربن را در مولکول بتزن پیش‌بینی کنید.

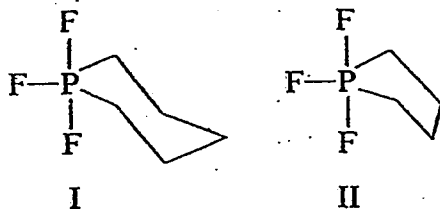
۱۱- یونهای ClO_4^- ، IO_4^- ، IO_3^- ، NO_3^- و ClO_3^- را از نظر مرتبه پیوند $X-O$ با یکدیگر مقایسه کنید.

۱۲- با استفاده از داده‌های طیفی، انرژی تفکیک ClF برابر 252 کیلوژول بر مول به دست می‌آید. در صورتی که ΔH_f° برای ClF گازی برابر 69.5 کیلوژول بر مول و انرژی تفکیک Cl_2 برابر 239 کیلوژول بر مول باشد، انرژی تفکیک F_2 را حساب کنید.

۱۳- فرض شد که پیوند سیگمای کربن-کربن در $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ با پیوند سیگمای کربن-کربن در $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ یکسان است. در عمل پیوند سیگمای اولی اندکی از دومی قویتر است این موضوع را مورد بحث قرار دهید.

۱۴- مولکول $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ را در نظر بگیرید و با به کار بردن قاعده بتت به شکل کلاسیک خود، پیش‌بینی کنید که آیا زاویه‌های پیوند H-C-H از 109.5° بزرگتر یا کوچکترند؟

۱۵- ترکیبهای حلقه‌ای I و II را در نظر بگیرید. در I از مبادله سریع اتمهای فلورین، درست همانند $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ ، جلوگیری به عمل می‌آید. ولی، در II تبادل اتمهای فلورین بسیار سریع است، دلیلی برای وجود این تفاوت پیشنهاد کنید.



۱۶- در یک مولکول با ساختار دوهرمی مثلثی (TBP) که در آن اتم فسفر به صورت sp^3d هیبرید شده است، آیا این اتم فسفر هنگامی که با اوربیتالهای استوایی پیوند تشکیل می‌دهد الکترونگاتیوی بیشتر دارد یا وقتی که با اوربیتالهای

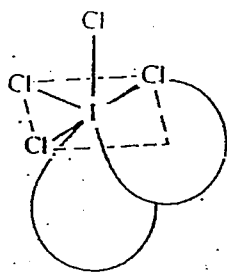
محوری تشکیل پیوند می‌دهد؟ در باره پاسخ خود توضیح دهید.

۱۷- رادیکالهای آزاد CH_3 و CF_3 را در نظر بگیرید، یکی مسطح و دیگری هرمی است. با ذکر دلیل مشخص کنید که کدام رادیکال مسطح و کدام هرمی است.

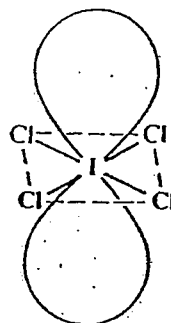
۱۸- موضوع رزونانس BF_3 هنوز جای بحث دارد، زیرا یک شیمیدان (به عنوان نکته مثبت) انگشت روی پیوند دوگانه در ساختار رزونانسی می‌گذارد و دیگری (به عنوان نکته منفی) به F^+ اشاره می‌کند. ساختاری پیشنهاد کنید که توجیه‌کننده و قابل قبول باشد.

۱۹- ساختارهای رزونانسی همراه پارهای قراردادی را برای O_3 ، SO_3 و NO_2 بنویسید.

۲۰- براساس نظریه $VSEPR$ ، توضیح دهید که کدام ساختار زیر برای ICl_4^- پایدارتر است؟

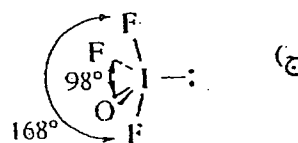
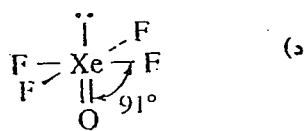
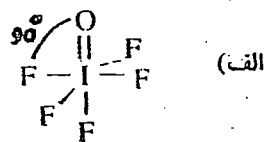
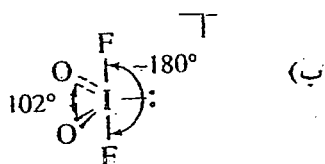


(ب)

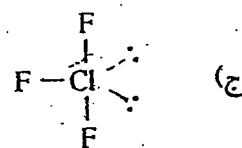
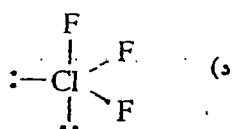
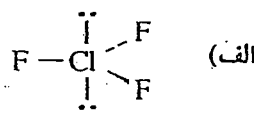
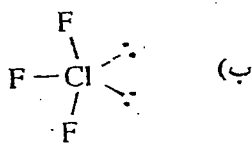


(الف)

۱۵- برای گونه‌های شیمیایی XeOF_4 ، IOF_3 ، IO_2F_2 ، IOF_5 چهار ساختار متفاوت در زیر داده شده است، کدام ساختار داده شده برای گونه شیمیایی مورد نظر نادرست است؟



۱۶- کدام ساختار برای مولکول ClF_3 درست است؟



۱۷- کدام ساختار برای مولکول XeO_2F_2 درست است؟

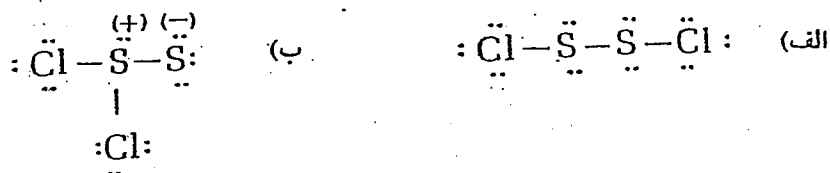
(الف) ساختار دو هرمی مثلثی که در آن دو اتم F در موقعیت محوری قرار دارند

(ب) ساختار دو هرمی مثلثی که در آن یک اتم F و یک اتم O در موقعیت محوری قرار دارند

(ج) ساختار دو هرمی مثلثی که در آن دو اتم O در موقعیت محوری قرار دارند

(د) ساختار دو هرمی مثلثی که در آن جفت الکترون غیر پیوندی در موقعیت محوری قرار دارد

۱۸- کدام ساختار رزونانسی برای مولکول S_2Cl_2 پایدارتر است؟



۱۹- میزان دافعه کولونی بین زوج الکترونیهای پیوندی (BP) و ناپیوندی (LP) چگونه است؟

- (الف) BP - BP بیشترین
 (ب) BP - LP بیشترین
 (ج) LP - LP بیشترین
 (د) BP - Bp \approx BP - LP

۲۰- ترتیب میزان دافعه کولونی بین زوج الکترونیهای پیوندی (BP) و ناپیوندی (LP) چگونه است؟

- (الف) (BP-BP) > (LP-BP) > (LP-LP)
 (ب) (LP-LP) > (LP-BP) > (BP-BP)
 (ج) (LP-BP) > (BP-BP) > (LP-LP)
 (د) (LP-LP) > (BP-LP) \approx (BP-BP)

۲۱- در یونهای NH_4^+ و MnO_4^- ، اتمهای مرکزی از کدام اوربیتالهای هیبریدی استفاده می‌کنند؟

- (الف) هر دو sp^3 (ب) هر دو d^3s
 (ج) d^3s ، MnO_4^- ؛ sp^3 ، NH_4^+ (د) sp^3 ، MnO_4^- ؛ d^3s ، NH_4^+

۲۲- هیبرید شدن اوربیتالهای اتم Br برای تشکیل مولکول BrF_3 و ساختار هندسی این مولکول کدام است؟

- (الف) sp^3d - دو هرمی مثلثی (ب) sp^3d - هرم یا قاعده مربعی
 (ج) sp^3d^2 - دو هرمی مثلثی (د) sp^3d^2 - هرم یا قاعده مربعی

۲۳- در تشکیل ساختار مسطح مربعی (AB_4)، اتم مرکزی از کدام اوربیتالهای هیبریدی استفاده می‌کند؟

الف) $d_{x^2-y^2} sp^2$ (ب) sp^3 (ج) $d_{z^2} sp^2$ (د) $d^3 s$

۲۴- در کدام مولکول شکل فضایی براساس اوربیتالهای هیبریدی sp^3 قابل توجیه است؟

الف) XeF_4 (ب) XeF_2 (ج) BrF_3 (د) NH_3

۲۵- در تشکیل اوربیتالهای هیبریدی dsp^3 در ساختار هرم یا قاعده مربعی، کدام اوربیتال d شرکت می‌کند؟

الف) d_{xy} (ب) $d_{x^2-y^2}$ (ج) d_{z^2} (د) d_{xz}

۲۶- در تشکیل اوربیتالهای هیبریدی dsp^2 در ساختار مسطح مربعی، کدام اوربیتالهای اتمی شرکت می‌کنند؟

الف) s, p_x, p_y و $d_{x^2-y^2}$ (ب) s, p_x, p_y و d_{xy}

ج) s, p_y, p_z و $d_{x^2-y^2}$ (د) s, p_y, p_z و d_{xy}

۲۷- مولکول XeF_6 دارای کدام ساختار هندسی است؟

الف) هشت وجهی منتظم (ب) منشور مثلثی یک کلاهکی

ج) هشت وجهی منحرف شده (د) هشت وجهی یک کلاهکی

۲۸- مولکول ClF_3 دارای کدام ویژگی است؟

الف) ساختار T شکل (یا به شکل T) (ب) ساختار دو هرمی مثلثی

ج) ناقد میان دو قطبی (د) نقطه جوش بسیار بالا

۲۹- مولکول IF_5 دارای کدام ساختار است؟

الف) چهاروجهی (ب) هرم با قاعده مربعی (ج) مسطح مربعی (د) هشت وجهی

۳۰- شکل هندسی یون ICl_2^+ کدام است؟

الف) خطی (ب) زاویه دار

ج) T شکل (یا به شکل T) (د) چهاروجهی منحرف شده

۳۱- کدام گونه شیمیایی، T شکل (یا به شکل T) است؟

الف) BrF_3 (ب) BF_3 (ج) I_3^- (د) XeF_2

۳۲- کدام شکل هندسی ذکر شده برای گونه‌های شیمیایی زیر درست است؟

الف) XeF_4 : چهاروجهی (ب) ICl_2^- : خطی

ج) ICl_2^+ : خطی (د) SF_4 : چهاروجهی

۳۳- کدام شکل هندسی ذکر شده برای مولکولهای زیر درست است؟

- الف) SnCl_2 : خمیده
 ب) BrF_5 : دو هرمی مثلثی
 ج) PF_5 : هرم با قاعده مربع
 د) ClF_3 : مسطح مثلثی

۳۴- در تشکیل اوربیتال هیبریدی dsp^3 در ساختار دو هرمی مثلثی، کدام اوربیتال d شرکت می کند؟

- الف) d_{xy} ب) d_{z^2} ج) $d_{x^2-y^2}$ د) d_{xz}

۳۵- اگر در هیبرید شدن sp^3d^2 ، یک اوربیتال هیبریدی با یک جفت الکترون ناپیوندی اشغال شود، مولکول حاصل کدام شکل هندسی را خواهد داشت؟

- الف) هرم با قاعده مربعی
 ب) مسطح مربعی
 ج) چهاروجهی
 د) دو هرمی با قاعده مثلثی

۳۶- اگر در هیبرید شدن sp^2 ، یک اوربیتال هیبریدی با یک جفت الکترون ناپیوندی اشغال شود، مولکول حاصل کدام شکل هندسی را خواهد داشت؟

- الف) مسطح مثلثی ب) خمیده ج) خطی د) هرمی

۳۷- اگر در هیبرید شدن dsp^3 ، یک اوربیتال هیبریدی با یک جفت الکترون ناپیوندی اشغال شود، مولکول حاصل کدام شکل هندسی را خواهد داشت؟

- الف) مسطح مثلثی ب) هرم با قاعده چهارضلعی نامنتظم
 ج) خطی د) چهاروجهی منحرف شده

۳۸- یونهای BH_4^- و CrO_4^{2-} ، به ترتیب با کدام اوربیتالهای هیبریدی تشکیل می شوند؟

- الف) sp^3 و d^3s ب) d^3s و sp^3
 ج) هر دو sp^3 د) هر دو d^3s

۳۹- حلالیت کدام ترکیب در آب بیشتر است؟

- الف) AgI ب) AgCl ج) AgBr د) AgF

۴۰- نقطه جوش کدام ترکیب بیشتر است؟

- الف) CH_3OH ب) $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ج) H_2O د) H_2Se

۴۱- نقطه جوش کدام ترکیب کمتر است؟

الف) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ب) $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ج) $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ د) $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$

۴۲- H_2O دارای نقطه جوش 100°C و H_2Se دارای نقطه جوش -42°C است. این تفاوت را با توجه به تأثیر

کدام عامل توضیح می‌دهید؟

الف) نیروی وان‌دروالسی

ب) وزن مولکولی

ج) پیوند هیدروژنی

د) پیوند کووالانسی

ج) سؤالیهای آزمون سراسری کارشناسی ارشد

۱- شکل هندسی مولکول $XeOF_4$ کدام است؟ (۱۳۶۸-۶۹)

الف) هشت وجهی

ب) دو هرمی مثلثی

ج) هرم با قاعده مربعی

د) پنج ضلعی

۲- کدام مطلب در مورد شکل فضایی مولکول $(CH_3)_2PF_3$ درست است؟ (۱۳۶۸-۶۹)

الف) دو هرمی مثلثی یا سه اتم فلوتور استوایی

ب) هرم با قاعده مربعی یا یک اتم فلوتور در رأس

ج) دو هرمی مثلثی یا دو اتم فلوتور محوری

د) دو هرمی مثلثی یا دو اتم فلوتور استوایی

۳- کدام مطلب در مورد نوع هیبرید شدن و حالت اکسایش گوگرد در مولکول $SF_2(CH_3)_2$ درست است؟

(۱۳۶۸-۶۹)

الف) هیبرید شدن به صورت sp^3d ، حالت اکسایش صفر

ب) هیبرید شدن به صورت sp^3d ، حالت اکسایش +۴

ج) هیبرید شدن به صورت sp^3 ، حالت اکسایش +۴

د) هیبرید شدن به صورت sp^3 ، حالت اکسایش صفر

۴- در کدام گونه، شکل فضایی براساس اوربیتالهای هیبریدی sp^3 قابل توجیه است؟ (۱۳۶۹-۷۰)

الف) SF_4

ب) XeO_3

ج) $SnCl_5$

د) ICl_4^-

۵- زاویه پیوندی در مولکول متان 109.5° و در مولکول فسفین برابر 93.5° است. با توجه به انرژی اوربیتالهای s و p

لایه ظرفیت در کربن و فسفر، تفاوت زاویه‌های فوق به کدام یک از موردهای زیر مربوط است؟ (۱۳۶۹-۷۰)

$$E_{2s} = -1878 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$E_{3s} = -1806 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$E_{2p} = -1078 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$E_{3p} = -981 \text{ kJmol}^{-1}$$

الف) این تفاوت به دلیل وجود زوج الکترون تنها روی اتم فسفر است.

ب) با توجه به انرژی هیبرید شدن اتم کربن (صفر) و انرژی هیبرید شدن اتم فسفر (630 kJmol^{-1})، تمایل فسفر

به هیبرید شدن کمتر است.

ج) به دلیل بزرگی اتم فسفر، دافعه زوج پیوندی - پیوندی در فسفین بیشتر از متان است.

۶- الکترونگاتیوی فسفر از کربن بیشتر است.

کدام گونه مسطح است؟ (۱۳۷۰-۷۱)

الف) CH_3^- ب) BrF_3 ج) SO_4^{2-} د) SO_3^{2-}

۷- کدام گونه شکل هرم با قاعده مربعی است؟ (۱۳۷۰-۷۱)

الف) $[\text{SiF}_5]^-$ ب) $[\text{SnCl}_5]^-$ ج) BrF_5 د) PF_5

۸- کدام شکل هندسی داده شده برای گونه‌های شیمیایی زیر درست است؟ (۱۳۷۱-۷۲)

الف) ICl_2^+ ، خطی ب) XeOF_2 ، به شکل T

ج) XeF_4 ، چهاروجهی د) I_3^- ، خمیده

۹- کدام مطلب درباره یونها و مولکولهای CO_2 ، N_3^- ، N_2O ، NO_2^+ ، NCO^- و CN_2^{2-} درست است؟

(۱۳۷۱-۷۲)

الف) شکلهای رزونانسی هر کدام از نمونه‌های بالا فقط شامل دو ساختار لوویس اند.

ب) نمونه‌های بدون بار ساختار خمیده و نمونه‌های باردار ساختار خطی دارند.

ج) نمونه‌های بالا، هم الکترون و هم ساختارند و برای هر کدام دو ساختار لوویس می‌توان رسم کرد.

د) نمونه‌های بالا، هم الکترون‌اند و برای هر کدام سه ساختار لوویس می‌توان رسم کرد.

۱۰- کدام مطلب زیر در مورد مولکول $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ درست است؟ (۱۳۷۱-۷۲)

الف) مولکول مسطح و هیبرید شدن sp^2 برای سیلیسیم

ب) مولکول هرمی و هیبرید شدن sp^3 برای نیتروژن

ج) مولکول هرمی و هیبرید شدن d^3 برای سیلیسیم

د) مولکول مسطح و هیبرید شدن sp^2 برای نیتروژن

۱۱- پیوند نیتروژن - نیتروژن در کدام گونه قویتر است؟ (۱۳۷۱-۷۲)

الف) N_2O_4 ب) $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ ج) N_2H_4 د) $\text{N}_2(\text{CH}_3)_4$

۱۲- کدام مولکول غیرقطبی است و اتم مرکزی در آن دارای اوربیتالهای هیبریدی sp^3d است؟ (۱۳۷۱-۷۲)

الف) ICl_3 ب) PClF_4 ج) XeF_2 د) XeF_4

۱۳- در ترکیب $6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$ ، $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}_2$ که می‌توان آن را فرآورده افزایشی بین یک اسیدلوویس و

یک باز لوویس در نظر گرفت، چند اتم با اوربیتالهای هیبریدی sp^3 وجود دارد؟ (۱۳۷۲-۷۳)

- الف) ۳ (ب) ۵ (ج) ۶ (د) ۸

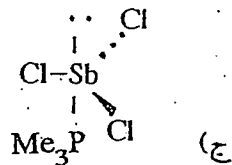
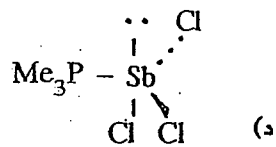
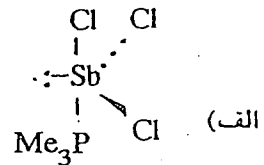
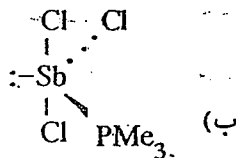
۱۴- کدام ترکیب نقطه جوش بالاتری دارد؟ (۱۳۷۲-۷۳)

- الف) CCl_4 (ب) LiBr (ج) LiF (د) SiC

۱۵- ساختار مولکولی ClF_3 کدام است؟ (۱۳۷۲-۷۳)

- الف) مسطح مربعی (ب) هرمی (ج) مسطح مثلثی (د) T-شکل

۱۶- کدام ساختار برای مولکول $(Me_3P)SbCl_3$ درست است؟ (۱۳۷۲-۷۳)



۱۷- در مورد زاویه های پیوندی XCO در (۱) F_2CO و (۲) Cl_2CO کدام مقایسه، درست است؟ (۱۳۷۳-۷۴)

- الف) $2 > 1$ و از 120° کوچکتر است (ب) $2 > 1$ و از 120° بزرگتر است

- ج) $1 > 2$ و از 120° کوچکتر است (د) $1 > 2$ و از 120° بزرگتر است

۱۸- از دو مولکول الف) PCl_4 و ب) PCl_2F_3 کدام یک «شبه چرخش بری» انجام می دهد؟ (۱۳۷۳-۷۴)

- الف) الف (ب) ب (ج) هر دو (د) هیچ کدام

۱۹- نوع هیبرید شدن و ساختار یون $[SbF_5]^{2-}$ کدام است؟ (۱۳۷۳-۷۴)

- الف) sp^3d_{3p} ، دو هرمی مثلثی- (ب) sp^3d^2 ، هرم یا قاعده مربعی

- ج) sp^3d^2 ، هرم یا قاعده مربعی (د) $sp^3d^2_{x^2-y^2}$ ، دو هرمی مثلثی

۲۰- کدام یون یا مولکول ساختار خمیده دارد؟ (۱۳۷۴-۷۵)

- الف) O_3 (ب) CN_2^{2-} (ج) N_2O (د) NO_2^+

۲۱- آرایش هندسی جفت الکترونهاي لایه ظرفیت در اطراف اتمهای آنتیموان در یون $Sb_2F_7^-$ ، ... و جفت الکترون تنها در ... است. (۱۳۷۴-۷۵)

الف) هرم با قاعده مربعی - صفحه قاعده مربع (ب) هرم با قاعده مربعی - رأس هرم

ج) دو هرمی مثلثی - موقعیت محوری (د) دو هرمی مثلثی - موقعیت استوایی

۲۲- انرژی اوربیتالهای $2s$ و $2p$ اتم اکسیژن به ترتیب برابر ۲۲.۴ و ۱۵.۹ الکترون ولت است. انرژی هیبرید شدن اتم اکسیژن بر حسب الکترون ولت در مولکول آب کدام است؟ (۱۳۷۵-۷۶)

الف) $+۸.۲۵$ (ب) $+۱۲.۱۵$ (ج) -۲۴.۸۵۵ (د) -۸.۲۵

۲۳- کدام واکنش به انرژی بیشتری نیاز دارد؟ (۱۳۷۵-۷۶)

الف) $NO_{2(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + O_{(g)}$ (ب) $CO_{(g)} \longrightarrow C_{(g)} + O_{(g)}$

ج) $CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + O_{(g)}$ (د) $NO_{(g)} \longrightarrow N_{(g)} + O_{(g)}$

۲۴- در مولکول تترامر $(TiOC_2H_5)_4$ ، شکل هندسی در اطراف اتم تالیم کدام است؟ (۱۳۷۵-۷۶)

الف) خطی (ب) چهاروجهی (ج) سه ضلعی مسطح (د) هرم با قاعده مثلثی

۲۵- ساختار نمونه‌های کدام گزینه براساس اوربیتالهای هیبریدی داده شده در بالای ستون، معین می‌شود؟ (۱۳۷۶-۷۷)

d^2sp^3 dsp^3 sp^2 sp^3

XeF_4 $PF_4[N(CH_3)_2]$ BCl_3 NH_3 (الف)

XeO_2F_2 SF_4 $SnCl_2$ OH_2 (ب)

SF_6 $SnCl_3^-$ CO_3^{2-} SO_3^{2-} (ج)

XeF_5^+ PF_5 BH_4^- BF_3 (د)

۲۶- در کدام مورد شکل هندسی، مسطح مربعی و نوع اوربیتالهای هیبریدی اتم مرکزی sp^3d^2 است؟ (۱۳۷۶-۷۷)

الف) BrF_5 (ب) PCl_4^+ (ج) XeF_4 (د) SF_4

۲۷- اوربیتالهای هیبریدی و شکل هندسی یون F_2ClO^+ کدام است؟ (۱۳۷۷-۷۸)

الف) sp^2 - مثلث مسطح (ب) sp^3d - شکل T

ج) sp^3d - هرمی (د) sp^3d - دوهرمی مثلث القاعده

۲۸- کدام ترکیب ساختار خمیده دارد؟ (۱۳۷۷-۷۸)

ب) BeCl_2 در حالت گازی

الف) SnCl_2

د) IBr_2^-

ج) XeF_2

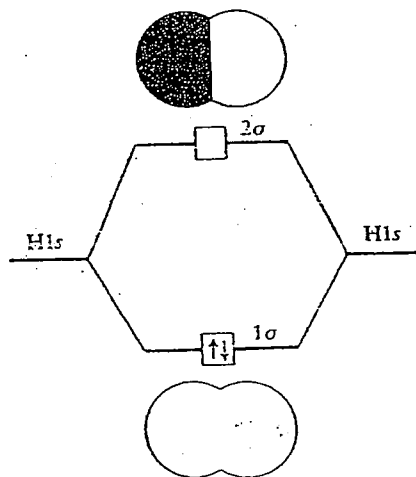
۲۹- کدام ترکیب کمبود الکترون دارند؟ (۱۳۷۷-۷۸)

د) H_3BCO

ج) Al_2Cl_6

ب) $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$

الف) NaBH_4



فصل هفتم

نظریه اوربیتال مولکولی

نظریه پیوند ظرفیت و نظریه اوربیتال مولکولی دو نظریه اصلی درباره پیوند شیمیایی اند. نظریه پیوند ظرفیت در فصل ششم مورد بحث و بررسی قرار گرفت. در این فصل، نظریه اوربیتال مولکولی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. نخست جنبه‌های نظری اوربیتالهای مولکولی و سپس انواع همپوشانی اوربیتالها، تقارن اوربیتالهای اتمی و مولکولی، شرایط همپوشانی اوربیتالها، نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکولهای دو اتمی جور هسته و ناجور هسته مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. آنگاه نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکولهای چند اتمی و سپس پیوندهای سه مرکزی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

در بخش ویژه طیفهای فوتوالکترون به عنوان شواهد تجربی به منظور معتبر بودن نظریه اوربیتال مولکولی و بررسی نوع پیوندها برای چندگونه شیمیایی ارائه می‌شود. همچنین ترمهای طیفی برای مولکولهای خطی نیز مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در پایان این بخش نیز نظریه اوربیتال مولکولی به طور اجمالی از دیدگاه تقارن بررسی می‌شود.

۷-۱ مقدمه

دو نظریه اصلی درباره پیوند شیمیایی، نظریه پیوند ظرفیت (VB) و نظریه اوربیتال مولکولی (MO)^۱ است. در فصل ششم نظریه پیوند ظرفیت مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و در این فصل نظریه اوربیتال مولکولی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این نظریه که توسط هونده^۲ (در سال ۱۹۲۸) و مولیکن^۳ (در سال ۱۹۳۱) ارائه شد، فرض بر این است که اگر دو هسته در یک فاصله تعادلی قرار گرفته و الکترون‌ها اضافه شوند، این الکترون‌ها به اوربیتال‌های مولکولی وارد خواهند شد که شباهت زیادی با اوربیتال‌های اتمی دارند. در اتم، اوربیتال‌های s ، p ، d ، f و ... وجود دارد که از روی مجموعه‌های گوناگون اعداد کوانتومی معین می‌شوند و در مولکولها، اوربیتال‌های σ ، π ، δ و ... را داریم که از روی مجموعه‌های گوناگون اعداد کوانتومی مشخص می‌شوند. در اوربیتال‌های مولکولی نیز مانند اوربیتال‌های اتمی باید انتظار داشته باشیم که اصل طرد پاولی و قاعده اول هوند رعایت شود. نظریه اوربیتال مولکولی اطلاعات مفیدی درباره ساختار الکترونی مولکولها در اختیار قرار می‌دهد.

تفاوت توسعه نظریه اوربیتال مولکولی این است که معادله شرودینگر را برای مولکولها نمی‌توان به طور دقیق حل کرد و بنابراین، نمی‌توان برای مولکولها توابع موج مولکولی یا انرژی دقیق را به دست آورد. پس، باید تقریبهایی به کار ببریم که با شکل تابع موج اوربیتال‌های مولکولی ارتباط دارد.

از میان روشهای گوناگون، روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی (LCAO)^۴ را مورد بررسی قرار می‌دهیم. در این روش، فرض بر این است که اوربیتال‌های مولکولی را می‌توان به وسیله ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی اتمهای مجزا تشکیل داد و یا به زبان شیمی کوانتومی، فرض می‌شود که اوربیتال‌های اتمی، مجموعه پایه‌ای را برای اوربیتال‌های مولکولی تشکیل می‌دهند. دلیل اساسی این است که الکترون‌ها بیشتر به یکی از دو هسته نزدیکتر خواهند بود و از این رو، به وسیله آن کنترل می‌شوند، در این صورت اوربیتال مولکولی باید خیلی شبیه اوربیتال اتمی آن اتم باشد. همچنین فرض بر این است که هر بار تنها دو اوربیتال اتمی ترکیب می‌شوند. برای مثال، در مورد مولکول اکسیژن، فرض می‌شود که پایستترین اوربیتال، σ ، به وسیله ترکیب خطی اوربیتال‌های $2s$ هر یک از اتمها به وجود می‌آید.

1. MO = Molecular Orbitals

2. Hund

3. Mulliken

4. LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals

اگر چه، این کار منطقی به نظر می‌رسد، ولی تا محاسبات کامل انجام نگیرد، نمی‌توان مطمئن بود که پایستریز اوربیتال مولکولی، فاقد خصالت $2s$ یا $2p$ است. به کمک این نظریه بسیاری از خواص مغناطیسی، ترازهای انرژی، خواص طیفی و ... مولکولها را به روشنی می‌توان توجیه کرد. در این نظریه:

• برعکس نظریه پیوند ظرفیت (که فقط دخالت اوربیتالهای لایه ظرفیت آنها را در تشکیل پیوند در نظر می‌گیرد) تمام اوربیتالهای اتم می‌توانند در تشکیل اوربیتالهای مولکولی شرکت داشته باشند و این اوربیتالها بین چندین اتم و حتی در سراسر مولکول گسترده یا غیر مستقرند.

• برای مولکول نیز مانند اتم، ترازهای انرژی در نظر گرفته می‌شود که الکترونهاي مولکول، آنها را مطابق اصل آفیا، اصل تردیالولی و قاعده هوند (همانند ترازهای انرژی در اتمها) اشغال می‌کنند.

• برخلاف نظریه پیوند ظرفیت، افزون بر اوربیتالهای پیوندی و ناپیوندی، اوربیتالهای ضدپیوندی نیز در تشکیل و توجیه پایداری و یا ناپایداری مولکول، در نظر گرفته می‌شود و به تعداد اوربیتالهای اتمی شرکت کننده، اوربیتالهای مولکولی تشکیل می‌شود.

• تعداد پیوندهای مؤثر دو الکترونی (سیگما و پی) که موقیه پیوندها^۱ نامیده می‌شود، از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$n = \frac{n_e - n_e^*}{2} \quad (1-7)$$

در این رابطه، n مرتبه پیوند، n_e تعداد الکترونهاي پیوندی و n_e^* تعداد الکترونهاي ضدپیوندی است. طول و انرژی پیوند بین اتمها در مولکول و پایداری مولکولها، از روی اندازه مرتبه پیوند و یا مقایسه مرتبه‌های پیوند، قابل پیش‌بینی است.

۷-۲ جنبه نظری اوربیتالهای مولکولی

با توجه به روش ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی، چنانچه در یک مولکول دو اتمی، دو اتم با نمادهای A و B و اوربیتالهای اتمی آنها به ترتیب با نمادهای Φ_A و Φ_B نشان داده شوند، برای به دست آوردن دو اوربیتال مولکولی، این اوربیتالهای اتمی را با هم ترکیب می‌کنیم.*

1. Bond order

* ترکیب $\Phi_B - \Phi_A$ ، اوربیتال مولکولی سومی را نمایش نمی‌دهد، بلکه شکل دیگری از Ψ_a است.

$$\Psi_b = \Phi_A + \Phi_B \quad (۲-۷)$$

$$\Psi_a = \Phi_A - \Phi_B \quad (۳-۷)$$

اوربیتالهای مولکولی تک الکترونی که به این وسیله تشکیل می‌شوند، شامل یک اوربیتال مولکولی پیوندی^۱ (Ψ_b) و یک اوربیتال مولکولی ضدپیوندی^۲ (Ψ_a) اند.*

در اوربیتال مولکولی Ψ_b و Ψ_a از جهتهای زیر با یکدیگر تفاوت دارند:

در اوربیتال مولکولی پیوندی توابع موج اتمهای تشکیل دهنده، در فضای بین دو هسته یکدیگر را تقویت می‌کنند [شکل ۱-۷ الف) و ب)]، ولی در اوربیتال مولکولی ضدپیوندی، یکدیگر را خنثی می‌کنند و گرمی بین دو هسته به وجود می‌آید [شکل ۱-۷ د)]. البته ما علاقه‌مند به دانستن توزیع الکترون در مولکول هیدروژن هستیم و بنابراین، مربع توابع موج مورد توجه ما خواهد بود:

$$\Psi_b^2 = \Phi_A^2 + 2\Phi_A \Phi_B + \Phi_B^2 \quad (۴-۷)$$

$$\Psi_a^2 = \Phi_A^2 - 2\Phi_A \Phi_B + \Phi_B^2 \quad (۵-۷)$$

تفاوت بین این دو تابع احتمال در جمله $2\Phi_A \Phi_B$ است. انتگرال $\int \Phi_A \Phi_B d\tau$ به انتگرال همبوشانی، S ، مشهور است و در نظریه پیوندی بسیار اهمیت دارد. در اوربیتال مولکولی پیوندی، همبوشانی مثبت است و چگالی الکترون بین هسته‌ها افزایش می‌یابد؛ در حالی که، در اوربیتال مولکولی ضدپیوندی، چگالی الکترون بین هسته‌ها کاهش پیدا می‌کند [شکل ۱-۷ ج) و ه)]. در حالت اول، هسته‌ها از یکدیگر حفاظت شده‌اند و جاذبه هر دو هسته روی الکترون‌ها تشدید شده است. نتیجه این امر، کاهش انرژی مولکول است و بنابراین، یک وضعیت پیوندی است. در مورد دوم، هسته‌ها در مقابل هم تا اندازه‌ای جریان‌اند و الکترون‌ها تمایل به تجمع در نقاطی از فضا دارند که در آنجا جاذبه متقابل، به وسیله هر دو هسته به شدت کاهش یافته است. این یک وضعیت دافعه یا ضدپیوندی است. یک طرح چگالی الکترونی برای یون مولکول هیدروژن، H_2^+ ، در شکل ۲-۷ نشان داده شده است که تفاوت‌های چگالی الکترونی، بین وضعیت پیوندی و ضدپیوندی را روشن می‌کند.**

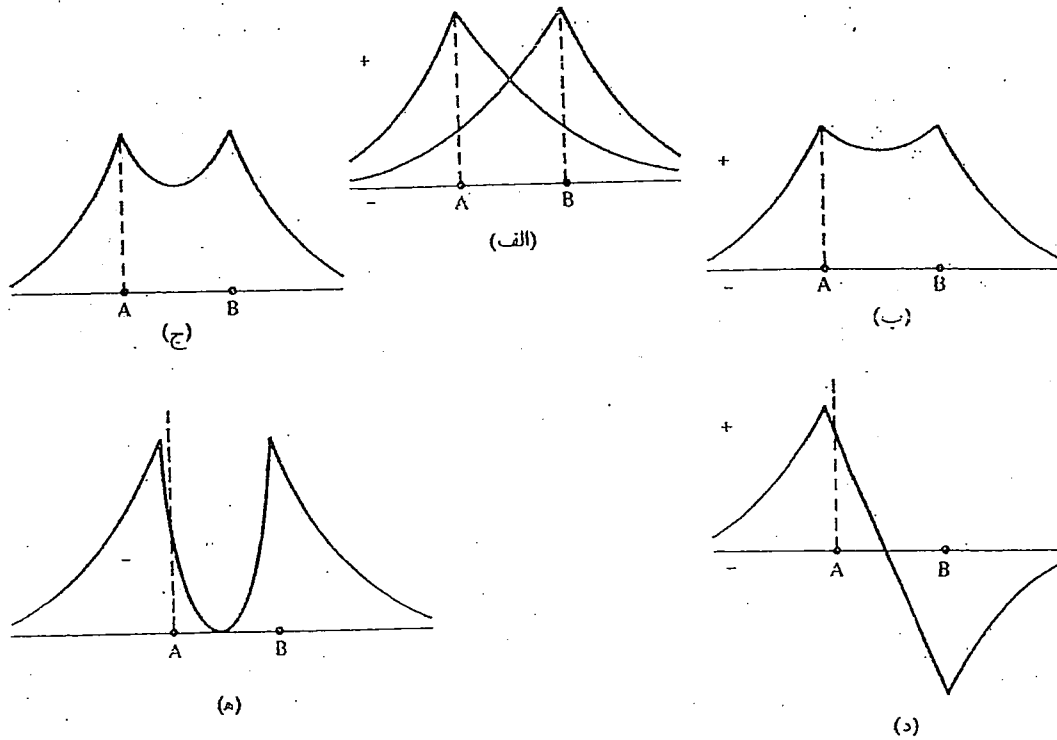
1. Bonding

2. Antibonding

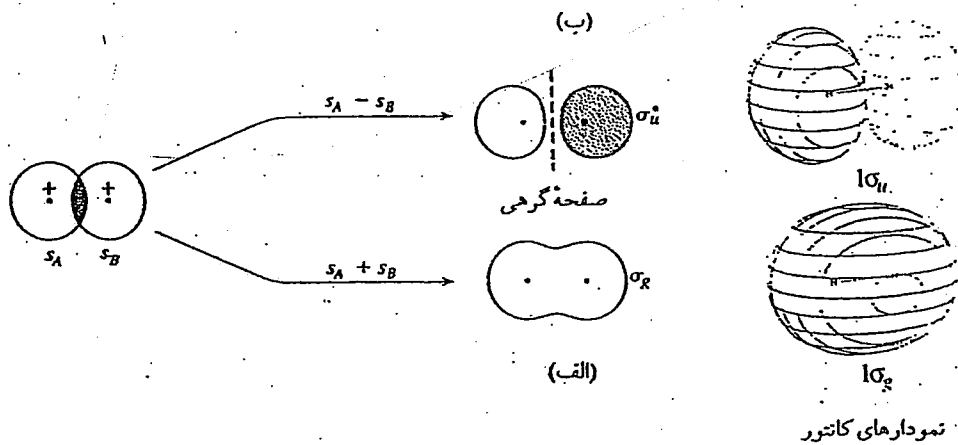
* توجه داشته باشید که اندیسهای a ، b و A ، B هیچ ارتباطی با هم ندارند؛ a و b اشاره به ضدپیوندی و پیوندی دارد، در حالی که A و B

تنها اتمهای تشکیل دهنده مولکول را مشخص می‌کند.

** به علت عدم احتیاج به تصحیح برهم کنش الکترون‌ها، نقشه (کانتور) چگالی الکترونی در H_2^+ ، راحت‌تر از نقشه (کانتور) مربوط به



شکل ۷-۱ (الف) Φ_A و Φ_B برای هر یک از اتمهای هیدروژن- (ب) $\Psi_b = \Phi_A + \Phi_B$ تابع احتمال اوربیتال پیوندی، Ψ_b^2 (د) $\Psi_b = \Phi_A - \Phi_B$ تابع احتمال اوربیتال ضد پیوندی، Ψ_a^2 اوربیتال پیوندی، چگالی الکترون بین دو هسته را افزایش می دهد (ج)، ولی اوربیتال ضد پیوندی چگالی الکترون بین هسته ها را کاهش می دهد (د).



شکل ۷-۲ کانطورهای (نقشه های) چگالی الکترونی یون H_2^+ ، (الف) اوربیتال پیوندی و (ب) اوربیتال ضد پیوندی

H_2 به دست می آید (تفاوت زیاد نیست).

نرمال کردن

اگرچه پیدا کردن مکان ذره کوچک و سزیمی مانند الکترون در یک زمان معین هرگز امکان پذیر نیست ولی می توان درباره احتمال یافتن چنین ذره ای در ناحیه معینی از فضا صحبت کرد. مکان الکترون را می توان به وسیله یک تابع احتمال تعریف کرد. این تابع به طور معمول ρ نامیده می شود و متناسب یا مجذور توابع موج $[\Phi^2$ یا $\Psi^2]$ است. احتمال یافتن الکترون در ناحیه ای از فضا که ρ در آن ناحیه بیشترین مقدار را دارد، زیادتر است. چنانچه حجم کوچکی از فضا را برحسب فواصل بسیار جزئی در امتداد سه محور x ، y و z به صورت $dx dy dz = d\tau$ ، تعریف کنیم، در آن صورت $\rho d\tau$ برابر با احتمال یافتن الکترون در آن حجم کوچک $d\tau$ است. چون الکترون باید یک جایی در فضا یافت شود پس انتگرال احتمال از منفی بی نهایت تا مثبت بی نهایت، یعنی روی تمامی فضا، باید برابر واحد باشد*.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho dx dy dz = \int \rho d\tau = \int (N\Phi)^2 d\tau = 1 \quad (6-7)$$

در اینجا، N ثابت نرمال کردن است. وقتی مجذور یک تابع موج، Φ ، که روی تمامی فضا انتگرال گیری شود، برابر واحد باشد، این بدین معنی است که $\int \Phi^2 d\tau = 1$ است. در چنین حالتی گفته می شود که تابع موج نرمال شده است. چون کلیه اوربیتالهای اتمی که به وسیله علامت Φ مشخص می شوند نرمال شده اند، پس می توان نوشت:

$$\int \Phi^2 d\tau = 1$$

از ترکیب دو اوربیتال اتمی برای مثال، اوربیتالهای اتمی دو اتم هیدروژن H_A و H_B ، دو اوربیتال مولکولی $\Psi_a(\sigma_u^*) = \Phi_A - \Phi_B$ و $\Psi_b(\sigma_g) = \Phi_A + \Phi_B$ به دست می آیند. این توابع موج مولکولی نرمال نیستند و در نتیجه، باید آنها را به طور جداگانه نرمال کرد یعنی، آنها را در ضریب N ضرب کرد به طوری که، $\int (N\Psi)^2 d\tau = 1$ شود. برای انجام این کار در مورد $\int (N\Psi_b)^2 d\tau = 1$ به صورت زیر عمل می کنیم:

$$\int [N(\Phi_A + \Phi_B)]^2 d\tau = N^2 \int (\Phi_A + \Phi_B)^2 d\tau \quad (7-7)$$

* هرگاه برای ساده بودن علامت انتگرال، τ را با $d\tau$ بتوسیم به مفهوم این است که انتگرال گیری روی تمامی فضا از $-\infty$ تا $+\infty$.

برای x ، y و z انجام گرفته است.

$$\begin{aligned}
 &= N^2 \int (\Phi_A^2 + 2\Phi_A \Phi_B + \Phi_B^2) d\tau \\
 &= N^2 (\int \Phi_A^2 d\tau + \int 2\Phi_A \Phi_B d\tau + \int \Phi_B^2 d\tau) \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

چون اوربیتالهای اتمی Φ_A و Φ_B نرمال شده‌اند، پس می‌توان نوشت:

$$\int \Phi_A^2 d\tau = 1 = \int \Phi_B^2 d\tau \quad (۸-۷)$$

همان طور که در پیش اشاره شد، انتگرال سوم، یعنی $\int \Phi_A \Phi_B d\tau$ ، انتگرال همپوشانی نامیده می‌شود و با علامت S مشخص می‌شود. انتگرال همپوشانی، میزان همپوشانی اوربیتالهای اتمی Φ_A و Φ_B را به دست می‌دهد و مقدار عددی S از صفر تا ± 1 تغییر می‌کند. برای مثال، در مورد مولکول اتیلن، انتگرال همپوشانی برای اوربیتالهای $2p\pi$ حدود ۰٫۳ است. اگر در معادله بالا به جای انتگرال همپوشانی علامت آن را قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$N^2 (2+2S) = 2N^2 (1+S) = 1 \quad (۹-۷)$$

و بنابراین، داریم:

$$N = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (۱۰-۷)$$

چون به طور معمول توابع موج مثبت را اختیار می‌کنیم، در اینجا از علامت منفی صرف نظر می‌کنیم. در بسیاری از کارهای مربوط به مکانیک کوانتومی مولکولی، به طور تقریب، S را برابر صفر اختیار می‌کنند. در این صورت، معادله اخیر به صورت $N = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$ ساده می‌شود و تابع موج کامل برای اوربیتال مولکولی پیوندی در مولکول هیدروژن به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_A + \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_A + \Phi_B) \quad (۱۱-۷)$$

با توجه به این که تشکیل پیوند π بین اتمهای کربن، نتیجه همپوشانی اوربیتالهای اتمی $2p$ است، در نظر اول نادیده گرفتن انتگرال همپوشانی عجیب به نظر می‌رسد. ولی، این موضوع ثابت شده که حتی با این اغماض که نمی‌تواند از نظر ریاضی قابل توجیه باشد، حداقل تا زمانی که انرژی نسبی، چگالی بار و مرتبه پیوند مورد نظر است، اساساً همان نتایجی را خواهیم داشت که با به کار گرفتن انتگرال همپوشانی به دست می‌آیند.

مقدار ثابت $\left[\frac{1}{\sqrt{2}} \right]$ در تابع موج مولکولی را ضریب، c ، می‌نامند. و این ضرایب میزان مشارکت هر یک از

اوربیتالهای اتمی را در تشکیل اوربیتال مولکولی به دست می‌دهد. تابع موج قبلی، مثال ویژه‌ای از تابع موج عمومی زیر است که به ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی مربوط است:

$$\Psi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + \dots + c_n \Phi_n \quad (12-7)$$

بر اساس این ضرایب، شرط لازم برای نرمال کردن (با فرض $S=0$)، به قرار زیر است:

$$\sum_i c_i^2 = c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1 \quad (13-7)$$

و با به کار بردن این رابطه برای تابع موج پیوندی در مولکول هیدروژن، درستی آن را درمی‌یابیم:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

چنانچه روش مشابهی را برای تابع موج ضد پیوندی به کار بندیم، به رابطه زیر دست می‌یابیم:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_A - \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_A - \Phi_B) \quad (14-7)$$

متعامد بودن

مطابق با مکانیک کوانتومی، شرط لازم برای این که دو تابع موج مولکولی، تابعهای خاص یک سیستم باشند، متعامد بودن آنهاست. شرط متعامد بودن از نظر ریاضی این است که حاصلضرب دو تابع موج که زوی تمامی فضا انتگرال گیری شده برابر صفر شود، یعنی داشته باشیم:

$$\int \Psi_1 \Psi_2 d\tau = 0$$

در زیر شرط متعامد بودن را برای دو تابع موج مولکولی در مولکول هیدروژن بررسی می‌کنیم:

$$\int \Psi_b \Psi_a d\tau = \int \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_A + \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_B \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_A - \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_B \right) \right] d\tau \quad (15-7)$$

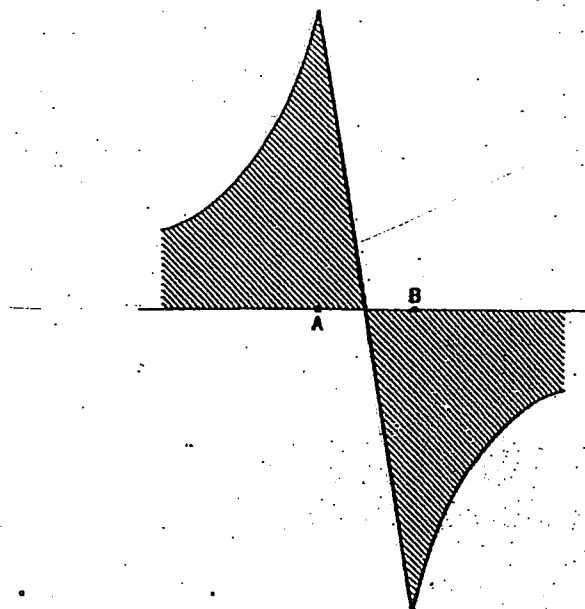
$$= \int \left(\frac{1}{2} \Phi_A^2 - \frac{1}{2} \Phi_B^2 \right) d\tau$$

$$= \frac{1}{2} \int \Phi_A^2 d\tau - \frac{1}{2} \int \Phi_B^2 d\tau$$

$$\begin{aligned} & \text{و چون } \int \Phi_A^2 d\tau = \int \Phi_B^2 d\tau = 1 \text{ است، پس داریم:} \\ & \int \Psi_b \Psi_a d\tau = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \end{aligned} \quad (۷-۱۶)$$

این موضوع به وسیله تمایز ترسیمی تابعهای موج اوربیتال اتمی و مولکولی روشنتر خواهد شد. چنانچه اوربیتالهای اتمی مجزا مربوط به H_2 را در نظر بگیریم [شکل ۷-۱ الف]، نمایش ترسیمی اوربیتالهای مولکولی Ψ_a و Ψ_b به صورتهایی است که در شکلهای ۷-۱ ب) و د) نشان داده شده‌اند. حاصلضرب $\Psi_b \Psi_a$ در شکل ۷-۳ نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود، مساحت زیر منحنی سمت چپ (که مثبت است) برابر مساحت زیر منحنی سمت راست است (که منفی است). از این رو، انتگرال این حاصلضرب (جمع مساحت‌های مثبت و منفی) برابر صفر است.

سرانجام، باید به این نکته اشاره کنیم که آن دسته از توابع موج را که هم متعامد و هم نرمال شده‌اند، توابع اورتونرمال می‌نامند.



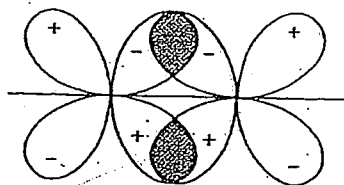
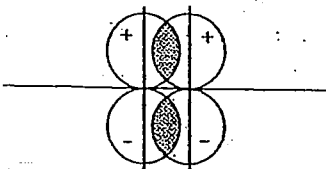
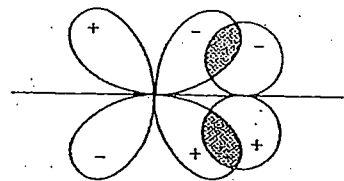
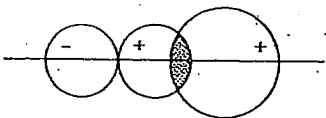
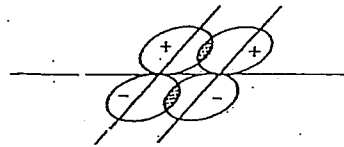
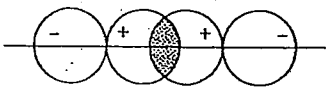
شکل ۷-۳ نمودار حاصلضرب $\Psi_b \Psi_a = (\Phi_A + \Phi_B)(\Phi_A - \Phi_B)$

۳-۷ انواع همپوشانی اوربیتالهای اتمی و ارتباط آنها با انواع اوربیتالهای

مولکولی

همپوشانی بین اوربیتالهای اتمی را می توان به سه نوع متمایز به شرح زیر تقسیم کرد:

الف) همپوشانی مثبت: هر گاه اوربیتالهای دو اتم مطابق شکل ۴-۷، به وسیله لپهای همنام خود با یکدیگر همپوشانی کنند، همپوشانی را مثبت می نامند (زیرا، مقدار انتگرال همپوشانی یعنی S مثبت است). این نوع همپوشانی به تشکیل اوربیتالهای مولکولی پیوندی منتهی می شود.

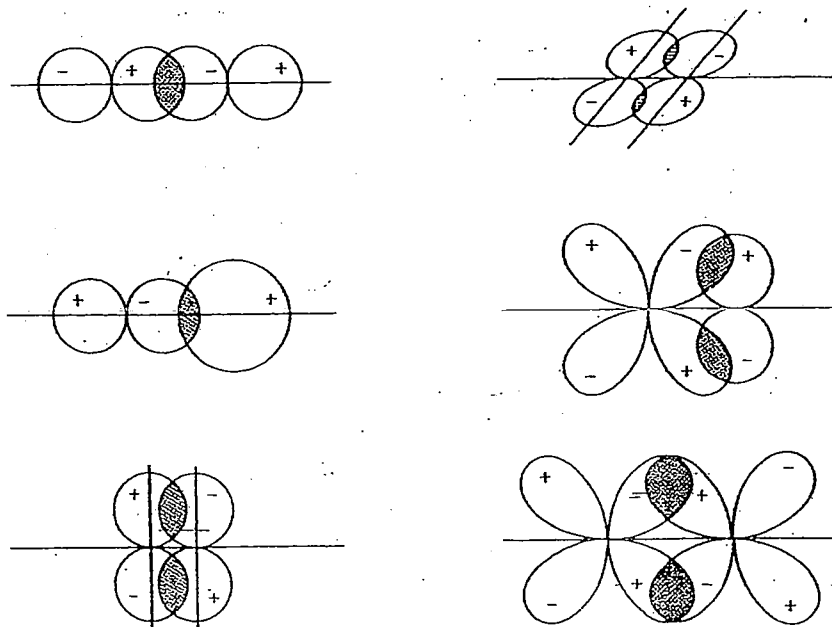


شکل ۴-۷ نمایش چند نمونه همپوشانی مثبت اوربیتالهای اتمی

ب) همپوشانی منفی: هر گاه مطابق شکل ۵-۷، دو اتم به وسیله لپهای ناهمنام اوربیتالهای خود با یکدیگر

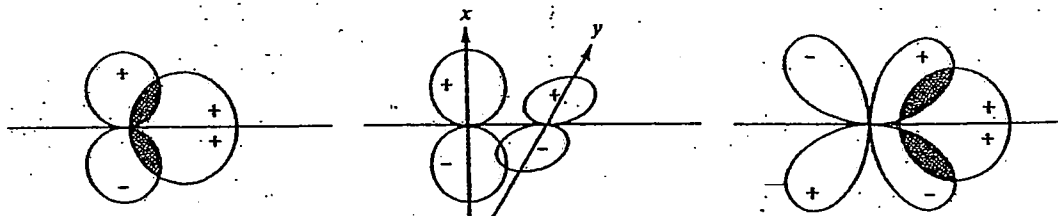
همپوشانی کنند، این نوع همپوشانی را منفی می نامند (S منفی است) که به تشکیل اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی

منتهی می شود.



شکل ۵-۷ نمایش چند نمونه همپوشانی منفی اوربیتالهای اتمی

ج) همپوشانی صفر: هرگاه مطابق شکل ۶-۷، در اتم نتوانند به روشی به هم نزدیک شوند که امکان همپوشانی اوربیتالهای آنها به وجود آید و یا اینکه ضمن همپوشانی اوربیتالهای آنها، امکان همپوشانی مثبت و منفی به یک اندازه وجود داشته باشد، بین اوربیتالها همپوشانی صورت نمی‌گیرد. در نتیجه، اوربیتالهای اتمی به صورت ناپیوندی در مولکول باقی خواهند ماند (اوربیتالهای مولکولی ناپیوندی).



شکل ۶-۷ نمایش چند نمونه همپوشانی صفر اوربیتالهای اتمی

۴-۷. تقارن اوربیتالهای اتمی و مولکولی

اوربیتالهای اتمی s ، p ، d و f با توجه به تقارن خود از هم متمایزند و اوربیتالهای مولکولی نیز بدین گونه عمل می‌کنند. در واقع نشانه‌های σ ، π و δ به ویژه در مورد مولکولهای خطی که مشابهت نزدیکی با اوربیتالهای اتمی دارند، به کار برده می‌شود. ولی امروزه، نشانه‌های کلی تری را بر مبنای تقارن اوربیتالها به کار می‌بریم. اوربیتال دکروی است و هر اوربیتال p دارای دو لپ است که علامت دامنه موج آنها مخالف یکدیگر است و یک صفحه گرهی، آن دو را از یکدیگر جدا می‌کند. هر اوربیتال d دو صفحه گرهی دارد. اگر یک نقطه از اتم را نسبت به مرکز (مرکز وارونگی) تصویر کنیم تا بر نقطه هم ارز خود منطبق شود، در مورد اوربیتالهای s و d علامت لپها تغییر نمی‌کند، اما، در مورد اوربیتالهای p و f ، علامت لپها عوض می‌شود. از این رو، می‌گوییم که اوربیتالهای s و d پاریته جفت^۱ $(g)^+$ و اوربیتالهای p و f پاریته فرد^۲ $(u)^+$ دارند.

اوربیتال p_x نسبت به صفحه‌های تقارن σ_{xz} و σ_{xy} متقارن ولی نسبت به صفحه تقارن σ_{yz} که صفحه گرهی آن است، ضد متقارن است. همچنین اوربیتال p_y نسبت به صفحه‌های تقارن σ_{yz} و σ_{xy} اوربیتال p_z نسبت به صفحه‌های تقارن σ_{xz} و σ_{yz} متقارن است. در حالی که اوربیتال p_y نسبت به صفحه تقارن σ_{xz} و اوربیتال p_z نسبت به صفحه تقارن σ_{xy} ضد متقارن است.

برای بررسی وضعیت تقارنی اوربیتالهای d باید آنها را به دو دسته محوری شامل اوربیتالهای d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ و بین محوری شامل اوربیتالهای d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} تقسیم کرد. هر اوربیتال d محوری، نسبت به هر سه محور دکارتی و هر سه صفحه محوری دکارتی متقارن است. برای مثال، اوربیتال d_{z^2} هم نسبت به صفحه σ_{xy} و هم نسبت به صفحه‌های σ_{xz} و σ_{yz} متقارن است. ولی اوربیتالهای d بین محوری، تنها نسبت به صفحه‌ای که در آن گسترش دارند، متقارن اند (به جدول ۱-۷ رجوع شود).

1. Even parity

2. gerade

3. Odd parity

4. ungerade

جدول ۷-۱ رفتار تقارنی اوربیتالهای اتمی نسبت به مرکز تقارن، $C_2(x)$ ، $C_2(y)$ ، $C_2(z)$ ، و صفحه‌های xy ، yz و xz

اوربیتالهای اتمی	رفتار تقارنی						
	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	σ_{xy}	σ_{yz}	σ_{xz}	i
p_x	s	as	as	s	as	s	as
p_y	as	s	as	s	s	as	as
p_z	as	as	s	as	s	s	as
d_{xy}	as	as	s	s	as	as	s
d_{yz}	s	as	as	as	s	as	s
d_{xz}	as	s	as	as	as	s	s
$d_{x^2-y^2}$	s	s	s	s	s	s	s
d_{z^2}	s	s	s	s	s	s	s

* در این جدول s نشانه متقارن و as نشانه ضد متقارن است.

اوربیتالهای مولکولی نیز به همین روش نشانه‌گذاری می‌شوند. برای مثال، اوربیتالهای پیوندی σ که صفحه گرهی ندارند، از نوع g اند. اگر یک مولکول دو اتمی را در هم بشکنیم تا هسته‌ها به هم متصل شوند، اوربیتال σ کروی می‌شود. اوربیتال پیوندی π و اوربیتال ضد پیوندی σ^* که یک صفحه گرهی دارند، از نوع u اند. این صفحه گرهی در اوربیتال پیوندی π از دو اتم تشکیل دهنده پیوند ولی در اوربیتال ضد پیوندی σ^* از بین دو هسته می‌گذرد. در مورد اوربیتال پیوندی δ و اوربیتال ضد پیوندی π^* ، دو صفحه گرهی وجود دارد و پاریته از نوع g است. این دو صفحه گرهی در اوربیتال پیوندی δ ، دو صفحه گرهی عمود بر هم است که خط وصل کننده هسته را در برمی‌گیرد و در اوربیتال ضد پیوندی π^* ، صفحه گرهی واقع در اوربیتال پیوندی π و نیز یک صفحه گرهی عمود بر خط وصل کننده هسته‌هاست. شکل ۷-۷ اوربیتالهای مولکولی پیوندی و ضد پیوندی ناشی از ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی را نشان می‌دهد. شکل ۷-۸ نیز تشکیل اوربیتالهای پیوندی σ ، π و δ حاصل از همپوشانی اوربیتالهای d دو اتم فلز را با

1. Nodal plane

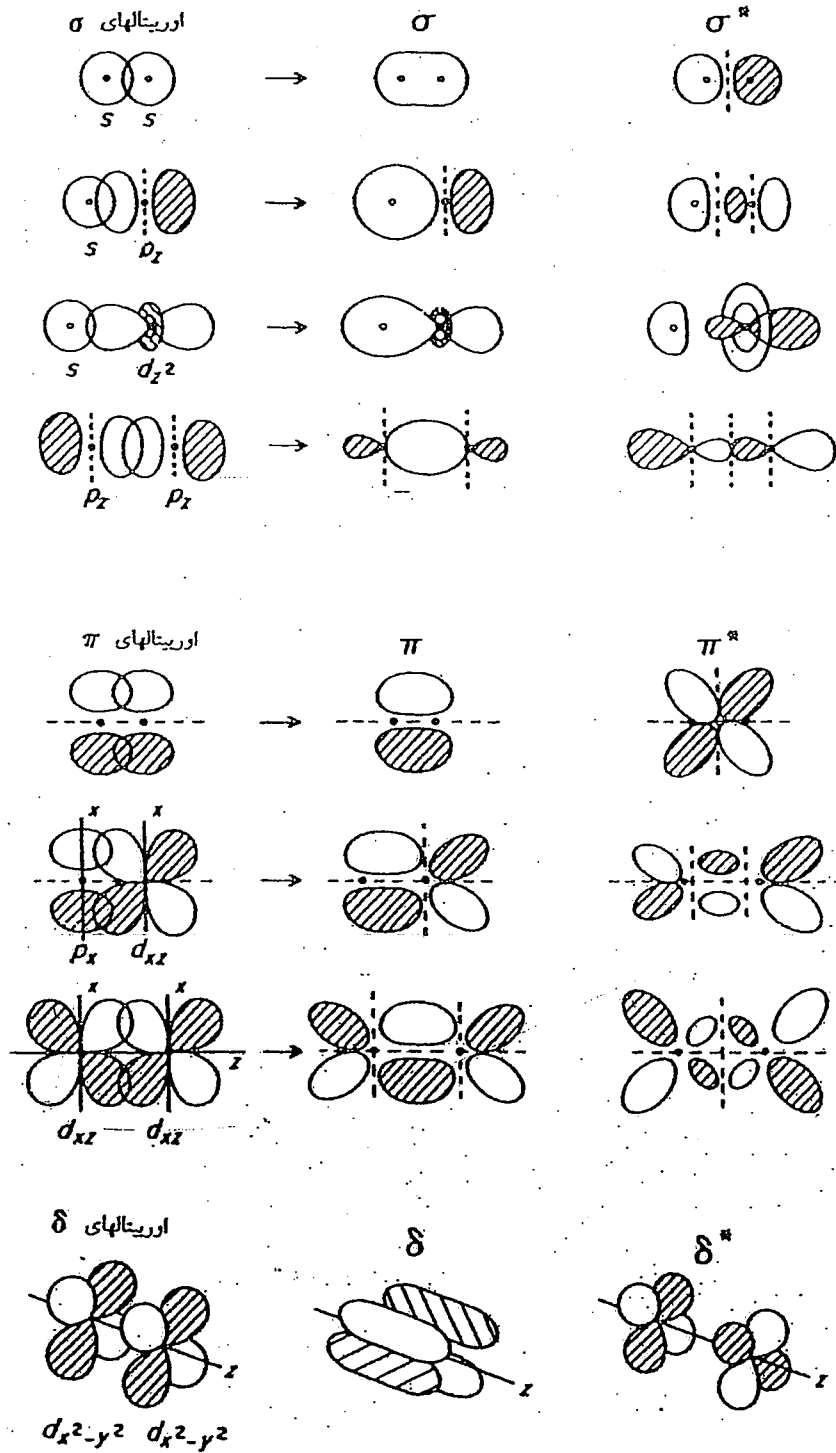
یکدیگر نشان می‌دهد. این تفاوت‌های ویژه، برای اوربیتال‌های اتمی و مولکولی در جدول ۷-۲ گردآوری شده‌اند.

جدول ۷-۲ خواص تقارنی اوربیتال‌های اتمی و مولکولی

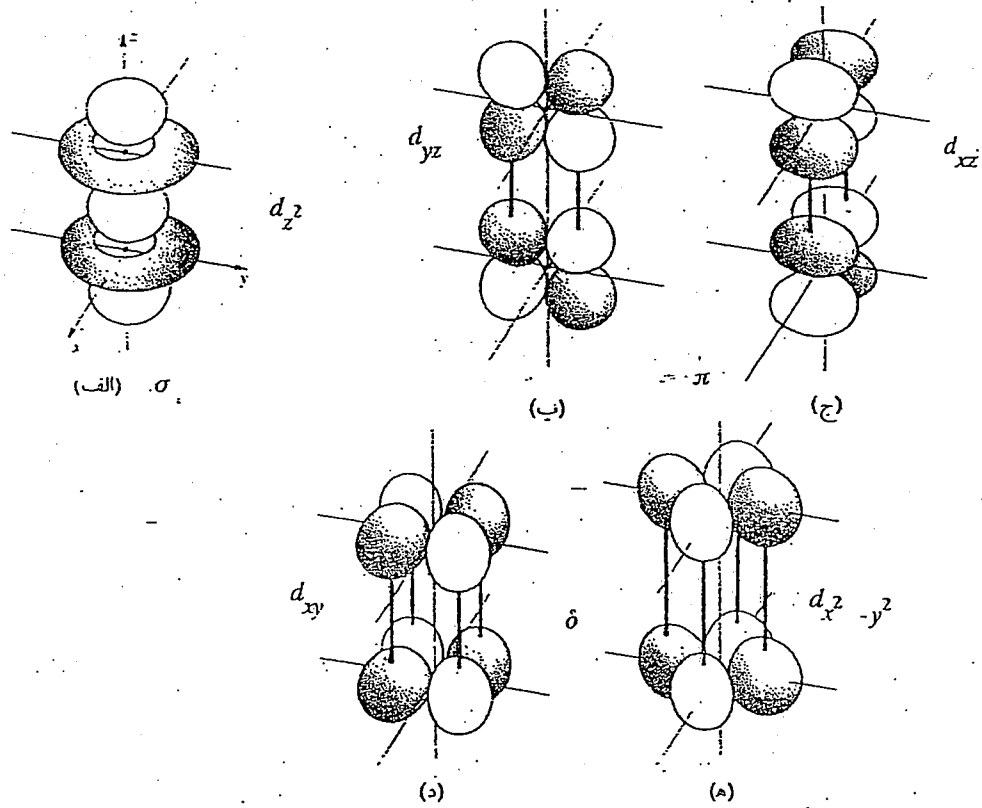
اوربیتال‌های اتمی	اوربیتال‌های مولکولی	پارته	تعداد صفحه‌های گرهی	جهت‌یابی صفحه (های) گرهی
s	σ	g	0	
p	π	u	1	از دو اتم تشکیل دهنده می‌گذرد
	σ^*	u	1	از بین دو هسته می‌گذرد
d	δ	g	2	از دو اتم تشکیل دهنده می‌گذرد
	π^*	g	2	یکی از دو اتم تشکیل دهنده و دیگری از بین دو هسته می‌گذرد

دربارۀ انرژی نسبی اوربیتال‌های اتمی و مولکولی براساس تعداد صفحه‌های گرهی و یا گره‌های شعاعی^۱، مطالب زیادی می‌توان گفت. برای هر نوع اوربیتال (s ، p ، d و f) که اولین بار وارد می‌شود (برای مثال، اوربیتال‌های $1s$ ، $2p$ ، $3d$ و $4f$) گره شعاعی وجود ندارد. اما تعداد گره‌های شعاعی برای هر لایه بعدی، یک واحد نسبت به لایه قبلی افزوده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۷-۹ نشان داده شده است، با افزایش تعداد گره‌ها، انرژی اوربیتال‌ها از بالا به پایین و از چپ به راست زیادتر می‌شود.

طبیعت ترجیح می‌دهد که تا حد امکان بارها را غیرمستقر کند. هر گره موجب می‌شود که بارها بیشتر مستقر شود و انرژی افزایش یابد. این خود راهنمای مفید و معتبری در به دست آوردن انرژی نسبی اوربیتال‌های مولکولی است که نشانگر ترکیب‌های خطی اوربیتال‌های اتمی است. از این‌رو، از تقارن می‌توان به صورت یک راهنما برای به دست آوردن این نوع ترکیب‌های خطی استفاده کرد. اما دربارۀ انرژی‌ها، اطلاعات کمی در اختیار ما قرار می‌دهد.



شکل ۷-۱۷ اوربیتالهای مولکولی پیوندی و ضدپیوندی ناشی از ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی



شکل ۷-۸ همپوشانی اوربیتالهای d دو اتم فلز که منجر به اوربیتالهای پیوندی σ (الف)، π (ب و ج) و δ (د و ه) می‌شود. اوربیتال پیوندی σ بدون صفحه گرهی، اوربیتالهای پیوندی π دارای یک صفحه گرهی و اوربیتالهای پیوندی δ دارای دو صفحه گرهی اند.

تعداد گرههای شعاعی

اوربیتال اتمی

0

$1s, 2p, 3d, 4f$

1

$2s, 3p, 4d, 5f$

2

$3s, 4p, 5d, 6f$

3

$4s, 5p, 6d, 7f$

انرژی افزایش می‌یابد

انرژی افزایش می‌یابد

شکل ۷-۹ تعداد گرههای شعاعی و انرژی نسبی اوربیتالهای اتمی

۵-۷ شرایط همپوشانی اوربیتالها

برای اینکه اوربیتالهای اتمی بتوانند، در حد تشکیل پیوند با یکدیگر همپوشانی کنند، باید دو شرط زیر درباره آنها برقرار باشد:

(الف) شرط تقارن: فقط اوربیتالهایی می توانند با یکدیگر همپوشانی کنند که نسبت به محور اصلی مولکول، تقارن یکسانی داشته باشند. از این رو، برای مثال، اوربیتال s که تقارن کروی دارد در تشکیل مولکولهای خطی می تواند با اوربیتال p_z که نسبت به محور اصلی مولکول (محور Z) تقارن کامل دارد، همپوشانی داشته باشد و یا اوربیتال p_x یک اتم با اوربیتال p_x اتم دیگر که تقارن یکسانی نسبت به محور اصلی دارد، همپوشانی می کند (همپوشانی محوری).
با توجه به این شرایط، پیوند σ از همپوشانی اوربیتالهای $s+s$ ، $s+p_x$ ، $s+p_y$ ، $s+p_z$ ، $s+p_x+p_x$ ، p_z+p_z ، p_y+p_y ، p_x+p_x و ... (به شرطی که محور اوربیتالهای p یا d ، در راستای پیوند σ قرار داشته باشد) حاصل می شود. بدیهی است که یک اوربیتال s نمی تواند با یک اوربیتال p که بر راستای پیوند σ عمود است، همپوشانی کند و یک اوربیتال پیوندی به وجود آورد (به شکل های ۷-۷ و ۸-۷ رجوع شود).

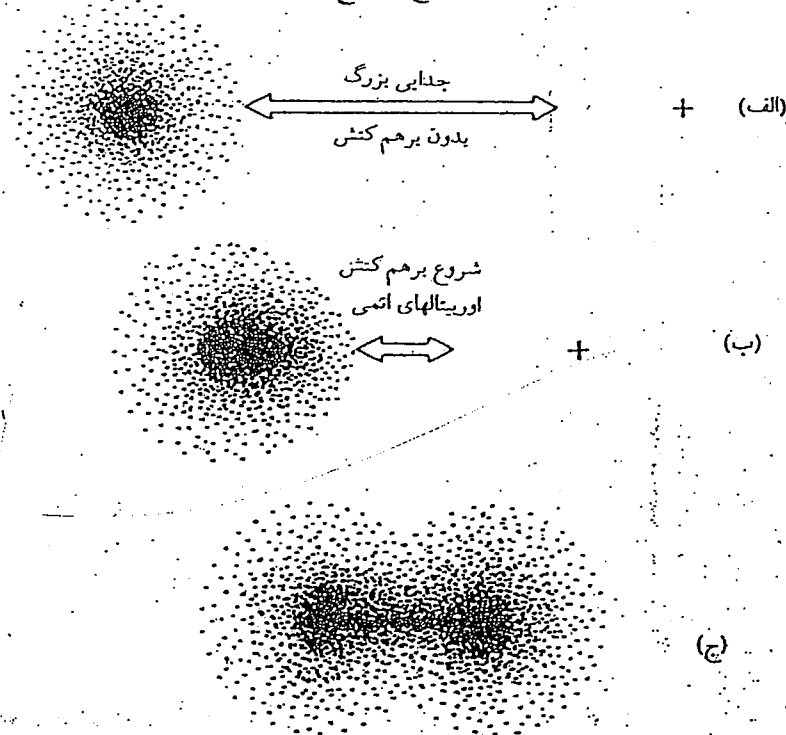
پیوند π نیز از همپوشانی اوربیتالهای p که بر راستای پیوند σ عمود باشند (همپوشانی جانبی) تشکیل می شود. از این رو، اوربیتال p_x یا p_y نمی تواند با اوربیتال p_z همپوشانی داشته باشد و اوربیتالهای مولکولی پیوندی σ یا π را به وجود آورد ولی می تواند از همپوشانی اوربیتالهایی مانند p_x+p_x (یا p_y+p_y)، p_x+d_{xz} (یا p_y+d_{yz}) و $d_{xz}+d_{xz}$ (یا $d_{yz}+d_{yz}$) حاصل شود (به شکل های ۷-۷ و ۸-۷ رجوع شود).

پیوند δ نیز از همپوشانی دو اوربیتال d به وسیله مجاور شدن سطح آنها با یکدیگر تشکیل می شود، مانند $d_{x^2-y^2}+d_{x^2-y^2}$ (یا $d_{xy}+d_{xy}$) (به شکل های ۷-۷ و ۸-۷ رجوع شود).

(ب) شرط انرژی: فقط اوربیتالهایی می توانند با یکدیگر همپوشانی کنند که در یک سطح انرژی قرار داشته و یا سطوح انرژی آنها به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک باشد. برای مثال، اوربیتال $3p$ یک اتم کلر می تواند فقط با اوربیتال $3p$ اتم دیگر کلر همپوشانی کند. اوربیتال s اتم هیدروژن نمی تواند با اوربیتال $1s$ یا $2s$ و ... اتم کلر همپوشانی کند. زیرا، در سطح انرژی بالاتری نسبت به آنها قرار دارد. از این رو، فقط با اوربیتال $3p$ اتم کلر که سطح انرژی آنها به یکدیگر نزدیک است، همپوشانی می کند.

۶-۷ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی He_2 و He_2^+ ، H_2 ، H_2^+

مزرگه یک اتم هیدروژن و یک پروتون در فاصله زیادی نسبت به هم قرار گیرند (برای مثال، 1.0 \AA یا بیشتر)، ابر الکترونی اتم هیدروژن به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر پروتون قرار نمی‌گیرد [به شکل ۷-۱۰ (الف) رجوع شود]. حال، چنانچه دو هسته به تدریج به هم نزدیک شوند، اوربیتالها با یکدیگر همپوشانی می‌کنند و چگالی الکترونی بین هسته‌ها افزایش می‌یابد [به شکل ۷-۱۰ (ب) رجوع شود]. هر چه هسته‌ها به هم نزدیکتر شوند چگالی الکترونی بین آنها بیشتر می‌شود. در نتیجه، انرژی کاهش یافته و مولکول به سمت پایدارترین وضعیت خود پیش می‌رود. به تدریج با کم شدن فاصله بین دو هسته، افزایش دافعه بین هسته‌ها بیشتر از افزایش جاذبه بین ابرالکترونی و هسته‌ها می‌شود، پس فاصله بین دو هسته در یک حالت تعادلی (هنگامی که نیروهای جاذبه و دافعه متعادل شوند) ثابت می‌ماند که این فاصله (r_0) همان طول پیوند H-H در H_2^+ است (1.06 \AA) و در این حالت مولکول در پایدارترین وضعیت خود قرار دارد [به شکل ۷-۱۰ (ج) رجوع شود].



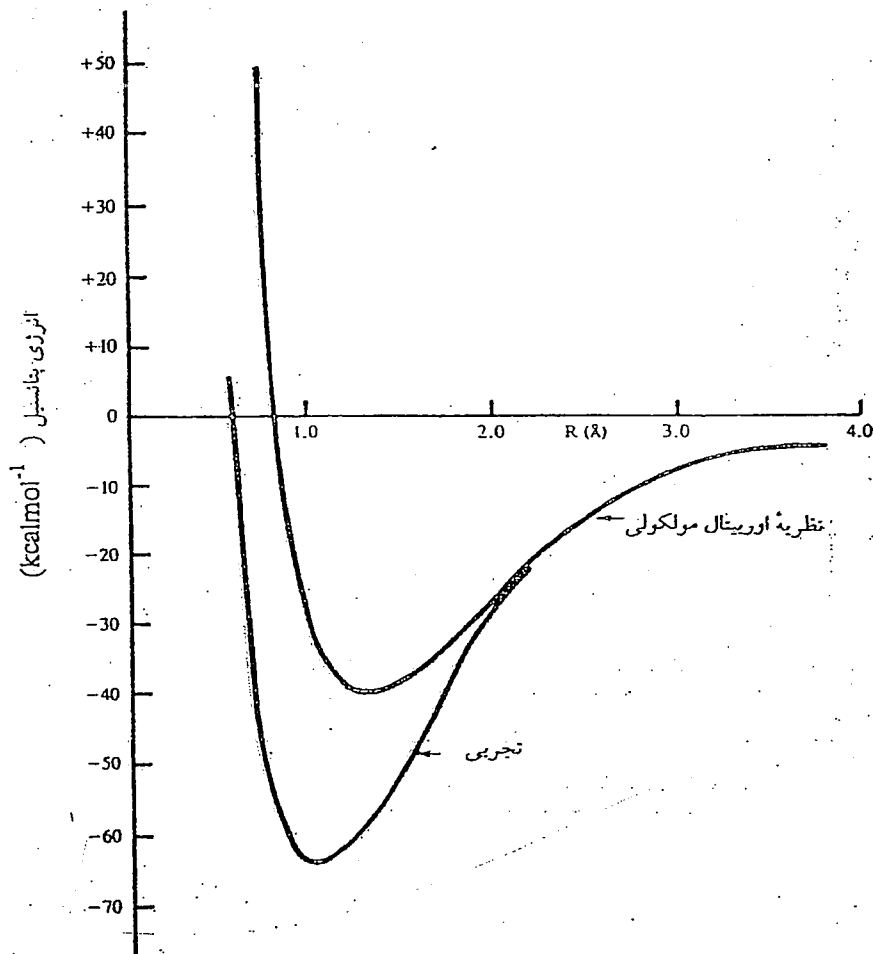
شکل ۷-۱۰ نمایش تشکیل یون H_2^+ از یک پروتون و یک اتم هیدروژن

- (الف) در فاصله بین هسته‌های زیاد، ابرالکترونی اتم هیدروژن تحت تأثیر پروتون قرار نگرفته است.
 (ب) در فاصله بین هسته‌های کوتاهتر، ابرالکترونی اتم هیدروژن به وسیله پروتون منحرف شده است.
 (ج) در فاصله بین هسته‌های در حال تعادل، چگالی الکترونی بین دو هسته به طور یکسان توزیع شده است.

مقدار انرژی پیوند، از روی نقطهٔ مینیمم در نمودار انرژی شکل ۷-۱۱، ($E = 64$ کیلوکالری بر مول) مشخص

می‌شود.

اوربیتالهای مولکولی پیوندی و ضدپیوندی H_2 ، مشابه ردیف اول شکل ۷-۷ است.

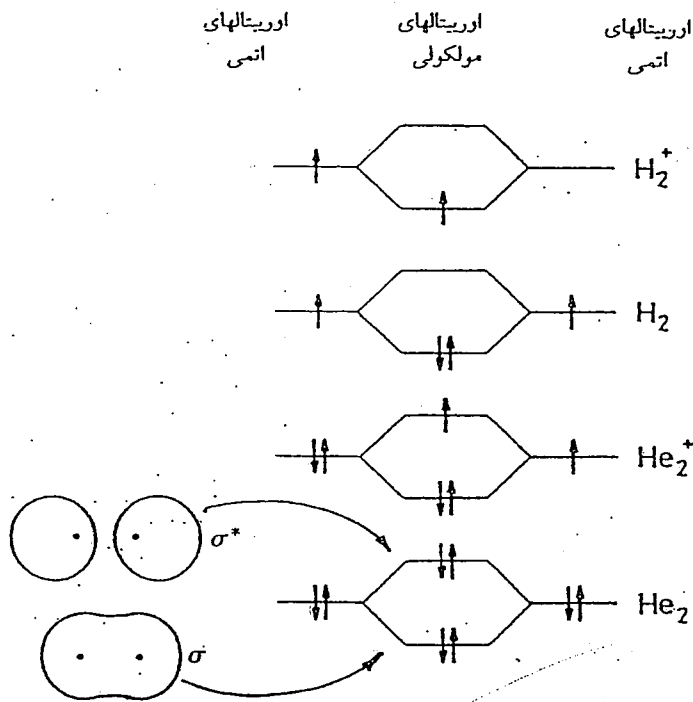
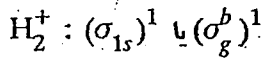


شکل ۷-۱۱ نمودار تغییر انرژی نسبت به فاصله دو هسته

با توجه به اینکه تشکیل اوربیتال مولکولی پیوندی باعث کاهش سطح انرژی سیستم و تشکیل اوربیتال مولکولی ضدپیوندی به همان میزان باعث افزایش سطح انرژی آن خواهد شد، می‌توان نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی H_2 ، H_2^+ ، He_2 و He_2^+ را به صورت شکل ۷-۱۲ در نظر گرفت. بدیهی است که الکترون در اوربیتال مولکولی پیوندی وارد می‌شود. قابل توجه است که چون Ψ_b همان مفهوم پیوند سیگما و Ψ_a مفهوم

ضدیونند سیگما را دارد، به جای Ψ_b به طور معمول نشانه‌های σ_{1s} یا σ_g^b و به جای Ψ_a نیز نشانه‌های σ_{1s}^a یا σ_u^a را به کار می‌برند.

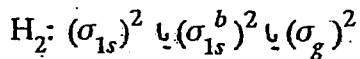
مرتبه پیوند در یون H_2^+ است $\frac{1}{2}$ که نشانه وجود یک پیوند کووالانسی تک الکترونی $H-H^+$ است و آرایش الکترونی آن را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



شکل ۷-۱۲ نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای یونهای H_2^+ ، H_2 ، He_2^+ و He_2

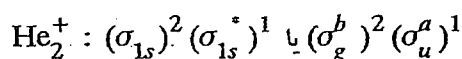
مولکول H_2

نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی H_2 مانند نمودار H_2^+ است، با این تفاوت که اوربیتال مولکولی پیوندی دارای دو الکترون است. از این رو، مرتبه پیوند برابر ۱ و در نتیجه طول آن کوتاهتر و انرژی آن بیشتر است. آرایش الکترونی مولکول H_2 به صورت زیر است:



گونه‌های شیمیایی He_2 و He_2^+

نمودار تراز انرژی He_2^+ نیز مشابه نمودار تراز انرژی H_2^+ است که براساس آن، دو الکترون، اوربیتال مولکولی پیوندی و یک الکترون دیگر، اوربیتال مولکولی ضد پیوندی را اشغال می‌کند. در نتیجه، مرتبه پیوند در آن برابر $\frac{1}{2}$ است که نشانه امکان وجود یون He_2^+ با یک پیوند کووالانسی تک الکترونی در آن است. طول پیوند برابر 1.08 \AA و آرایش الکترونی آن به صورت زیر است.



در مورد He_2 ، هر کدام از اوربیتال‌های پیوندی و ضد پیوندی با دو الکترون اشغال می‌شود. از این رو، مرتبه پیوند برابر صفر خواهد بود ($n = \frac{2-2}{2} = 0$) و در نتیجه، مولکولی به صورت He_2 تشکیل نخواهد شد.

در جدول ۳-۷، آرایش الکترونی، مرتبه پیوند، طول پیوند و انرژی تفکیک (انرژی پیوند) گونه‌های شیمیایی H_2 ، H_2^+ ، He_2 و He_2^+ برای مقایسه داده شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می‌شود، انرژی پیوندی مولکول H_2 کمتر از دو برابر انرژی پیوندی یون H_2^+ است. زیرا، بین دو الکترون موجود در اوربیتال مولکولی پیوندی دافعه وجود دارد و این دافعه سبب می‌شود که انرژی پیوندی H_2 کمتر از دو برابر انرژی پیوندی یون H_2^+ باشد. طیف‌های فوتوالکترون^۱ روش تجربی بسیار مفیدی است که برای تعیین خواص پیوند گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود.

جدول ۳-۷ خواص گونه‌های شیمیایی H_2 ، H_2^+ ، He_2 و He_2^+

گونه شیمیایی	آرایش الکترونی	مرتبه پیوند	طول پیوند (Å)	انرژی تفکیک (kJmol^{-1})
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	$\frac{1}{2}$	1.06	256
H_2	$(1\sigma_g)^2$	1	0.74	432
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$	$\frac{1}{2}$	1.08	300
He_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	0	-	-

۷-۷ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی عنصرهای دوره دوم

الف) مولکولهای دو اتمی یا هسته‌های جور

یا توجه به وضعیت اوربیتالهای اتمی p_z نسبت به هم انتظار می‌رود که σ_z^b یا $\sigma_g(p_z)$ نسبت به (π_x^b, π_y^b) انرژی کمتری داشته باشد (لپهای اوربیتالهای p_z در راستای پیوند قرار دارند و بنابراین، همپوشانی بهتری انجام می‌دهند). ولی با توجه به ممان مغناطیسی و اطلاعات موجود در جدول ۷-۴ (اطلاعات این جدول ناشی از نتیجه‌های تجربی است) برای مولکول B_2 معلوم شده که این مولکول دارای دو الکترون جفت تشده است. یعنی، تراز انرژی اوربیتالهای π_u (با همترازی دوگانه) باید پایتتر از تراز انرژی σ_{2p} باشد. مولکول C_2 نیز دیا مغناطیس است و بنابراین، دارای آرایش الکترونی $(\pi_x, \pi_y)^4 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$ است. همچنین معلوم شده که در یون N_2^+ یک الکترون منفرد در σ_p وجود دارد، پس، اوربیتال مولکولی σ_p باید بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده باشد که با آرایش الکترونی N_2 که در جدول ۷-۴ داده شده سازگاری دارد. آرایش الکترونی N_2 (با توجه به نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی، و براساس نظریه هیبرید شدن اوربیتالها) با

$$(3\sigma_{2p})^2 (\pi_x, \pi_y)^4 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 [(2\sigma_g)^2 (\sigma_u^*)^2 (\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2]$$

مطابقت دارد. خواص مغناطیسی B_2 و C_2 و مطالعه طیف بینی (طیف نمایی) N_2^+ به طور تجربی، ترتیب تراز انرژی اوربیتال مولکولی $1HOMO$ را در این مولکولها نشان می‌دهد و معلوم می‌کند که در این مولکولها $(\pi_u), (\pi_x), \pi_y$ انرژی کمتری نسبت به $\sigma_{2p}(3\sigma_g)$ دارد. این مورد هنگامی رخ می‌دهد که انرژی اوربیتالهای $2s$ و $2p$ در آنها نسبت به هم تفاوت ناچیزی دارند. در این حالت، چون اوربیتالهای $2s$ و $2p_z$ دارای تقارن یکسان اند، اختلاط اوربیتالهای $2p_z$ (هیبرید شدن) اتفاق می‌افتد. بنابراین، σ_p دارای مقداری خصالت P و σ_p نیز، دارای کمی خصالت S می‌شود. در نتیجه، اوربیتال σ_p در تراز انرژی پایتتری قرار می‌گیرد و انرژی اوربیتال دیگر σ یعنی، σ_p به قسمی افزایش می‌یابد که از π_u بالاتر می‌رود (به شکل ۷-۱۳ رجوع شود). بنابراین، عنصرهای این دوره را از نظر ترتیب تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی، می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

دسته اول - از لیتیم تا نیتروژن

در مورد این عنصرها، ترازهای s و p لایه ظرفیت به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک اند، به طوری که امکان همپوشانی و یا هیبرید شدن بین اوربیتالهای این دو تراز وجود دارد. البته با توجه به شرط تقارن، این همپوشانی یا

هیرید شدن بین اوربیتال s و اوربیتال p_z قابل توجه است. در نتیجه، این امر موجب می شود که سطح انرژی اوربیتالهای مولکولی π_x ، π_y پایتتر از سطح انرژی اوربیتال مولکولی σ_p (که از همپوشانی محوری اوربیتالهای هیریدی sp حاصل می شود) قرار گیرد. ولی نمودار تراز انرژی همواره وضعیت مقارنی خواهد داشت.

دسته دوم - اکسیژن، فلورونئون

در مورد این عناصر ترازهای s و p لایه ظرفیت به اندازه کافی از یکدیگر فاصله دارند و تأثیرهای متقابل بر یکدیگر اعمال نمی کنند و امکان همپوشانی بین اوربیتالهای این دو تراز وجود ندارد. در نتیجه، چون اوربیتال مولکولی پیوندی σ_{2p} از همپوشانی محوری اوربیتالهای $2p_z$ دو اتم تشکیل می شود، نسبت به اوربیتالهای مولکولی پیوندی π_{2p} ، در سطح انرژی پایتتری قرار می گیرد (برعکس عناصر دسته اول). در شکل ۷-۷، نمودارهای کلی تراز انرژی این دو دسته از عناصر برای مقایسه داده شده است.

حال بر اساس این نمودارها به بررسی امکان تشکیل مولکولهای دو اتمی این دو دسته از عناصر، آرایش الکترونی، خواص مغناطیسی و ... آنها می پردازیم:

ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی p با یکدیگر و شکل اوربیتالهای مولکولی حاصل در پیش داده شده است (به شکل ۷-۷ رجوع شود).

مولکول Li_2

دو الکترون لایه ظرفیت دو اتم لیتیم، اوربیتال مولکولی پیوندی σ_{2s} را اشغال می کنند. در نتیجه، مرتبه پیوند برابر ۱ و مولکول Li_2 (در حالت گازی) یا یک پیوند کووالانسی دو الکترونی تشکیل می شود. پس، دیامغناطیس است و آرایش الکترونی آن به صورت زیر است:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$$

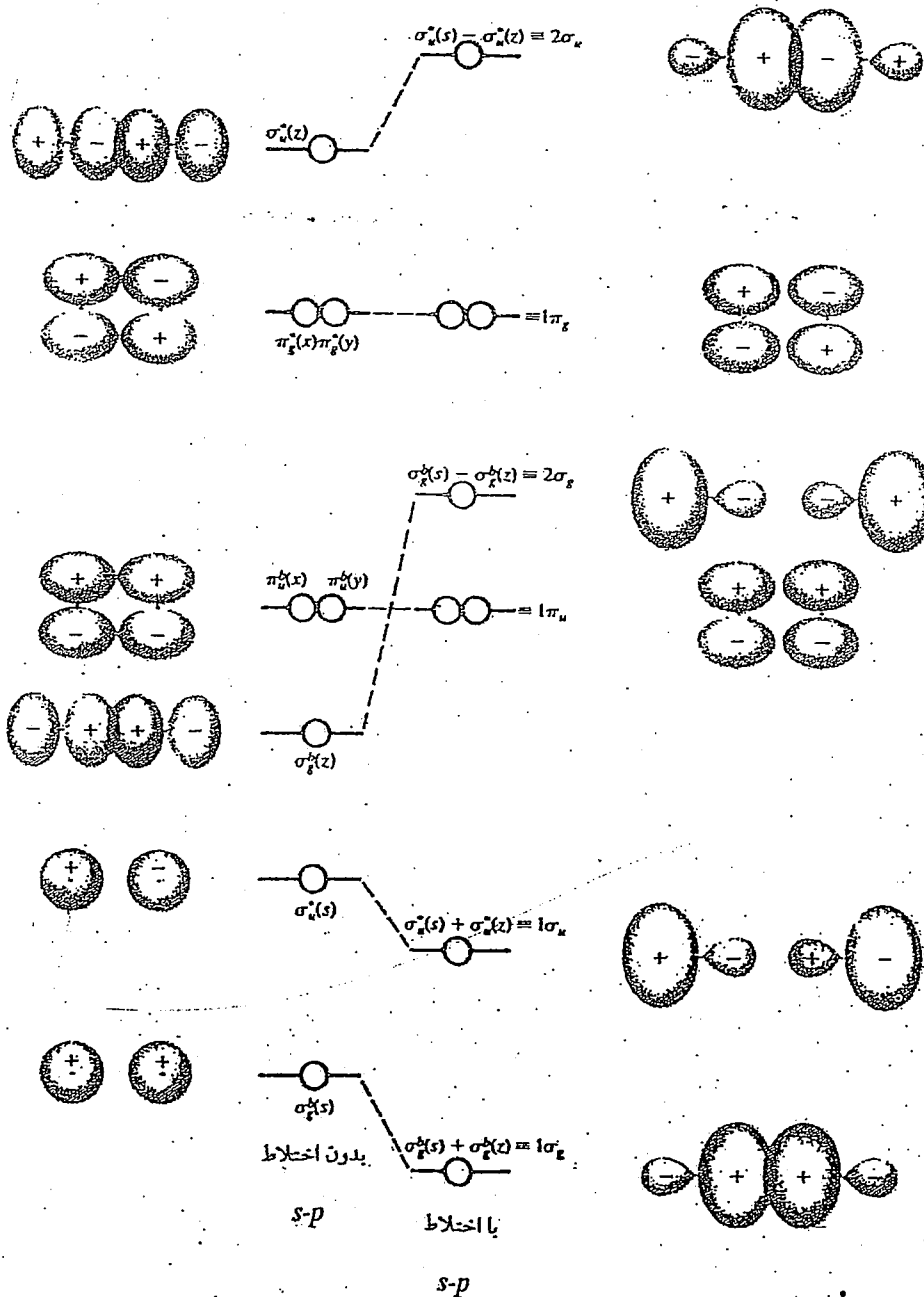
طول پیوند آن برابر 2.672 \AA و انرژی پیوندی آن برابر ۲۵ کیلو کالری برمول (پیوندی به نسبت ضعیف) است. سدیم و پتاسیم نیز مانند لیتیم در حالت گازی مولکول دو اتمی تشکیل می دهند که از مولکول Li_2 ناپایدارترند (انرژی پیوندهای $Na - Na$ و $K - K$ به ترتیب برابر 3.7 و 11.8 کیلو کالری برمول است).

مولکول Be_2

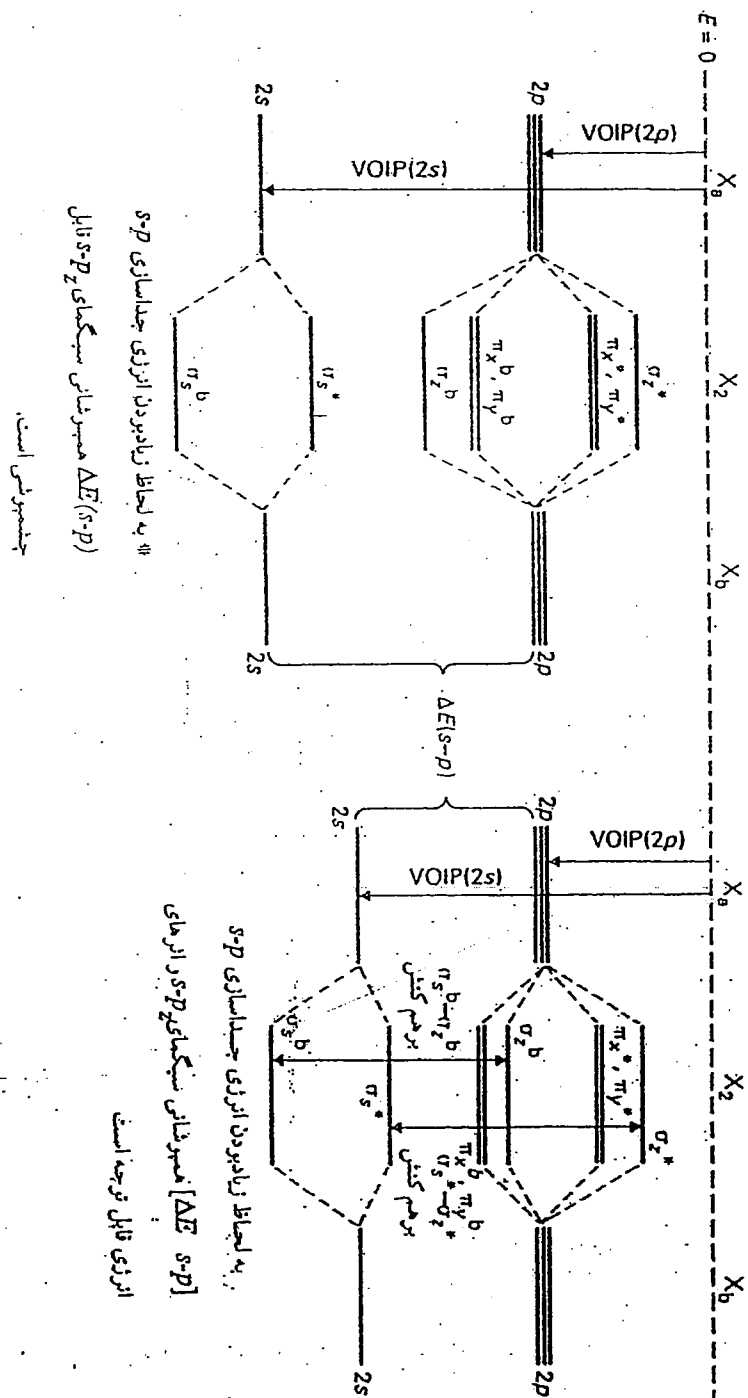
چهار الکترون لایه ظرفیت مربوط به دو اتم بریلیم، اوربیتال مولکولی پیوندی σ_{2s} و ضد پیوندی σ_{2s}^* را اشغال می کنند. از این رو، مرتبه پیوند برابر صفر است. یعنی، چنین مولکولی نمی تواند تشکیل شود. آرایش الکترونی

آن به صورت زیر است:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$$



شکل ۷-۱۳ اثر اختلاط $s-p$ روی شکل و انرژی اوربیتالهای مولکولی برای یک مولکول دو اتمی جور هسته. باید توجه داشت که اوربیتالهای $1\pi_u$ و $1\pi_g$ به نسبت ناپیوندی می شوند و ترتیب انرژی $1\pi_u$ و $2\sigma_g$ با یکدیگر عوض می شود. میزان این اختلاط با افزایش فاصله انرژی ترازهای اتمی s و p ظرفیت، کوچکتر می شود.



شکل ۷-۴ نمودارهای سطح انرژی برای مولکول X_2

مولکول B₂

در مولکول B₂، الکترونهاى لایه ظرفیت دو اتم، اوربیتالهای مولکولی σ_{2s} ، σ_{2s}^* ، π_{2px} و π_{2py} را (با توجه به قاعده هوند) اشغال می‌کنند. در نتیجه، مرتبه پیوند برابر ۱ است و مولکول B₂ در حالت گازی با یک پیوند کووالانسی دو الکترونی (با اسپینهای ناهمسو) از نوع π تشکیل می‌شود. آرایش الکترونی آن به صورت زیر است و خاصیت پارامغناطیسی دارد.

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^1 (\pi_{2py})^1$$

طول پیوند آن برابر 1.589 \AA و انرژی پیوند آن برابر 69 کیلوکالری برمول (پیوند به نسبت قوی) است.

مولکول C₂

هشت الکترون لایه ظرفیت دو اتم کربن در اوربیتالهای مولکولی σ_{2s} ، σ_{2s}^* ، π_x ، π_y وازد می‌شود و آرایش الکترونی مولکول به صورت:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2$$

است. در نتیجه مرتبه پیوند برابر ۲ و هر دو پیوند از نوع π است. مولکول فاقد الکترون جفت نشده بوده و خاصیت دیامغناطیسی دارد. طول پیوند برابر 1.312 \AA و انرژی پیوند برابر 150 کیلوکالری برمول است.

مولکول N₂

آرایش الکترونی مولکول N₂ را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2$$

که بر اساس آن، مرتبه پیوند برابر ۳ (یک پیوند σ و دو پیوند π) است و مولکول فاقد الکترون جفت نشده و دیامغناطیس است. طول پیوند برابر 1.097 \AA و انرژی آن برابر 225 کیلوکالری برمول است. از این رو، مولکول N₂ بسیار پایدار است. به طوری که در دمای معمولی فعالیت شیمیایی محسوسی ندارد و از آن به عنوان جویبی اثر در پژوهشهای علمی استفاده می‌کنند.

مولکول O₂

در مولکول O₂، آرایش الکترونی را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^1 (\pi_{2py}^*)^1$$

یعنی، مولکوله دارای دو الکترون جفت نشده (بر اساس قاعده هوند) است و خاصیت پارامغناطیسی دارد. مرتبه پیوند برابر ۲ (یک پیوند σ و یک پیوند π) است. طول پیوند در مولکول O_2 برابر 120.7 \AA و انرژی پیوندی برابر 118 کیلوکالری بر مول است.

مولکول F_2

آرایش الکترونی مولکول F_2 را می توان به صورت زیر نوشت:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^2 (\pi_{2py}^*)^2$$

که بر اساس آن، مرتبه پیوند در مولکول F_2 برابر ۱ (یک پیوند σ) است و مولکول خاصیت دیامغناطیسی دارد. طول پیوند برابر 141.8 \AA و انرژی پیوندی برابر 36 کیلوکالری بر مول است (تمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی کلیر، برم و ید نیز مشابه فلونور است).

فتون Ne_2

با توجه به اینکه برای نتون می توان نمودار تراز انرژی مشابه فلونور (یا اکسیژن) در نظر گرفت، تمام ترازهای انرژی آن به طور کامل از الکترون پر می شود. به طوری که می توان برای آن آرایش الکترونی زیر را در نظر گرفت:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^2 (\pi_{2py}^*)^2 (\sigma_{2pz}^*)^2$$

که بر اساس آن مرتبه پیوند برابر صفر خواهد بود و این بدان معنی است که مولکول دو اتمی Ne_2 نمی تواند تشکیل شود. برای سایر گازهای نجیب نیز وضعیت مشابهی وجود دارد. از این رو، این گازها در حالت آزاد به صورت تک اتمی وجود دارند.

در شکل ۷-۱۵ و ۷-۱۶ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی Li_2 ، N_2 و O_2 با هم مقایسه شده است. همان طور که در این شکل ملاحظه می شود به دلیل افزایش الکتروننگاتیوی از لیتیم به سمت اکسیژن ترازهای انرژی اکسیژن پایتتر از نیتروژن و نیتروژن پایتتر از لیتیم قرار دارد. با توجه بیشتر به این شکل، معلوم می شود که در این نمودارها اختلاط اوربیتالهای d در عنصرهای دسته اول در نظر گرفته نشده است.

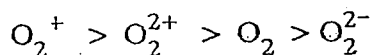
در شکل ۷-۱۶ ترازهای اوربیتال مولکولی N_2 و O_2 ، هنگامی که اختلاط اوربیتالهای d در نظر گرفته شود، با هم مقایسه شده است.

مثال ۱-۷

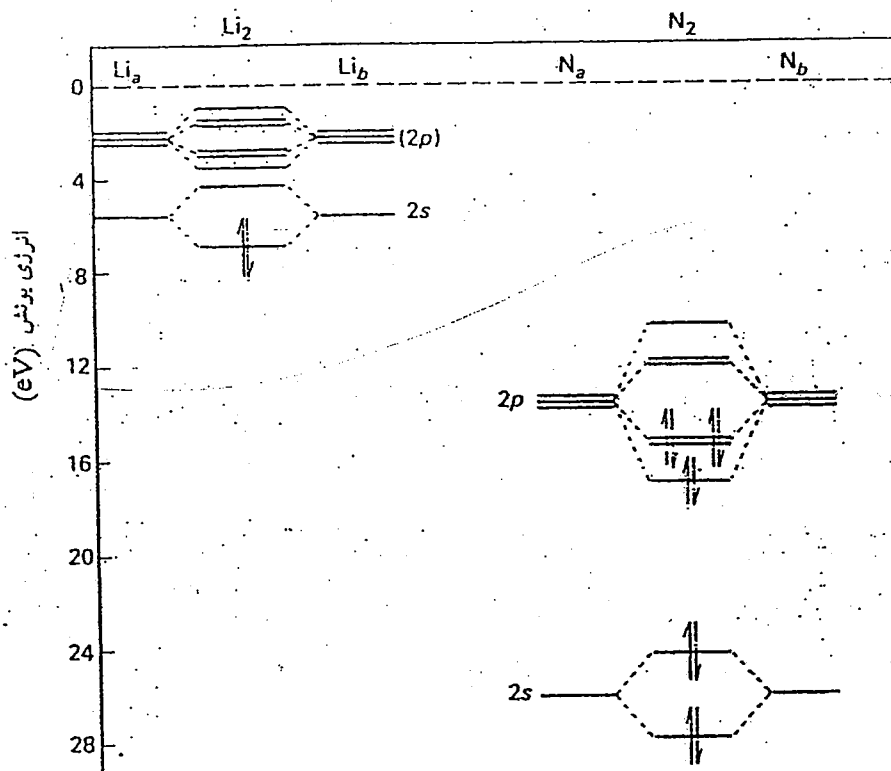
بر اساس نمودار تراز انرژی مولکول اکسیژن (شکل ۱۶-۷)، توضیح دهید که از میان گونه‌های O_2 ، O_2^{2-} ، O_2^+ و O_2^{2+} کدام پایدارتر و کدام ناپایدارتر است؟

حل:

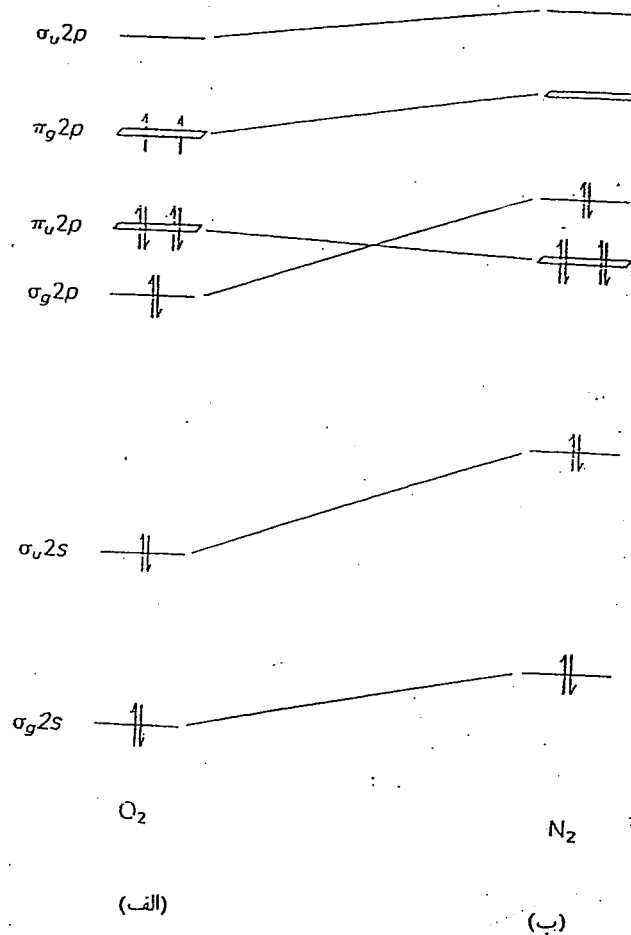
چون مولکول O_2 دو الکترون در تراز ضد پیوندی π_{2px}^* و π_{2py}^* دارد، اگر دو الکترون جذب کند و به O_2^{2-} تبدیل شود، تعداد الکترونها در این تراز ضد پیوندی به ۴ می‌رسد و مرتبه پیوند آن از ۲ به ۱ کاهش می‌یابد و چنانچه یک الکترون از دست بدهد، و به O_2^+ تبدیل شود، فقط یک الکترون در این تراز ضد پیوندی خواهد داشت و مرتبه پیوند آن به ۲٫۵ افزایش می‌یابد و اگر دو الکترون از دست بدهد و به O_2^{2+} تبدیل شود، مرتبه پیوند آن به ۳ می‌رسد. از این رو، می‌توان، ترتیب زیر را در مورد پایداری این چهار گونه شیمیایی پیشگویی کرد:



اوربیتالهای اتمی اوربیتالهای مولکولی اوربیتالهای اتمی اوربیتالهای مولکولی اوربیتالهای اتمی اوربیتالهای مولکولی
 ۱ اوربیتالهای اتمی ۲ اوربیتالهای مولکولی ۲٫۵ اوربیتالهای اتمی ۳ مرتبه پیوند



شکل ۱۶-۷ نمودارهای تراز انرژی مولکولی N_2 و Li_2



شکل ۱۶-۷ نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی لایه ظرفیت (الف) O_2 و (ب) N_2

(ب) مولکولهای دو اتمی ناجور هسته (AB)

در مورد این نوع مولکولها (و به طور کلی مولکولهای ناجور هسته)، به علت تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر، ترازهای انرژی دو اتم تشکیل دهنده پیوند در یک سطح قرار ندارند. بدیهی است که تراز انرژی اتم الکترونگاتیو

در جدول ۴-۷، آرایش الکترونی، مرتبه پیوند، تعداد الکترونهاي جفت نشده، طول پیوند و انرژی تفکیک گونه‌های دو اتمی مربوط به عنصرهای دوره دوم برای مقایسه داده شده است.

جدول ۴-۷، آرایش الکترونی، مرتبه پیوند، تعداد الکترونهاي جفت نشده، طول پیوند و انرژی تفکیک گونه‌های دو اتمی مربوط به عنصرهای دوره دوم

انرژی تفکیک (kJmol ⁻¹)	طول پیوند (Å)	تعداد الکترونهاي جفت نشده	مرتبه پیوند	آرایش الکترونی	گونه شیمیایی
432	7.41	0	1	$(\sigma_{1s})^2$	H ₂
101	2.67	0	1	$(\sigma_{2s})^2$	Li ₂
9	2.45	0	0	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$	Be ₂
291	1.59	2	1	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{xy})^2$	B ₂
599	1.24	0	2	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{xy})^4$	C ₂
841	1.12	1	2.5	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{xy})^3 (\sigma_{1s})^1$	N ₂ ⁺
942	1.2	0	3	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{xy})^4 (\sigma_{pz})^2$	N ₂
643	1.12	1	2.5	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{pz})^2 (\pi_{xy})^4 (\pi_{xy}^*)^1$	O ₂ ⁺
494	1.21	2	2	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{pz})^2 (\pi_{xy})^4 (\pi_{xy}^*)^2$	O ₂
395	1.35	1	1.5	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{pz})^2 (\pi_{xy})^4 (\pi_{xy}^*)^3$	O ₂ ⁻
126	1.49	0	1	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{pz})^2 (\pi_{xy})^4 (\pi_{xy}^*)^4$	O ₂ ²⁻
155	1.41	0	1	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{pz})^2 (\pi_{xy})^4 (\pi_{xy}^*)^4$	F ₂
0.2	3.51	0	0	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{pz})^2 (\pi_{xy})^4 (\pi_{xy}^*)^4 (\sigma_{pz}^*)^2$	Ne ₂

نسبت به اتم دیگر پایسته است. از این رو، اوربیتالهای مولکولی پیوندی به اتم الکترونگاتیوتر و اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی به اتم دیگر نزدیک ترند. با بیان دیگر، میزان دخالت اوربیتالهای اتمی اتم الکترونگاتیوتر در ترکیب خطی، برای تشکیل اوربیتالهای پیوندی بیشتر از میزان دخالت اوربیتالهای اتم دیگر است. یعنی، در معادله

$$\Psi_b = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B \quad (17.7)$$

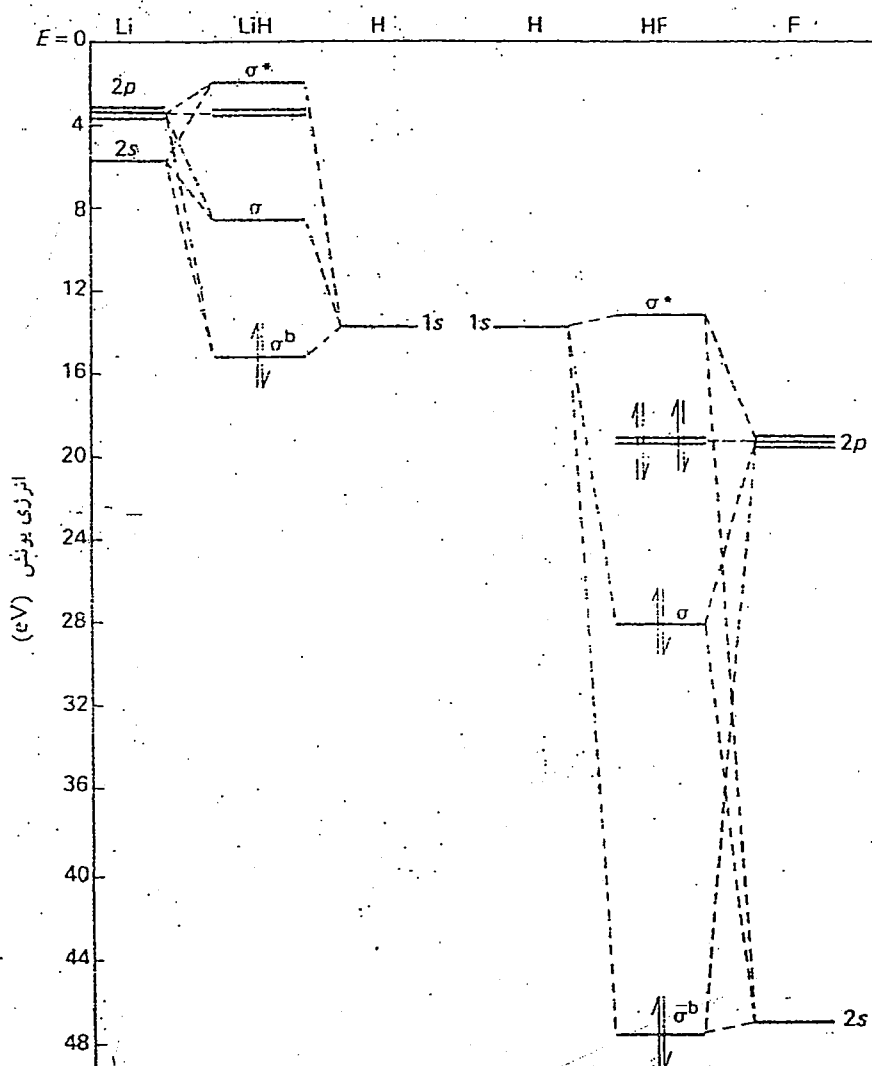
در صورتی که اتم B الکترونگاتیوتر باشد، $C_2 > C_1$ است (در مورد اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $C_1 > C_2$ است). برخلاف مولکولهای دو اتمی جور هسته، در مورد این نوع مولکولها، نمی توان یک نمودار کلی در نظر گرفت. زیرا، برای هر یک از آنها، این نمودار وضعیت ویژه ای دارد. به منظور توضیح بیشتر و روشن شدن مطلب، نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی چند مولکول دو اتمی از نوع AB را مورد بررسی قرار می دهیم.

مولکول LiH

با توجه به دو شرط لازم برای همپوشانی (تقارن و انرژی)، اوربیتال 1s اتم هیدروژن با اوربیتال 2s و تا حدی با اوربیتال 2p_z اتم لیتیم همپوشانی می کند و دو اوربیتال مولکولی پیوندی و یک اوربیتال مولکولی ضد پیوندی را تشکیل می دهد. در این صورت، اوربیتالهای 2p_x و 2p_y به صورت ناپیوندی باقی می مانند. اوربیتالهای مولکولی پیوندی و ضد پیوندی حاصل از همپوشانی اوربیتالهای s و p_z در شکل ۱۷-۷ نشان داده شده اند. مرتبه پیوند آن برابر ۱ است. طول پیوند برابر ۱۰۵۹۵ آنگستروم و انرژی پیوندی برابر ۵۸ کیلوکالری برمول است. با توجه به تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر، مولکول به شدت قطبی است ($\mu = 5.88 D$).

مولکول HF

در این مولکول، سطح انرژی اوربیتال اتمی 2s اتم فلورین نسبت به سطح انرژی اوربیتال اتمی 1s اتم هیدروژن بسیار پایسته است. بنابراین، این دو به تقریب همپوشانی نکرده (کمی خصلت پیوندی دارد) و اوربیتال 2s اتم فلورین به صورت ناپیوندی باقی می ماند. در نتیجه مرتبه پیوند برابر ۱، مولکول دیامغناطیس و قطبی است ($\mu = 1.83 D$). طول پیوند برابر ۹۱۸ Å و انرژی پیوندی آن برابر ۱۳۴ کیلوکالری برمول است. (در مورد مولکول HCl، HBr و HI نیز می توان وضعیت مشابهی را در نظر گرفت). در شکل ۱۷-۷ نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی LiH و HF با هم مقایسه شده اند.



شکل ۱۷-۷ نمودارهای تراز انرژی مولکولی تقریبی LiH و HF

مولکول NO

نمودار تراز انرژی اوریبتالهای مولکولی NO مشابه مولکول نیترژن است ولی به علت تفاوت الکترونگاتیوی، سطح انرژی ترازهای اتمی اکسیژن پایتتر از نیترژن و در نتیجه اوریبتالهای مولکولی پیوندی به اتم اکسیژن نزدیکتر و مولکول قطبی است ($\mu = 0.15D$). نمودار تراز انرژی اوریبتالهای مولکولی NO در شکل ۱۸-۷ نشان داده شده است. آرایش الکترونی مولکول NO را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^* \text{ و } \pi_{2py}^*)^1$$

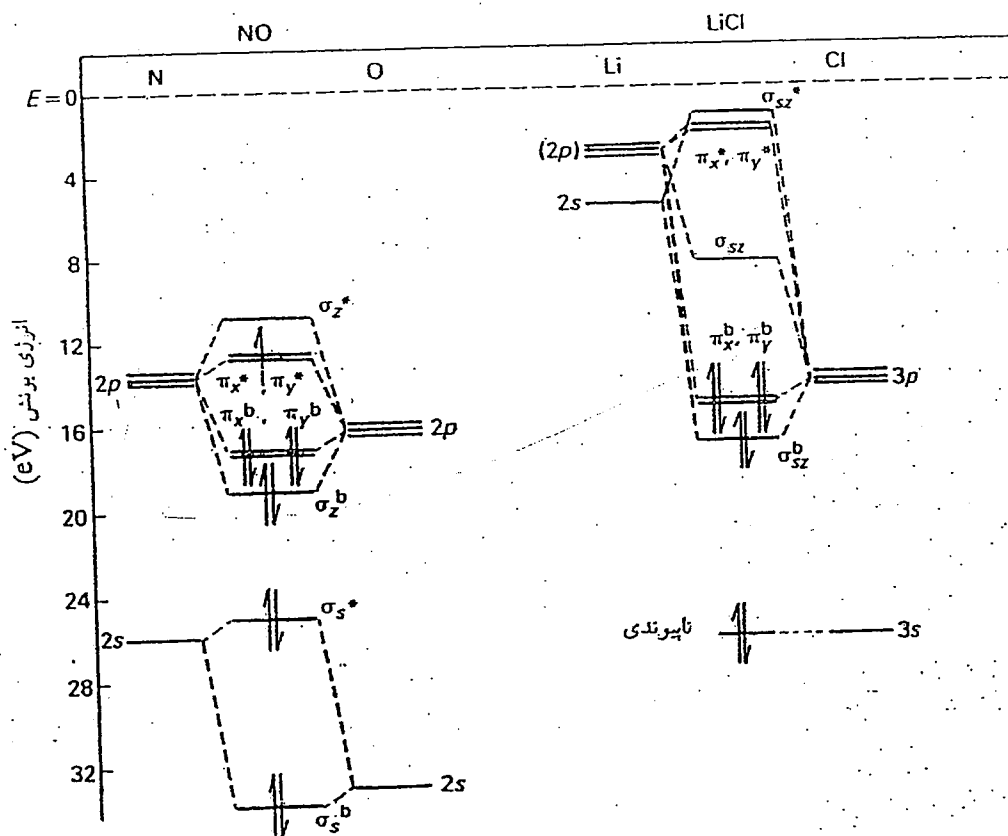
در نتیجه، مولکول دارای یک الکترون جفت نشده است و خاصیت پارامغناطیسی دارد.

مرتبه پیوند برابر ۲٫۵ (یک پیوند σ ، یک پیوند π دو الکترونی و یک پیوند π یک الکترونی)، طول پیوند برابر

۱٫۱۵ Å و انرژی پیوندی آن برابر ۱۶۲ kcal / mol است.

مولکول LiCl

در این مولکول سطح انرژی اوربیتال 3s اتم کلر خیلی پایتر از سطح انرژی اوربیتالهای اتمی لایه ظرفیت اتم لیتیم است. بنابراین، این اوربیتال در همپوشانی شرکت نکرده، به صورت ناپیوندی باقی می ماند. این مولکول دیامغناطیس و قطبی است. در شکل ۷-۱۸، نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی NO و LiCl گازی یا هم مقایسه شده اند.



شکل ۷-۱۸ نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی NO و LiCl (گازی)

مثال ۷-۲

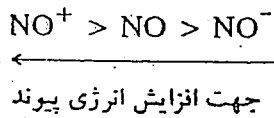
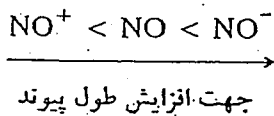
بر اساس نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی NO، مرتبه پیوند NO^+ و NO^- را حساب کرده، طول پیوند، انرژی پیوند و پایداری گونه‌های NO، NO^+ و NO^- را با یکدیگر مقایسه کنید.

حل:

با استفاده از نمودار شکل ۷-۱۸ می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} \text{NO}^+ : \dots (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2; & \quad \text{مرتبه پیوند} = \frac{6}{2} = 3 \\ \text{NO} : \dots (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^* , \pi_{2py}^*)^1; & \quad \text{مرتبه پیوند} = \frac{5}{2} = 2.5 \\ \text{NO}^- : \dots (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^* \pi_{2py}^*)^2; & \quad \text{مرتبه پیوند} = \frac{6-2}{2} = 2 \end{aligned}$$

با مقایسه مرتبه پیوند در این سه گونه شیمیایی و مطابق آنچه که در قبل گفته شد، خواهیم داشت:



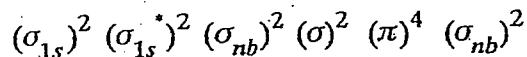
توجه:

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BO و CN نیز همانند نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی NO است.

مولکول CO

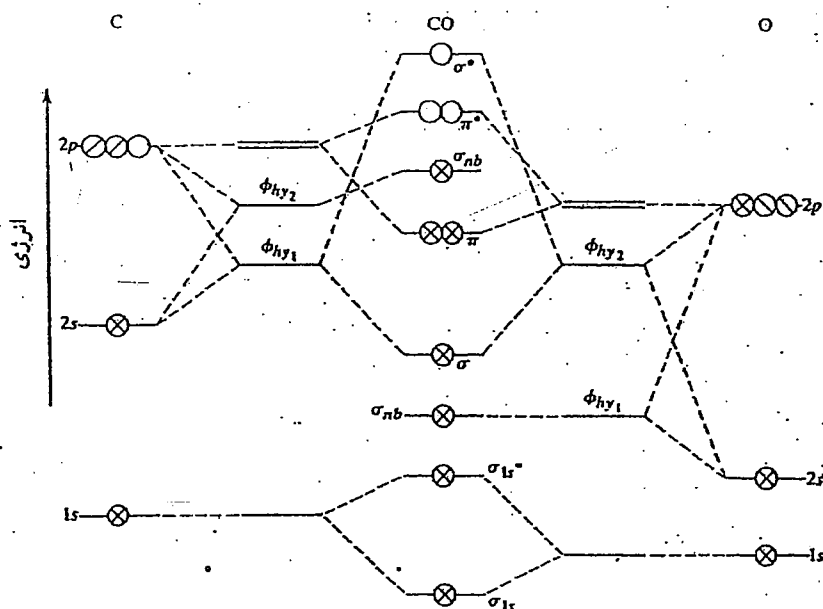
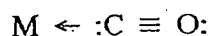
به علت اینکه تفاوت الکترونگاتیوی اکسیژن و کربن به نسبت زیاد است ($3.5 - 2.5 = 1$) ترازهای انرژی اتم اکسیژن به حدی از ترازهای انرژی اتم کربن پایتتر قرار می‌گیرد که اوربیتال $2s$ اتم اکسیژن نمی‌تواند با اوربیتال $2s$ اتم کربن همپوشانی کند. با توجه به هیبرید شدن اوربیتالهای لایه ظرفیت اتمهای اکسیژن و کربن، می‌توان نمودار تراز

انرژی اوربیتالهای مولکولی CO را مطابق شکل ۷-۱۹ نشان داد. آرایش الکترونی این مولکول چنین است:



که براساس آن، مولکول دیامقناطیس و مرتبه پیوند برابر ۳ (یک پیوند σ و دو پیوند π) است. مولکول CO قطبی و ممان دو قطبی آن برابر $1.2D$ یا $\mu = 0.11$ است (علت کوچک بودن ممان دو قطبی مولکول را براساس ساختار پیوند ظرفیت می توان به واگذاری یک جفت الکترون اتم اکسیژن به اتم کربن به وسیله تشکیل پیوند داتیو و پیدایش بار قراردادی مثبت روی اتم اکسیژن نسبت داد). طول پیوند برابر 1.128 \AA و انرژی پیوندی آن برابر ۲۵۶ کیلوکالری بر مول است.

قابل توجه است که چون الکترون $2s$ اتم اکسیژن در مولکول، پایینتر از ترازهای مولکولی پیوندی قرار داشته و به شدت تحت تأثیر دو هسته مولکول است، قابل واگذاری نیست. ولی، جفت الکترون اتم کربن در تراز مولکولی ناپیوندی در سطح انرژی به نسبت بالایی قرار دارد، مولکول CO در نقش بازلوویس (به ویژه به عنوان لیگاند در کمپلکسهای فلز-کربونیل) جفت الکترون ناپیوندی اتم کربن را واگذار می کند (با بیان دیگر، اتم کربن در لیگاند کربونیل (CO)، نقش اتم کوئوردیناسیون دهنده را دارد):

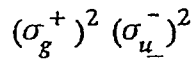


شکل ۷-۱۹ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی CO با توجه به هیبرید شدن اوربیتالها

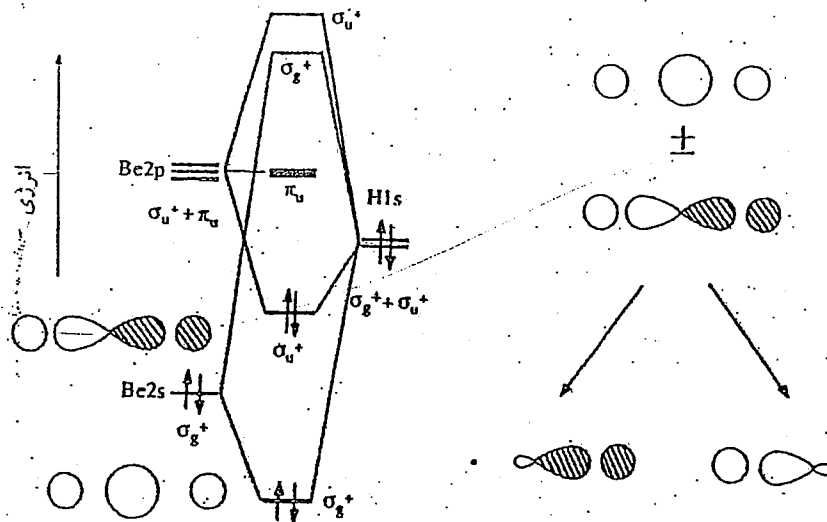
ج) مولکولهای سه اتمی (AB_2) خطی بدون پیوند π

مولکول BeH_2

در این مولکول با توجه به شرایط همپوشانی مناسب (تقارن و انرژی)، اوربیتال s اتمهای هیدروژن بنا بر اوربیتالهای $2s$ و $2p_x$ اتم بریلیم همپوشانی کرده، اوربیتالهای مولکولی پیوندی و ضد پیوندی را به وجود می آورد. اوربیتالهای p_x و p_y اتم بریلیم به صورت ناپیوندی باقی میمانند. ترکیب خطی اوربیتالهای s و p و شکل اوربیتالهای مولکولی را می توان به صورت شکل ۷-۷ نشان داد. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی را می توان مطابق شکل ۷-۸ در نظر گرفت. آرایش الکترونی این مولکول چنین است:



در نتیجه این مولکول دیامغناطیس و غیر قطبی است و مرتبه پیوند $Be-H$ در آن برابر ۱ می باشد. طول این پیوند برابر 1.3323 \AA و انرژی آن برابر 52 کیلوکالری بر مول است.



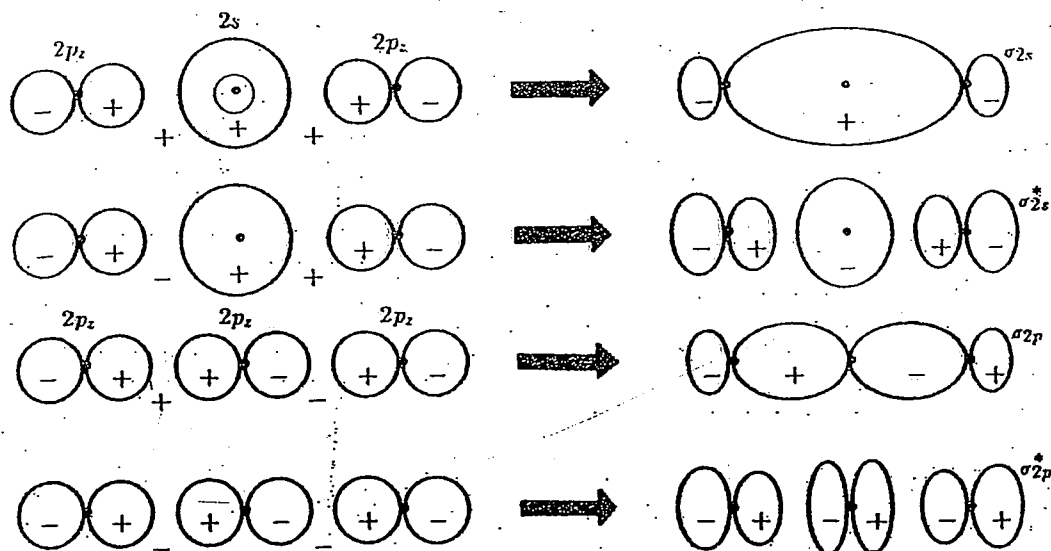
شکل ۷-۸ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BeH_2

مولکول BeCl_2

با توجه به شرایط همپوشانی (تقارن و انرژی)، اوربیتال $3p_z$ یکی از اتمهای کلر با اوربیتال $2s$ اتم بریلیم و اوربیتال $3p_z$ اتم دیگر کلر با اوربیتال $2p_z$ اتم بریلیم همپوشانی کرده و دو اوربیتال مولکولی پیوندی و دو اوربیتال مولکولی ضدپیوندی را به وجود می‌آورند. اوربیتالهای دیگر لایه ظرفیت این سه اتم، به صورت ناپیوندی باقی می‌مانند.

ترکیب خطی دو اوربیتال p اتم کلر با اوربیتالهای s و p_z اتم بریلیم را می‌توان به صورت شکل ۲۱-۷ نشان داد. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BeCl_2 در شکل ۲۲-۷ نشان داده شده است. آرایش الکترونی این مولکول به صورت زیر است: -

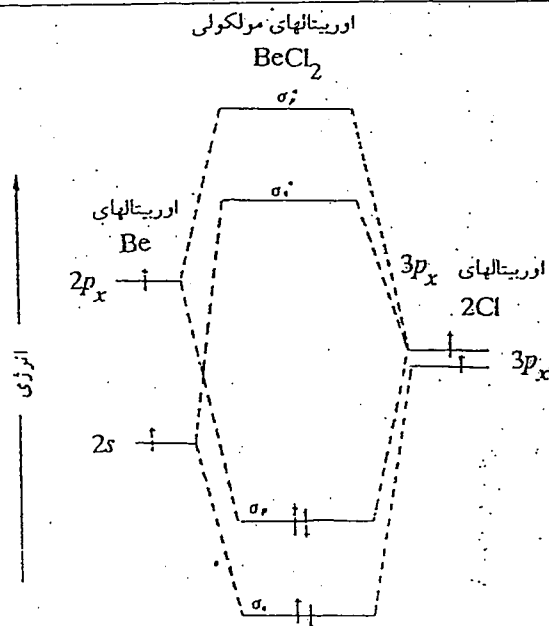
$$(\sigma_s)^2 (\sigma_p)^2$$



شکل ۲۱-۷ ترکیب خطی اوربیتالهای p اتم کلر با اوربیتالهای s و p_z اتم بریلیم

که براساس آن مرتبه پیوند Be-Cl برابر ۱ و مولکول BeCl_2 غیرقطبی است. طول پیوند Be-Cl برابر 174 \AA و انرژی پیوندی آن برابر 109 کیلوکالری بر مول است.*

* این عدد، میانگین انرژی تشکیل پیوندهای مولکول است.



شکل ۷-۲۲ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BeCl_2

توجه:

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکولهای دیگر، نظیر BeI_2 ، BeBr_2 ، KrF_2 و XeF_2 و یونهای I_3^- و ICl_2^- نیز مشابه نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BeCl_2 است.

(د) مولکول سه اتمی خمیده (غیر خطی) بدون پیوند π

مولکول H_2O

نمودار تراز انرژی این دسته از مولکولها، مشابه نمودار تراز انرژی BeH_2 است با این تفاوت که افزون بر اشغال اوربیتالهای مولکولی پیوندی σ_1 و σ_2 تراز ناپیوندی π_x و π_y نیز از الکترون اشغال می شود. در نتیجه، برای به دست آوردن پایداری بیشتر، مولکول از حالت خطی خارج شده و به صورت خمیده در می آید و سطح انرژی اوربیتال p_x از اوربیتال p_y ناپیوندی پایتتر آمده و بین آنها شکافتگی به وجود می آید. در واقع، اوربیتال p_x تا حدی خصلت پیوندی پیدا می کند (بر همین اساس است که یکی از جفت الکترونها ناپیوندی آب، آسانتر واگذار می شود). نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی H_2O در شکل ۷-۲۳ نشان داده شده است.

آرایش الکترونی مولکول H_2O به صورت زیر است:

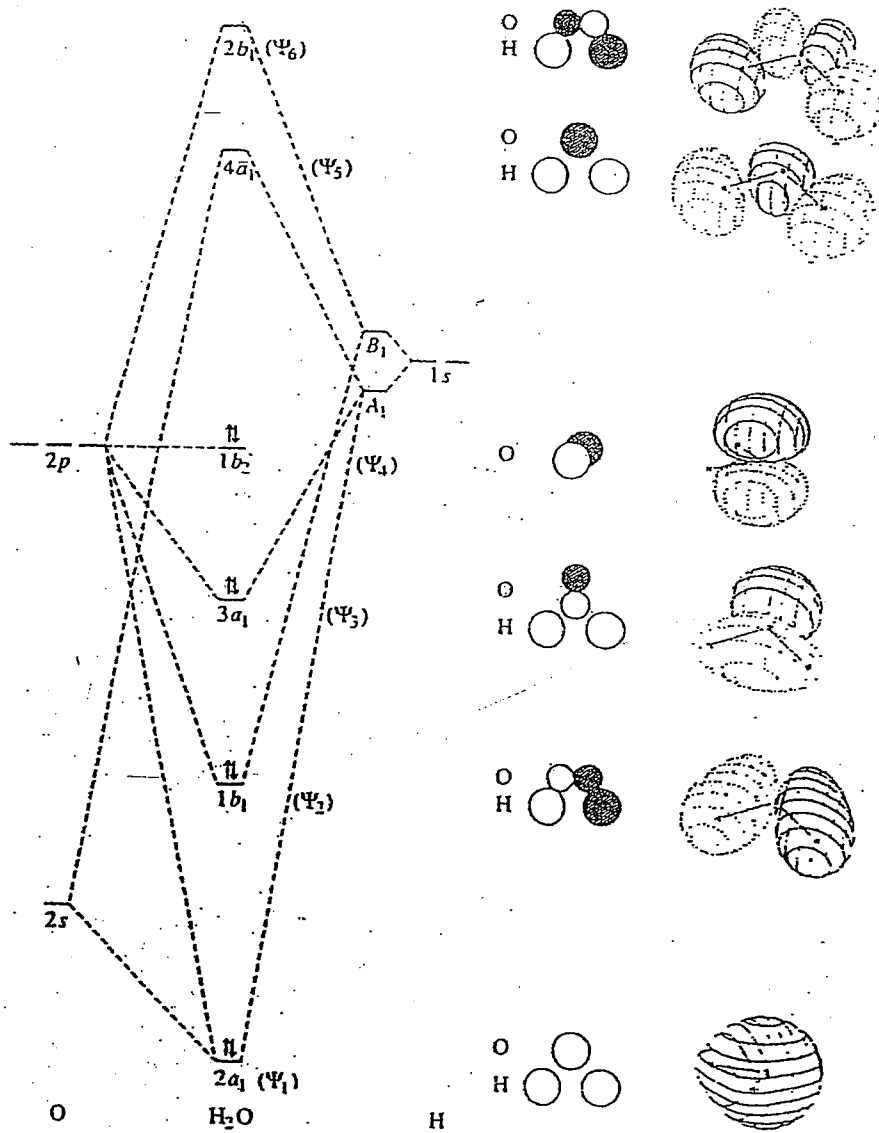
$$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_z^b)^2 (\sigma_x)^2 (\pi_y^n)^2$$

$$(2a_1)^2 (1b_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^2$$

با توجه به تقارن اوربیتال‌ها
مرتبه پیوند اکسیژن - هیدروژن برابر ۱ است. طول پیوند O-H برابر ۹۵۸ Å و میانگین انرژی پیوندی برابر ۴۱۰ کیلوکالری بر مول است. این مولکول قطبی است ($\mu = 1.85D$).

نمودار تراز انرژی اوربیتال‌های مولکولی برای مولکولهای H_2S و H_2Se و نیز یونهای NH_2^- و PH_2^-

همگی ۸ الکترون ظرفیت و ساختار خمیده دارند، مشابه نمودار تراز انرژی اوربیتال‌های مولکولی H_2O است.



شکل ۷-۲۴ نمودار تراز انرژی اوربیتال‌های مولکولی همراه با نمودارهای کانتور H_2O

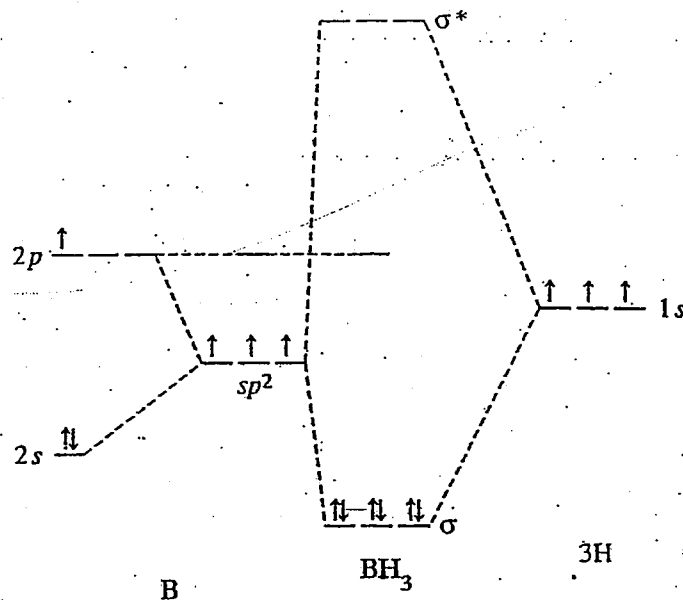
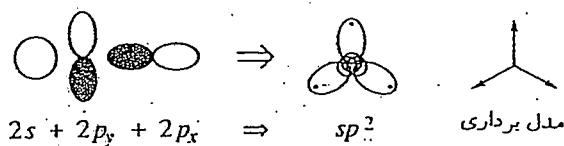
ه) مولکولهای چهار اتمی سطح مثلثی (AB_3) بدون پیوند π

مولکول BH_3

با توجه به اینکه مولکول BH_3 ، ساختار مسطح دارد بر اساس شرایط همپوشانی مناسب، سه اوربیتال s اتمهای هیدروژن با اوربیتالهای $2s$ ، $2p_x$ و $2p_y$ اتم بور، اوربیتالهای مولکولی سیگما را به وجود می آورند و اوربیتال $2p_z$ اتم بور ناپیوندی باقی می ماند. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BH_3 ، مطابق شکل ۷-۲۴ و آرایش الکترونی آن به صورت زیر است:

مرتبه پیوند «بوز-هیدروژن»، برابر ۱، طول پیوند B - H برابر 1.23 \AA ، انرژی پیوندی برابر $93 \text{ کیلوکالری برمول}$ ، مولکول دیامغناطیس و غیر قطبی است.

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکولهای، مانند $Al(CH_3)_3$ و یونهای مانند CH_3^+ که ساختار مثلثی دارند، مانند نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BH_3 است.



شکل ۷-۲۴ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی BH_3

و) مولکولهای چهار اتمی هرمی شکل AB_3 مولکول NH_3

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی این مولکول تا حدی مشابه مولکول BH_3 است ولی به علت اینکه افزون بر اوربیتالهای مولکولی پیوندی، اوربیتال ناپیوندی $2p_z$ نیز به وسیله الکترون اشغال می شود، پیوندهای σ از آرایش مسطحی خارج و نسبت به یکدیگر وضعیت خمیده پیدا کرده، و سطح تراز $2p_z$ ($3a_1$) نسبت به حالت ناپیوندی پایتر آمده و این اوربیتال اشغال شده تا حدی خصلت پیوندی پیدا می کند (از این رو، در نمودار با علامت $3a$ یا σ_z ، با توجه به تقارن اوربیتالی نشان داده می شود). اصولاً بر همین اساس است که آمونیاک در نقش بازلوریس، بازی به نسبت ضعیف است. زیرا، جفت الکترون ناپیوندی آن تا حدی خصلت پیوندی دارد. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی NH_3 در شکل ۷۵-۷ نشان داده شده است. آرایش الکترونی مولکول به صورت زیر است:

با توجه به تقارن اوربیتالی $(\sigma_s)^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_y)^2 (\sigma_z)^2$ یا $(2a_1)^2 (1e)^4 (3a_1)^2$

با توجه به تقارن اوربیتالی مرتبه پیوند $N - H$ برابر ۱ است. طول پیوند برابر 101.4 \AA و انرژی پیوندی برابر 93.4 کیلوکالری بر مول است. مولکول دارای ساختار هرم با قاعده مثلثی، دیامغناطیس و قطبی ($\mu = 1.47D$) است.

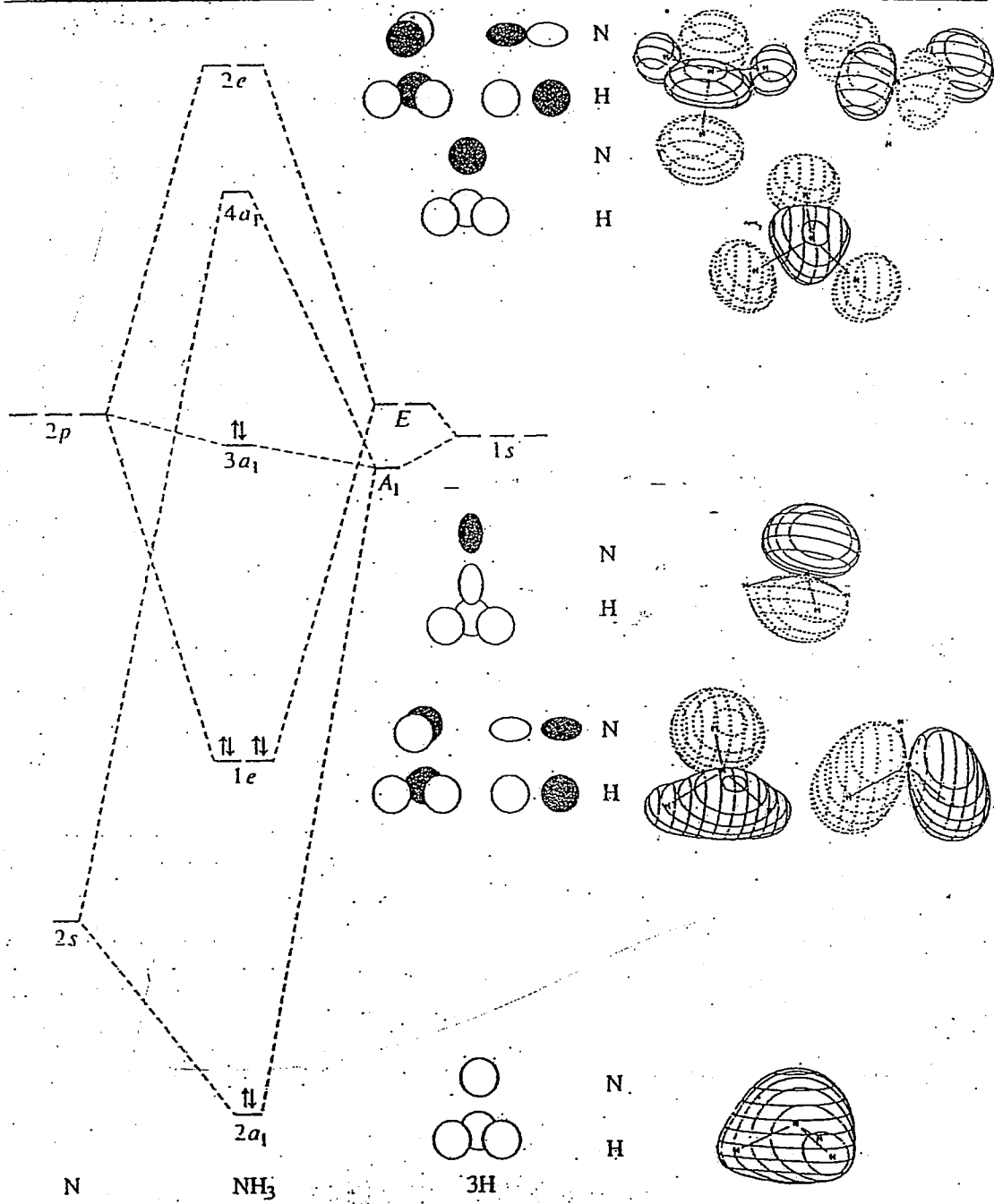
نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکولهای PH_3 ، AsH_3 ، SbH_3 ، $Bi(CH_3)_3$ و یونهای مانند CH_3^- و ... که همگی ساختار هرم با قاعده مثلثی دارند، مانند نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکول NH_3 است.

توجه:

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی، مولکولهای NF_3 ، NCl_3 ، BF_3 ، PL_3 ، AsF_3 ، $BiCl_3$ و ... را می توان بر اساس نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکول NH_3 به دست آورد. مشروط به اینکه امکان تشکیل پیوند π نیز در نظر گرفته شود.

ز) مولکولهای پنج اتمی چهار وجهی AB_4 مولکول CH_4

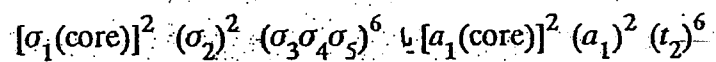
چهار اوربیتال s اتمهای هیدروژن با چهار اوربیتال لایه ظرفیت اتم کربن همپوشانی می کند و اوربیتالهای مولکولی پیوندی σ را به وجود می آورند. چنانچه هیبرید شدن اوربیتالهای اتم کربن در نظر گرفته نشود، نمودار تراز



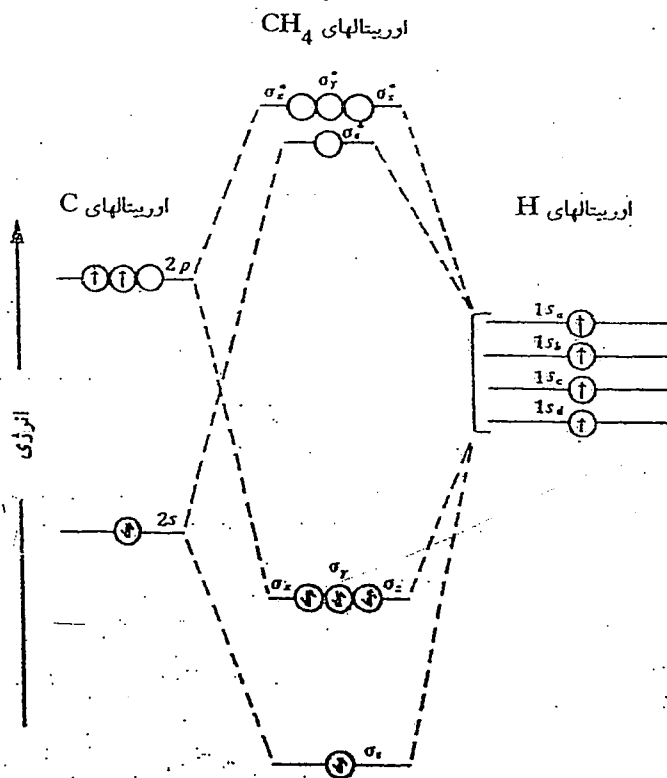
شکل ۷-۲۵ نمودار ترازهای انرژی اوربیتالهای مولکولی همراه با نمودارهای کاننور NH₃.

انرژی اوربیتالهای مولکولی متان را می توان مطابق شکل ۷-۲۶ نشان داد.

آرایش الکترونی این مولکول به صورت زیر است:



مرتبه پیوند کربن-هیدروژن در آن برابر ۱ است. طول پیوند C-H برابر 92 \AA و میانگین انرژی پیوندی 99.3 کیلوکالری برمول است. این مولکول دیامغناطیس، غیر قطبی و شکل هندسی آن چهار وجهی است. نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکولهای $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ، SiH_4 ، $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ، GeH_4 ، $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ، $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ و یونهای PCl_4^- ، NH_4^+ و BH_4^- که همگی ساختار چهار وجهی دارند نیز، مانند نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی CH_4 است.* نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکولهای CF_4 ، CCl_4 ، SiF_4 ، SiCl_4 ، GeCl_4 و یونهای SO_4^{2-} ، ClO_4^- ، BF_4^- و... را نیز می‌توان بر اساس نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی متان معین کرد، به شرطی که امکان تشکیل پیوندهای π نیز در نظر گرفته شود.



شکل ۷-۲ نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی CH_4 بدون در نظر گرفتن هیبرید شدن

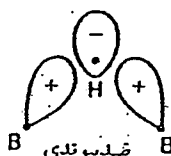
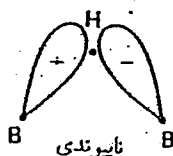
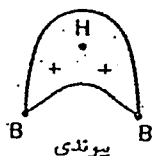
* لازم به یادآوری است در مولکولها و یونهایی که اتم مرکزی آنها دارای اوربیتالهای d نیز هستند، نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی پیچیده‌تر است. زیرا، افزون بر اوربیتالهای s -اتم مرکزی، اوربیتالهای p یا d اتم مرکزی نیز در نمودار شرکت خواهند داشت. همین‌طور، اگر اتمهای احاطه کننده نیز دارای اوربیتالهای p باشند، نمودار تراز انرژی پیچیده‌تر است (مانند یون MnO_4^-).

۷- پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی

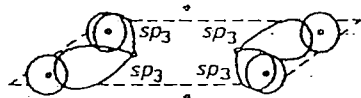
ترکیبایی که تاکنون درباره آنها بحث شد، بیشتر ترکیبایی اند که به طور رضایت بخشی می توان آنها را به وسیله ساختارهای پیوند ظرفیت ساده توصیف کرد. چار چوب مولکولی به وسیله پیوندهای σ نگهداری و هر پیوند به صورت یک پیوند مستقر توصیف می شود که شامل یک جفت الکترون مشترک بین دو اتم، یعنی، یک پیوند دو الکترونی سه مرکزی است. نگرش اوریبتال مولکولی مستقر، پیوندهای هم ارز را در مجموعه های متطبق با تقارن در نظر می گیرد، اما برای همه ترکیبها نتیجه نهایی آن است که یک جفت الکترون مشترک بین هر دو اتم متصل به هم وجود دارد که پیوند π را نیز شامل می شود.

گاهی، ساختار برخی از ترکیبها مانند هیدریدهای بور دارای کمبود الکترون است. مولکول BH_3 ، به صورت فرآورده های اسید - باز لوویس، به صورت یک حد واسط احتمالی در واکنشهای دی بوران و به مقدار کم به صورت مولکول آزاد وجود دارد. ثابت تعادل دایمر شدن آن حدود 10^5 و آنتالپی تفکیک این دایمر به مونومر، حدود 150 کیلوژول برمول یا کمی بیشتر از آن است. دی بوران (B_2H_6) ساده ترین نمونه از ترکیبایی است که به نام ترکیبهای دارای کمبود الکترون معرفی شده است. چون اتم بور در لایه ظرفیت خود تنها سه الکترون دارد که اگر این الکترونها را برای تشکیل پیوندهای ساده یا اتمهای دیگر مانند هیدروژن به اشتراک بگذارد، تعداد الکترونهای لایه ظرفیت خود را به شش افزایش می دهد و هنوز به آرایش الکترونی اتم گاز تجیب نرسیده است. به همین علت، مولکول BH_3 به صورت مونومر پایدار نیست و به صورت دایمر، B_2H_6 ، در می آید. توصیف پیوند ساده در مولکول دی بوران (B_2H_6) دشوار و مورد تردید به نظر می رسد. زیرا مولکول B_2H_6 تنها دارای دوازده الکترون ظرفیت و چهارده اوریبتال ظرفیت است، بنابراین، دارای کمبود الکترون است. در واقع، مولکول B_2H_6 یک چارچوب مسطح مانند مولکول اتیلن (C_2H_4) دارد که دو اتم H پلساز در صفحه ای عمود بر صفحه مولکول قرار دارد. اما می دانید که پیوندهای پل نمی توانند بیانگر پیوندهای دو الکترونی - دو مرکزی باشند چون اتمهای H نمی توانند بیش از دو الکترون را در خود جای دهند.

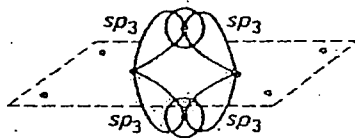
اوریبتالهای مولکولی پیوندی، ناپیوندی و ضدپیوندی پلساز در مولکول B_2H_6 به صورت زیر است:



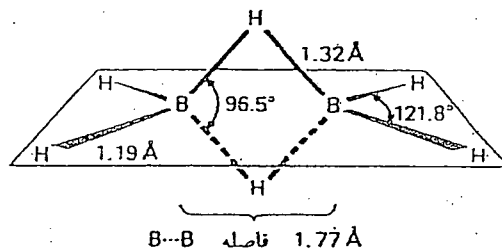
صفحه در برگرفته پیوندهای پل به طور دلخواه انتخاب می‌شود. زاویه پیوند اطراف هر اتم B با زاویه 90° برای اوربیتالهای اتمی p و نیز با زاویه یک چهار وجهی منتظم سازگار نیست. البته، در نظر گرفتن چهار وجهی مناسبتر است. از این رو، هیبرید شدن sp^3 را برای اتم B به عنوان پایه در نظر می‌گیریم. پیوندهای B-H انتهایی از نوع پیوندهای مستقر دو الکترونی - دو مرکزی اند. بنابراین، برای تمرکز روی پیوندهای پل غیر مستقر، از آنها چشم می‌پوشیم. چهار اوربیتال B و دو اوربیتال H درگیرند که در شکل زیر مشخص شده‌اند. هشت الکترون درگیر چهار پیوند انتهایی B-H اند. از این رو، چهار الکترون برای تشکیل پیوند پل باقی می‌ماند. همچنین در شکل زیر پیوند بین همه اتمهای متصل به یکدیگر نشان داده شده است.



همپوشانیهای B-H انتهایی



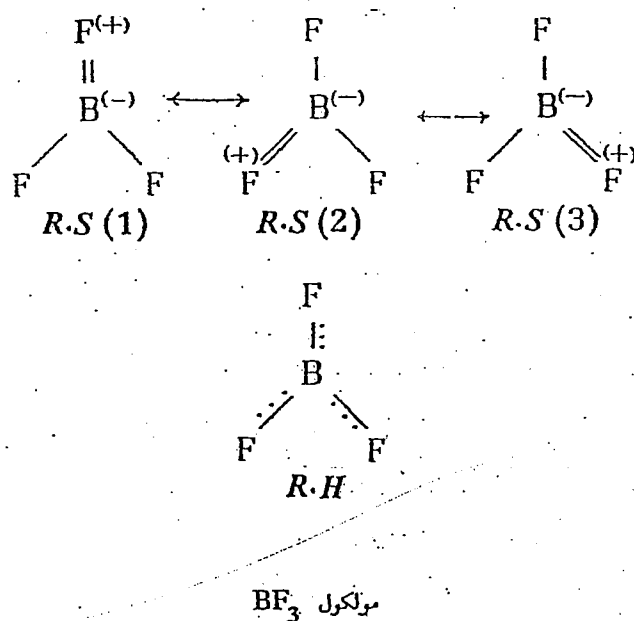
همپوشانیهای B-H-B پل

ساختار B_2H_6

توصیف اولیه مولکول B_2H_6 به صورت یک ساختار «دارای کمبود الکترون» به این واقعیت برمی‌گردد که برای تشکیل پیوندهای مورد انتظار، به نظر می‌رسد که الکترونها کافی وجود ندارد. ممکن است انتظار داشته باشید که مولکول BH_3 از نظر قاعده‌های ساده نظریه پیوند ظرفیت پایدار باشد (با چشمپوشی از قاعده هشتایی). اما روشن نیست که چگونه دو مولکول BH_3 که به طور دقیق همه الکترونها ظرفیت خود را به کار گرفته‌اند، می‌توانند بدون یک جفت الکترون دیگر، با هم پل برقرار کنند. در توصیف MO غیر مستقر، دو اوربیتال مولکولی پلساز، هر دو اتم B و هر دو اتم H را در برمی‌گیرند. احتمالاً این توصیف از نظر طیفی مفید خواهد بود. در توصیف جنبه ساختاری پیوند، به طور معمول از دو پیوند پل صحبت به میان می‌آید که هر یک، یک پیوند دو الکترونی - سه مرکزی است. با توجه به نمودارهای تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی این ترکیبها مشاهده می‌شود که تنها اوربیتالهای مولکولی پیوندی آنها پر، در حالی که اوربیتالهای مولکولی ناپیوندی آنها خالی است.

همچنین ممکن است انتظار داشته باشید که هیدریدهای بور به آسانی الکترون بپذیرند. اما بسیاری از هیدریدهای بور می‌توانند تنها با تغییرهای اساسی در ساختار و تشکیل پیوند، آنیونهای تشکیل دهند. در مولکولهای که کمبود الکترون ندارند، به طرز معمول همه اوربیتالهایی که در سطح انرژی پایین قرار دارند، خواه پیوندی و خواه ناپیوندی، پرند.

باید توجه داشت که برخلاف آنچه که درباره مولکول BH_3 بیان شد، مولکول BF_3 به صورت مونومر پایدار است. زیرا، اوربیتالهای p_z اتمهای فلوئور یا اوربیتال p_z اتم بور که هم جهت‌اند قادر به تشکیل پیوند π هستند. در نتیجه با توجه به رزونانسهای زیر که برای مولکول BF_3 انتظار می‌رود، مشاهده می‌شود که این مولکول به صورت مونومر می‌تواند وجود داشته باشد:



مولکولهای B_2H_6 ، B_3H_7 ، B_4H_{10} ، B_5H_9 ، B_6H_6 و... که هیدریدهای بور خنثی هستند به ترتیب دارای ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و... پیوند دو الکترونی - سه مرکزی اند. یعنی چنانچه به تعداد اتمهای بور، پیوند دو الکترونی - سه مرکزی تشکیل شود، کمبود الکترون تا حدی برطرف خواهد شد. در هیدریدهای بور آنیونی مانند $B_2H_7^-$ و $B_3H_{10}^-$ به ترتیب یک و چهار پیوند دو الکترونی - سه مرکزی، در $B_6H_6^{2-}$ و $B_{12}H_{12}^{2-}$ به ترتیب ۴ و ۱۰ پیوند دو الکترونی - سه مرکزی و در هیدریدهای بور کاتیونی مانند $B_3H_6^+$ ، ۴ پیوند دو الکترونی - سه مرکزی تشکیل می‌شود. زیرا، به

ازای هر بار متفی یکی از اوربیتالهای بور از نظر الکترون هتی و در نتیجه یکی از پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی کاهش خواهد یافت. ولی به ازای هر بار مثبت، یکی از الکتروتهای بور نیز کاهش یافته و میزان کمبود الکترون افزایش، و در نتیجه یک واحد بر تعداد پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی افزوده خواهد شد.

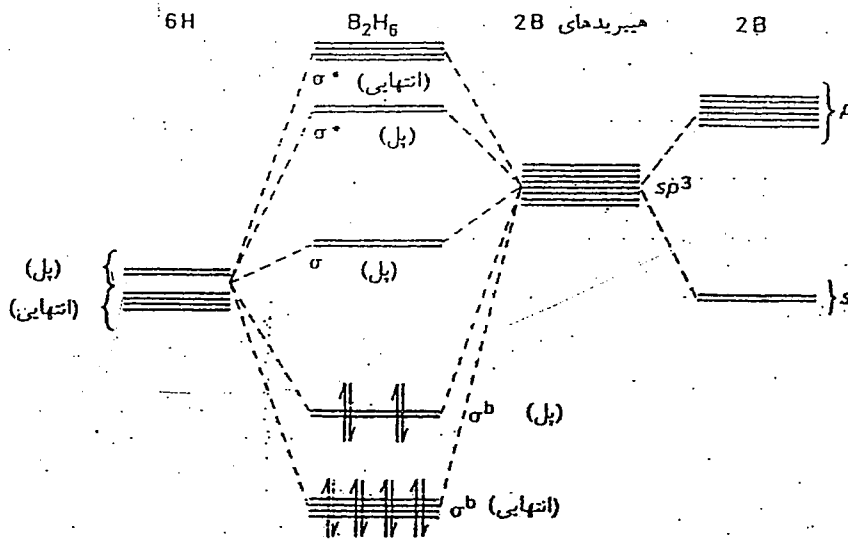
مثال ۷-۳

نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی دی بوران (B_2H_6) را به طور طیفی رسم کنید [۲ اوربیتال s و ۶ اوربیتال p از دو اتم بور و ۶ اوربیتال s هیدروژن (۲ اوربیتال برای پیوند پل و ۴ اوربیتال برای پیوند B-H انتهایی) انتخاب شود. ۸ اوربیتال بور را به صورت ۸ اوربیتال هیبرید sp^3 با اوربیتالهای گروه هیدروژن ترکیب کنید].

حل:

با توجه به اطلاعات و فرضهای مثال بالا، نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی دی بوران به صورت زیر

است:

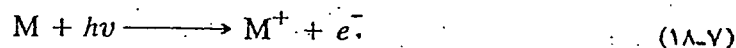


بخش ویژه

الف) اشارهای به طیف‌نمایی فوتوالکترون و کاربرد آن به عنوان روشی تجربی در بررسی نظریه اوربیتال مولکولی

می‌دانید که نظریه اوربیتال مولکولی در مورد مولکولهای دو اتمی جور هسته با داده‌های تجربی یعنی طول پیوندها و انرژی پیوندها سازگاری دارد. از روشهای طیف‌نمایی مولکولی نیز می‌توان برای تعیین ویژگیهای پیوندها استفاده کرد. در اینجا شواهد بیشتری دربارهٔ معتبر بودن نظریه اوربیتال مولکولی ارائه می‌دهیم که از یک نوع طیف‌نمایی مولکولی موسوم به طیف‌نمایی فوتوالکترون^۱ (PES) به دست آمده است. با این تکنیک تجربی، می‌توان انرژی لازم برای کندن الکترونها از هر یک از اوربیتالهای اشغال شده را اندازه گرفت. از نام این تکنیک می‌توان به چگونگی انجام آن پی برد.

اگر فوتونهای تکفام با انرژی کافی ($h\nu$) به یک نمونه گازی برخورد کنند، الکترونها با انرژی جنبشی $\frac{1}{2}mv^2$ بر اساس قانون فوتوالکترونیک اینشتین جدا می‌شوند.

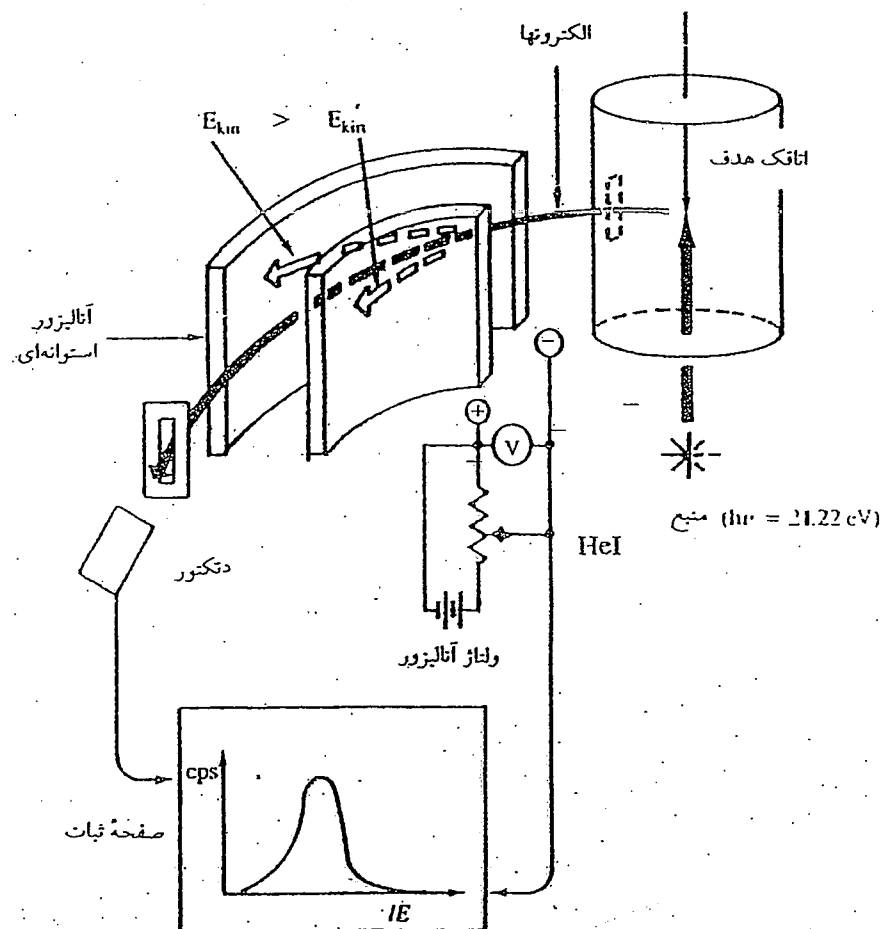


$$h\nu = IE + \frac{1}{2}mv^2$$

در روش طیف‌نمایی فوتوالکترون، تنها یون M^+ از مولکولها یا اتمها تشکیل می‌شود. یونهای M^{2+} ، M^{3+} و ... معمولاً به وجود نمی‌آیند. در آزمایش، طیف‌نما تعداد الکترونهای نشر یافته و انرژی جنبشی آنها را آشکار می‌سازد. چون $h\nu$ برای فوتون، ثابت معینی است، مقدار انرژی یونش (IE) مولکول یا اتم را می‌توان از رابطه ۱۸-۷ به دست آورد.

نمودار شیمیایی یک طیف‌نمای فوتوالکترون در شکل ۲۷-۷ نشان داده شده است. یک منبع متداول فوتون برای بررسی الکترونهای ظرفیت، منبعی موسوم به Hel است ($h\nu = 21.22 \text{ eV}$). فوتونها در اتاقک هدف به نمونه برخورد کرده، بخشی از الکترونهای جدا شده از یک آنالیزور استوانه‌ای می‌گذرد. ولتاژ حاصل روی صفحه آنالیزور طوری تنظیم می‌شود که الکترونهای دارای انرژی جنبشی متفاوت روی آشکارساز متمرکز شوند. سیگنال

حاصل در آشکار ساز تقویت می شود و بر حسب تعداد الکترونهاى نشر یافته در واحد زمان (بر حسب ثانیه، cps)^۱ روی محور عرضها و مقدار انرژی یونش روی محور طولها در صفحه ثبت درج می شود.



شکل ۷-۷ نمودار شمیایی یک طیف‌نمای فوتوالکترون

[H.Bock and P.D.Mollere., *J.Chem. Educ.*, 51,506 (1974)]

طرحی از طیف فوتوالکترون یک نمونه از اتمهای هیدروژن در شکل ۷-۸ نشان داده شده است. تنها یک پیک (نوار) تیز در این طیف وجود دارد که با انرژی یونش الکترون 13.6 eV اتم هیدروژن در 13.6 eV مطابقت دارد. انرژی یونش اتم هیدروژن با اتمهای انرژی اوربیتال $1s$ که از روی نظریه بوهر و معادله شرودینگر معین می شود، برابر است. یعنی:

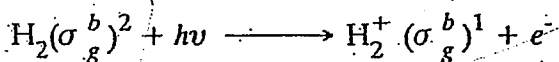
1.Counts per second



$$E = \frac{-k}{n^2} = 13.60 \text{ eV}$$

رابطه ۱۹-۷ تنها در مورد اتمهای تک الکترونی صدق می‌کند. برای اتمهای چند الکترونی و مولکولها، مطابق قضیه کوپمنز^۱، این معادله باز هم صادق است به شرط این که اوربیتالها در یون M^+ با اوربیتالهای مولکول یا اتم خشی M تفاوتی نداشته باشند. این بیان، بیشتر تقریب «اوربیتال بلوکه»^۲ نامیده می‌شود. دومین تقریب که در قضیه کوپمنز وجود دارد بیان این مطلب است که ارتباط الکترونی در یون با ارتباط آن در مولکول تفاوت ندارد این فرض نمی‌تواند به طور دقیق درست باشد. زیرا یون در مقایسه با مولکول خشی یک الکترون کمتر دارد پس مقدار ارتباط الکترونی در یون همواره از مقدار ارتباط الکترونی در مولکول کمتر خواهد بود، حتی اگر اوربیتالها بلوکه باشد. اگر چه تقریبهای موجود در قضیه کوپمنز نشان می‌دهد که نمی‌توانیم به طور دقیق معادله $IE_n = -E_n = 13.60 \text{ eV}$ را بین انرژی یونش و انرژی اوربیتالها بنویسیم، با وجود این، هنوز قضیه مفیدی در مورد اتمهای چند الکترونی و مولکولهاست. این بدان علت است که خطاهای موجود در این دو تقریب تا اندازه‌ای اثر یکدیگر را از بین می‌برند، در نتیجه خطاها در قضیه کوپمنز به نسبت کوچک می‌شوند.

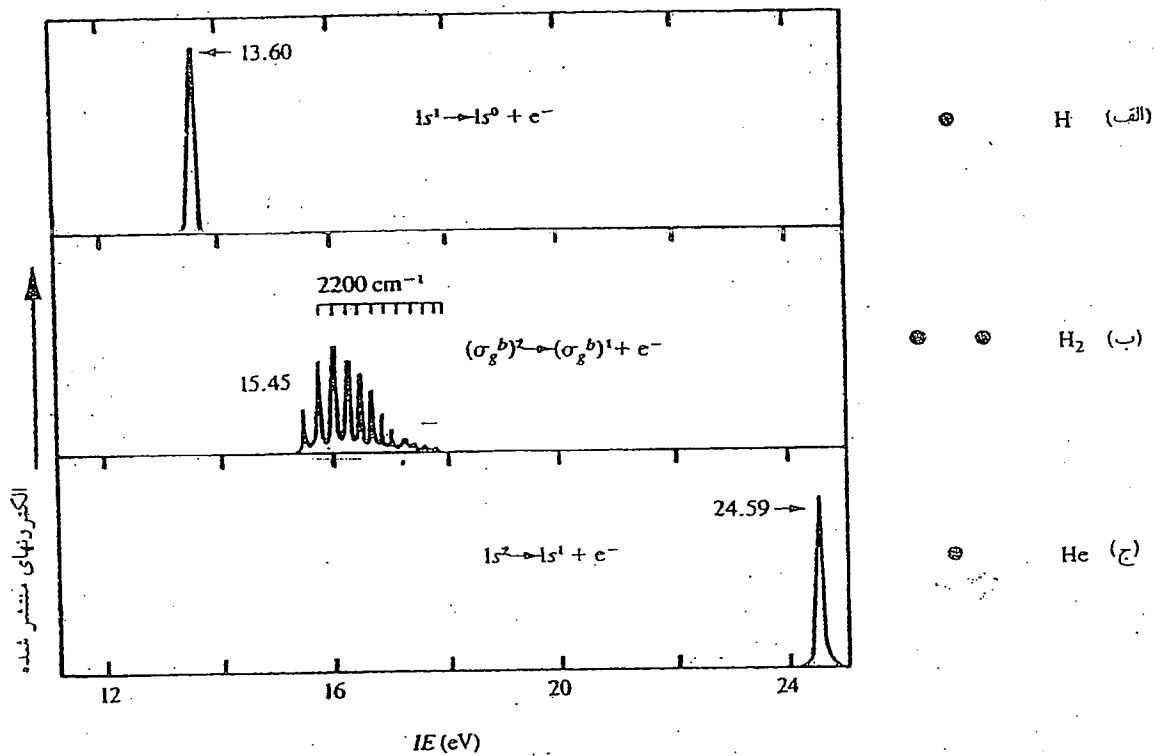
طیف فوتوالکترون مولکول H_2 در شکل ۲۸-۷ (ب) نشان داده شده است و تنها یک نوار در آن وجود دارد که از ۱۵٫۴۵ الکترون ولت آغاز می‌شود و تا حدود ۱۸ الکترون ولت گسترش می‌یابد و چندین پیک جذبی با فاصله‌های منظم بر آن منطبق است. این نوار جذبی با یونش الکترونهای $(\sigma_g^b)^2$ مولکول H_2 منطبق است. چون این دو الکترون غیر قابل تشخیص از یکدیگرند، تفاوتی ندارد که کدام الکترون جدا شده و H_2^+ تشکیل می‌شود:



قابل توجه است که الکترونهای $(\sigma_g^b)^2$ در مولکول H_2 به میزان $13.60 - 15.45 = 1.85 \text{ eV}$ از الکترون

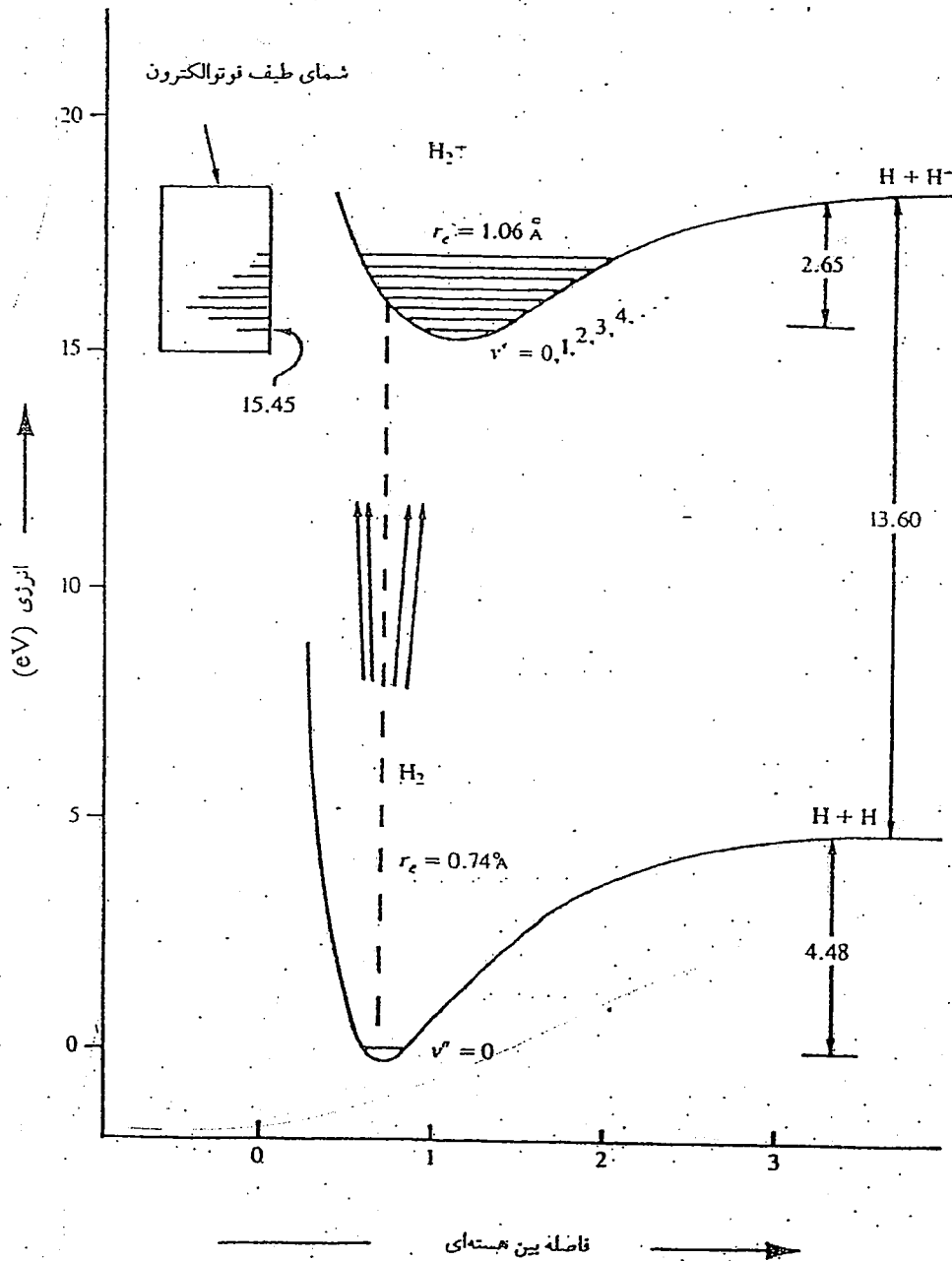
$1s^1$ اتم هیدروژن پایدارترند.

پیکهای تیز منطبق بر نوار جذبی در شکل ۲۸-۷ (ب)، نتیجه‌ای از حرکت ارتعاشی هسته‌ها نسبت به یکدیگر است. وجود این «ساختار ظریف» را به همان روشی که درباره جهش الکترونی $H_2 \longrightarrow H_2^+$ بحث می‌شود، می‌توان درک کرد. در واقع، یونش، درست نوع ویژه‌ای از جهش الکترونی است که در آن الکترون به طور کامل از مولکول کنده می‌شود، نه این که به یک تراز برانگیخته ارتقا یابد.



شکل ۲۸-۷ طرح طیفهای فوتوالکترون. (الف) اتمهای هیدروژن (ب) مولکولهای H_2 و (ج) اتمهای هلیم. نوار تیز در طیف اتم هیدروژن به دلیل یونش الکترون $1s^1$ در 13.6 الکترون ولت است. نوار جذبی در طیف مولکولهای H_2 باکنده شدن الکترون از اوربیتال مولکولی σ_g^b مطابقت دارد. بیکهای تیز منطبق بر نوار جذبی نتیجه ارتعاشهای یون H_2^+ است. این انرژی ارتعاشی حدود 2200 cm^{-1} است. نوار تیز در طیف هلیم در گستره 24.59 الکترون ولت به دلیل یونش یکی از الکترونهاي آرایش الکترونی $1s^2$ است.

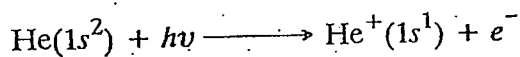
شکل ۲۹-۷ منحنی انرژی پتانسیل H_2 را نسبت به H_2^+ نشان می‌دهد. چندین تراز انرژی ارتعاشی بین منحنیهای انرژی پتانسیل H_2 و H_2^+ وجود دارد. بیشتر مولکولها در حالت پایه مولکولی خود، تنها در پایتترین تراز انرژی ارتعاشی $v'' = 0$ قرار دارند. از این رو، تنها همین تراز در مورد H_2 نشان داده شده است. البته وقتی که H_2^+ از H_2 تشکیل می‌شود، این یون ممکن است در چندین حالت انرژی ارتعاشی ... و ۳ و ۲ و ۱ $v' = 0$ تشکیل شود که موجب پیدایش ساختار ظریف در شکل ۲۸-۷ (ب) می‌شود.



شکل ۷-۲۹ منحنیهای انرژی برای H_2 و H_2^+ عمق منحنی با انرژی تفکیک آن گونه مطابقت دارد. تفاوت انرژی بین مینیمم هر منحنی با انرژی یونش H_2 (۱۵٫۴۵ eV) مطابقت دارد. خطهای افقی درون منحنی H_2^+ حالت‌های انرژی ارتعاشی (۰، ۱، ۲ و ۳ و ...) را که در آنها H_2^+ می‌تواند تشکیل شود نشان می‌دهد. طرحی از طیف فوتوالکترون همراه منحنی انرژی H_2^+ رسم شده است. انرژیهای پیوندی H_2 (۴٫۴۸ eV = ۱۰۳ kcal.mol⁻¹) و H_2^+ (۲٫۶۵ eV = ۶۱ kcal.mol⁻¹) نیز نشان داده شده است.

اولین پیک در طیف فوتوالکترون مولکول H_2 در 15.45 الکترون ولت واقع است که با یونش از تراز انرژی ارتعاشی $v'' = 0$ مولکول H_2 به تراز انرژی ارتعاشی $v' = 0$ یون H_2^+ مطابقت دارد. این مقدار انرژی به انرژی یونش آدیاباتیک^۱ موسوم است. البته شدیدترین پیک، انرژی یونش قائم^۲ نامیده می‌شود، زیرا با یونشی مطابقت دارد که حتی در آن H_2 و H_2^+ طول پیوند یکسان دارند. شدتهای نسبی پیکها در نوار جذبی از روی همپوشانی تابعهای موج اوربیتالهای H_2 و H_2^+ معین می‌شوند. تجزیه و تحلیل مفصل این شدتهای نسبی می‌تواند تغییرهای طول پیوند را که ضمن یونش روی می‌دهد، به ما نشان دهد.

تفاوت انرژی بین پیکها که در شکل ۲۸-۷ (ب) نشان داده شده است با $h\nu$ برابر است که در آن فرکانس ارتعاش H_2^+ است. انرژیهای ارتعاشی به طور معمول بر حسب عددهای موج بیان می‌شوند و در مورد H_2^+ مقدار آن حدود 2200 cm^{-1} به دست آمده است. این مقدار نشان می‌دهد که پیوند در یون H_2^+ ضعیفتر از پیوند در مولکول H_2 است که دارای انرژی ارتعاشی حدود 4700 cm^{-1} است (از طیف نمایی مولکولی به دست می‌آید). گونه سومی که به روش طیف نمایی فوتوالکترونی بررسی شده، اتمهای هلیم است که طیف آن در شکل ۲۸-۷ (ج) نشان داده شده است. این طیف تنها دارای یک نوار تیز در 24.59 الکترون ولت است که به فرآیند یونش زیر:



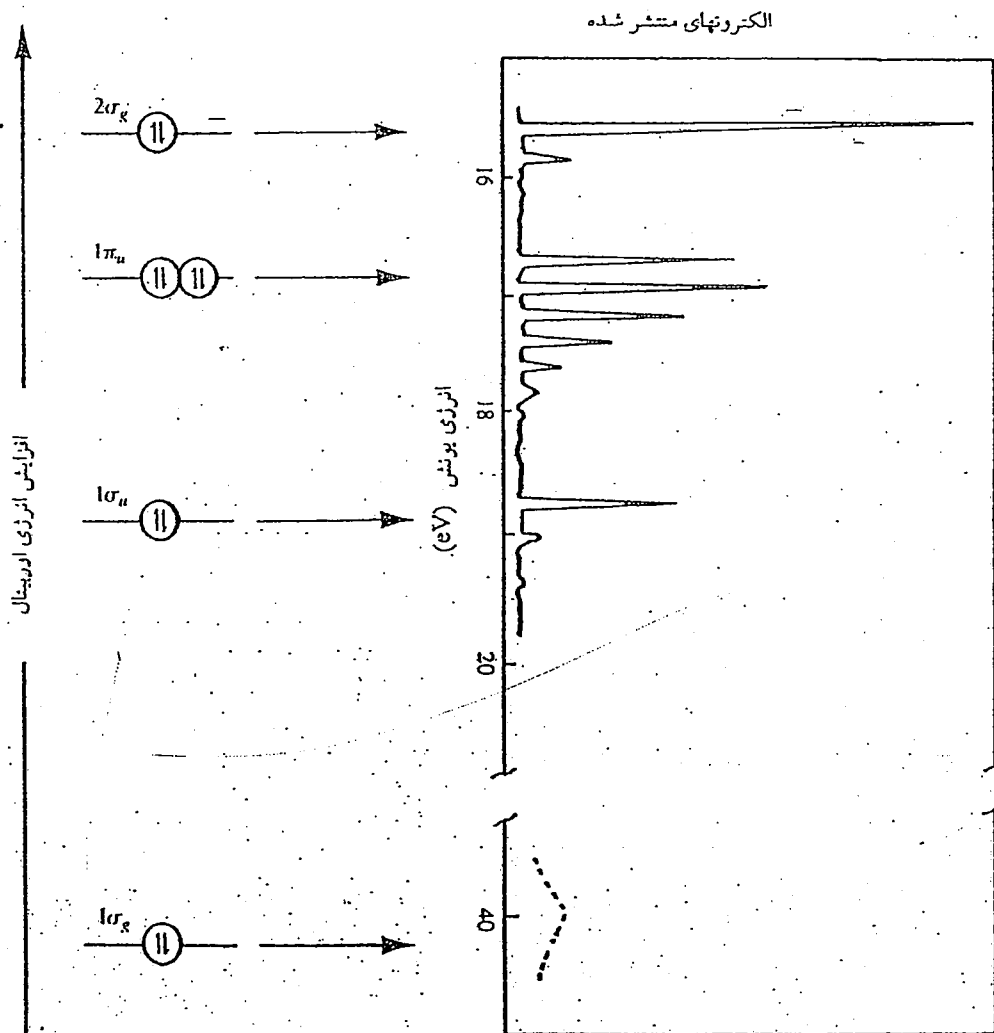
مربوط است. می‌توان چنین نتیجه گرفت که اتم هلیم از گرد هم آمدن دو پروتون H_2 تشکیل می‌شود. الکترونها (σ_g^2) مولکول H_2 به الکترونها $1s^2$ اتم هلیم در این تبدیل فرضی مبدل می‌شود. انرژیهای یونش تجربی نشان می‌دهد که این دو الکترون از طرف پروتونها در He در مقایسه با H_2 تحت جاذبه بیشتر به میزان 9.14 الکترون ولت ($9.14 \text{ eV} = 15.45 - 24.59$) قرار دارند.

در سه گونه‌ای که مورد بررسی قرار گرفت (H ، H_2 و He)، هیچ یک بیش از ۲ الکترون نداشتند، از این رو، تنها یک اوربیتال اشغال شده از الکترون و یک نوار جذبی در طیف فوتوالکترونی خود داشتند. اما برای گونه‌های چند الکترونی، چندین اوربیتال از الکترون اشغال می‌شود و وضعیت طیف فوتوالکترونی آنها کمی پیچیده می‌شود. البته بررسی آنها چندان دشوار نخواهد بود، زیرا هر اوربیتال مولکولی اشغال شده تنها یک نواز در طیف فوتوالکترونی می‌دهد. در اینجا برای نمونه طیف فوتوالکترونی چهارگونه مولکولی N_2 ، O_2 ، F_2 و H_2O را مورد بررسی قرار داده، نشان می‌دهیم که چگونه طیف فوتوالکترون را می‌توان برای تأیید نظریه اوربیتال مولکولی استفاده

کرد و این نظریه را بر مبنای تجربی استوار ساخت.

مولکول نیتروژن (N_2)

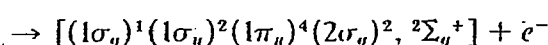
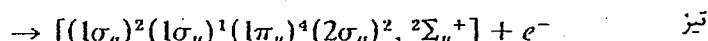
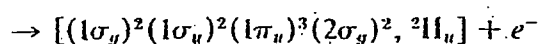
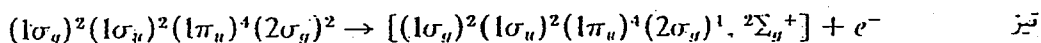
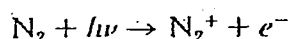
در اینجا طیف فوتوالکترون مولکول نیتروژن به منظور ارتباط نزدیک نتایج تجربی و نظریه اوربیتال مولکولی مورد بررسی قرار می‌گیرد. طیف فوتوالکترون مولکول N_2 در مورد الکترونهاى لایه ظرفیت در شکل ۷-۳۰ نشان داده شده است که شامل چهار توارجذبی است. این جذبه‌های توالی ترازهای $(2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\sigma_u^*)^2 (1\sigma_g)$ اختصاص دارد



شکل ۷-۳۰ ارتباط بین نمودار ترازهای انرژی اوربیتال مولکولی N_2 و طیف فوتوالکترون آنها اوربیتالهای مولکولی اشغال شده نشان داده شده‌اند. انرژی اوربیتالها در خلاف جهت انرژی یونش مطابق معادله $IE_n = -E_n$ افزایش می‌یابد.

در طیف فوتوالکترون، هر نوار از یونش یک اوربیتال متفاوت ناشی می‌شود. این چهار نوار یونش را می‌توان

چنین توصیف کرد:



ترتیب توالی ترازهای انرژی یا توجه به اختلاط $s-p$ مطابق شکل ۷-۳۰ به صورت $1\pi_u < 2\sigma_g$ است. اختلاط $s-p$ را می‌توان از روی طیف فوتوالکترون درک کرد. نوارهای مربوط به $1\sigma_u$ و $2\sigma_g$ در طیف فوتوالکترون N_2 تیزند و ساختار ظریف ارتعاشی در آنها چندان محسوس نمی‌باشد (شکل ۷-۳۱). این نشانگر آن است که وقتی الکترونی از این دو تراز انرژی جدا می‌شود، طول پیوند N_2^+ حاصل نسبت به N_2 اندکی تغییر می‌کند. شکل ۷-۳۰ نشان می‌دهد که اختلاط $s-p$ موجب می‌شود که اوربیتالهای $1\sigma_u$ و $2\sigma_g$ به طور عمده ناپیوندی باشند. اوربیتال $1\pi_u$ تحت تأثیر اختلاط $s-p$ قرار نمی‌گیرد و به شدت پیوندی باقی می‌ماند. شاهد تجربی تأیید کننده این مطلب ساختار ظریف ارتعاشی نوار جذبی $1\pi_u$ در طیف فوتوالکترون N_2 است. طیف فوتوالکترون نشان می‌دهد که پیوند سه گانه در N_2 به یک پیوند سیگما ($1\sigma_g$) و دو پیوند همتراز ($1\pi_u$) مربوط است و با نتیجه‌های حاصل از نظریه اوربیتال مولکولی به طور کامل مطابقت دارد.^۱

ویژگیهای پیوند در مولکول N_2 و سه حالت در یون N_2^+ که از اندازه گیریهای طیف‌نمایی به دست آمده در جدول ۵-۷ درج شده است. چون طول پیوند در یون N_2^+ در حالت‌های ${}^2\Sigma_g^+$ و ${}^2\Sigma_u^+$ نسبت به طول پیوند در مولکول N_2 اندکی تغییر می‌کند، دو نوار مربوط به این دو حالت یونی ساختار ظریف ارتعاشی ناچیزی نشان می‌دهند. البته، طول پیوند در یون N_2^+ در حالت ${}^2\Pi_u$ به طور بارزی بلندتر است و در نتیجه ساختار ظریف ارتعاشی را در طیف فوتوالکترون به طور وسیعی نشان می‌دهد. بلندتر بودن طول پیوند در حالت ${}^2\Pi_u$ مؤید خصلت پیوندی

۲. در نوار مربوط به اوربیتال $1\sigma_g$ در طیف فوتوالکترون N_2 هیچ ساختار ارتعاشی مشاهده نمی‌شود. این مسئله از توانایی ضعیف شکیک

دستگاه در انرژی یونش بالاتر از ۲۰ الکترون ولت ناشی می‌شود.

اوربیتال $1\pi_u$ است و با کنده شدن الکترون از این اوربیتال و تشکیل N_2^+ مرتبه پیوند از ۳ (در N_2) به ۲.۵ (در N_2^+) کاهش می یابد.

جدول ۷-۵ ویژگیهای پیوند در N_2 و سه حالت N_2^+

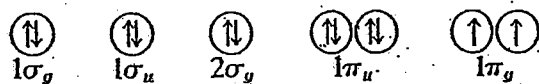
انرژی پیوند (kcal.mol^{-1})	طول پیوند (\AA)	عدد موج ارتعاشی (cm^{-1})	گونه شیمیایی
225.07	1.0976	2330	N_2 مولکول
201.28	1.116	2175	N_2^+ (اوربیتال یونیده $2\sigma_g$) تاپیوندی
-	1.176	1873	N_2^+ (اوربیتال یونیده $1\pi_u$) تاپیوندی
-	1.075	2373	N_2^+ (اوربیتال یونیده $1\sigma_u$) تاپیوندی

مولکولهای اکسیژن و فلونور

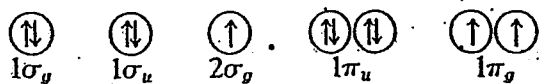
در شکل ۷-۳۱ طیفهای فوتوالکترون مولکولهای N_2 ، O_2 و F_2 با هم مقایسه شده اند. نوارهای مربوط به مولکولهای O_2 به توالی ترازهای $(1\pi_g)^2$ ، $(1\pi_u)^4$ ، $(2\sigma_g)^2$ ، $(1\sigma_u)^2$ ، $(1\sigma_g)^2$ اختصاص دارد. سه جنبه مهم در طیف فوتوالکترون O_2 مشاهده می شود که در اینجا مورد بررسی قرار می گیرد:

(۱) اگر چه یار موثر هسته (Z_{eff}) اتم اکسیژن بیشتر از اتم نیتروژن است ولی اولین انرژی یونش O_2 کمتر از N_2 است، زیرا الکترونهای $(1\pi_g)^2$ ضد پیوندی اند.

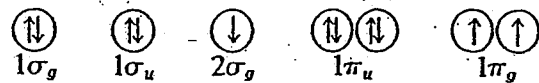
(۲) در طیف فوتوالکترون O_2 دو نوار جذبی مربوط به یونش الکترونهای $2\sigma_g$ مشاهده می شود. با توجه به آرایشهای الکترونی O_2 و O_2^+ به آسانی می توان این مسئله را تجزیه و تحلیل کرد.



حالت پایه O_2



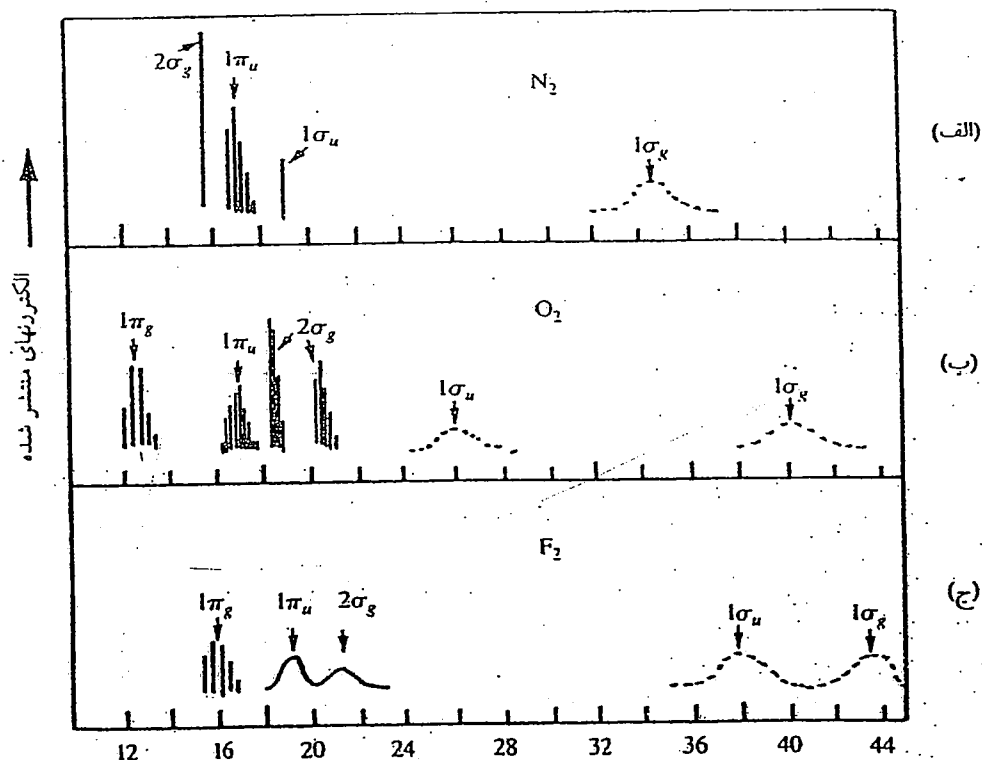
یون O_2^+ : الکترون $2\sigma_g$ با اسپین β (\downarrow) یونیزه شده است



یون O_2^+ : الکترون $2\sigma_g$ با اسپین α (\uparrow) یونیزه شده است

اگر یک الکترون یا اسپین β (\downarrow) یونیزه شود در آرایش الکترونی O_2^+ سه الکترون جفت نشده موازی وجود خواهد داشت. البته، اگر الکترون α (\uparrow) یونیزه شود، از سه الکترون جفت نشده دو الکترون دارای اسپینهای موازی و الکترون سوم ضد موازی اند. این دو حالت الکترونی دارای انرژی متفاوت اند. در نتیجه، دو نوار جذبی در طیف فوتوالکترون از یونش $2\sigma_g$ ظاهر می شود. وضعیت مشابهی نیز از یونش $1\pi_u$ در طیف فوتوالکترون O_2 حاصل می شود که متحرک نوار دوتایی در ناحیه 1veV می شود. بررسیهای دقیقتر در این ناحیه نشان می دهد که این نوار از ترکیب دو حالت الکترونی نتیجه می شود.

۳) سومین جنبه مهم در طیف فوتوالکترون O_2 در مقایسه با N_2 ، جابه جایی ترتیب ترازهای $1\pi_u$ و $2\sigma_g$ است. این نمایانگر آن است که اختلاط $s-p$ در O_2 کمتر از N_2 است، زیرا تفاوت انرژی اوربیتالهای $2s - 2p$ برای اکسیژن اتمی بیشتر از نیتروژن اتمی است.



شکل ۳۱-۷ طرح طیفهای فوتوالکترون (الف) مولکولهای N_2 ، (ب) مولکولهای O_2 و (ج) مولکولهای F_2

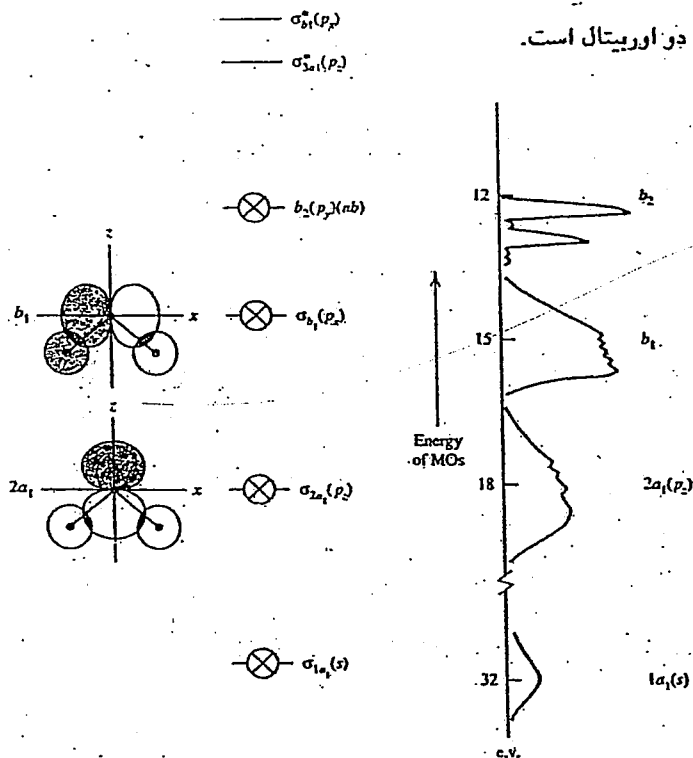
W.C.Price in *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, Vol. 1,

Edited by C.R. Brundle and A.D.Baker, New York, Academic (1977), p.151.

طیف فوتوالکترون مولکول F_2 در شکل ۷-۳۱ (بج) نشان داده شده است. با توجه به این طیف توالی ترازهای انرژی اوربیتالهای مولکولی مولکول F_2 مشابه مولکول O_2 است. نمودار اوربیتال مولکولی آن با اختلاط ناچیز $s-p$ مطابقت دارد. طیف F_2 ساده تراز O_2 است. زیرا F_2 دارای الکترونهاى جفت نشده نیست و بنابراین، هر یونش تنها یک حالت الکترونی بوجود می آورد. با توجه به اینکه Z_{eff} (بار موثر هسته) مولکول F_2 بیشتر از مولکول O_2 است، انرژیهای یونش مولکول F_2 از مولکول O_2 بزرگتر خواهند بود.

مولکول H_2O

با توجه به نظریه اوربیتال مولکولی و نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی H_2O طیف فوتوالکترون این مولکول باید شامل چهار تراز جذبى باشد (شکل ۷-۳۲). طیف فوتوالکترون این مولکول نیز به عنوان شاهد تجربی با نظریه اوربیتال مولکولی سازگاری دارد. اولین نوادر در ۱۲٫۶۱ الکترون ولت، به یونش از اوربیتال مولکولی ناپیوندی $b_2(p_y)(nb)$ مربوط است. از این رو، ساختار ظریف ارتعاشی در آن چندگان مشهود نمی باشد. یونش از اوربیتالهای مولکولی $\sigma_{b_1}(p_x)$ و $\sigma_{a_1}(p_z)$ ، ساختار ظریف ارتعاشی به طور کامل مشهودی به وجود می آورد که نشانه پیوندی بودن این دو اوربیتال است.



شکل ۷-۳۲ طیف فوتوالکترون، اوربیتالهای مولکولی پیوندی و نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی H_2O

ب) ترمهای طیفی برای مولکولهای خطی

حالتهای الکترونی یک مولکول خطی را می توان به طور قراردادی برحسب اندازه حرکت زاویه ای اسپینی و اوربیتالی طبقه بندی کرد که یک طبقه بندی مشابه طرح نماد ترم راسل - ساندرز برای اتمهاست. تنها محور مولکولی در مولکولهای خطی، محور Z در نظر گرفته می شود و مؤلفه اندازه حرکت زاویه ای دور این محور، مورد نظر است. اوربیتالهای اتمی ترکیب شونده در هر اوربیتال مولکولی معین، اندازه m_l یکسان دارند؛ عدد کوآتومی m_l است که مؤلفه اندازه حرکت زاویه ای دور محور Z را نشان می دهد. بنابراین، به هر نوع متفاوت MO می توان عدد کوآتومی $|m_l| = \lambda$ اختصاص داد که در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۷-۱۶ اعداد کوآتومی نسبت داده شده به اوربیتالهای مولکولی

در مولکولهای خطی

اوربیتالهای مولکولی	m_l	λ	اوربیتالهای اتمی
σ	0	0	s, p_z, d_z^2
π	± 1	1	p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}
δ	± 2	2	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$

صفحه های گره ای در برگرفته محور مولکولی، برابر عدد کوآتومی λ است. بنابراین، اوربیتالهای σ ، π و δ به ترتیب صفر، یک و دو صفحه گره ای دارند.

برای تعیین نماد جمله طیفی یک سیستم چند الکترونی، نخست باید اندازه M_L را همان طور که برای اتمها انجام دادیم، معین کنیم:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots + m_{l_n} \quad (7-20)$$

در رابطه $\Lambda = 2S+1$ ، S همان مفهومی را دارا می باشد که در مورد اتم دارد. علامت اختصاری حالت Λ با مقدار اختصاص داده شده به λ برای اوربیتال مطابقت دارد. یعنی:

$$\Lambda = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad \dots$$

$$\Sigma \quad \pi \quad \Delta \quad \Phi \quad \dots$$

در مولکولهایی که مرکز تقارن دارند، کاراکتر g یا u ، برای جمله طیفی با یک زیروند اضافی در سمت راست آن نشان داده می‌شود. تعیین این تقارن آسان است، زیرا، برای هر دو تابع موج «حاصلضرب مستقیم» زیر به کار می‌رود:

$$g \times g = g$$

$$g \times u = u \times g = u$$

$$u \times u = g$$

حالت‌های سیگما بسته به این که تابع موج نسبت به انعکاس در صفحه در برگیرنده محور مولکولی متقارن یا ضد متقارن باشد، به ترتیب با نمادهای Σ^+ یا Σ^- نشان داده می‌شوند. ما در جزئیات تخصیص این تقارن \pm وارد نمی‌شویم. بیشتر تابعهای موج، حالت‌های Σ^+ را می‌دهند. یک حالت Σ^- هنگامی ناشی می‌شود که دو الکترون یا اسپینهای موازی در یک اورییتال π یا δ قرار دارند. در مورد اسپینهای موازی، دو الکترون به طور جداگانه در جفت اورییتال همتراز [برای مثال، $(\pi_{-1})^1 (\pi_{+1})^1$ یا این که $(\pi_y)^1 (\pi_x)^1$] قرار دارند. در این مورد، $\Lambda = 0$ به وسیله خنثی شدن اندازه حرکت‌های زاویه‌ای اورییتال‌های تک الکترونیهای π حاصل می‌شود. در نتیجه، آرایشهای الکترونی π^2 یا δ^2 همواره به یک حالت Σ^+ منجر می‌شوند که با حالت‌های یکتایی دیگر همراه است (به مثال ۷-۵ رجوع شود). این حالتها، تنها حالت‌های Σ^- می‌باشند که به آنها برخورد خواهیم کرد.

اگر جفت شدن اسپین ساورییتال مهم باشد، مقدار اندازه حرکت زاویه‌ای کل (Ω) نیز گاهی به صورت زیروند سمت راست نشان داده می‌شود:

$$2s+1 \Lambda_{\Omega}$$

مقدارهای Ω همان طور که برای تعیین مقدارهای J برای آنها انجام دادیم، معین می‌شود:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (۷-۲۱)$$

$$\Omega = \Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, |\Lambda - S| \quad (۷-۲۲)$$

اندازه یا مقدار Ω به ندرت برای حالت‌های Σ یا یکتاییها داده می‌شود که به ترتیب برابر S یا Λ می‌باشند. برای

تشریح روش تعیین نمادهای جمله‌های طیفی مولکولهای خطی، به حل سه مثال می‌پردازیم:

مثال ۷-۴

نماد جمله طیفی حالت پایه H_2 را به دست آورید.

حل:

برای این منظور چنین عمل می‌کنیم:

۱- یافتن M_L : دو الکترون در اوربیتال مولکولی $1\sigma_g$ قرار دارند و از این رو، آرایش $(1\sigma_g)^2$ را می دهند. این پایدارترین حالت H_2 است. این اوربیتال مولکولی از نوع σ است، بنابراین، هر دو الکترون دارای $m_l = 0$ اند، پس می توان نوشت:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} = 0 + 0 = 0$$

و حالت، Σ است.

۲- یافتن M_S : چون هر دو الکترون دارای $m_l = 0$ اند، اندازه m_s آنها باید متفاوت باشد (اصل طرد پاولی). بنابراین، داریم:

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0-$$

۳- تعیین تقارن نسبت به مرکز وارونگی: چون هر دو الکترون در اوربیتالها همسو^۱ قرار دارند، داریم:

$$g \times g = g$$

بنابراین، نماد ترم درست، ${}^1\Sigma_g^+$ است.

از نتیجه به دست آمده برای H_2 ، می توانید استنباط کنید که برای اوربیتالهای مولکولی پر، همواره $M_L = 0$ و $M_S = 0$ است. یقیناً همین طور است، زیرا در اوربیتالهای پر هر مقدار مثبت m_l با یک اندازه منفی m_l نظیر خود جفت می شود. همین مطلب در مورد اندازه های (مقدارهای) m_s که از جفت های $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ در اوربیتالهای پرنشانی می شوند، درست است. این اطلاعات از دشواری دستیابی به نمادهای ترم برای حالت های مولکولهای که در آنها الکترونیهای زیاد وجود دارند به مقدار قابل ملاحظه ای کم می کند. زیرا، بیشتر الکترونها در اوربیتالهای مولکولی متفاوت جفت اند.

مثال ۷-۵

نماد چند جمله طیفی حالت پایه O_2 را به دست آورید.

حل:

آرایش الکترونی مولکول O_2 به صورت $(1\pi_g)^2 (1\pi_u)^4 (2\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (1\sigma_g)^2$ است. همه اوربیتالها تا $1\pi_g$ پرند و در نتیجه $M_L = 0$ است. دو الکترون در $1\pi_g$ می توانند به صورتی که در جدول نشان داده شده است، قرار گیرند.

یک ترم با -2 و $+2$ و $(\Lambda = 2)M_L = +2$ و $(S = 0)M_S = 0$ وجود دارد که با ${}^1\Delta_g$ مشخص می‌شود. یک ترم با $(\Lambda = 0)M_L = 0$ و -1 و 0 و $(S = 1)M_S = 1$ وجود دارد که با ${}^3\Sigma_g^-$ نشان داده می‌شود. یک حالت ریز باقیمانده که به حساب نیامده است که برای آن $(\Lambda = 0)M_L = 0$ و $(S = 0)M_S = 0$ است. بنابراین، به یک ترم جمله طیفی ${}^1\Sigma_g^+$ تعلق دارد.

حالت پایه باید یکی از ترمهای ${}^1\Delta_g$ ، ${}^3\Sigma_g^-$ و یا ${}^1\Sigma_g^+$ باشد. مطابق قاعده اول هوند، حالت پایه بالاترین چندگانگی اسپین را دارد. بنابراین، حالت پایه ${}^3\Sigma_g^-$ است. نتایج طیف نمایی نیز حالت ${}^3\Sigma_g^-$ را برای مولکول O_2 تأیید می‌کند.

مقادیرهای M_S و M_L برای دو اوربیتالهای مولکولی $1\pi_g$

π_{+1}	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow
π_{-1}	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow
M_S	0	0	0	1	-1
M_L	-2	+2	0	0	0

مثال ۶-۷

نماد جمله‌های طیفی مربوط به دو حالت یونیده N_2^+ را به دست آورید.

حل:

۱- آرایش الکترونی اولین حالت یونیده N_2^+ به صورت $(2\sigma_g)^1 (1\pi_u)^4 (1\sigma_u)^2 (1\sigma_g)^2$ است. همه اوربیتالها بجز $2\sigma_g$ پرند. در نتیجه $M_L = 0$ و $M_S = 0$ است. بنابراین، چون m_l برای الکترون σ برابر صفر و در نتیجه $M_L = 0$ و $\Lambda = 0$ است. با تنها یک الکترون جفت نشده $M_S = \pm \frac{1}{2}$ و بنابراین، نماد جمله طیفی ${}^2\Sigma_g^+$ است.

۲- آرایش الکترونی دومین حالت یونیده N_2^+ به صورت $(2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^3 (1\sigma_u)^2 (1\sigma_g)^2$ است. تنها اوربیتالی که به طور کامل پر نشده است، $1\pi_u$ است. در این مورد نماد جمله طیفی مناسب را از روی تعداد جاهای

خالی یا «حفره‌ها» در اوربیتال $1\sigma_g$ که تنها یکی است، آسانتر می‌توان معین کرد. بنابراین، $M_L = \pm 1$ و $(\Lambda = 1)$ و $M_S = \pm \frac{1}{2}$ است. پس نماد جمله طیفی، ${}^2\Pi_u$ است. می‌توانید این مسئله را با در نظر گرفتن سه الکترون Π_u بررسی کنید (به جای این که تنها یک جای خالی الکترون را در نظر بگیرید) تا قانع شوید که همین جواب به دست می‌آید.

با توجه به قسمت‌های ۱ و ۲ این تمرین روشن است که هرگاه یک مولکول با لایه‌های الکترونی پر یونیده می‌شود، جمله طیفی مولکول یونیده با تقارن اوربیتالی که از آن جدا شدن الکترون صورت گرفته است، مطابقت دارد. یعنی داریم:

Σ_g^+ برای اوربیتال $2\sigma_g$ یون شده، ${}^2\Pi_u$ برای اوربیتال $1\pi_u$ یون شده و Σ_u^+ برای اوربیتال $1\sigma_u$ یون شده.

ج) بررسی اجمالی نظریه اوربیتال مولکولی از دیدگاه تقارن

همان طور که در پیش اشاره شد، ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی، به تشکیل اوربیتال‌های مولکولی منجر می‌شود. نخست باید معین کرد که کدام اوربیتال‌های اتم مرکزی برای تشکیل پیوند σ مناسب‌اند. در مرحله بعد باید توجه خود را روی اوربیتال‌های لیگاند یا اوربیتال‌های اتمی احاطه کننده اتم مرکزی، متمرکز کرد. لازم به یادآوری است که اوربیتالی که به سمت اتم مرکزی برای تشکیل پیوند σ گسترش دارد، ممکن است یک اوربیتال خالص p ، یک اوربیتال هیبریدی sp ، sp^2 ، sp^3 یا حتی یک اوربیتال d غیره باشد. تنها لازم است که این اوربیتال مؤلفه‌ای از تقارن σ در راستای تشکیل پیوند باشد. در واقع، می‌توان اوربیتال‌ها را به صورت مجموعه‌ای از بردارهای جهت یافته به سمت اتم مرکزی در نظر گرفت. بررسی بردارها (اوربیتال‌ها) در راستای پیوندها، اوربیتال‌های مناسب اتم مرکزی و نمایشهای مربوط به ترکیبهای خطی اوربیتال‌های لیگاند را به دست می‌دهد. این ترکیبهای خطی اوربیتال‌های لیگاند، اوربیتال‌های گروه لیگاند (LGOs)^۱ نامیده می‌شود. این اوربیتال‌ها، ترکیبهای خطی اوربیتال‌های اتمی سازگار با تقارن برای گروه لیگاند هستند. زیرا، این اوربیتال‌ها به نمایشهای کاهش ناپذیر گروه نقطه‌ای تعلق دارند. توصیف LGOs با استفاده از عملگر تصویر^۲ امکان‌پذیر است که در محدوده این کتاب نمی‌گنجد. * بررسی نظریه اوربیتال مولکولی از

1. LGOs = Ligand Group Orbitals

2. Projection Operator

* برای اطلاعات بیشتر به منابع زیر رجوع شود:

دیدگاه تقارن کار چندان دشواری نیست، مشروط بر اینکه با اصطلاحها، نشانه‌گذاریها و الفبای نظریه گروه و تقارن آشنا باشید. بنابراین، چون با این اصطلاحها و نشانه‌گذاریها در این کتاب به اندازه کافی آشنا نشده‌اید، از این رو با بیان ساده‌تری این موضوع را دنبال می‌کنیم.

در مولکولهای دو اتمی جور هسته (با تقارن $D_{\infty h}$) و مولکولهای دو اتمی تاجور هسته (با تقارن $C_{\infty v}$)، محور مولکولها به طور قراردادی محور Z اختیار می‌شود. بنابراین، x و y یا با بیان دیگر، اوربیتالهای p_x و p_y از هر اتم بر محور مولکول عمودند و امکان تشکیل پیوند π وجود دارد. برای مثال، در مولکول N_2 یک پیوند σ (از همپوشانی محوری اوربیتالهای p_z با یکدیگر) و دو پیوند π (از همپوشانی جانبی اوربیتالهای p_x و p_y دو اتم) و در مولکول O_2 یک پیوند σ و یک پیوند π (از همپوشانی دو اوربیتال p_x یا اوربیتال p_y) و در مولکول F_2 یک پیوند σ (از همپوشانی محوری اوربیتالهای p_z) می‌شود. در مولکول F_2 اگر چه تشکیل پیوند π لازم نیست ولی اوربیتالهای p_x و p_y از هر اتم فلونور خصلت π را در مولکول F_2 خواهند داشت، بنابراین، در نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی این مولکولهای دو اتمی، اوربیتالهای مولکولی به صورت σ_z (یا σ_{pz}) و $(\pi_x$ و $\pi_y)$ یا $(\pi_{px}$ و $\pi_{py})$ نشان داده می‌شوند.

نظر به اینکه این مولکولهای دو اتمی یا به گروه $D_{\infty h}$ و یا به گروه $C_{\infty v}$ تعلق دارند، p_x و p_y به یکدیگر تبدیل می‌شوند و اوربیتال p_z از هر اتم که منطبق بر محور مولکول است، بدون تغییر باقی می‌ماند. بنابراین، در نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی این گونه‌های شیمیایی خطی، اوربیتالهای مولکولی σ_{pz} و σ_{pz}^* به صورت ناهمتراز و اوربیتالهای مولکولی π_{px} و π_{py} و π_{px}^* و π_{py}^* به صورت همتراز (یا همترازی دوگانه) به چشم می‌خورد.

در مولکولهایی که به گروههای آبلتی تعلق دارند، هر عمل تقارن در یک کلاس جداگانه قرار دارد. از این رو، به تعداد عملهای تقارن، نمایشهای کاهش ناپذیر وجود دارد و هر یک از این نمایشهای کاهش ناپذیر، یک بُعدی است. بنابراین، در نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی این دسته از گونه‌های شیمیایی، اساساً اوربیتالهای مولکولی همتراز وجود ندارد بلکه تمامی اوربیتالهای مولکولی، ناهمترازند. (به نمودار تراز انرژی مولکول H_2O ، شکل

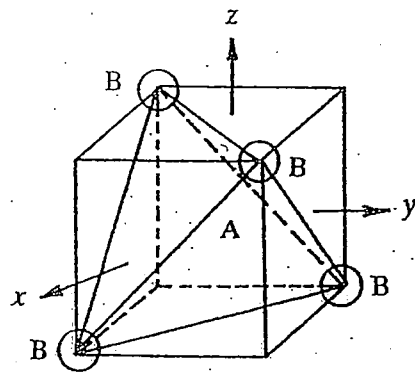
۱. نظریه اوربیتال مولکولی مولکول، تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر محمد رضا ملاردی، انتشارات مدرسه عالی علوم کاشان، بهار ۱۳۶۸

۲. تئوری گروه و تقارن در شیمی، تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر منصور غابندینی، جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران، زمستان ۱۳۶۸

۳. شیمی معدنی پیشرفته جلد اول، تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر محمد رضا ملاردی، جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم، زمستان ۱۳۶۹

۷-۲۳ رجوع شود. این مولکول به گروه C_{2v} تعلق دارد که یک گروه آبدی است. افزون بر آن، در گروههای C_n و C_{nv} ، محور z یا اوربیتال p_z همانند اوربیتال s نسبت به تمامی عملهای تقارن بدون تغییر باقی می ماند و در اصطلاح گفته می شود به طور کامل متقارن است. بنابراین، اوربیتالهای مولکولی σ_s و σ_{p_z} با اوربیتالهای اتمی s و $2p_z$ برهم کنش دارند که در نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی این گونه ها، با خط چین و یا خط پر به یکدیگر ارتباط پیدا می کنند.

در گونه های شیمیایی چهاروجهی مانند BH_4^- ، CH_4 و NH_4^+ که به گروه نقطه ای T_d تعلق دارند، محورهای مختصات x ، y و z یا در واقع، اوربیتالهای p_x ، p_y و p_z نسبت به اتمهای احاطه کننده یعنی اتمهای هیدروژن وضعیت یکسانی دارند و هم انرژی دارند. این مطلب با محاط کردن مولکول چهاروجهی در یک مکعب به آسانی قابل فهم است:



اوربیتالهای p_x ، p_y و p_z نسبت به اتمهای B وضعیت یکسانی دارند.

در نتیجه، اوربیتالهای p_x ، p_y و p_z به یکدیگر وابسته اند و در نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی به صورت اوربیتالهای مولکولی با همترازی سه گانه $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ و $(\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*)$ ظاهر می شوند و تنها اوربیتالهای مولکولی σ_s و σ_s^* که از همپوشانی اوربیتالهای s حاصل می شوند، در نمودار به صورت ناهمترازند. علت اینکه اوربیتالهای مولکولی σ_s و σ_s^* با اوربیتالهای $2p$ برهم کنش ندارند این است که تقارن اوربیتالهای σ_s و σ_s^* یا تقارن اوربیتالهای اتمی $2p$ تفاوت دارد.

پرسشها و تمرینها

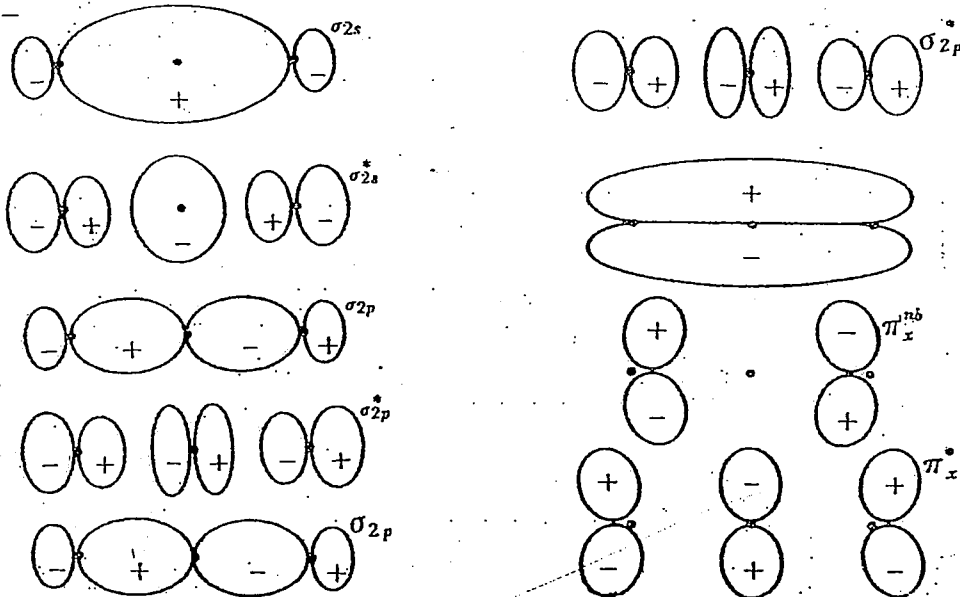
الف) پرسشها و تمرینهای مروری

۱- به شکلهای زیر با دقت نگاه کنید. آنگاه موردهای زیر را مشخص کنید:

الف) صفحه‌های گرهی که موجب تفاوت اوربیتال مولکولی یعنی سیگما، پی و غیره است

ب) صفحه‌های گرهی که سبب تفاوت اوربیتالهای پیوندی در برابر ناپیوندی است

ج) هر گونه تغییر در چگالی الکترون که می‌تواند به وضعیتهای پیوندی در برابر ضدپیوندی نسبت داده شود.



۲- ترکیب فرضی دی‌اکسیژنیل سوپروکسید، $O_2^+ O_2^-$ ، را در نظر بگیرید. اگر این ترکیب وجود می‌داشت،

ساختار الکترونی یونهای آن به چه صورت می‌بود؟ مرتبه پیوند، طول پیوند و الکترونیهای زوج نشده را برای این

یونها مورد بحث قرار دهید.

۳- آرایش الکترونی اوربیتال مولکولی را برای یون NO^- بنویسید.

الف) مرتبه پیوند را در این یون حساب کنید؟

ب) آیا طول پیوند در این یون کوتاهتر از طول پیوند در مولکول NO است یا بلندتر از آن؟

ج) چند الکترون زوج نشده در لایه ظرفیت اتمهای آن وجود دارد؟

د) آیا الکترونیهای زوج شده بیشتر روی اتم نیتروژن تمرکز دارند یا روی اتم اکسیژن؟ در این باره توضیح دهید.

۶- کدام اوربیتال مولکولی، نسبت به مرکز تقارن، متقارن یا *g* (*gerade*) است؟

- الف) پیوندی π (ب) ضدپیوندی σ^* (ج) ضدپیوندی π (د) ضدپیوندی δ

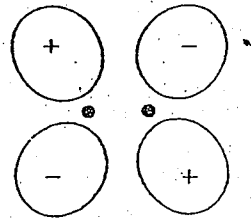
۷- کدام اوربیتال مولکولی دارای دو صفحه گرهی است؟

- الف) σ (ب) σ^* (ج) π (د) π^*

۸- پیوند دلتا (δ) از همپوشانی دو اوربیتال از کدام نوع در راستای محور Z تشکیل می‌شود؟

- الف) d_{xy} (ب) d_{xz} (ج) d_{yz} (د) d_{z^2}

۹- شکل مقابل به کدام نوع اوربیتال مولکولی مربوط است؟



- الف) σ^*
ب) π
ج) σ
د) π^*

۱۰- در کدام گونه شیمیایی، طول پیوند بلندتر است؟

- الف) O_2^{2+} (ب) O_2^+ (ج) O_2 (د) O_2^-

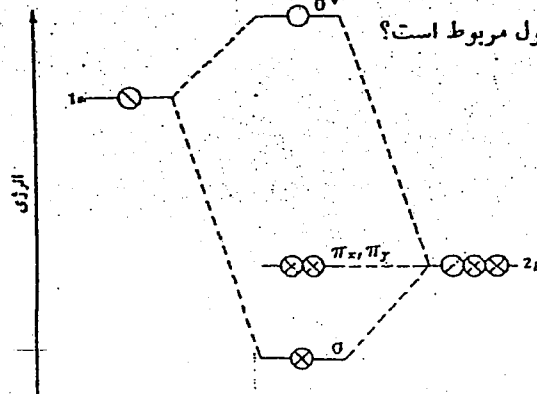
۱۱- مرتبه پیوند در O_2^+ ، O_2 و O_2^- ، به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- الف) $2\frac{1}{4}$ ، ۲، $1\frac{1}{4}$ (ب) $1\frac{1}{4}$ ، ۲، $2\frac{1}{4}$
ج) ۱، ۲، $1\frac{1}{4}$ (د) $1\frac{1}{4}$ ، ۲، ۱

۱۲- مرتبه پیوند در NO^+ ، NO و NO^- ، به ترتیب از راست به چپ کدام اند؟

- الف) ۲، $2\frac{1}{4}$ ، ۳ (ب) ۲، $1\frac{1}{4}$ ، ۳
ج) $1\frac{1}{4}$ ، ۲، $2\frac{1}{4}$ (د) $2\frac{1}{4}$ ، ۲، $1\frac{1}{4}$

۱۳- نمودار مقابل، به کدام مولکول مربوط است؟



- الف) HF
ب) H_2O
ج) LiH
د) BeH_2

۱۴- کدام گونه شیمیایی، خطی است؟

- الف) NO_2^- (ب) NO_2 (ج) NO_2^+ (د) OF_2

۱۵- در نمودار اوربیتال مولکولی CO بالاترین تراز اشغال شده (HOMO) و پایینترین تراز خالی از الکترون (LUMO)، به ترتیب کدام اند؟

- الف) π و σ^{nb} (ب) σ^{nb} و σ^* (ج) π و π^* (د) σ^{nb} و π^*

۱۶- کدام مطلب در مورد مولکول دی بوران نادرست است؟

- الف) هیبرید شدن اوربیتالهای B از نوع sp^3 است (ب) دو پیوند σ - π دارد
 ج) چهار پیوند σ - π دارد (د) شکل آن دو چهاروجهی مشترک در یک رأس است

۱۷- گونه‌های شیمیایی B_2H_7^- ، B_2H_6 و B_3H_6^+ ، به ترتیب دارای چند پیوند سه مرکزی اند؟

الف) چهار، دو و یک پیوند

ب) چهار، دو و سه پیوند

ج) یک، دو و چهار پیوند

د) سه، دو و دو پیوند

۱۸- در گونه شیمیایی $\text{B}_3\text{H}_3^{2-}$ ، چند پیوند سه مرکزی وجود دارد؟

- الف) ۲ (ب) ۳ (ج) ۱ (د) ۴

۱۹- در گونه شیمیایی B_3H_6^+ ، چند پیوند سه مرکزی وجود دارد؟

- الف) ۱ (ب) ۲ (ج) ۳ (د) ۴

ج) سوآلهای آزمون سراسری کارشناسی ارشد

۱- از بین نمونههای NF ، NF^+ و NF^- ، کدام دیامغناطیس است؟ (۱۳۶۸-۶۹)

الف) NF (ب) NF^+ (ج) NF^- (د) هیچ کدام

۲- براساس نظریه اوربیتال مولکولی، پیوند $O-O$ در کدامیک از دو نمونه H_2O_2 و O_2F_2 قویتر است؟

(۱۳۶۹-۷۰)

الف) H_2O_2 (ب) O_2F_2

ج) برابر است (د) این مقایسه براساس نظریه بالا امکان پذیر نیست

۳- خارج ساختن یک الکترون از مولکول اکسیژن: (۱۳۷۰-۷۱)

الف) مولکول دیامغناطیس را به مولکول پارامغناطیس تبدیل می کند

ب) انرژی پیوند بین دو اتم اکسیژن را افزایش می دهد

ج) مرتبه پیوند در مولکول اکسیژن را کاهش می دهد

د) طول پیوند را افزایش می دهد

۴- در کدام گونه، مرتبه پیوند از همه کمتر است؟ (۱۳۷۰-۷۱)

الف) CS (ب) NO^+ (ج) PO^+ (د) SN

۵- رنگ هالوژنها مربوط به کدام جهش الکترونی است؟ (۱۳۷۱-۷۲)

الف) $\pi_s^* \rightarrow \sigma_p^*$ (ب) $\pi_p \rightarrow \pi_p^*$

ج) $\sigma_p \rightarrow \pi_p$ (د) $\sigma_s \rightarrow \sigma_p^*$

۶- انرژی پیوندی مولکول B_2 حدود 70000 کالری بر مول است. تفاوت انرژی تقریبی بین اوربیتالهای اتمی p و

اوربیتالهای مولکولی π_p چند کیلوکالری است؟ (۱۳۷۱-۷۲)

الف) تعیین این تفاوت انرژی از روی داده بالا امکان پذیر نیست

(ب) 25000

ج) بورد، یک جامد کووالانسی است و مولکول بالا وجود ندارد

(د) 70000

۷- در گونه شیمیایی $B_4H_9^-$ ، چند پیوند سه مرکزی وجود دارد؟ (۱۳۷۲-۷۳)

الف) ۲ (ب) ۳ (ج) ۴ (د) ۵

۸- کدام گزینه در مورد تقارن اوربیتالهای اتمی و مولکولی درست است؟ فرد: (ungerade)، زوج: (gerade)

(۱۳۷۴-۷۵)

الف) π^* و σ^* (فرد): d و σ (زوج) π^* و σ (فرد)

ب) π^* و σ^* (زوج): π و σ (فرد)

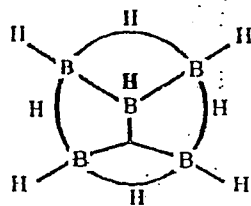
۹- در مولکول پنتا بوران (۹)، چند پیوند سه مرکزی دو الکترونی (۲e-۳c) وجود دارد؟ (۱۳۷۴-۷۵)

الف) ۴

ب) ۵

ج) ۶

د) ۳



۱۰- در کدام مورد همپوشانی اوربیتالها صفر است؟ (۱۳۷۵-۷۶)

الف) $s + d_{xy}$

ب) $p_z + d_{zx}$

ج) $d_{zx} - p_x$

د) $d_{xy} + d_{xy}$

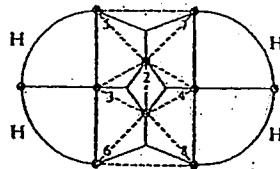
۱۱- با توجه به شکل، در مولکول دکابوران، چند پیوند سه مرکزی دو الکترونی (۲e-۳c) وجود دارد؟ (۱۳۷۵-۷۶)

الف) ۹

ب) ۶

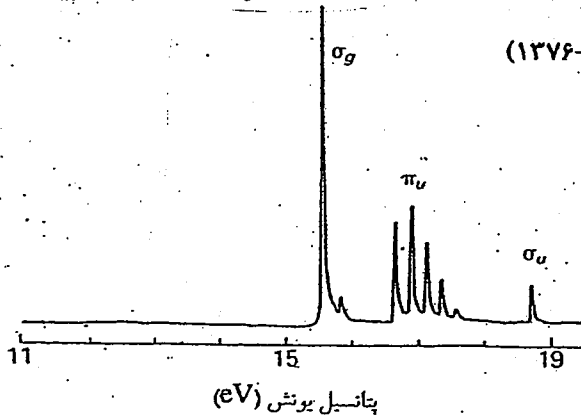
ج) ۸

د) ۱۰



۱۲- طیف فوتوالکترون مولکول نیتروژن در زیر آمده است. طیف پهنی که در ۱۷eV ظاهر می شود و ساختار ظریف

قابل ملاحظه ای دارد، به کدام یونش مربوط است؟ (۱۳۷۶-۷۷)



الف) $1\sigma_g^2 \rightarrow 1\sigma_u^{*2}$, $2\sigma_g^2 \rightarrow 1\pi_u^3$

ب) $1\sigma_g^2 \rightarrow 1\sigma_u^{*2}$, $1\pi_u^3 \rightarrow 2\sigma_g^2$

ج) $1\sigma_g^2 \rightarrow 1\sigma_u^{*2}$, $1\pi_u^4 \rightarrow 2\sigma_g^1$

د) $1\sigma_g^2 \rightarrow 1\sigma_u^{*2}$, $2\sigma_g^1 \rightarrow 1\pi_u^4$

۱۳- از دیدگاه نظریه اوربیتال مولکولی، چنانچه یک الکترون از مولکول مونوکسید کربن جدا شود، کدام عبارت

دریازه پیوند میان کربن - اکسیژن در یون CO^+ درست است؟ (۱۳۷۷-۷۸)

الف) استحکام پیوند فرقی نمی‌کند

ب) سست‌تر می‌شود

ج) مستحکم‌تر می‌شود

د) ماهیت داتیو-کووالانسی پیدا می‌کند

۱۴- در نمودار اوربیتال مولکولی، کربن اوربیتال HOMO کدام است و به طور عمده خصلت کدام اوربیتال اتمی را دارد؟ (۷۸-۱۳۷۷)

الف) σ_{2p} ، کربن (ب) σ_{2p} ، کربن (ج) σ_{2p} ، اکسیژن (د) σ_{2s} ، اکسیژن

۱۵- براساس نظریه اوربیتال مولکولی، در کدام مولکول فقط پیوند π وجود دارد؟ (۷۸-۱۳۷۷)

الف) F_2 (ب) NO (ج) Li_2 (د) C_2

۱۶- طبق نظریه اوربیتال مولکولی، مرتبه پیوند در ترکیب‌های زیر به کدام ترتیب تغییر می‌کند؟ (۷۸-۱۳۷۷)

الف) $NO^- > NO^+ > NO$ (ب) $NO^- > NO > NO^+$

ج) $NO^- > NO^+ > NO$ (د) $NO^+ > NO > NO^-$

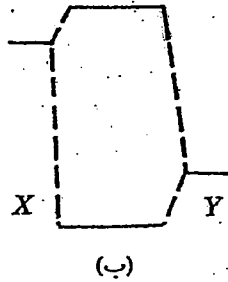
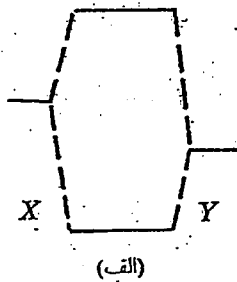
۱۷- برهمکنش بین دو گونه X و Y را در دو شکل (الف) و (ب) در نظر بگیرید. کدام یک از گزینه‌های زیر درست است؟ (۷۸-۱۳۷۷)

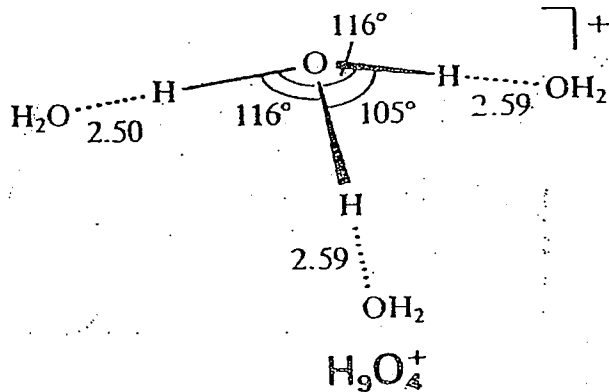
۱) الف) یک برهم‌کنش کووالانسی قوی و (ب) یک برهم‌کنش الکتروستاتیک قوی است.

۲) الف) برهم‌کنش کووالانسی و الکتروستاتیک قوی‌تر را نشان می‌دهد.

۳) الف) برهم‌کنش الکتروستاتیک قوی را نشان می‌دهد.

۴) ب) یک برهم‌کنش کووالانسی و الکتروستاتیک قوی است.





فصل هشتم

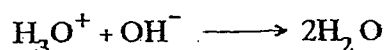
مفاهیم اسید-باز

در این فصل، نخست مفاهیم اسید و باز از نظر آرنیوس و برونشترند - لوری و مفاهیمی چون ترکیبهای آمفی پروتیک، قدرت اسیدی و بازی، اثر تراز کنندگی حلال توصیف می‌شود. سپس روند تغییرهای قدرت اسیدی و بازی و عوامل مؤثر بر این روند مورد بررسی قرار می‌گیرد. آنگاه، خواص اسیدی و بازی مواد بر اساس نظریه لوویس و به دنبال آن واکنشهای جانشینی اسید-باز لوویس بررسی می‌شود. در پایان، درباره نظریه اسید و باز سخت و نرم و نقش اسیدی و بازی حلال، سیستم حلال و حلالهای اسیدی، بازی و آپروتیک بحث می‌شود.

۱-۸ مفهوم اسید و باز از نظر آرنیوس^۱

هر ماده که ضمن حل شدن در آب، یون H_3O^+ تولید کند (غلظت یون H_3O^+ آب را افزایش دهد)، اسید است. باز ماده‌ای است که ضمن حل شدن در آب، یون OH^- تولید کند (غلظت یون OH^- آب را افزایش دهد).

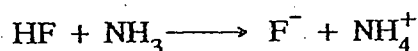
براین اساس، خواص مشترک اسیدها، همان خواص یون H^+ و خواص مشترک بازها همان خواص یون OH^- است. ختنی شدن اسید - باز، همان واکنش یون H_3O^+ با یون OH^- و تشکیل آب است:



از دید آرتیوس، HCl به این دلیل اسید محسوب می‌شود که در آب، یون H_3O^+ به وجود می‌آورد و NaOH به این دلیل باز محسوب می‌شود که در آب، یون OH^- آزاد می‌کند.

۲-۸ مفهوم اسید و باز برنشتد - لوری^۱

اسید ماده‌ای است که بتواند پروتون آزاد کند و باز ماده‌ای است که بتواند پروتون را جذب کند. براین اساس، HF را به این دلیل اسید می‌دانند که می‌تواند پروتون بدهد و NH_3 را به این دلیل باز می‌دانند که می‌تواند پروتون جذب کند.

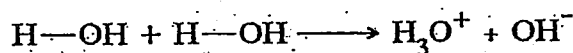


(باز) (اسید)

F^- را باز مزدوج^۲ اسید HF و NH_4^+ را اسید مزدوج^۳ باز NH_3 می‌گویند.

ترکیب آمفی پروتیک^۴

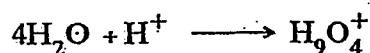
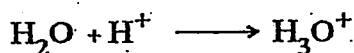
ماده‌ای مانند آب که می‌تواند هم در نقش اسید برنشتد و هم در نقش باز برنشتد عمل کند، آمفی پروتیک نامیده می‌شود.



(باز) (۱) اسید (۲) اسید (۳) باز (۴)

پروتون در آب به صورت یون H_3O^+ وجود ندارد، بلکه با تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکولهای آب به صورت

H_3O^+ (یون هیدرونیم) و $H_9O_4^+$ وجود دارد. ساختار این دو یون چنین است:

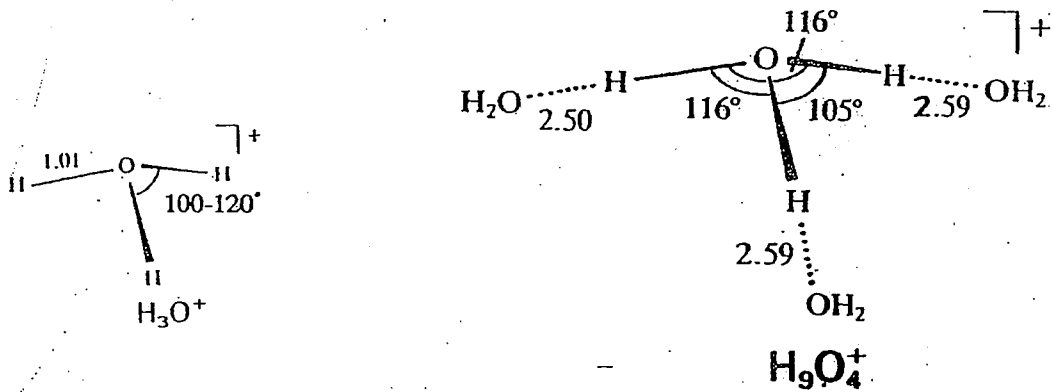


1. Brønsted - Lowry

2. Conjugate base

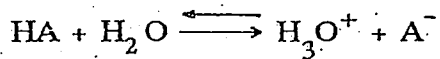
3. Conjugate acid

4. Amphiprotic



قدرت اسیدی و بازی

آب در نقش یک حلال آمفی پروتیک، در یک واکنش تعادلی، از اسید پروتون می پذیرد و یک تعادل اسید-بازی (اسید و باز مزدوج) را در آب به وجود می آورد:

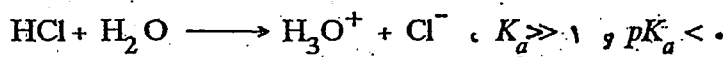


ثابت این تعادل را ثابت تفکیک یونی اسید (K_a) می نامند:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

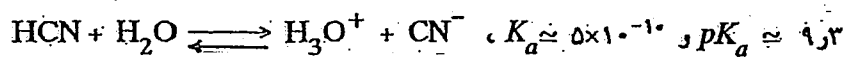
اگر $K_a > 1$ یا $pK_a < 0$ باشد، اسید را قوی و چنانچه $K_a < 1$ یا $pK_a > 0$ باشد، اسید را ضعیف می نامند.

به طور کلی، هر چه اسیدی قویتر باشد، باز مزدوج آن ضعیفتر و هر چه اسیدی ضعیفتر باشد، باز مزدوج آن قویتر است:



اسید قوی

باز مزدوج
(ضعیف)



اسید ضعیف

باز مزدوج
(قوی)

در جدول ۱-۸، مقدار K_a و pK_a چندین اسید داده شده است.

جدول ۱-۸- مقدار K_a و pK_a چند اسید در 25°C

نام اسید	HA	A	K_a	pK_a
هیدرویدیک اسید	HI	I^-	10^{11}	-11
پرکلریک اسید	HClO_4	ClO_4^-	10^{10}	-10
هیدروبرمیک اسید	HBr	Br^-	10^9	-9
هیدروکلریک اسید	HCl	Cl^-	10^7	-7
سولفوریک اسید	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	-2
یون هیدرونیوم	H_3O^+	H_2O	1	0.0
سولفوروس اسید	H_2SO_3	HSO_3^-	1.5×10^{-2}	1.81
هیدروژن سولفات	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.2×10^{-2}	1.92
فسفریک اسید	H_3PO_4	H_2PO_4^-	7.5×10^{-3}	2.12
هیدروفلوئوریک اسید	HF	F^-	3.5×10^{-4}	3.45
یون پیریدینیوم	$\text{HC}_5\text{H}_5\text{N}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	5.6×10^{-6}	5.25
کربنیک اسید	H_2CO_3	HCO_3^-	4.3×10^{-7}	6.37
هیدروژن سولفید	H_2S	HS^-	9.1×10^{-8}	7.04
بوریک اسید*	B(OH)_3	B(OH)_4^-	7.2×10^{-10}	9.14
یون آمونیم	NH_4^+	NH_3	5.6×10^{-10}	9.25
هیدروسیانیک اسید	HCN	CN^-	4.9×10^{-10}	9.31
یون هیدروژن کربنات	HCO_3^-	CO_3^{2-}	4.8×10^{-11}	10.32
یون هیدروژن آرسنات	HASO_4^{2-}	AsO_4^{3-}	3.0×10^{-12}	11.53
یون هیدروژن سولفید	HS^-	S^{2-}	1.1×10^{-12}	11.96
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	2.2×10^{-13}	11.67

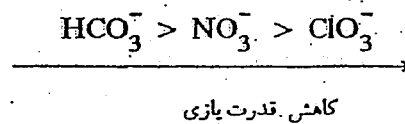
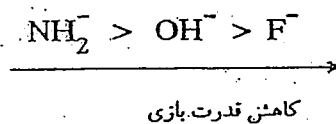
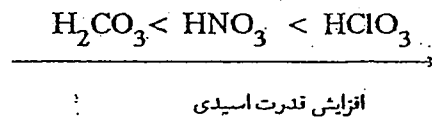
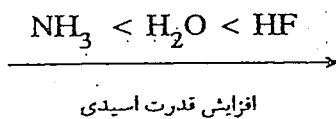
* مربوط به: $\text{B(OH)}_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B(OH)}_4^-(\text{aq})$

اثر ترازکنندگی حلال^۱

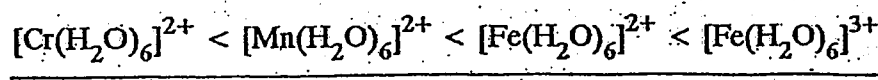
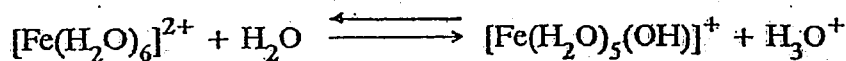
با توجه به اینکه حلال اسیدها اصولاً خاصیت بازی دارد، اگر خصلت بازی آن زیاد باشد، ممکن است اسیدهای ضعیفتر در آن به طور کامل تفکیک شوند. از این رو، تشخیص میزان قوت و ضعف اسیدها را نمی توان در چنین حلالهایی تمیز داد. در این صورت گفته می شود که حلال اثر ترازکنندگی دارد. برای مثال، چون HI و HBr اسیدهای قویتر از H_3O^+ اند، هر دو در آب، اسیدقوی محسوب می شوند. اما اگر به جای آب، آنها را در استیک اسید که قدرت بازی آن از آب کمتر است حل کنیم، معلوم می شود که HBr اسیدی ضعیفتر از HI است.

روندهای تغییر قدرت اسیدی و بازی

در هر دوره از جدول تناوبی از چپ به راست، قدرت اسیدی ترکیبهای دوتایی هیدروژن دار و اکسی اسیدهای عنصرها افزایش و خصلت بازی باز مزدوج مربوطه به آنها کاهش می یابد. برای مثال، داریم:



در مورد کاتیونهای آبیوشده (کمپلکسهای) فلزهای واسطه نیز اگر عدد اکسایش فلز یکسان باشد، از چپ به راست (با کاهش شعاع و افزایش بار مؤثر هسته)، قدرت اسیدی افزایش می یابد. هرچه عدد اکسایش فلز بزرگتر باشد، خصلت اسیدی نیز افزایش می یابد:

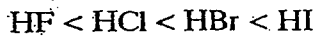


جهت افزایش قدرت اسیدی

در گروههای جدول تناوبی، از بالا به پایین (با افزایش عدد اتمی مرکزی)، قدرت اسیدی افزایش می یابد:

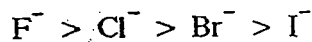
توجه:

برای مثال، داریم:

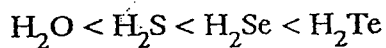


↑
افزایش قدرت اسیدی

در گروه VIIA

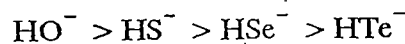


↓
کاهش قدرت بازی



↑
افزایش قدرت اسیدی

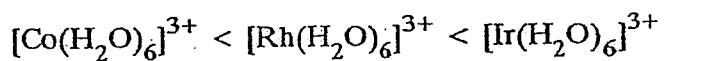
در گروه VIA



↓
کاهش قدرت بازی

در مورد کاتیونهای آبیوش شده فلزهای واسطه نیز، از بالا به پایین در صورت یکسان بودن عدد اکسایش اتم

مرکزی، قدرت اسیدی افزایش می یابد:

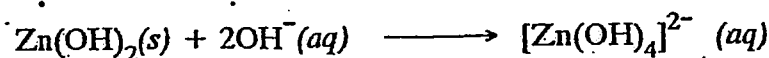
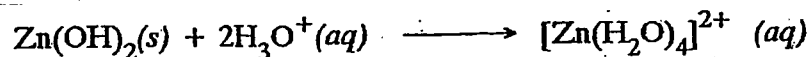
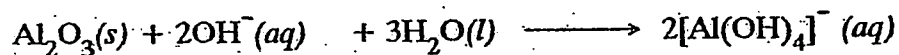
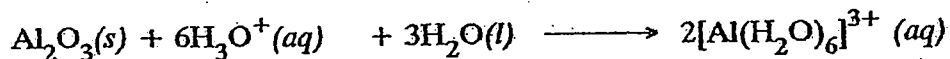


↑
جهت افزایش قدرت اسیدی

آمفوتری^۱

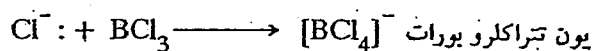
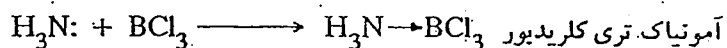
برخی از اکسیدها و هیدروکسیدها می توانند هم با محلول اسیدها (یون H_3O^+) و هم با محلول بازها (یون

OH^-) واکنش دهند، یعنی هم نقش اسید و هم نقش باز را داشته باشند:

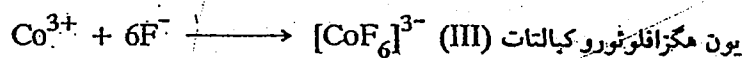
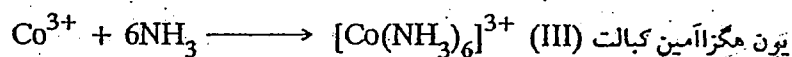


۳-۸ اسید و باز لوویس

با توجه به اینکه در نظریه برونشتد-لوری، مبتای اسیدی و بازی، تبادل پروتون است ولی در عمل معلوم شده است که بسیاری از مواد که امکان تبادل پروتون را ندارند، دارای خواص اسیدی یا بازی اند، اما به جای تبادل پروتون، جفت الکترون تبادل می کنند. براساس این واقعیت تجربی، لوویس همزمان یا برونشتد و لوری، یعنی در سال ۱۹۲۳ نظریه فراگیرتری در باره اسید و باز براساس تبادل الکترون ارائه داد که می توان آن را چنین بیان کرد: اسید، مولکول یا کاتیونی (گاهی اتم فلز واسطه) است که در لایه ظرفیت خود، اوربیتال خالی دارد و می تواند جفت الکترون بپذیرد (در واقع یک گونه الکترون دوست یا الکتروفیل^۱ است). مانند مولکول BCl_3 که می تواند یک جفت الکترون از مولکول NH_3 یا آنیون کلرید (Cl^-) از راه تشکیل پیوند داتیو بپذیرد:



همچنین، کاتیون Co^{3+} می تواند شش جفت الکترون از مولکولهای آمونیاک یا یونهای فلئوئورید از راه تشکیل پیوند داتیو بپذیرد و کمپلکسهای هشت وجهی پایدار تشکیل دهد:



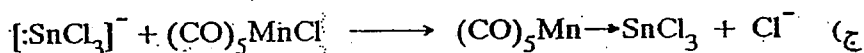
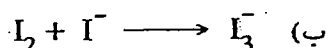
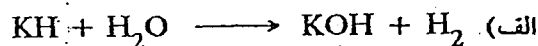
باز لوویس، مولکول یا آنیونی است که در لایه ظرفیت خود جفت الکترون ناپیوندی قابل واگذاری دارد، مانند مولکول آمونیاک یا آنیون فلئوئورید. همان طور که در دو واکنش بالا نشان داده شده است، هر یک از این دو گونه، یک جفت الکترون ناپیوندی لایه ظرفیت خود را به اسید لوویسی مانند Co^{3+} واگذار می کند. در واقع، هر باز لوویس، یک گروه هسته دوست (نوکلئوفیل^۲) است. هر اسید لوویس یک گونه الکترون دوست و هر باز لوویس یک گونه هسته دوست است. از این رو، بسیاری از واکنشهای میان اسید و باز لوویس، از نوع واکنشهای جانشینی هسته دوستی است.

1. Electrophile

2. Nucleophile

مثال ۱-۸

در واکنشهای زیر، اسید و باز لوویس را مشخص کنید.



حل:

الف) یون H^- که از حل شدن جامد یونی KH در آب آزاد می‌شود، باز لوویس و یون H^+ حاصل از تفکیک یونی H_2O اسید لوویس است که واکنش آنها با یکدیگر به تشکیل H_2 منتهی می‌شود.

ب) یون I^- باز لوویس (هسته دوست) و مولکول I_2 اسید لوویس (الکترون دوست) است که ضمن واکنش با یکدیگر، یون I_3^- را تشکیل می‌دهند.

ج) کاتیون $(\text{CO})_5\text{Mn}^+$ حاصل از تفکیک مولکول $(\text{CO})_5\text{MnCl}$ اسید لوویس (الکترون دوست) و یون $[\text{SnCl}_3]^-$ باز لوویس (هسته دوست) است و واکنش آنها با یکدیگر، مولکول $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SnCl}_3$ را به وجود می‌آورد.

مثال ۲-۸

بررسی نشان می‌دهد که ترتیب قدرت اسیدی هالیدهای بور به صورت $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ است. با توجه به اینکه الکترونگاتیوی فلورور از الکترونگاتیوی کلروبرم بیشتر است، چگونگی این روند را توضیح دهید.

حل:

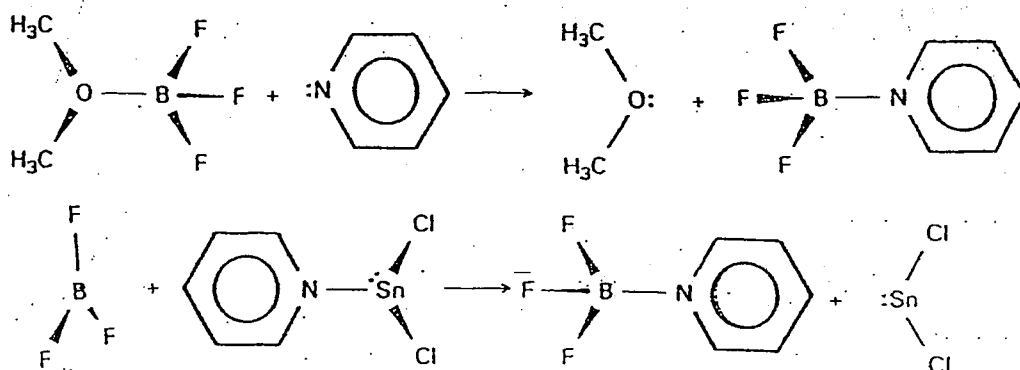
علت این است که شعاع اتم فلورور بسیار کوچک و طول پیوند آن با اتم بور بسیار کوتاه است. در نتیجه، امکان تشکیل پیوند π از راه همپوشانی اوربیتال جفت الکترونی ناپیوندی اتم فلورور با اوربیتال خالی اتم بور بیشتر است. در مورد اتمهای کلروبرم، طول پیوند آنها با اتم بور بلندتر است و امکان تشکیل پیوند π بین آنها و اتم بور کمتر است. از این رو، اوربیتال خالی اتم بور در مولکول BF_3 تا اندازه‌ای از الکترونها ناپیوندی اتم بور اشغال شده است و در نتیجه، قدرت اسیدی لوویس آن کمتر است.

قابل توجه است که برعکس هالیدهای بور، در هالیدهای سیلیسیم، روند افزایش خصلت اسیدی لوویس، همان

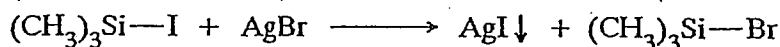
روند افزایش الکترونگاتیوی هالوژن است.

واکنشهای جانشینی اسید-باز لوویس

الف) واکنش جانشینی ساده



ب) واکنش جانشینی دوگانه



در این واکنش نخست باز قویتر Br^- جای باز ضعیفتر I^- را گرفته و آن را از ترکیب خارج کرده است. سپس

I^- با اسید Ag^+ ترکیب شده و ترکیب نامحلولتر AgI را تشکیل داده است.

۴-۸ نظریه اسید و باز سخت و نرم

این نظریه در سال ۱۹۶۷ توسط پیورسن^۱ ارائه شده است و می توان به اختصار آن را چنین بیان کرد:

اسید سخت، به گونه ای اطلاق می شود که ثابت تعادل واکنش آن با یونهای هالید در جهت:

$\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ به شدت افزایش یابد. به بیان دیگر، اسید سخت گونه ای است که تمایل بیشتری به

واکنش با اتم کوچک نافلزهای بالای گروههای جدول تناوبی دارد. برای مثال، Al^{3+} ، BF_3 و H^+ اسیدسخت،

Zn^{2+} و BBr_3 اسیدهای متوسط و Hg^{2+} و Ag^+ اسیدهای نرم اند.

اسید نرم به گونه ای گفته می شود که ثابت تعادل واکنش آن با یونهای هالید در جهت:

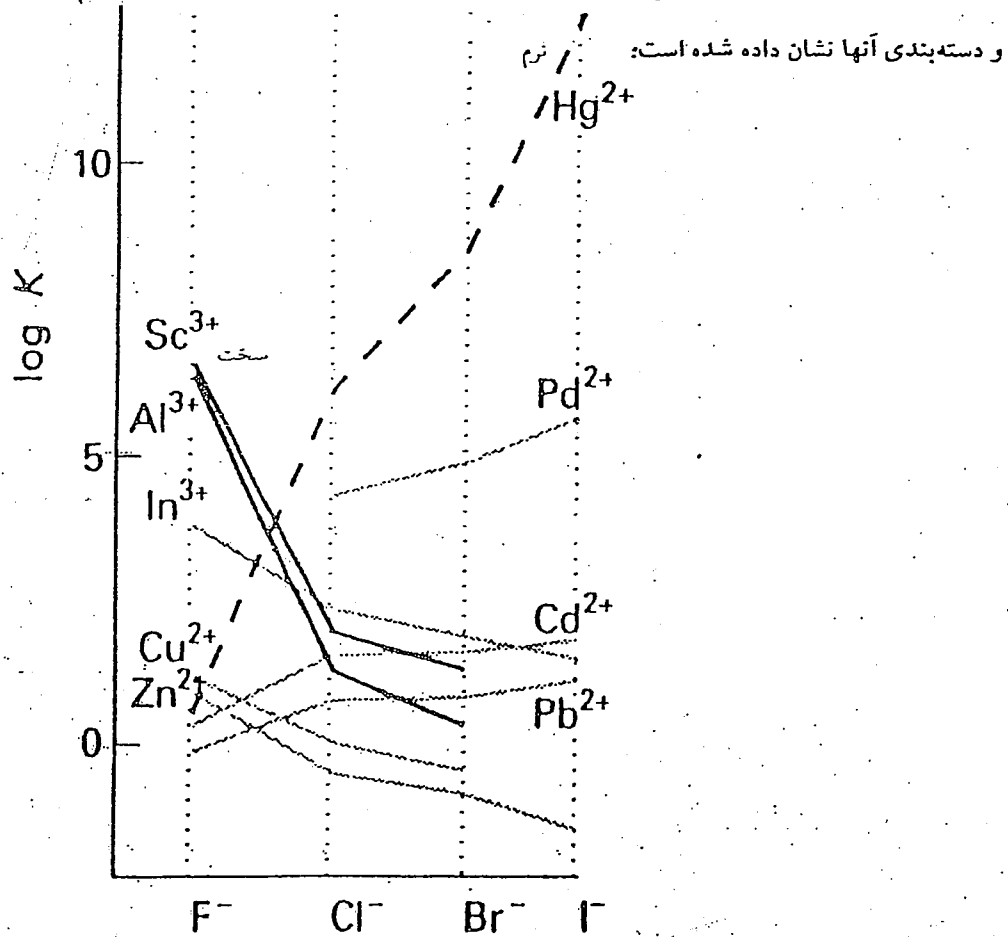
به شدت افزایش می یابد. برای مثال، F^- و NH_3 باز سخت، Br^- و NO_2^- باز متوسط و I^- و SCN^- باز نرم اند.

در جدول ۴-۸، برخی از اسیدها و بازهای سخت، متوسط و نرم دسته بندی شده اند.

جدول ۸-۲ دسته‌بندی اسیدها و بازهای سخت، متوسط و نرم

<p>اسیدهای سخت</p> <p>$H^+, Li^+, Na^+, K^+(Rb^+, Cs^+)$ $Be^{+2}, Be(CH_3)_2, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}(Ba^{+2})$ $Sc^{+3}, La^{+3}, Ce^{+4}, Gd^{+3}, Lu^{+3}, Th^{+4}, U^{+4}, UO_2^{+2}, Pu^{+4}$ $Ti^{+4}, Zr^{+4}, Hf^{+4}, VO^{+2}, Cr^{+3}, Cr^{+6}, MoO^{+3}, WO^{+4}, Mn^{+2}, Mn^{+7}, Fe^{+3}, Co^{+3}$ $BF_3, BCl_3, B(OR)_3, Al^{+3}, Al(CH_3)_3, AlCl_3, AlH_3, Ga^{+3}, In^{+3}$ $CO_2, RCO^+, NC^-, Si^{+4}, Sn^{+4}, CH_3Sn^{+3}, (CH_3)_2Sn^{+2}$ $N^{+3}, RPO_2^+, ROPO_2^+, As^{+3}$ $SO_3, RSO_2^+, ROSO_2^+$ $Cl^{+3}, Cl^{+7}, I^{+5}, I^{+7}$</p>
<p>اسیدهای حد متوسط</p> <p>$Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$ $Rh^{+3}, Ir^{+3}, Ru^{+3}, Os^{+2}$ $B(CH_3)_3, GaH_3$ $R_3C^+, C_6H_5^+, Sn^{+2}, Pb^{+2}$ NO^+, Sb^{+3}, Bi^{+3} SO_2</p>
<p>اسیدهای نرم</p> <p>$Co(CN)_5^{-3}, Pd^{+2}, Pt^{+2}, Pt^{+4}$ $Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{+2}, Hg^+, Hg^{+2}, CH_3Hg^+$ $BH_3, Ga(CH_3)_3, GaCl_3, GaBr_3, GaI_3, Tl^+, Tl(CH_3)_3$ $CH_2, \text{carbenes}$ $HO^+, RO^+, RS^+, RSe^+, Te^{+4}, RTe^+$ $Br_2, Br^+, I_2, I^+, ICN, \text{etc.}$ $O, Cl, Br, I, N, RO^-, RO_2^-$</p>
<p>بازهای سخت</p> <p>NH_3, RNH_2, N_2, H_2 $H_2O, OH^-, O^{2-}, ROH, RO^-, R_2O$ $CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-$ $F^-(Cl^-)$</p>
<p>بازهای حد متوسط</p> <p>$C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_3^-, N_2$ NO_2^-, SO_3^{2-} Br^-</p>
<p>بازهای نرم</p> <p>H^- $R^-, C_2H_4, C_6H_6, CN^-, RNC, CO$ $SCN^-, R_3P, (RO)_3P, R_3As$ $R_2S, RSH, RS^-, S_2O_3^{2-}$ I^-</p>

در شکل ۱-۸ روند تغییر ثابت پایداری کمپلکسهای کاتیونها (اسیدهای سخت، متوسط و نرم) با یونهای هالید



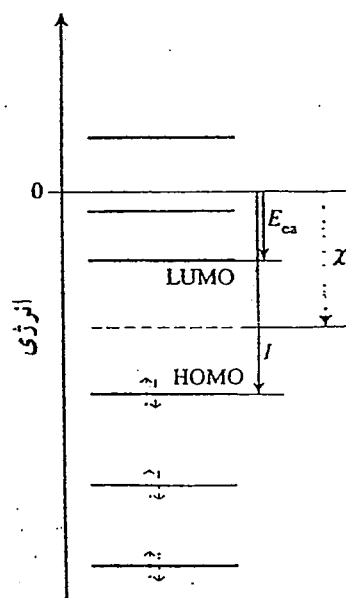
شکل ۱-۸ نمودار تغییر ثابت پایداری کمپلکسهای حاصل از کاتیونها (اسیدهای سخت، متوسط و نرم) با یونهای هالید و دسته بندی آنها

میانی سختی اسید و باز

الف) در مورد گونه های تک اتمی، میانگین انرژیهای یونش و الکترونیخواهی (تفاوت آخرین تراز انرژی اتم و اولین تراز انرژی اشغال شده)، یعنی در واقع الکترونگاتیوی اتم را مطابق شکل ۲-۸ می توان ملاک سختی و نرمی آن

(η) قرار داد.

$$\eta = \frac{1}{2} (E_{Ion} + E_{EA}) \quad (۲-۸)$$



شکل ۸-۲ ارتباط انرژیهای الکترونیخواهی و یونش با الکترونیگاتیوی اتم و سختی آن

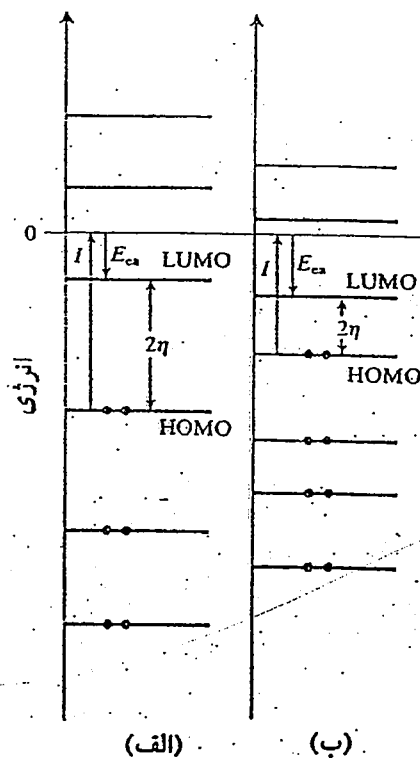
براساس این رابطه و شکل ۸-۲، هر چه دو سطح انرژی مرزی اتم یا یون فاصله بیشتری از یکدیگر داشته باشند، یعنی هر چه انرژی الکترونیخواهی اتم یا یون کمتر و انرژی یونش آن بیشتر باشد، آن اتم یا یون سخت تر است. زیرا سختی و نرمی گونه‌های شیمیایی به قطبش پذیری آنها بستگی دارد. چون هر چه گونه‌ای سخت تر باشد، قطبش پذیری آن در میدان الکتریکی (جاذبه الکتروستاتیک ذره‌های مجاور) کمتر خواهد بود. به همین دلیل، در جدول تناوبی، اتم عنصرهای سبکتر گروه‌ها، گونه‌های سخت ترند.

هر چه تفاوت دو سطح انرژی مرزی دو اتم یا یونی کمتر باشد (یعنی انرژی یونش آنها کمتر باشد)، در این صورت، قطبش پذیری اتم یا یون بیشتر و این گونه‌ها نرم تر خواهند بود. به همین دلیل اتم عنصرهای سنگینتر گروه‌ها در جدول تناوبی، گونه‌های نرم ترند.

(ب) در مورد مولکولها و یونهای چند اتمی، همان طوز که در شکل ۸-۳ نشان داده شده است، براساس نظریه

اوربیتال مولکولی، هر چه تفاوت سطح انرژی پایتترین تراز اوربیتال مولکولی اشغال شده (LUMO) با بالاترین تراز اوربیتال مولکولی اشغال نشده (HUMO) زیادتر باشد، سختی مولکول یا یون بیشتر خواهد بود. زیرا تغییر آرایش الکترونی و قطبش پذیری آنها کمتر خواهد بود.

هر چه تفاوت LUMO و HUMO کمتر باشد، امکان تغییر آرایش الکترونی و قطبش پذیری مولکول یا یون بیشتر و نرمی آن بیشتر است.



شکل ۸-۳ ارتباط تفاوت سطح انرژی LUMO و HUMO با سختی و نرمی مولکولها

(الف) سیستم سخت (ب) سیستم نرم

* LUMO= Lowest Occupied Molecular Orbital

* HUMO= Highest Unoccupied Molecular Orbital

توجه مکانیسم برخی از واکنشهای شیمیایی براساس سختی و نرمی گونه‌ها

براساس قاعده‌ای که توسط پیرسن بیان شده است، گونه‌های شیمیایی نرم با یکدیگر و گونه‌های شیمیایی سخت با یکدیگر بهتر واکنش می‌دهند و ترکیبهای پایدارتری به وجود می‌آورند. با استفاده از این قاعده مهم، می‌توان علت خودبه خودی بودن بسیاری از واکنشها و پایداری قابل توجه بسیاری از ترکیبها را به خوبی توجیه کرد.

مثال ۸-۲

بررسیهای تجربی نشان می‌دهد که واکنش CsI با LiF انجام پذیر نیست، اما واکنش عکس آن، یعنی واکنش CsF با LiI در شرایط معمولی، خودبه خودی و گرماده است. علت این رویداد چیست؟

انجام نمی‌گیرد $\text{CsI} + \text{LiF} \longrightarrow$

$\text{CsF} + \text{LiI} \longrightarrow \text{CsI} + \text{LiF} ; \Delta H = -33 \text{ kcal/mol}$

حل:

براساس قاعده پیرسن، علت این است که یون Li^+ اسیدی سخت و یون I^- بازی نرم است و تمایل کمتری به ترکیب شدن با یکدیگر دارند. همچنین یون Cs^+ اسیدی نرم است و با یون F^- که باز سختی است، میل ترکیبی کمتری دارد. اما چون یونهای Li^+ و F^- هر دو گونه‌های سختی اند، میل ترکیبی بیشتری با یکدیگر دارند. یونهای Cs^+ و I^- نیز که هر دو گونه‌های نرم اند، با یکدیگر بهتر ترکیب می‌شوند و ترکیبهای پایدارتری به وجود می‌آورند. از این رو، واکنش CsF و LiI و تشکیل ترکیبهای پایدارتر CsI و LiF خود به خود پیشرفت می‌کند و گرمازاست.

مثال ۸-۴

واکنش جیوه II فلوئورید با بریلیم یدید نیز خود به خودی و گرمازاست و در جهت عکس انجام ناپذیر

انجام نمی‌گیرد $\text{HgI}_2 + \text{BeF}_2 \longrightarrow$

است:

$\text{HgF}_2 + \text{BeI}_2 \longrightarrow \text{HgI}_2 + \text{BeF}_2 ; \Delta H = -15 \text{ kcal/mol}$

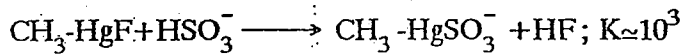
این رویداد را چگونه توجیه می‌کنید؟

حل:

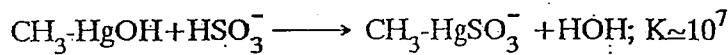
براساس قاعده پیرسن، علت این است که یون Hg^{2+} اسیدی نرم و یون F^- بازی سخت است و میل ترکیبی

آنها با هم کمتر است. همچنین یون Be^{2+} اسیدی سخت و یون I^- بازی نرم است و تمایل کمتری به ترکیب شدن با یکدیگر دارند. اما چون یونهای Be^{2+} و F^- هر دو گونه‌های شیمیایی سخت و یونهای Hg^{2+} و I^- نیز هر دو گونه‌های شیمیایی نرم‌اند، از این رو، میل ترکیبی بیشتری با یکدیگر دارند و واکنش آنها با یکدیگر خودبه خودی و گرم‌زاست و ترکیبهای پایدارتری (BeF_2 و HgI_2) را به وجود می‌آورند.

نمونه‌های دیگری از برهمکنشهای «سخت-سخت» و «نرم-نرم»، عبارت‌اند از:



سخت-سخت نرم-نرم نرم-سخت سخت-نرم



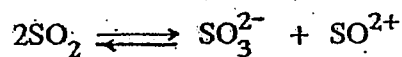
سخت-سخت نرم-نرم نرم-سخت سخت-نرم

۱-۵ نقش اسیدی و بازی حلال (سیستم حلال)

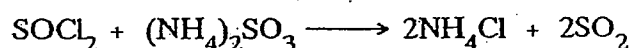
حلالهای معمولی، دهنده جفت الکترون (بازلویس) یا پذیرنده جفت الکترون (اسیدلویس) اند. انحلال مواد در حلالها در واقع یک واکنش جانشینی ساده و یا درگانه است که در آن، یک اسید یا باز لویس قویتر، به جای اسید یا باز لویس ضعیفتر از خود می‌نشیند.

بر اساس تعریف کیدی^۱ و السی^۲ که برای تعمیم خصلت اسیدی و بازی مواد در حلالهای متفاوت بدون پروتون و غیرآلی ارائه شده است، می‌توان گفت که:

اسید، ماده‌ای است که ضمن حل شدن در یک حلال از راه تفکیک مستقیم یا از راه واکنش با حلال، کاتیون ویژه آن حلال را به وجود می‌آورد، همچنین باز ماده‌ای است که ضمن حل شدن در یک حلال، از راه تفکیک مستقیم یا از راه واکنش با حلال، آنیون ویژه آن حلال را به وجود می‌آورد. برای مثال، اگر حلال غیرآلی و بدون پروتونی مانند دی‌اکسید گوگرد مایع را در نظر بگیریم، معادله واکنش تفکیک آن به آنیون و کاتیون ویژه‌اش را می‌توان به صورت زیر نوشت:



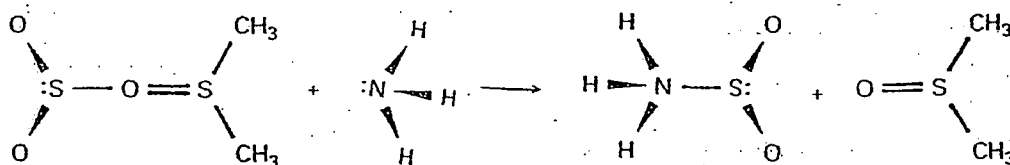
حال، اگر ماده‌ای مانند سولفوریل اکسید (SOCl_2) در آن حل شود، چون کاتیون SO^{2+} را تولید می‌کند ($\text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{SO}^{2+} + 2\text{Cl}^-$)، از این رو، SOCl_2 در این حلال یک اسید محسوب می‌شود. همچنین چون آمونیم سولفیت $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ در این حلال، آنیون SO_3^{2-} را به وجود می‌آورد، یک باز محسوب می‌شود. از این رو، واکنش ختشی شدن SOCl_2 و $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ در این حلال (SO_2 مایع)، چنین است:



حلالهای بازی

مهمترین حلالهای بازی که مولکول قطبی دارند عبارت‌اند از: آب، الکل، اتر، آمینها، دی‌متیل سولفوکسید $(\text{DMSO})(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ، دی‌متیل فرمامید $(\text{DMF})\text{H}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ و استونیتریل (CH_3-CN) که همگی بازهای لوویس سخت‌اند.

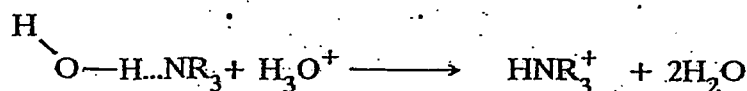
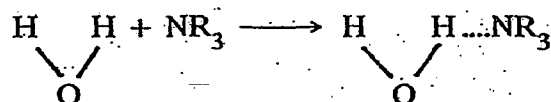
دی‌متیل سولفوکسید، حلال بازی بسیار جالبی است. زیرا از سر اتم اکسیژن خود بازی سخت و از سر اتم گوگرد خود بازی نرم محسوب می‌شود. واکنش اسید-بازی در این حلال از نوع جانشینی است:



حلالهای اسیدی

سولفوریک اسید، نمونه‌ای از حلال اسیدی قوی است. آب، آمونیاک و هیدروژن سیانید، حلالهای اسیدی

ضعیف‌ترند و در مقابل بازها از راه برقراری پیوند هیدروژنی، پروتون دهنده‌اند:



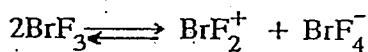
حلالهای آپروتیک^۱ (بدون پروتون)

دی اکسید گوگرد مایع، یک حلال مهم بدون پروتون و یک اسید لوویس نرم است و بازهای نرم لوویس مانند پتزن، سولفیدهای آلکیل و فسفینها را در خود حل می‌کند.

به طور کلی، هیدروکربنهای سیر نشده، مانند بازهای لوویس متوسط عمل می‌کنند. زیرا، می‌توانند جفت الکترون بالاترین اوربیتالهای π مولکول خود را واگذار کنند. اما اگر در مولکول آنها گروههای کشنده الکترون (گروههای القایی منفی) وجود داشته باشد، این جفت الکترون قابل واگذاری نخواهد بود (زیرا، سطح انرژی آن بسیار پایتتر می‌رود). اما، در این صورت، پایتترین اوربیتال مولکولی π اشغال نشده، می‌تواند در نقش پذیرنده بهتری عمل کند. در نتیجه، این گونه حلالها، خصالت اسید لوویس نرم را پیدا می‌کنند و موادی را که خصالت باز لوویس نرم دارند در خود حل می‌کنند.

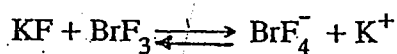
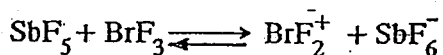
از حلالهای بدون پروتون مهم، می‌توان تری فلوراید برم (BrF_3) را نام برد که هم در نقش حلال اسیدی و

هم در نقش حلال بازی عمل می‌کند:



برای مثال، در مقابل پنتافلوراید آنتیموان (SbF_5) نقش حلال بازی و در مقابل پتاسیم فلوراید (KF)،

نقش یک حلال اسیدی را دارد:



پرسشها و تمرینها

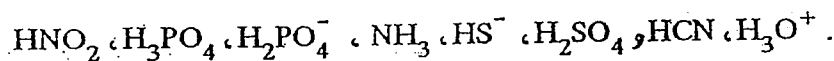
الف) پرسشها و تمرینهای مروری

۱- مفهوم اسید و باز را براساس نظریه آرنیوس بیان کنید.

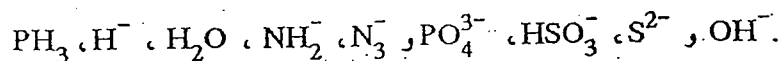
۲- مفهوم اسید و باز را براساس نظریه پرونشتد - لوری بیان کنید.

۳- مفهوم اسید و باز مزدوج را با آوردن مثال مناسبی توضیح دهید.

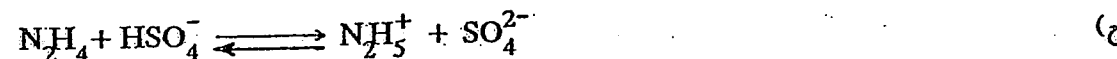
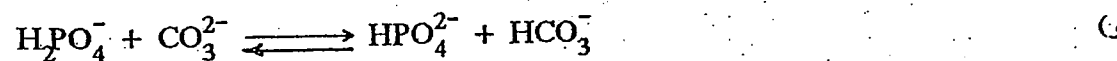
۴- باز مزدوج هر یک از گونه‌های زیر را مشخص کنید:



۵- اسید مزدوج هر یک از گونه‌های زیر را مشخص کنید:

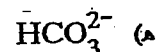
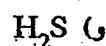
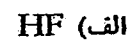
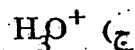
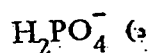


۶- در هر یک از واکنشهای زیر، اسید و باز پرونشتد را مشخص کنید:

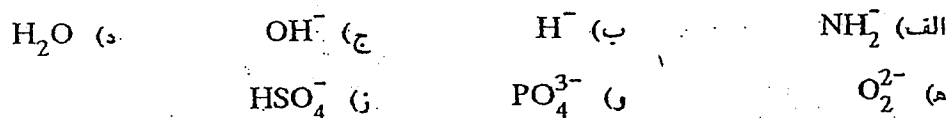


۷- در مورد هر گونه شیمیایی زیر، معادله شیمیایی مشخص بنویسید که در آن، این گونه شیمیایی، نقش اسید

پرونشتد را داشته باشد:



۸- در مورد هر گونه شیمیایی زیر، معادله شیمیایی مشخصی بنویسید که در آن، این گونه شیمیایی نقش باز پروتستند را داشته باشد:

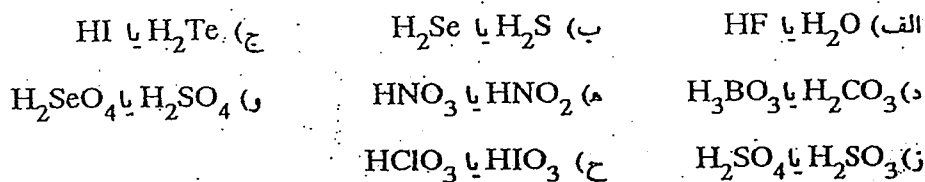


۹- اثر تراز کنندگی خلال را با آوردن مثالهای مناسبی شرح دهید.

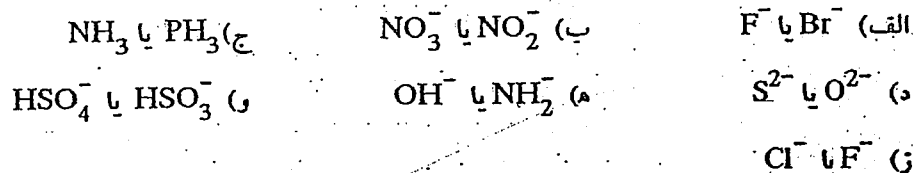
۱۰- روند تغییر قدرت اسیدی و بازی را در مورد ترکیبهای دوتایی هیدروژن دار عنصرها در دوره‌ها و گروههای جدول تناوبی همراه با علت آن بیان کنید.

۱۱- مفهوم ترکیبهای آمفوتر را با آوردن مثال مناسبی بیان کنید.

۱۲- از هر جفت ترکیبهای زیر، کدام اسید قویتری است؟

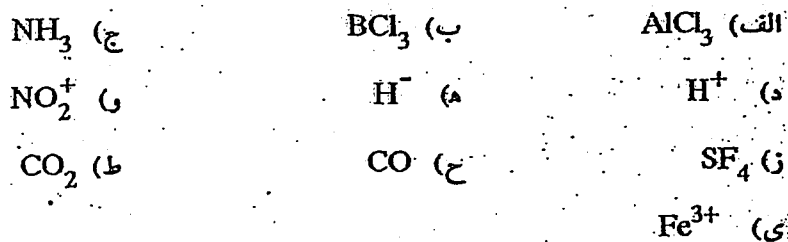


۱۳- از هر جفت گونه شیمیایی زیر، کدام باز قویتری است؟



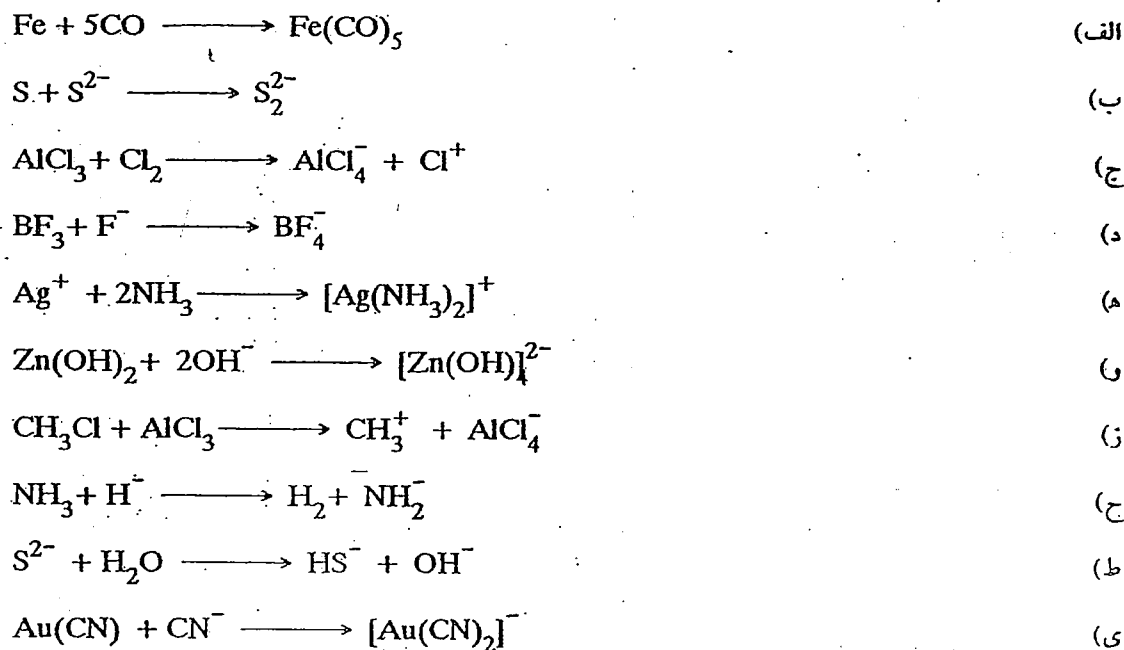
۱۴- مفهوم اسید و باز لوویس را با آوردن مثال مناسبی بیان کنید.

۱۵- کدام گونه اسید لوویس و کدام گونه باز لوویس است؟ چرا؟



۱۶- هر یک از واکنشهای زیر را براساس نظریه اسید و باز لوویس توجیه کنید و گونه‌های هسته دوست و الکترون

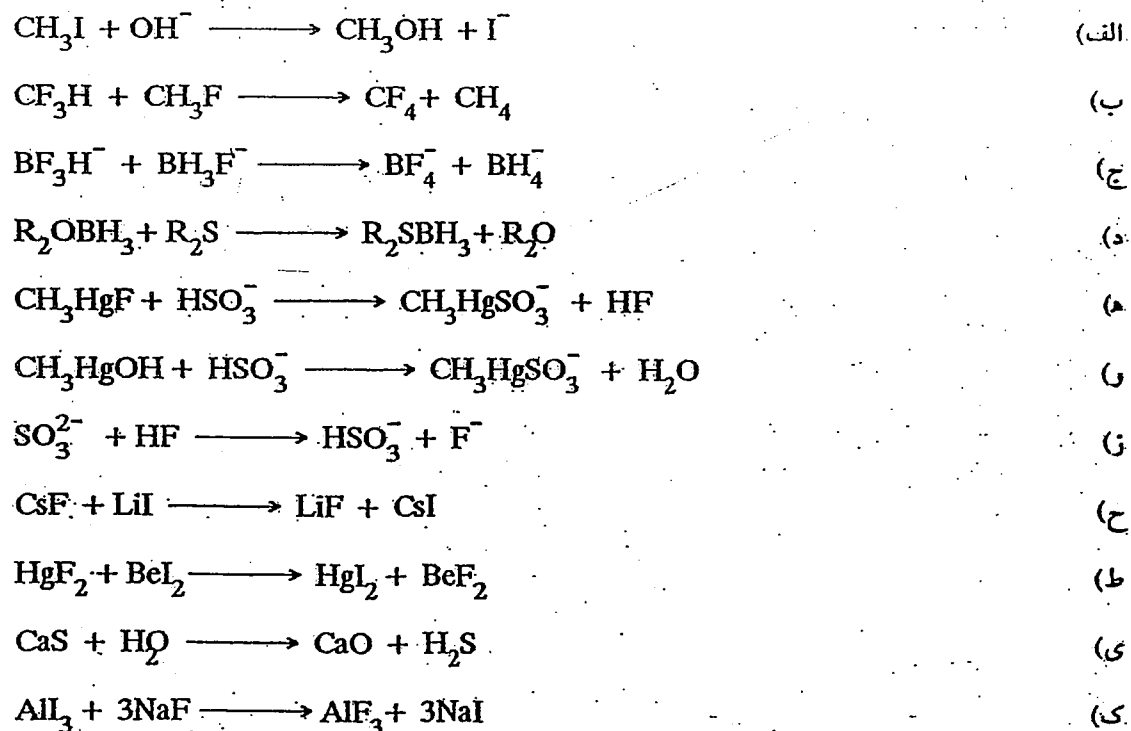
دوست را در هر مورد مشخص کنید.



۱۷- اسید و باز نرم و سخت را تعریف کنید و در هر مورد مثال مناسبی بیاورید.

۱۸- مبتای سختی و نرمی اسیدها و بازها را براساس الکترونگاتیوی و براساس نظریه اوربیتال مولکولی شرح دهید.

۱۹- مکاتیسیم هر یک از واکنشهای زیر را براساس اسید و باز سخت و نرم توضیح دهید:





۲۰- مفهوم اسید و باز را براساس سیستم خلال تعریف کنید و در مورد آن مثال مناسبی ذکر کنید.

۲۱- مفهوم حلالهای آپروتیک را بیان کنید. یک اسید آپروتیک مثال بزنید که هم نقش اسیدی و هم نقش بازی داشته باشد. در هر مورد معادله واکنش را بتوسید.

ب) سوآلهای چهارگزینه‌ای

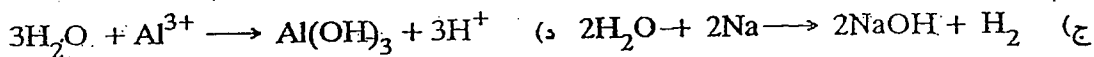
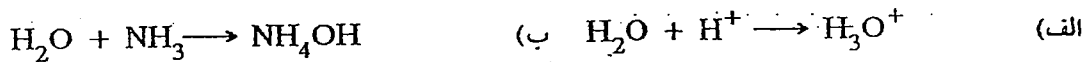
۱- کدام گونه شیمیایی، یک اسید لوویس است؟

- الف) NH_3 ب) OH^- ج) BBr_3 د) PCl_3

۲- کدام گونه شیمیایی، یک باز لوویس است؟

- الف) AlCl_3 ب) CO ج) NH_4^+ د) NO_2^+

۳- کدام واکنش، نشان دهنده خصالت بازی آب بر اساس نظریه پروتشتد - لوری است؟

۴- در واکنش: $2\text{HF} \rightarrow \text{F}^- + \text{H}_2\text{F}^+$ ، کدام دو نقش را دارد؟

- I) اسیدی II) کاهندگی III) بازی IV) اکسیدکنندگی

- الف) I و III ب) I و IV ج) II و III د) II و IV

۵- در واکنش: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ ، اسید و باز پروتشتد به ترتیب کدام اند؟

- الف) NO_2^+ و H_2O ب) HSO_4^- و NO_2^+

- ج) HNO_3 و H_2SO_4 د) HNO_3 و H_2SO_4

۶- در واکنش: $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ، بر اساس نظریه پروتشتد - لوری، نقش آب کدام

است؟

- الف) حلال ب) باز ج) آمفوتر د) اسید

۷- باز مزدوج NH_4^+ کدام است؟

- الف) N^{3-} ب) NH^{2-} ج) NH_2^- د) NH_3

۸- اسید مزدوج PO_4^{3-} کدام است؟

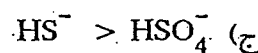
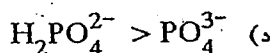
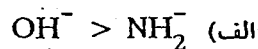
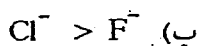
- الف) H_3PO_4 ب) HPO_4^{2-} ج) H_2PO_4^- د) H_2PO_3^-

۹- در کدام گزینه، مقایسه قدرت اسیدی دو ماده درست است؟

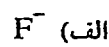
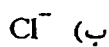
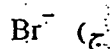
- الف) $\text{PH}_3 > \text{NH}_3$ ب) $\text{HNO}_2 > \text{HNO}_3$

- ج) $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_3$ د) $\text{H}_2\text{Te} > \text{HI}$

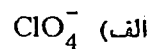
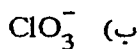
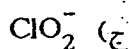
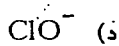
۱۰- در کدام گزینه، مقایسه قدرت بازی دو گونه شیمیایی درست است؟



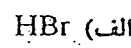
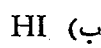
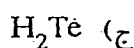
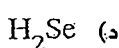
۱۱- کدام آنیون، باز ضعیفتری است؟



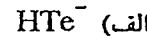
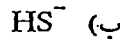
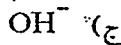
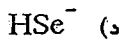
۱۲- کدام آنیون، باز قویتری است؟



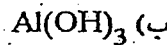
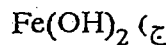
۱۳- کدام ماده، اسید قویتری است؟



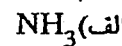
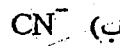
۱۴- کدام آنیون، باز قویتری است؟



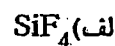
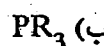
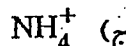
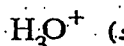
۱۵- کدام هیدروکسید، آلفوتر نیست؟



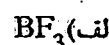
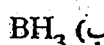
۱۶- کدام گونه، اسید لوویس است؟



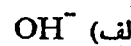
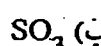
۱۷- کدام گونه، باز لوویس است؟



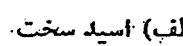
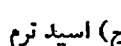
۱۸- کدام گونه، اسید سخت است؟



۱۹- کدام گونه، باز سخت است؟



۲۰- یون Ag^+ ، از نوع کدام گونه شیمیایی است؟



۲۱- پیریدین (C_5H_5N)، چگونه ترکیبی است؟

الف) باز سخت (ب) اسید سخت (ج) اسید نرم (د) باز نرم

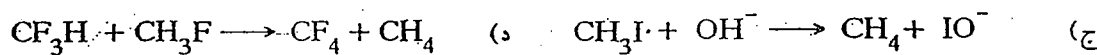
۲۲- BF_3 با کدام گونه بهتر واکنش و ترکیب پایدارتری تشکیل می‌دهد؟

الف) SO_2 (ب) BH_3 (ج) NH_3 (د) SCN^-

۲۳- سختی یک اسید، به کدام مورد ارتباطی ندارد؟

الف) الکترونگاتیوی (ب) تعداد اتمهای هیدروژن (ج) الکترونیخواهی (د) یونش

۲۴- براساس نظریه اسید و باز سخت و نرم، کدام واکنش به صورتی که معادله آن نوشته شده است، انجام نمی‌گیرد؟



۲۵- کدام گونه، حلال اسیدی بدون پروتون است؟

الف) دی اکسید گوگرد مایع (ب) سیانید هیدروژن

ج) دی متیل سولفوکسید (د) اتر

ج) سؤالهای آزمون سراسری کارشناسی ارشد

۱- در مقابل NH_3 به عنوان باز لویس، کدام مولکول ضعیفترین اسید لویس است؟ (۱۳۷۴-۷۵)الف) BF_3 ب) BCl_3 ج) BMe_3 د) BPh_3

۲- کدام اسید از همه ضعیفتر است؟ (۱۳۷۵-۷۶)

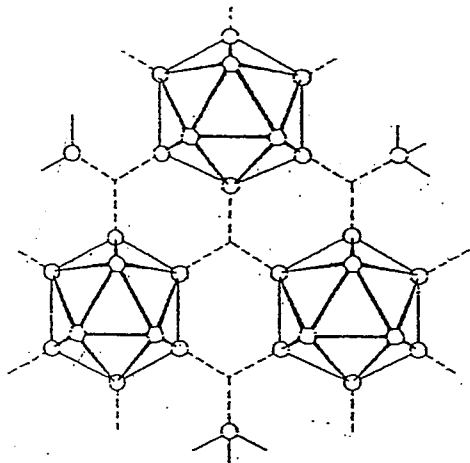
الف) HOS_3F ب) H_5IO_6 ج) HBrO_4 د) H_2CrO_4

۳- کدام ترتیب در مورد قدرت نسبی اسیدهای لویس درست است؟ (۱۳۷۶-۷۷)

الف) $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BMe}_3$ ب) $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BMe}_3$ ج) $\text{BBr}_3 > \text{BMe}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ د) $\text{BMe}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$

۴- کدام جسم حل شدنی در حلال ذکر شده، به صورت اسید عمل می‌کند؟ (۱۳۷۶-۷۷)

الف) CaCl_2 در POCl_3 ب) LiPBr_6 در PBr_5 ج) $\text{AsBr}_2(\text{NO}_3)$ در AsBr_3 د) KHF_2 در HF



فصل نهم

نظری کوتاه به شیمی توصیفی عنصرهای اصلی

در آغاز این فصل هیدروژن، خواص فیزیکی و اتمی، روشهای تهیه، خواص شیمیایی و کاربردهای آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس، خواص گروهی، روشهای تهیه، خواص شیمیایی و کاربردهای مهم عنصرهای اصلی به ترتیب: فلزهای اصلی گروه IA، فلزهای اصلی گروه IIA، عنصرهای اصلی گروههای IIIA، IVA، VA، VIA، VIIA و VIIIا مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

۹-۱ هیدروژن

وجود در طبیعت

هیدروژن یکی از عنصرهای فراوان در طبیعت است (از نظر فراوانی در مرتبه پانزدهم قرار دارد). به میزان 5×10^{-5} درصد در هوا به صورت گاز وجود دارد، به حالت ترکیب، ۱۴ درصد پوسته جامد زمین و $\frac{1}{9}$ آب را، تشکیل می‌دهد.

خواص اتمی و فیزیکی هیدروژن

با وجود اینکه، آرایش الکترونی اتم هیدروژن بسیار ساده است، هیدروژن به صورت گونه‌های بسیار متفاوت اتمی، یونی و مولکولی وجود دارد که بیشتر آنها شناخته شده‌اند. متداولترین این گونه‌ها عبارت‌اند از: H_2 , H , H^+ , H^- , H_2^+ , H_3^+ , ایزوتوپهای 1_1H , 2_1H (دوتریم: D) و 3_1H (تریتم: T)، D_2 , HD , DT و T_2 ایزومرهای اسپین هسته‌ای دو اتمی اورتو و پارادی هیدروژن، دی‌دوتریم و دی‌تریتم. هیدروژن طبیعی به طور عمده، ۹۹٫۹۸ درصد از 1_1H ، ۰٫۰۱۵۶ درصد از 2_1H و مقدار بسیار جزئی از 3_1H تشکیل شده است. در جدول ۱-۹ خواص اتمی ایزوتوپهای هیدروژن داده شده است.

جدول ۱-۹ خواص اتمی ایزوتوپهای هیدروژن

$^3_1H(T)$	$^2_1H(D)$	$^1_1H(H)$	خواص
۳٫۰۱۶۰۴۹	۲٫۰۱۴۱۰۲	۱٫۰۰۷۸۲۵	جرم اتمی نسبی
$\frac{1}{3}$	۱	$\frac{1}{2}$	عدد کوانتومی اسپین هسته
۲٫۹۷۸۸	۰٫۸۵۷۳۸	۲٫۷۹۲۷۰	اندازه حرکت مغناطیسی هسته
۱۰۴٫۶۸	۱۵٫۳۶۰	۱۰۰٫۵۶	فرکانس تشدید مغناطیسی هسته در (2.35 tesla/MHz)
۱٫۲۱	۰٫۰۰۹۶۴	۱٫۰۰۰	حساسیت نسبی NMR در میدان ثابت
سال $T_{1/2} = 12.325$ و β^-	پایدار	پایدار	پایداری رادیواکتیوی

پایداری H_2 از D_2 و T_2 کمتر و دماهای ذوب و جوش آن نیز پایتتر است. در جدول ۲-۹ خواص فیزیکی سه نوع هیدروژن داده شده است.

خواص هیدروژنهای اورتو و پارا

هرگاه، در مولکول هیدروژن اسپین دو هسته‌مسو (موازی) باشد، هیدروژن را اورتومی نامند. عدد کوانتومی اسپین دو هسته برابر (یعنی $+\frac{1}{2}$ و $+\frac{1}{2}$) و همترازی اسپین برابر ۳ است. هرگاه، در مولکول هیدروژن، دو اسپین

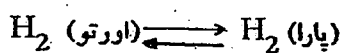
جدول ۹-۲ خواص فیزیکی H_2 ، D_2 و T_2

T_2	D_2	H_2	خواص
۲۰٫۶۲	۱۸٫۷۳	۱۳٫۹۵۷	دمای ذوب (K)
۲۵٫۰۴	۲۳٫۶۷	۲۰٫۳۹	دمای جوش (K)
۱٫۳۹۳	۱٫۲۲۶	۰٫۹۰۴	گرمای تبخیر ($kJ \cdot mol^{-1}$)
(۴۰٫۶۲)*	۳۸٫۳۵	۳۳٫۱۹	دمای بحرانی (K)
(۱۸٫۱)*	۱۶٫۴۳	۱۲٫۹۸	فشار بحرانی (atm)
۴۴۶٫۹	۴۴۳٫۳۵	۴۳۵٫۸۸	گرمای تفکیک ($kJ \cdot mol^{-1}$ و ۲۹۸٫۲ K)
۱۵٫۱	۱۸٫۵	۲۵٫۹	انرژی نقطه صفر ($kJ \cdot mol^{-1}$)
(۷۴٫۱۴)	۷۴٫۱۴	۷۴٫۱۴	فاصله بین هسته‌ای (pm)

* محاسبه شده

هسته‌ای ناهمسو (ضدموازی) باشد، هیدروژن را پارا می‌گویند. در این صورت، اسپین هسته‌ای حاصل برابر صفر و چندگانه‌گی اسپین برابر ۱ است.

تبدیل این دو حالت به یکدیگر، مستلزم یک جهش غیرمجاز از یک حالت سه‌تایی به یک حالت یکتایی است. به همین دلیل، به طور معمول، کند است. این دو نوع هیدروژن به حالت تعادل وجود دارند:



سطح انرژی هیدروژن پارا پایتتر است و در دماهای پایتتر، بیشتر تشکیل می‌شود. در بالاتر از دمای صفر کلرین، مولکول دی‌هیدروژن ۱۰۰٪ به صورت پاراست اما با بالا رفتن دما، غلظت تعادلی هیدروژن اورتو به تدریج افزایش می‌یابد و در بالاتر از دمای معمولی، نسبت این دو نوع ایزومر به ۳ مولکول هیدروژن پارا در مقابل ۱ مولکول هیدروژن اورتو می‌رسد. یعنی، ممکن است که هیدروژن پارای خالص به دست آورد، اما هرگز نمی‌توان نمونه‌ای که شامل بیش از ۲۵٫۱ درصد هیدروژن اورتو باشد، به دست آورد.

این دو نوع هیدروژن، در خواص فیزیکی تفاوت اندکی با یکدیگر دارند. دمای ذوب هیدروژن پاره اندکی از دمای ذوب هیدروژن اورتو پایتر است و به روش کروماتوگرافی گازی در دمای پایین، می توان آن را از هیدروژن اورتو جدا کرد.

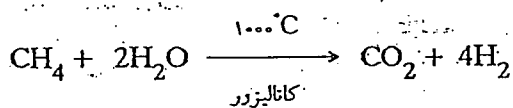
روشهای تهیه هیدروژن

(I) روشهای مهم صنعتی

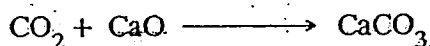
هیدروژن را در صنعت به روشهای متفاوتی تهیه می کنند. متداولترین این روشها عبارتند از:

• تجزیه کاتالیزوری آلکانها به وسیله بخار آب در مجاورت کاتالیزور:

این روش متداولترین راه تهیه گاز هیدروژن در صنعت است و در کشور ما گاز هیدروژن را از تأثیر بخار آب بر گاز طبیعی که قسمت عمده آن از گاز متان است، به دست می آورند:

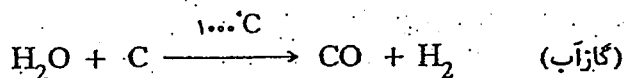


مخلوط گازهای حاصل را از روی آهک مرطوب کافی می گذرانند تا گاز CO_2 جذب و از گاز متان (که با آهک واکنش نمی دهد) جدا شود:



• تجزیه بخار آب به وسیله زغال کک سرخ شده:

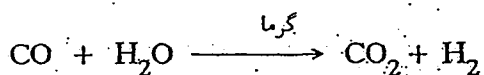
در این روش، بخار آب داغ را از روی زغال افروخته در دمای 1000°C عبور می دهند.



این روش در کشورهای اروپایی که دسترسی کمتری به منابع گاز طبیعی دارند، متداولتر است.

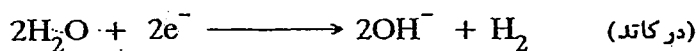
• کاهش آب به وسیله گاز CO :

از واکنش بخار آب با گاز CO در دمای بالا، در صنعت، گاز هیدروژن تهیه می کنند:



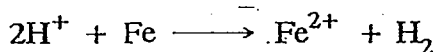
● برقکافت (الکترولیز) محلول رقیق الکترولیتها:

هیدروژن به عنوان یک فرآورده قرصی، از برقکافت (الکترولیز) محلول الکترولیتها در کاتد دستگاه برقکافت (محلول رقیق برخی از نمکها) تولید می‌شود.



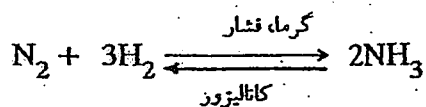
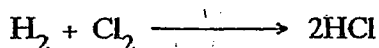
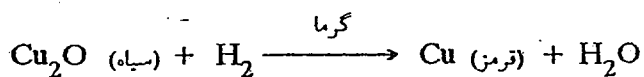
(II) روش آزمایشگاهی:

در آزمایشگاه، هیدروژن را به طور معمول از تأثیر محلول رقیق سولفوریک اسید یا هیدروکلریک اسید بر فلزهای فعالی مانند آهن و روی به دست می‌آورند:



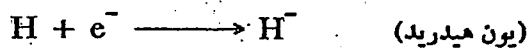
توجه: دوتریم را از تقطیر جزء به جزء آب و برقکافت محلول قلیایی، اما تریتیم را از راه واکنش هسته‌ای تهیه می‌کنند. خواص شیمیایی هیدروژن

چون انرژی لازم برای تفکیک پیوند H-H زیاد (حدود $104 \text{ kcal.mol}^{-1}$) است، هیدروژن مولکولی در دمای معمولی فعالیت زیادی ندارد، اما اتم هیدروژن بسیار فعال و عامل کاهنده بسیار قوی است. بسیاری از مواد اکسیژن‌دار را می‌کاهد و با بسیاری از عنصرها به ویژه هالوژنها، اکسیژن، نیتروژن و حتی فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی سبک در گرما واکنش می‌دهد:

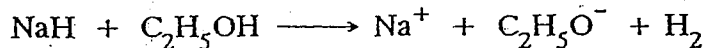
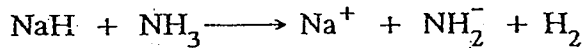
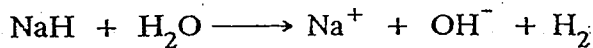


هیدروژن در محلول اسیدها به صورت پروتون آبیوش شده (H_3O^+) وجود دارد، اما در بلور هیدریدهای

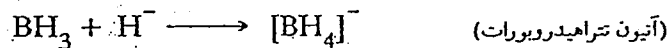
یونی مانند LiH با جذب یک الکترون به صورت یون هیدرید (H^-) در می‌آید.



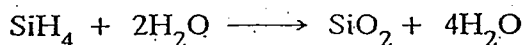
چون این آنیون ناپایدار است، در حلالهای پروتونی مانند آب، آمونیاک مایع و الکل، مولکول H_2 را به وجود می‌آورد. از این رو، هیدریدهای نمکی به شدت در آب، آمونیاک مایع و الکل مطابق واکنشهای زیر تجزیه می‌شوند:



همچنین، این آنیون می‌تواند در تشکیل آنیونهای کمپلکس (هیدریدهای کمپلکس) شرکت کند:



در تشکیل مولکول H_2 ، ترکیبهای آلی، آب، آمونیاک، هالیدهای هیدروژن و غیره، هیدروژن با به اشتراک گذاشتن یک الکترون در برقراری پیوند کووالانسی شرکت می‌کند. در مورد ترکیبهای دوتایی هیدروژن با هالوژن‌ها، اکسیژن و گوگرد، این ترکیبها خاصیت اسیدی، اما در مورد نافلزهای دیگر، خصالت بازی یا خنثی دارند. بیشتر ترکیبها در آب و یا اسید تجزیه می‌شوند. برای مثال، در مورد SiH_4 داریم:



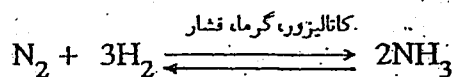
هیدروژن با بسیاری از فلزهای واسطه (به ویژه نیکل، پالادیم و پلاتین) ترکیبهای درون شبکه‌ای به نام هیدریدهای فلزی به وجود می‌آورد که فرمول استوکیومتری مشخصی ندارند. انرژی پیوند بین اتمهای هیدروژن و فلز در این نوع ترکیبها به نسبت کم است. برای مثال، انرژی پیوند $\text{Ni}-\text{H}$ ، حدود ۳۷ کیلوکالری بر مول است. بر همین اساس است که می‌توان نقش کاتالیزوری فلزهای واسطه را در واکنشهای هیدروژن‌دار کردن ترکیبهای آلی سیر نشده، مانند روغنهای نباتی، آلکنها، آلکینها و غیره توجیه کرد.

کاربردهای مهم هیدروژن

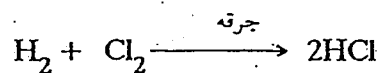
هیدروژن در صنعت کاربردهای مهمی دارد. نمونه‌هایی از این کاربردها عبارت‌اند از:

(۱) هیدروژن‌دار کردن ترکیبهای آلی سیر نشده، به ویژه روغنهای نباتی، آلکنها و آلدهیدها.

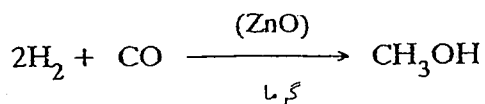
(۲) تهیه آمونیاک به روش هابر:



(۳) تهیه هیدروکلریک اسید:



(۴) تهیه متانول :



۲-۹ فلزهای قلیایی (فلزهای اصلی گروه IA)

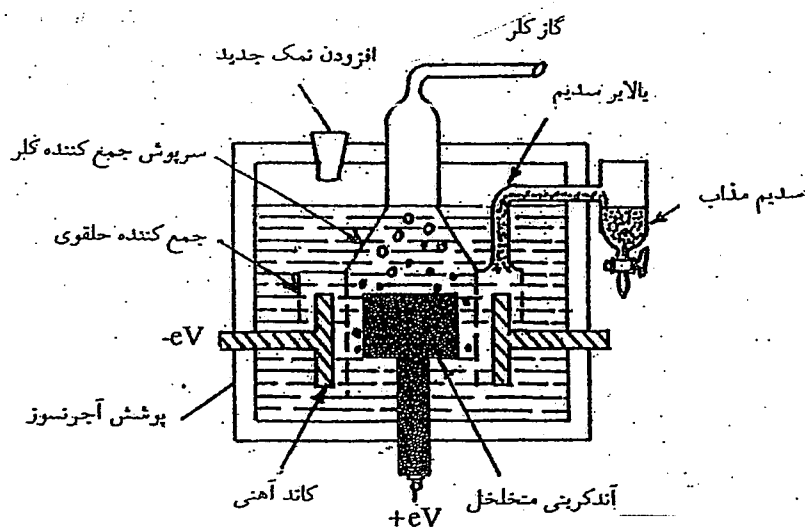
فلزهای قلیایی عبارت اند از: لیتیم، سدیم، پتاسیم، روییدیم، سزیم و فرانسیم که جزء الکتروپوزیتیو ترین عنصرها و فعالترین (واکنش پذیرترین) عنصرهای فلزی اند.

وجود در طبیعت

سدیم به طور عمده به صورت سدیم کلرید (NaCl)، سدیم نیترات (NaNO_3) و سدیم سولفات (Na_2SO_4)، پتاسیم به طور عمده به صورت کارنالیت (KCl ، $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، شوره (KNO_3)، پتاسیم کلرید (KCl) و پتاسیم سولفات (K_2SO_4) در طبیعت وجود دارند. لیتیم، روییدیم و سزیم به نسبت کم و به صورت سیلیکات در طبیعت یافت می‌شوند. فرانسیم به علت پرتوزا (رادیواکتیو) بودن و ناپایداری زیاد، در طبیعت وجود ندارد.

طرز تهیه

فلزهای قلیایی را به طور معمول، از برقکافت کلرید آنها در حالت مذاب تهیه می‌کنند. برای نمونه، چگونگی تهیه سدیم به روش برقکافت سدیم کلرید مذاب در شکل ۹-۱ نشان داده شده است.

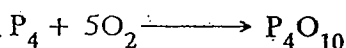
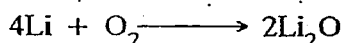
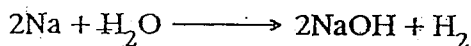


شکل ۹-۱ طرح ساده‌ای از تهیه سدیم به روش برقکافت سدیم کلرید مذاب

خواص گروهی

• فلزهای قلیایی همگی در لایه ظرفیت اتم خود، تنها یک الکترون در تراز s دارند و به آسانی می‌توانند این الکترون را از دست بدهند و به کاتیون M^+ ، با آرایش الکترونی گاز نجیب قبل از خود درآیند. از این رو، تنها با عدد اکسایش +۱ در ترکیبها وجود دارند.

• انرژی نخستین یوتش و پتانسیل کاهش الکتروداستاندارد آنها در مقایسه با فلزهای دیگر کمترین است. از این رو، فعالترین فلزها محسوب می‌شوند. در شرایط معمولی با آب و اکسیژن هوا ترکیب می‌شوند و در گرما، با بسیاری از نافلزها واکنش می‌دهند.



• تمام ترکیبهای آنها یونی‌اند یا به طور عمده خصلت یونی دارند (در حالت گازی، مولکول دو اتمی با یک پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. در ترکیبهای آلی - فلزی، پیوند اتم آنها یا اتمهای الکترون‌نگاتیو O ، N و C تا حدی خصلت کووالانسی دارد).

• تمام ترکیبهای آنها در آب حل می‌شود. البته، نمکهای اسیدهای ضعیف یا لیتیم، در آب کم حل می‌شود. تنها ترکیب نامحلول سدیم، سدیم استات روی - اوراتیل با فرمول: $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ است. آنیونهای حجیم مانند IO_4^- ، ClO_4^- ، PtCl_6^{2-} ، $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ و ... با کاتیونهای حجیم این گروه مانند K^+ ، Rb^+ ، Cs^+ و NH_4^+ ، در آب به نسبت کم حل می‌شوند. در $\text{LiClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ حتی در حالت جامد، کاتیون به صورت آبپوش شده وجود دارد و برعکس. پتاسیم کلرات به خوبی در آب حل می‌شود.

• همه فلزهای این گروه در سیستم مکعبی مرکز پر (B.C.C) متبلور می‌شوند. چون این سیستم تبلور، نیم انباشته و فاصله میان اتمهای فلز در آن زیاد است، انرژی شبکه بلور آنها به نسبت کم است. از این رو، سختی و دمای ذوب آنها پایین است.

• غیر از سزیم که جلای زرد طلایی دارد، همگی جلای تیره‌ای دارند.

• فلزهای قلیایی همگی نرم‌اند. البته لیتیم، به نسبت سخت (اما نرمتر از سرب) است.

در جدول ۹-۳ خواص فیزیکی فلزهای قلیایی آورده شده است.

جدول ۹-۲ خواص فیزیکی فلزهای قلیایی

خواص	Li	Na	K	Rb	Cs
دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	۱۸۰٫۵	۹۷٫۸	۶۳٫۲	۳۹٫۰	۲۸٫۵
دمای جوش ($^{\circ}\text{C}$)	۱۳۴۷	۸۸۱٫۴	۷۶۵٫۵	۶۸۸	۷۰۵
چگالی (g/cm^3 ، ۲۰°C)	۰٫۵۳۴	۰٫۹۶۸	۰٫۸۵۶	۱٫۵۳۲	۱٫۹۰
گرمای تبخیر مولی ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	۱۴۸	۹۹	۷۹	۷۶	۶۷

ویژگیهای اتمی این فلزها در جدول ۹-۴ آورده شده است.

روند تغییر خواص عنصرهای این گروه

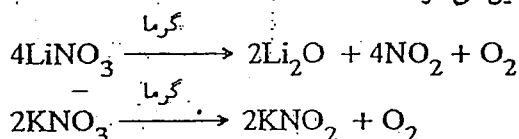
تغییر خواص عنصرهای این گروه نسبت به عدد اتمی، روندی به نسبت منظم دارد که در مورد عنصرهای گروههای دیگر مشاهده نمی شود. برای مثال، دمای ذوب، انرژی نخستین یونش، الکترونگاتیوی، انرژی شبکه بلور و سختی آنها با افزایش عدد اتمی به طور منظم کاهش می یابد؛ در مقابل، شعاعهای اتمی و یونی و واکنش پذیری آنها به طور منظم افزایش می یابد.

جدول ۹-۴ جدول خواص اتمی فلزهای قلیایی

خواص	${}^3\text{Li}$	${}^{11}\text{Na}$	${}^{19}\text{K}$	${}^{37}\text{Rb}$	${}^{55}\text{Cs}$	${}^{87}\text{Fr}$
تعداد ایزومرهای طبیعی	۲	۱	۳	۲	۱	۱
وزن اتمی نسبی	۶٫۹۴۱ (± ۰۰۳)	۲۲٫۹۸۹۷	۳۹٫۰۹۸۳	۸۵٫۴۶۷۸ (± ۰۰۴)	۱۳۲٫۹۰۵	(۲۲۳)
آرایش الکترونی اتم	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	$[\text{Xe}]6s^1$	$[\text{Rn}]7s^1$
انرژی نخستین یونش ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	۵۲۰٫۱	۴۹۵٫۷	۴۱۸٫۶	۴۰۲٫۹	۳۷۵٫۶	~۳۷۵
گرمای تفکیک ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{M}_2$)	۱۰۷٫۸	۷۳٫۳	۴۹٫۹	۴۷٫۳	۴۳٫۶	-
شعاع فلزی (\AA) در ترکیبهای ۶ کوئوردیناسیونی	۱٫۵۲	۱٫۸۶	۲٫۲۷	۲٫۴۸	۲٫۵۶	-
شعاع یونی (\AA)	۰٫۷۶	۱٫۰۲	۱٫۳۸	۱٫۵۲	۱٫۶۷	(۱٫۸۰)
$E^{\circ}(\text{M}^{2+}(\text{aq}) / \text{M}(\text{s}))$ (ولت)	-۲٫۰۳	-۲٫۷۱۳	-۲٫۹۲۵	-۲٫۹۲	-۲٫۹۲	-

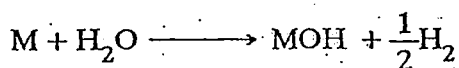
خواص شیمیایی

لیتیم با عنصرهای دیگر این گروه در برخی خواص تفاوت دارد. برای مثال، فلزی به نسبت کم اثر است و با آب به آرامی واکنش می‌دهد. برخلاف عنصرهای دیگر این گروه، با استیلن واکنش نمی‌دهد، برخلاف آنها، با نیتروژن در دمای 25°C واکنش می‌دهد و لیتیم نترید (Li_3N) را به وجود می‌آورد. از این رو، برای جذب نیتروژن به کار می‌رود. لیتیم از نظر پایداری و تجزیه گرمایی نترات نیز با فلزهای دیگر قلبایی تفاوت دارد. زیرا لیتیم نترات، بر اثر گرما به اکسید، اما نترات فلزهای قلبایی دیگر، به نیتريت تبدیل می‌شود:

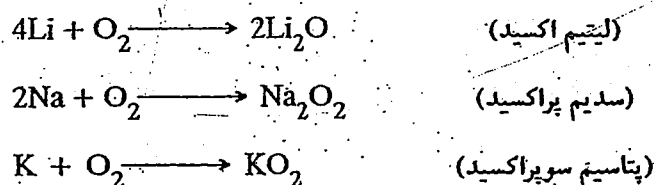


لیتیم در بسیاری از خواص، مشابه منیزیم است (تشابه قطری).

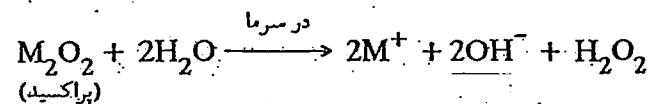
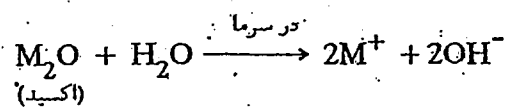
سدیم به شدت، پتاسیم با اشتعال و رویدیم و سزیم با انفجار یا آب واکنش می‌دهند، گاز هیدروژن و محلول هیدروکسید را که به شدت قلبایی است، به وجود می‌آورند. معادله کلی این واکنشها چنین است:

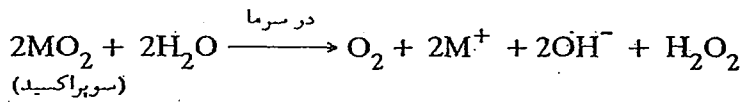


در اکسیژن هوا به اکسید تبدیل می‌شوند، اما در اکسیژن خالص، لیتیم به Li_2O (همراه با اندکی Li_2O_2)، سدیم به Na_2O_2 تبدیل می‌شود (در فشار و دمای بالاتر کمی Na_2O نیز تشکیل می‌شود)، اما عنصرهای دیگر این گروه به سوپراکسید (MO_2) تبدیل می‌شوند.



هر سه نوع اکسید این فلزها، ساختار یونی دارند و با آب واکنش می‌دهند:





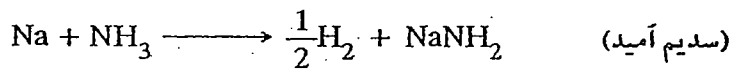
مثال ۹-۱

چرا با افزایش عدد اتمی فلزهای قلیایی، تمایل آنها به تشکیل پراکسید و سوپراکسید بیشتر می‌شود؟

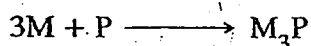
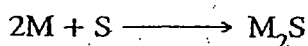
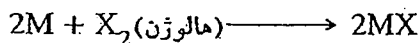
حل:

دلیل تشکیل پراکسید و سوپراکسید با عنصرهای پایتتر این گروه، بزرگتر بودن اتم آنها و تمایل آنها به ترکیب شدن با آنیونهای بزرگتر برای به دست آوردن پایداری بیشتر است.

همه فلزهای قلیایی یا الکل واکنش می‌دهند و الکوکسید (RO^-) تشکیل می‌دهند که در واکنشهای هسته دوستی اهمیت دارد. با آمونیاک مایع واکنش می‌دهند و سدیم آمید (NaNH_2) تولید می‌کنند. به دلیل حلالپوشی الکترون، محلول حاصل رنگی می‌شود (در مورد سدیم، محلول حاصل آبی رنگ است). با آمینها نیز ترکیبهای مشابهی به وجود می‌آورند که در واکنشهای آلی - فلزی اهمیت دارند:



با هالورژنها، گوگرد، سلنیم، تلور، فسفر، آرسنیک و آنتیموان نیز در گرما واکنش می‌دهند:



کاربردهای مهم

لیتیم برای افزودن استحکام فلزهایی مانند روی، منیزیم و آلومینیم به آنها افزوده می‌شود و در تهیه ترکیبهای آلی - لیتیم مصرف می‌شود. سدیم به صورت آلیاژ با سرب، در تهیه سرب تتراتیل (ماده ضد کوش) برای افزودن به بترین مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلیاژ سدیم با پتاسیم (مایع) در انتقال گرما و خنک کردن رآکتورهای هسته‌ای مصرف می‌شود. سدیم (به صورت پخش شده روی سدیم کربنات)، به عنوان کاتالیزور در بسیاری از واکنشهای افزایشی آلکها و نیز به عنوان عامل کاهنده قوی در شیمی کاربرد دارد. از پتاسیم نیز به عنوان عامل کاهنده قوی استفاده می‌شود. سزیم در تهیه سلول فوتوالکتریک به کار می‌رود (زیرا انرژی یونش آن بسیار کم است).

شناسایی فلزهای قلیایی و ترکیبهای آنها بر اساس رنگ شعله

هر یک از فلزهای قلیایی و ترکیبهای آنها رنگ مشخصی در شعله به وجود می‌آورند. دلیل این رویداد، آن است که الکترون لایه خارجی اتم آنها می‌تواند به آسانی برانگیخته شود و این کار را از راه جذب انرژی کوآنتومهای معینی از ناحیه مرئی تابشهای الکترومغناطیسی (نور سفید) انجام می‌دهد و سبب ایجاد رنگهای مشخص می‌شود. خواص این رنگها، اساس تشخیص و تعیین مقدار آنها در روش نورشعله‌سنجی و طیف‌نمایی جذب اتمی است. رنگ شعله و طول موجهای جذب شده مربوط به هر یک از فلزهای قلیایی، در جدول ۹-۵ داده شده است.

جدول ۹-۵ رنگ فلزهای قلیایی در شعله و طول موجهای جذب شده

عنصر	لیتیم	سدیم	پتاسیم	روبیدیم	سزیم
رنگ شعله	قرمز تند	زرد	بنفش	قرمز متمایل به بنفش	آبی
طول موج (nm) λ	۶۷۰٫۸	۵۸۹٫۲	۷۶۶٫۵	۷۸۰٫۰	۴۵۵٫۵

۹-۳ فلزهای قلیایی خاکی (فلزهای گروه IIA)

این فلزها عبارت‌اند از بریلیم، منیزیم، کلسیم، استرونتیم، باریم و رادیم که فلزهای به نسبت واکنش پذیرند.

وجود در طبیعت

بریلیم در طبیعت به صورت بیرویل $\text{Be}_3\text{Al}(\text{SiO}_3)_6$ ، منیزیم به طور عمده به صورت دولومیت $(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3)$ و کارنالیت $(\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، در سیلیکاتهای طبیعی و نمکهای محلول در آب دریا وجود دارد. کلسیم به صورت انواع کربناتها، سنگ گچ $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، دولومیت و سیلیکاتها یافت می‌شود. استرونتیم، به طور عمده به صورت استرونتیت (SrCO_3) و باریم به صورت باریت (BaSO_4) در طبیعت وجود دارد. رادیم بسیار کمیاب است (در سنگ معدن اورانیم به صورت ناخالصی یافت می‌شود).

فلزهای قلیایی خاکی، جلای سفید تیره‌ای دارند و به نسبت نرم‌اند. دماهای ذوب و جوش، چگالی، گرماهای ذوب و تبخیر آنها از فلزهای قلیایی هم‌دوره خود، بالاتر است. دلیل آن، بیشتر بودن تعداد الکترونها لایه ظرفیت اتم، کوچکتر بودن شعاع فلزی آنها و متبلور شدن در سیستمهای انباشته‌تر است. خواص فیزیکی این فلزها در جدول

۹-۶ گردآوری شده است.

جدول ۹-۶ خواص فیزیکی فلزهای قلیایی خاکی

خواص	برلییم	متیزیم	کلسیم	استرنسیم	باریم	رادیوم
دمای ذوب (°C)	۱۲۸۷	۶۴۹	۸۳۹	۷۶۸	۷۲۷	(۷۰۰)
دمای جوش (°C)	~۲۵۰۰	۱۱۰۵	۱۴۹۴	۱۳۸۱	(۱۸۵۰)	(۱۷۰۰)
چگالی (g/cm ³ , ۲۰°C)	۱٫۸۴۸	۱٫۷۳۸	۱٫۵۵	۲٫۶۳	۳٫۶۲	۵٫۵
گرمای تبخیر مولی (kJ.mol ⁻¹)	۳۰۹	۱۲۷٫۴	۱۵۵	۱۵۸	۱۳۶	(۱۱۳)

در جدول ۹-۷، برخی از خواص اتمی فلزهای قلیایی خاکی آورده شده است.

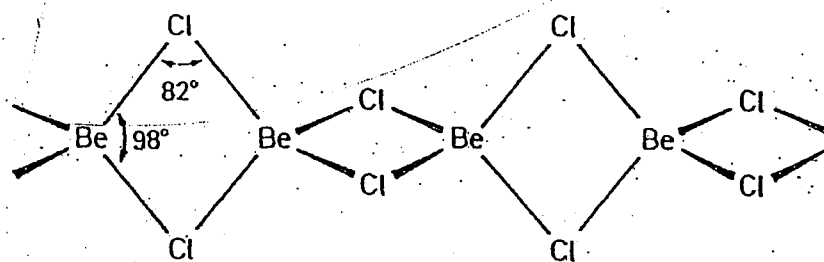
جدول ۹-۷ خواص اتمی فلزهای قلیایی خاکی

خواص	۴Be	۱۲Mg	۲۰Ca	۳۸Sr	۵۶Ba	۸۸Ra
تعداد ایزوتوپهای طبیعی	۱	۲	۶	۴	۷	۴
وزن اتمی نسبی	۹٫۰۱۲۱۸	۲۴٫۳۰۵	۴۰٫۰۸	۸۷٫۶۲	۱۳۷٫۳۳	۲۲۶٫۰۲۵۴
آرایش الکترونی اتم	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	[Rn]7s ²
انرژی نخستین یونش (kJ.mol ⁻¹)	۸۹۹٫۲	۷۳۷٫۵	۵۸۹٫۶	۵۴۹٫۲	۵۰۲٫۷	۵۰۹٫۱
شعاع فلزی (Å)	۱٫۱۲	۱٫۶۰	۱٫۹۷	۲٫۱۵	۲٫۲۲	-
شعاع یونی (Å)	۰٫۲۷	۰٫۷۲	۱٫۰۰	۱٫۱۸	۱٫۳۵	۱٫۴۸
$E^{\circ}(M^{2+}(aq) / M(s))$ (ولت)	-۱٫۸۵	-۲٫۳۷	-۲٫۸۷	-۲٫۸۹	-۲٫۹۱	-۲٫۹۲

خواص شیمیایی

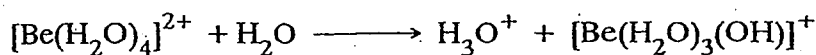
انرژیهای نخستین و دومین یونش فلزهای قلیایی خاکی به نسبت کم، اما انرژی سومین یونش آنها بسیار بالاست. از این رو، در واکنشهای شیمیایی، به آسانی دو الکترون لایه ظرفیت اتم خود را از دست می دهند و به کاتیون M^{2+} با آرایش الکترونی اتم گاز نجیب قیل از خود، تبدیل می شوند (با عدد اکسایش دیگری، در ترکیبها شرکت نمی کنند). اصولاً بعد از فلزهای قلیایی فعالترین فلزها محسوب می شوند. مانند فلزهای قلیایی، در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی شوند. اگر چه انرژی نخستین و دومین یونش آنها نسبت به انرژی یونش فلزهای قلیایی بیشتر است. اما در مقابل، انرژی آیونشی و انرژی شبکه بلور ترکیبهای یونی فلزهای قلیایی بیشتر است (از این رو، در محلول و ضمن تشکیل ترکیبهای یونی، به آسانی به کاتیون M^{2+} تبدیل می شوند).

بریلیم، خواص به نسبت متفاوتی با عنصرهای دیگر این گروه دارد. زیرا شعاع اتمی آن به نسبت کوچک و پتانسیل یونی کاتیون Be^{2+} بسیار زیاد است. از این رو، مانند کاتیون Al^{3+} (تشابه قطری بریلیم با آلومینیم) سبب قطبش شدید آنیونها می شود و به طور عمده پیوند کووالانسی تشکیل می دهد (در صورتی که فلزهای دیگر این گروه به طور عمده پیوندهای یونی تشکیل می دهند). برای مثال، $BeCl_2$ ترکیبی کووالانسی است و در حالت جامد به صورت پلیمر با ساختار زنجیری (با عدد کوئوردیناسیون ۴) در می آید:



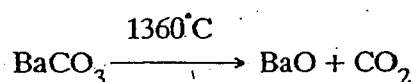
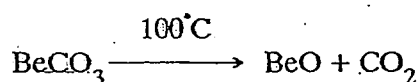
بریلیم سولفید و بریلیم اکسید در حالت گازی ساختار کووالانسی دارند، اما در حالت جامد شبکه فضایی با عدد کوئوردیناسیون ۴ به وجود می آورند (مانند بلاندری). همچنین، با مواد آلی قطبی مانند الکل و اتر، ترکیب اضافی با فرمول مولکولی $BeCl_2(OEt)_2$ تشکیل می دهد.

یون آیونش شده Be^{2+} ، پتانسیل یونی (یا چگالی بار مثبت) زیاد و بر اثر آبکافت، خاصیت اسیدی دارد:

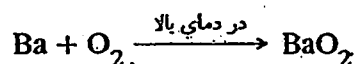
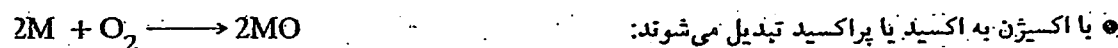


منیزیم خواصی حد واسط بریلیم و عنصرهای دیگر این گروه دارد. اکسید و هیدروکسید آن مانند بریلیم اکسید و بریلیم هیدروکسید در آب بسیار کم حل می‌شود. بریلیم و منیزیم، برخلاف عنصرهای دیگر این گروه، در دمای معمولی با آب واکنش نمی‌دهند. اما با بسیاری از نافلزها در دمای معمولی یا بر اثر گرما واکنش می‌دهند.

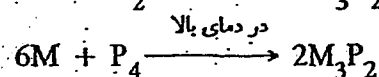
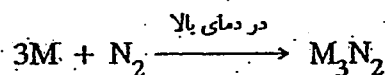
تفاوت عمده فلزهای قلیایی خاکی با فلزهای قلیایی در این است که بسیاری از ترکیبهای آنها در آب نامحلول‌اند. غیر از نیترات، استات و هالید (به جز CaF_2)، تمکهای دیگر آنها در آب حل نمی‌شوند. انحلال‌پذیری (حلالیت) اکسید و هیدروکسید آنها با افزایش عدد اتمی افزایش می‌یابد. اما انحلال‌پذیری سولفات و کرومات آنها با افزایش عدد اتمی آنها کم می‌شود (با افزایش عدد اتمی، اثرژی آبپوشی آنها بیش از اثرژی شبکه بلور آنها کاهش می‌یابد). برخی از ترکیبهای آنها مانند MgBr_2 ، MgI_2 و CaCl_2 که خصلت کووالانسی قابل توجهی دارند و به همین دلیل با تشکیل ترکیبهای اضافی مانند $\text{MX}_2(\text{OEt})_2$ ، در حلالهای آلی قطبی مانند الکل حل می‌شوند. با افزایش عدد اتمی پایداری کربنات و نیترات آنها در مقابل گرما، افزایش می‌یابد. برای مثال، بریلیم کربنات در دمای 100°C ولی باریم کربنات در دمای 1360°C تجزیه می‌شود.



خواص شیمیایی فلزهای قلیایی خاکی را می‌توان چنین خلاصه کرد:

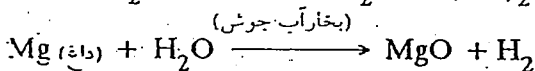
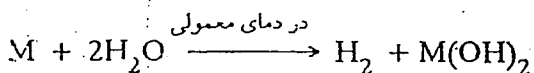


\bullet با نیتروژن و فسفر در دمای بالا واکنش می‌دهند:



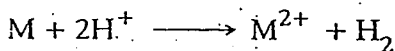


• کلسیم، استروسیم و باریوم با آب در دمای معمولی واکنش می‌دهند، اما منیزیم اگر داغ باشد، با بخار آب جوش واکنش می‌دهد:

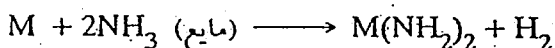


(بریلیم حتی در دمای سرخ با آب واکنش نمی‌دهد).

• با هیدروکلریک اسید، محلول رقیق سولفوریک اسید و استیک اسید واکنش می‌دهند و هیدروژن آزاد می‌کنند:

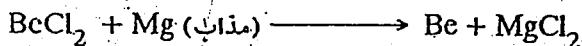


• کلسیم، استروسیم و باریوم، مانند فلزهای قلیایی با آمونیاک مایع واکنش می‌دهند:



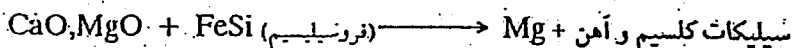
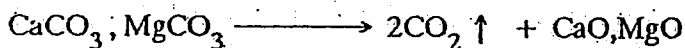
روشهای تهیه

بریلیم را در صنعت به روش کاهش کلرید یا اکسید آن به وسیله فلز کلسیم یا منیزیم تهیه می‌کنند:



منیزیم را به صورت هیدروکسید از آب دریا جدا می‌سازند و به صورت کلرید در می‌آورند، پس از بی‌آب کردن:

آن را ذوب و پرتکافت می‌کنند. منیزیم را از تجزیه گرمایی دولومیت نیز، طبق واکنشهای زیر تهیه می‌کنند:



کاربردهای فلزهای قلیایی خاکی

چون بریلیم، پرتوهای X را از خود عبور می‌دهد، از آن در تهیه دربیچه دستگاههای مولد پرتوهای X استفاده

می‌کنند، چون دیرگداز و پوشاننده است و خواص سرامیکی دارد، در ساختار رآکتور اتمی مصرف می‌شود، با نیکل

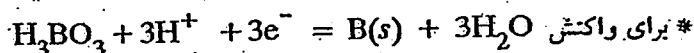
آلیاژی می‌دهد که در مقابل آب دریا مقاوم است. از این رو، در کشتی سازی مصرف می‌شود. کلسیم به عنوان کاهنده در استخراج فلزها (به ویژه لانتانیدها و آکتینیدها) مصرف می‌شود. به دلیل میل ترکیبی زیادی که با اکسیژن و نیتروژن دارد، برای جذب هوای مخلول در فلزهای مذاب و در تخلیه کامل هوای داخل لامپهای الکتریکی ازان استفاده می‌شود. منیزیم، در تهیه آلیاژهای سبک و بسیار محکم به ویژه با آلومینیم، در صنعت هواپیما سازی مصرف می‌شود (به صورت واکنشگر گرینارد در تهیه مواد آلی نیز کاربرد دارد).

۹-۴ عنصرهای اصلی گروه سوم (IIIA)

گروه سوم شامل شش عنصر اصلی: بور، آلومینیم، گالیم، ایندیم و تالیم است. خواص فیزیکی این عناصر در جدول ۸-۹ آمده است.

جدول ۸-۹ خواص فیزیکی عنصرهای اصلی گروه سوم

خواص	بور	آلومینیم	گالیم	ایندیم	تالیم
دمای ذوب (°C)	۲۱۸۰	۶۶۰٫۳۷	۲۹٫۷۸	۱۵۶٫۶۱	۳۰۲٫۵
دمای جوش (°C)	~۳۶۵۰	۲۴۶۷	۲۴۰۳	۲۰۸۰	۱۴۵۷
چگالی (g/cm ³ ، ۲۰°C)	۲٫۳۵	۲٫۶۹۹	۵٫۹۰۴	۷٫۳۱	۱۱٫۸۵
سختی (Mohs)	۱۱	۲٫۷۵	۱٫۵	۱٫۲	۱٫۲-۱٫۳
گرمای تبخیر مولی (kJ.mol ⁻¹)	۵۰۴٫۵	۲۹۰٫۸	۲۷۰٫۳	۲۳۱٫۸	۱۶۶٫۱
$E^{\circ}(M^{3+}(aq) / M(s))$ (ولت)	-۰٫۸۷*	-۱٫۶۶	-۰٫۵۶	-۰٫۳۴	۱٫۲۶

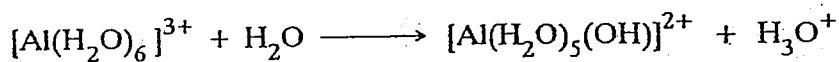


خواص اتمی عنصرهای اصلی گروه سوم، در جدول ۹-۹ گردآوری شده است.

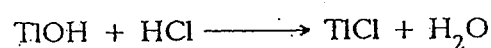
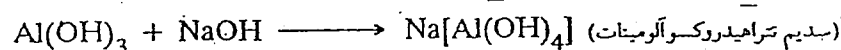
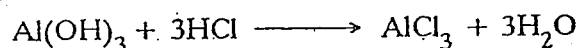
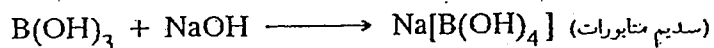
پتانسیل یونی عنصرهای اصلی این گروه (به ویژه بور و آلومینیم) به نسبت زیاد است. از این رو، تمایل زیادی به

تشکیل یون کمپلکس $[MX_4]^-$ چهاروجهی مانند BF_4^- ، $AlCl_4^-$ و $Al(OH)_4^-$ دارند. کاتیون آبپوش شده آنها

به شدت آبکافت (هیدرولیز) می‌شود و محلول را اسیدی می‌کند:



برخلاف عنصرهای دیگر این گروه، ترکیبهای دوتایی بور تمایل زیادی به تشکیل ترکیبهای دیمر (مانند B_2H_6 یا Cl_4B_2) دارند. اکسید و هیدروکسید بور $[\text{B}(\text{OH})_3]$ و B_2O_3 ، خاصیت اسیدی دارند. اما اکسید و هیدروکسید آلومینیم و گالیم خصلت آمفوتری، اکسید و هیدروکسیدهای ایندیم و تالیم خصلت بازی دارند:



مثال ۹-۲

دلیل اساسی تفاوت بور با عنصرهای اصلی هم گروه آن چیست؟

حل:

چون، شعاع اتم بور به نسبت کوچک است، پتانسیل یونی و قدرت قطبی‌کنندگی کاتیون B^{3+} بسیار زیاد است، تمایل زیادی به تشکیل پیوند کووالانسی دارد. از این رو، کاتیون مجزایی به صورت B^{3+} در ترکیبهای آن شناخته نشده است (یعنی ترکیبهای یونی تشکیل نمی‌دهد).

آلومینیم نیز (مانند بریلیم) تا اندازه‌ای تمایل به تشکیل پیوندهای کووالانسی دارد (برای مثال، آلومینیم کلرید، ترکیبی کووالانسی است که حتی در حالت مذاب جریان برق را عبور نمی‌دهد و تجزیه نمی‌شود).

عنصرهای این گروه از نظر عدد اکسایش نیز تفاوتی با هم دارند. بور و آلومینیم تنها با عدد اکسایش +۳ در ترکیبها شرکت می‌کنند. در صورتی که برای سه عنصر دیگر این گروه، علاوه بر عدد اکسایش +۳، عدد اکسایش +۱ نیز شناخته شده است (عدد اکسایش +۳ در مورد گالیم و ایندیم، اما عدد اکسایش +۱ در مورد تالیم پایداری بیشتری دارد). علت آن، ضعیفتر بودن پیوند کووالانسی آنها با اتم عنصرهای دیگر است (برای نمونه، انرژی پیوند در کلریدهای گالیم، ایندیم و تالیم به ترتیب برابر ۲۴۲، ۲۰۶ و ۱۵۲ کیلوکالری بر مول است).

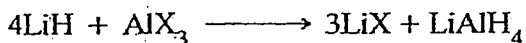
ترکیبهای MX_3 آنها به علت کمبود الکترونی، اسید لوویس قوی محسوب می‌شوند. از این رو، نقش کاتالیزور را در بسیاری از واکنشهای جانشینی الکترون دوستی (مانند نقش AlCl_3 ، در واکنش فریدل-کرافتس) دارند.

جدول ۹-۹. خواص اتمی عناصرهای اصلی گروه سوم

81 Tl	49 In	31 Ga	13 Al	5 B	خواص
۲	۲	۲	۱	۲	تعداد ایزوتوپهای طبیعی
۲۰۴٫۳۸۳	۱۱۴٫۸۲	۶۹٫۷۲	۲۶٫۹۸۱۵۴	۱۰٫۸۱	وزن اتمی
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$	$[Ne]3s^2 3p^1$	$[He]2s^2 2p^1$	آرایش الکترونی
۵۸۹٫۱	۵۵۸٫۲	۵۷۸٫۶	۵۷۷٫۴	۸۰۰٫۵	انرژی نخستین یونش (kJ.mol ⁻¹)
۱۹۷۰٫۵	۱۸۲۰٫۲	۱۹۷۸٫۸	۱۸۱۶٫۱	۲۲۲۶٫۵	انرژی دومین یونش (kJ.mol ⁻¹)
۲۸۷۷٫۴	۲۷۰۴٫۰	۲۹۶۲٫۳	۲۷۴۴٫۱	۳۶۵۸٫۷	انرژی سومین یونش (kJ.mol ⁻¹)
۱۷۰	۱۶۷	۱۳۵	۱۴۳	(۸۰-۹۰)	شعاع لاری (pm)
۸۸٫۵	۸۰٫۰	۶۲٫۰	۵۳٫۵	۲۷*	شعاع یونی M ³⁺ (pm) (انگوارده پاسرون)
۱۵۰	۱۴۰	۱۲۰	-	-	شعاع یونی M ⁺ (pm)

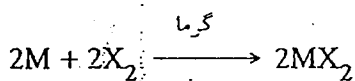
* شعاع «یونی» غیر واقعی

یون کمپلکس $[AlH_4]^-$ که به صورت نمک $Li[AlH_4]$ وجود دارد و طبق واکنش زیر به دست می‌آید:

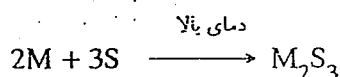
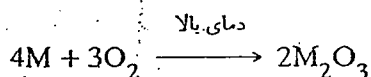


عامل کاهنده بسیار قوی است و از آن در سنتز بسیاری از مواد شیمیایی استفاده می‌شود:

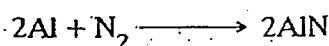
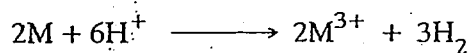
⊗ با هالوژنها در گرما واکنش می‌دهند:



⊗ با اکسیژن و گوگرد در دماهای بالا واکنش می‌دهند:

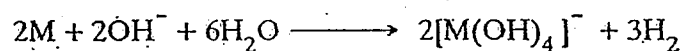


⊗ با هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید رقیق واکنش می‌دهند و گاز هیدروژن آزاد می‌کنند:



⊗ آلومینیم و گالیم با نیتروژن در دمای بالا واکنش می‌دهند:

⊗ آلومینیم و گالیم با سود و پتاس واکنش می‌دهند:

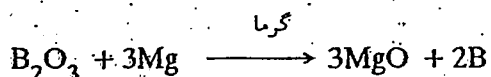


توجه: در مورد In و Tl، در واکنشها، ترکیبهای InX و TlX نیز به وجود می‌آیند.

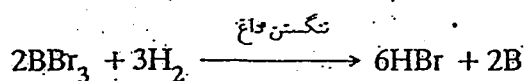
بور

بور در طبیعت به صورت بوراتها وجود دارد که مهمترین آنها بوراکس ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) است. به طور

معمول آن را از کاهش B_2O_3 به وسیله منیزیم یا کاهش BBr_3 به وسیله هیدروژن، طبق واکنشهای زیر تهیه می‌کنند:



(با کمی ناخالصی)

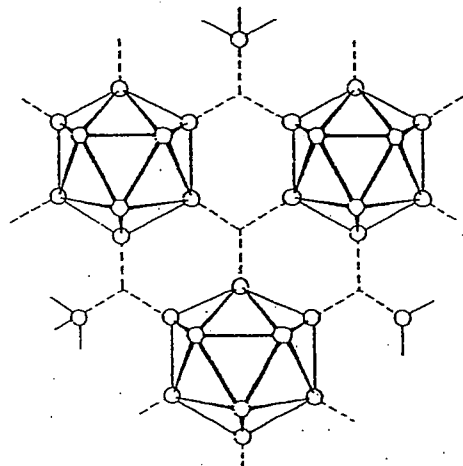


(خالص)

ساختار بلوری بور (α -رومبوهدرال) شامل واحدهای بیست وجهی مثلثی به تقریب منتظم B_{12} است که

شیکه انباشته مکعبی (اتذکی تغییر شکل یافته) را مطابق شکل ۹-۲ تشکیل می‌دهد. خط چینها، پیوندهای سه مرکزی

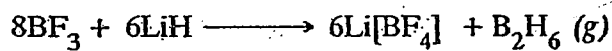
دو الکترونی (3c, 2e) با طول ۲۰۲۵ آنگستروم را نشان می‌دهد که واحدهای B_{12} را به هم متصل می‌کنند. هر واحد B_{12} با شش پیوند دو مرکزی دو الکترونی (2c, 2e) با طول ۱۷۱ آنگستروم (سه پیوند در بالا و سه پیوند در پایین صفحه بلور با آرایش رومبوهدرال) با اتمهای دیگر بور، اتصال دارد. فاصله B-B در هر واحد B_{12} ، بین ۱۷۳ تا ۱۷۹ آنگستروم است.



شکل ۹-۲ بخشی از بلور بور (α - رومبوهدرال)

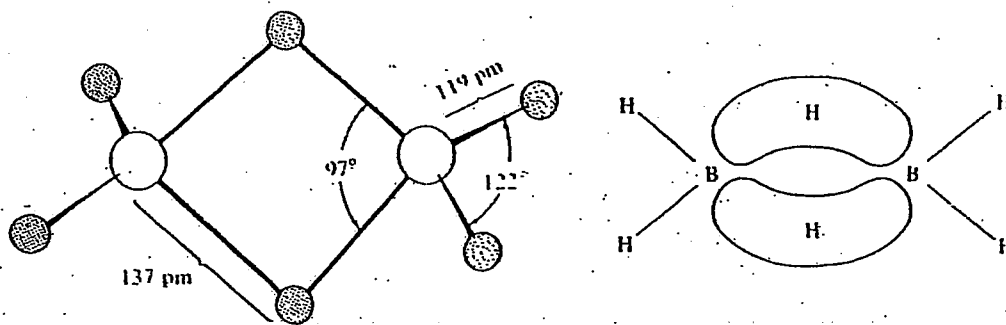
ترکیبهای مهم بور

بورانها - دارای فرمول کلی $B_n H_{(n+4)}$ (مانند دی بوران: $B_2 H_6$) یا $B_n H_{(n+6)}$ (مانند تترا بوران: $B_4 H_{10}$) اند. دی بوران را می‌توان از واکنش BF_3 با لیتیم هیدرید تهیه کرد:



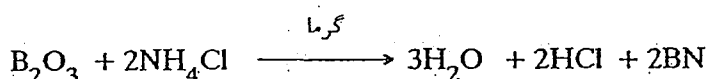
با در نظر گرفتن پیوند سه مرکزی دو الکترونی، ساختار ساده‌ای برای B_2H_6 می‌توان به صورت زیر، در نظر

گرفت:



ساختار مولکول B_2H_6

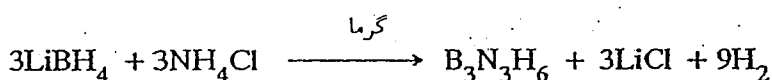
بورنیتريد (بوراژون: BN) - این ماده را از واکنش بوراکسید با آمونیم کلرید در گرما می توان به دست آورد:



بور نیتريد، مانند گرافیت، دارای ساختار بلوری هگزاگونالی است (به شکل ۴۲-۶ رجوع شود). مانند گرافیت خاصیت نرم کثنگی دارد. اما برخلاف گرافیت، سفیدرنگ است و رسانای جریان برق نیست. البته بورنیتريد در دماهای بالا و تحت فشار، ساختار مکعبی (مانند الماس) پیدا می کند (به شکل ۴۰-۶ رجوع شود) و بسیار سخت می شود.

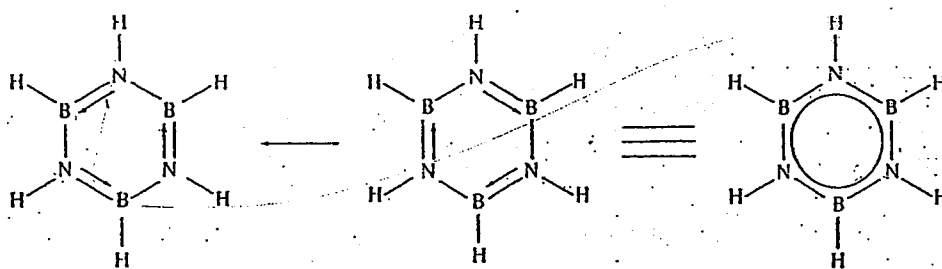
بوراژین ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) - این ماده را از واکنش لیتیم تتراهیدروبورات با آمونیم کلرید در گرما، می توان به دست

آورد:



ساختار مولکولی بوراژین شبیه ساختار بنزن است (گاهی آن را بنزن معدنی می گویند).

برای بوراژین می توان دو ساختار رزونانسی به صورت زیر در نظر گرفت:



ساختارهای رزونانسی ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$)

بررسی $^1\text{HNMR}$ بوراژینهای جانشین شده، نشان می دهد که تأثیر Cl ، Br و CH_3 روی جابه جایی

شیمیایی پروتونهای NH در وضعیتهای اورتو و پارا به تقریب یکسان است. جابه جاییهای شیمیایی N-H پارا تنها

تحت تأثیر الکترونهای π قرار می گیرد. در صورتی که در مورد N-H اورتو از تأثیر الکترونهای σ و π ناشی

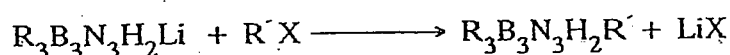
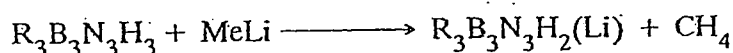
می شود. این مشاهده ها نشانه خصیلت آروماتیکی بوراژین (مانند ساختار بنزن) است. در جدول ۹-۱۰ برخی از

خواص بترن و بورازین برای مقایسه داده شده‌اند.

جدول ۹-۱۰ مقایسه برخی خواص بترن و بورازین

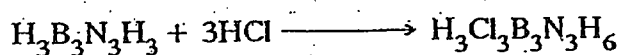
خواص	بترن	بورازین
وزن مولکولی	۷۸	۸۰٫۵
دمای ذوب (°C)	۵۵۱	-۵۸
دمای بحرانی (°C)	۲۸۸٫۰	۲۵۲
چگالی به حالت جامد در دمای ذوب (g/cm ³)	۱٫۰۱	۱٫۰۰

خواص شیمیایی بورازین به قطبی بودن پیوند B-N وابسته است. گروه‌های هسته دوست (باز لوویس) مانند MeLi به اتم B (اسید لوویس) و گروه‌های الکترون دوست (اسید لوویس) مانند RX به اتم N: (باز لوویس) حمله می‌کنند:



به این علت، بورازین برخلاف بترن تمایل به شرکت در واکنش‌های افزایشی با مولکول‌های قطبی مانند HCl را

دارد:



مشتق‌های سیرشده بورازین مشابه سیلوکسان‌ها هستند. از این نظر نیز بورازین با بترن تفاوت دارد. بورازین خالص

برخلاف بترن بسیار ناپایدار است و در مقابل نور منفجر می‌شود.

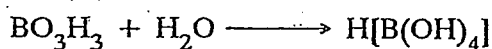
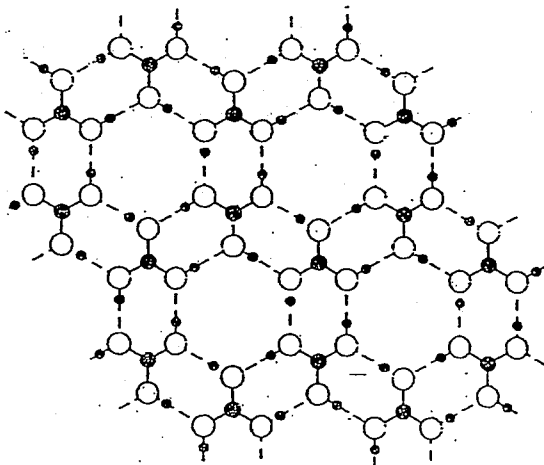
اورتوبوریک اسید (BO_3H_3) - از آبکافت (هیدرولیز) BCl_3 به دست می‌آید:



جامدی بلوری و بی‌رنگ است. مولکول آن ساختار مسطح مثلثی (تقارن C_{3h}) دارد. در آب حل می‌شود و محلول

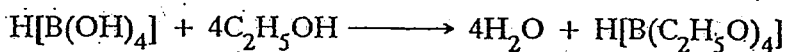
آن خاصیت اسیدی ضعیف دارد و یک اسید یک پروتونی محسوب می‌شود. قسمتی از ساختار لایه‌ای این اسید

همراه با پیوندهای هیدروژنی در زیر نشان داده شده است:



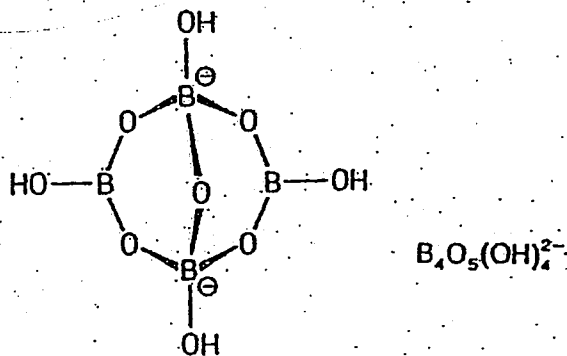
این محلول خاصیت ضدهفتونی کنتنگی دارد.

با افزودن الکل، خاصیت اسیدی آن (به دلیل افزایش حجم آنیون کمپلکس) افزایش می‌یابد.



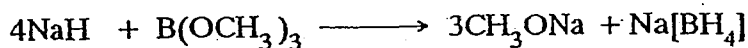
تتراپوریک اسید $(\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ - نمک سدیم آن $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ به نام بوراکس معروف است. فرمول آن

را باید به صورت $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ در نظر گرفت. ساختار آنیون $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ چنین است:



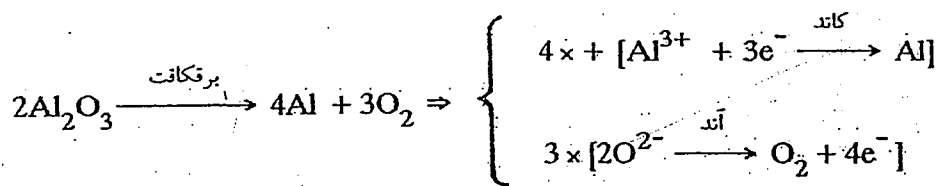
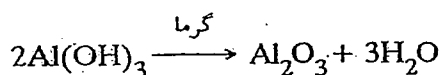
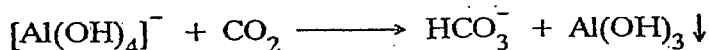
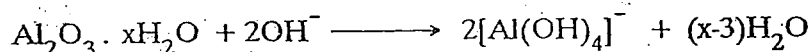
سدیم تتراهیدروبورات (NaBH_4) - جامد بلوری، سفیدرنگ است که در آب حل می‌شود و به کندی آبکافت

حاصل می‌کند. آن را از واکنش سدیم هیدرید با $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ به دست می‌آورند:

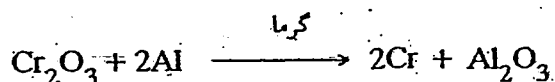


آلومینیم

آلومینیم به صورت ترکیب در طبیعت بسیار فراوان است (هشت درصد پوسته جامد زمین را تشکیل می‌دهد). به صورت بوکسیت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ و $x=1, 2, 3$)، انواع آلومینو سیلیکاتها (مانند فلدسپار، کائولن، خاک رس)، کریولیت (Na_3AlF_6) یافت می‌شود. تهیه آلومینیم از برقکافت کلرید و یا اکسید مذاب آن، عملی نیست، بلکه نخست بوکسیت را تصفیه می‌کنند (یا حل کردن در محلول سود و عبور گاز CO_2 از محلول حاصل) و آلومین خالص به دست می‌آورند. آلومین حاصل را در کریولیت مذاب حل می‌کنند و سپس به کمک جریان برق آن را تجزیه می‌کنند (روش هال). معادله واکنشها چنین است:



تجزیه‌های مهم آلومینیم عبارت‌اند از: اکسید، هیدروکسید، کلرید، سولفات آن و زاج سفید $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ که هر یک اهمیت و کاربردهایی در صنعت و زندگی دارند. آلومینیم در تهیه در و پنجره، در تهیه آلیاژهای سبک و محکم (برای هواپیما سازی) و نیز به عنوان کاهنده قوی در روش ترمیت برای استخراج فلزها از اکسید آنها، به ویژه کروم به کار می‌رود:



کالیم، ایندیم و تالیوم

این فلزها در طبیعت، به نسبت کمیاب‌اند و بیشتر به صورت ناخالصی (کمتر از ۱ درصد) در ترکیبهای آلومینیم و روی در طبیعت وجود دارند. آنها را به طور معمول از جمع آوری گرد و غباری که ضمن استخراج این دو فلز حاصل می‌شود و تبدیل آنها به (کلرید یا سولفات) و سپس برتکافت این نمکها به دست می‌آورند. مصرف عمده این سه فلز در تهیه آلیاژهای زودگداز است (چون ایندیم درخشندگی زیادی دارد، در تهیه آینه از آن استفاده می‌شود).

۵-۹ عنصرهای اصلی گروه چهارم (IV A) خانواده کربن

عنصرهای این گروه عبارت‌اند از: کربن، سیلیسیم، ژرمانیم، قلع و سرب. خواص فیزیکی مهم این عنصرها در جدول ۱۱-۹ گردآوری شده است.
برخی از خواص اتمی عنصرهای این گروه در جدول ۱۲-۹ داده شده است.

جدول ۱-۹ خواص فیزیکی مهم عنصرهای گروه چهارم (مخاراه کربن)

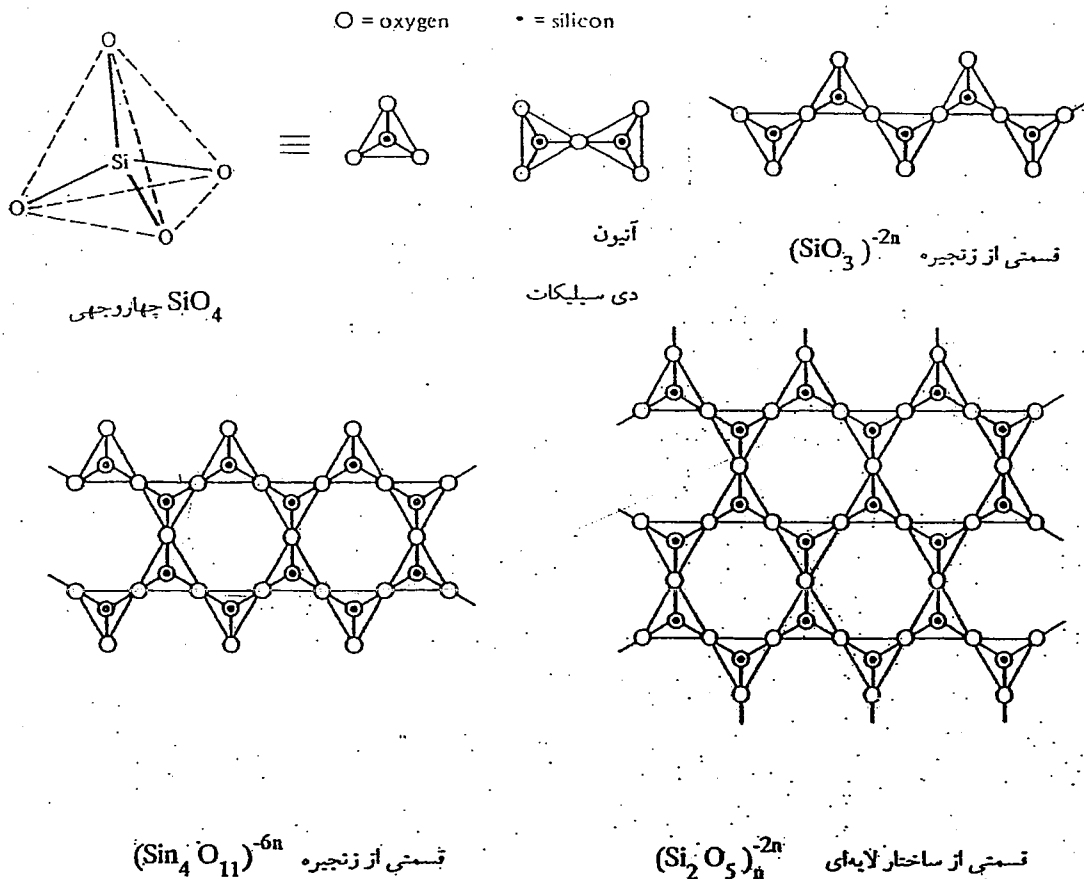
سرب	قلع	زیراتیم	سیلیسیم	کربن	خواص
۳۲۷	۲۳۲	۹۴۵	۱۴۲۰	۴۱۰۰	دمای ذوب (°C) دمای جوش (°C)
۱۷۵۱	۲۶۲۳	۷۸۵۰	~۳۲۸۰	-	چگالی در ۲۰ (°C) (g/cm ³) ΔH_{fus} (kJ.mol ⁻¹) ΔH_{vap} (kJ.mol ⁻¹)
۱۱۳۴۲	۵۷۶۶۹(α)	۵۳۲۳	۲۷۳۳۶	۳۵۱۴	
۴۸۱	۷۳۰۷	۲۶۸۸	۵۰۶	-	
۱۷۸	۲۹۹	۲۷۸	۳۸۳	-	
۱۹۵۳۰	۳۰۰۹۷	۷۸۳	۴۵۴	۷۱۶۳۷	ΔH_f برای گازیک اتمی (kJ.mol ⁻¹) مقاومت الکتریکی در ۲۰°C (ohm.cm)
۲۰×۱۰ ^{-۶}	۱۱×۱۰ ^{-۶} (β)	~۴۷	~۴۸	۱۰ ^{۱۴} - ۱۰ ^{۱۶}	شکاف باند (Eg) (kJ.mol ⁻¹)
.	۷۳۷(α) ۰ (β)	۹۴۳	۱۰۶۳۸	~۵۸۰	

جدول ۱۲-۹ خواص اتمی عنصرهای اصلی گروه چهارم (خانواده کربن)

82Pb	50Sn	32Ge	14Si	6C	خواص
۴	۱۰	۵	۳	۲+۱	تعداد ایزوتوپهای طبیعی
۲۰۷٫۲	۱۱۸٫۶۱(±۳)	۷۲٫۵۹(±۳)	۲۸٫۰۸۵(±۳)	۱۲٫۰۱۱	وزن اتمی
$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^2$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^2$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	آرایش الکترونی
۷۱۵٫۴	۷۰٫۸۲	۷۶٫۱۲	۷۸٫۶۲	۱۰۸۶٫۱	انرژی نخستین یونش (kJ.mol ⁻¹)
۱۳۵۰٫۰	۱۲۱۱٫۲	۱۵۲۷٫۰	۱۵۷۶٫۵	۲۳۵۱٫۸	انرژی دومین یونش
۳۰۸۰٫۷	۲۹۲۲٫۲	۳۳۰۱٫۲	۳۲۲۸٫۳	۴۶۱۸٫۸	انرژی سومین یونش
۲۰۸۲٫۳	۳۹۲۹٫۲	۲۲۰۹٫۲	۴۲۵۴٫۲	۶۲۲۱٫۰	انرژی چهارمین یونش
۱۲۶۰	۱۲۰٫۵	۱۲۲٫۳	۱۱۷٫۶	۷۷٫۲	شعاع کورولانسی (pm)
۷۸	۶۹	۵۳	۲۰	(۶)M ⁴⁺ (CN=۴)	شعاع یون
۱۱۹	۱۱۸	۷۳	-	-	شعاع یون
۱٫۸	۱٫۸	۱٫۸	۱٫۸	۲٫۵	الکترونگاتیوی (مقیاس پاولینگ)

وجود در طبیعت

کربن ناخالص به صورت انواع زغالها، و کربن خالص به صورت الماس و گرافیت به حالت آزاد و به صورت ترکیب در انواع مواد آلی و بسیاری از ترکیبهای غیرآلی در طبیعت وجود دارد. سیلیسیم تنها به حالت ترکیب به صورت سیلیس و سیلیکاتها وجود دارد. در تمام شکلهای بلوری سیلیس (SiO_2)، شبکه بلور دایزای ساختار سه بعدی با واحدهای SiO_4 چهار وجهی است. در شکل ۲-۹ طرز قرار گرفتن زنجیره های SiO_4 (چهار وجهی) در دو نمونه از سیلیکاتها طبیعی نشان داده شده است.

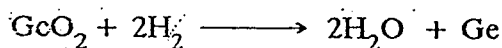
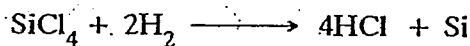


شکل ۲-۹ ساختارهای سیلیکاتها متفاوت

ژرمانیم، به نسبت کمیاب است و در زغال سنگ یا همراه با کانه‌های روی در طبیعت وجود دارد. به طور عمده به صورت SnO_2 (کاسیت) و سرب به طور عمده به صورت PbS (کالنا) وجود دارد.

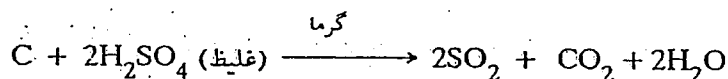
روش تهیه

سیلیسیم را از راه کاهش دادن کلرید آن به وسیله هیدروژن و ژرمانیم را از راه کاهش دادن GeO_2 به وسیله هیدروژن، مطابق واکنشهای زیر تهیه می‌کنند:



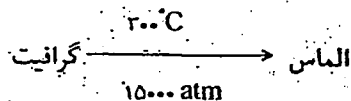
خواص گروهی

با افزایش عدد اتمی، خواص عنصرهای این گروه از نافلزی به سمت فلزی میل می‌کند. به طوری که کربن و سیلیسیم خواص نافلزی، ژرمانیم خصلت نیم فلزی، اما قلع و سرب خصلت فلزی بارزی دارند. کربن به نسبت کم اثر است، به طوری که در طبیعت به حالت آزاد، بسیار فراوان است. در گرما با اکسیژن و هالوژنها و برخی مواد مرکب مانند نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ واکنش می‌دهد:



سیلیسیم نافلزی به نسبت فعال است، به طوری که در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد و با هالوژنها، اکسیژن، HF ، سود و پتاس واکنش می‌دهد. قلع و سرب فعالیت بیشتری دارند. سرب فقط به صورت جامد فلزی، اما قلع به دو صورت، یعنی قلع سفید (قلع β ، $d = 7.265 \text{ g/cm}^3$)، در بالاتر از 180°C که به صورت جامد فلزی و قلع خاکستری (قلع α ، $d = 5.750 \text{ g/cm}^3$) که مانند کربن، سیلیسیم و ژرمانیم ساختار مشبک (مانند ساختار الماس) دارد.

کربن به صورت انواع زغالها و نیز به صورت گرافیت (با ساختار همگراگونیالی لایه‌ای، رسانا) وجود دارد. گرافیت را مطابق واکنش زیر می‌توان به الماس تبدیل کرد:



برخی از عنصرها (هالوژنها و فلزهای قلیایی) و ترکیبهای نظیر FeCl_3 و MoO_3 می‌توانند بین لایه‌های گرافیت قرار گرفته، ترکیبهای بین لایه‌ای تشکیل دهند. از ویژگیهای خواص عنصرهای این گروه، تشکیل زنجیره‌های اتمی از اتمهای یک عنصر (خطی یا زنجیری شدن) است. این خاصیت که در کربن بسیار شدید است (به طوری که صدها اتم کربن می‌توانند زنجیر وار به یکدیگر متصل شوند) با افزایش عدد اتمی عنصرهای دیگر این گروه و افزایش طول شعاع کووالانسی آنها، کاهش می‌یابد. این کاهش، در ناپایدار کردن ترکیبهای کووالانسی آنها نیز مؤثر است.

حالت اکسایش (IV) این عنصرها که با آرایش الکترونی گاز نجیب مطابقت دارد، در کربن، سیلیسیم و ژرمانیم، تنها حالت پایدار است. اما در سرب و قلع حالت اکسایش (II) متداولتر است. ترکیبهای قلع و سرب در حالت اکسایش (IV)، به طور عمده خصلت کووالانسی دارند (مانند: SnO_2 ، PbO_2 ، PbEt_4 ، SnCl_4 ، GeH_4 ، SiH_4 و CCl_4 ، به علت کاهندگی شدید ید و برم، PbI_4 و PbBr_4 شناخته نشده‌اند اما PbCl_4 وجود دارد). البته $\text{Sn(NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Sn(SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ساختار یونی دارند. حالت اکسایش (II) در کربن، سیلیسیم و ژرمانیم اهمیت ندارد، اما در سرب و قلع پایدار است و خصلت یونی دارد.

کاربردها

ژرمانیم در تهیه نیم‌رساناهای ذاتی و سیلیسیم در تهیه تیم‌رساناها با ناخالصی از نوع N و P در صنعت الکترونیک کاربرد دارد. سیلیسیم در تهیه فولادهای ضد اسید، قلع در تهیه قوطیهای حلبی و سفید کردن ظرفهای مسی و تهیه آلیاژ لحیم کاری، سرب در تهیه آلیاژ حرفهای چاپ، آلیاژهای زودگذار، باتریهای سربی و تهیه سرب تتراتیل به عنوان عامل ضد کویش برای بهسوزی بتزین مصرف می‌شود.

۹-۶ عنصرهای اصلی گروه پنجم (VA)، خانواده نیتروژن

عنصرهای این گروه عبارت اند از: نیتروژن، فسفر، آرسنیک، آنتیموان و بیسموت. برخی از خواص فیزیکی این عنصرها در جدول ۹-۱۳ داده شده است.

جدول ۹-۱۳ برخی خواص فیزیکی عنصرهای اصلی گروه پنجم (خانواده نیترورن)

α -Bi	α -Sb	α -As	P ₄	N ₂	خواص
۲۷۱٫۲	۶۲۰٫۷	۸۱۶ (۳۸٫۶ atm)	۴۲٫۱	-۲۱۰٫۰	دمای ذوب (°C)
۱۵۶۴	۱۵۸۷	۶۱۵ (ترازش)	۲۸۰٫۵	-۱۹۵٫۸	دمای جوش (°C)
۹٫۸۰۸	۶٫۶۹۷	۵٫۷۷۸	۱٫۸۲۳	۰٫۸۷۹ (-۲۱۰°C)	چگالی در °C (g/cm ³)
۷(HB)	۳٫۲۵	۳٫۵	-	-	سختی (مو، Mohs)
۱۲۰	۴۱٫۷	۳۴٫۳	-	-	مقاومت الکتریکی در °C (μΩ.cm)
-۳٫۳۲	۰٫۸	۱۰	-	-	تراکم بر اثر انجماد (٪)

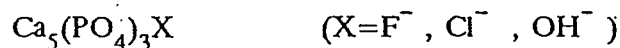
در جدول ۱۴-۹ برخی از ویژگیهای اتمی عنصرهای خاتواده نیتروژن آورده شده است.

وجود در طبیعت

نیتروژن، به صورت آزاد در هوا و به صورت ترکیب در پوسته جامد زمین (به طور عمده نیتراتها) وجود دارد.

فسفر به صورت آزاد در طبیعت وجود ندارد، اما به طور عمده به صورت فسفاتها که به آبائیتها معروف اند،

وجود دارد:



فسفر به سه صورت بلوری متمایز با خواص متفاوت وجود دارد.

• فسفر سفید: جامدی است با مولکولهای مجزای چهار اتمی (چهاروجهی) که بسیار فعال و زودگذار است (به علت کوچک بودن زاویه پیوندی و ناپایداری).

• فسفر سیاه: مانند گرافیت ساختار همگراگونالی لایه‌ای دارد، نرم و رسانای جریان برق است (طول پیوند فسفر - فسفر، برابر ۲۰۲ تا ۲۱۷ پیکومتر و فاصله میان لایه‌ها برابر ۳۸۷ پیکومتر است).

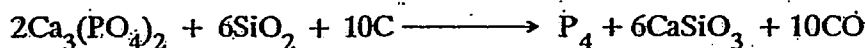
• فسفر قرمز: مانند الماس ساختار مشبک (P_{rh}) دارد و نارسا است.

آرسنیک، آنتیموان و بیسموت به طور عمده به صورت سولفید (FeAs ، Sb_2S_3 ، As_4S_6 و Bi_2O_3) و اکسید (As_4O_6 ، Bi_2O_3 و ...) وجود دارند. البته اندکی در سنگ معدنهای مس، سرب و تفره یافت می‌شوند. آرسنیک و آنتیموان هم به صورت جامد مولکولی (با مولکولهای چهار اتمی و چهاروجهی As_4 و Sb_4 ، هر دو زرد رنگ اند) و نیز جامد فلزی (خاکستری رنگ) اما بیسموت تنها به صورت جامد فلزی تهیه می‌شود.

روش تهیه

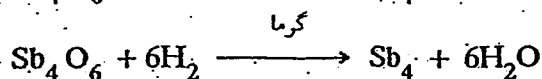
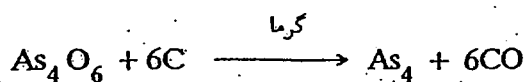
فسفر را در صنعت، به طور معمول از گرما دادن سنگ معدن فسفات با مناسه و زغال، طبق واکنش زیر به دست

می‌آورند:



آرسنیک، آنتیموان و بیسموت را از کاهش اکسید آنها به وسیله زغال یا هیدروژن، مطابق واکنشهای زیر تهیه

می‌کنند:



جدول ۹-۱۴ خواص مهم اتمی عنصرهای گروه پنجم (خانواده نیتروژن)

خواص	γN	^{15}P	^{33}As	^{51}Sb	^{83}Bi
وزن اتمی (۱۹۸۱)	۱۴۰۰۶۷	۳۰۹۷۳۷۶	۷۴۹۲۱۶	۱۲۱۷۵(±۳)	۲۰۸۹۸۰۴
آرایش الکترونی	$[He]2s^2 2p^3$	$[Ne]3s^2 3p^3$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
انرژی نخستین یونش	۱۴۰۲	۱۰۱۲	۰۹۴۷	۰۸۳۴	۰۷۰۳
انرژی دومین یونش	۲۸۵۶	۱۹۰۳	۱۷۹۸	۱۵۱۵	۱۶۱۰
انرژی سومین یونش	۴۵۷۷	۲۹۱۰	۲۷۳۶	۲۴۴۳	۲۳۶۶
مجموع انرژیهای اولین تا سومین	۸۸۳۵	۵۸۲۵	۵۲۸۱	۴۸۷۲	۴۷۷۹
مجموع چهارمین و پنجمین	۱۶۹۲۰	۱۱۲۲۰	۱۰۸۸۰	۹۶۳۶	۹۷۷۶
الکترونگاتیوی (مقیاس پاولینگ)	۳٫۰	۲٫۱	۲٫۰	۱٫۹	۱٫۹
شعاع کوراندیس ساده M^{3+} (pm)	۷۰	۱۱۰	۱۲۰	۱۴۰	۱۵۰
شعاع یون M^{3+} با کوراندیس یون ۶ (pm)	(۱۶)	۴۴	۵۸	۷۶	۹۰
شعاع یون M^{7+} با کوراندیس یون ۶ (pm)	(۱۲)	۳۸	۴۶	۶۰	۷۶

* انرژیها بر حسب kJ/mol است.

خواص گروهی

به جزء نیتروژن که گاز است، عنصرهای دیگر این گروه در شرایط معمولی جامدند. نیتروژن به علت کوچکی اتم خود، خواص ویژه‌ای دارد که آن را از عنصرهای دیگر این گروه متمایز می‌کند. تمایل عنصرهای این گروه به جذب الکترون و رسیدن به آرایش الکترونی اتم گاز نجیب کم است (به طور عمده به علت آرایش الکترونی متقارن). از این رو، تشکیل یون A^{3-} مستلزم صرف انرژی زیاد است و تنها N^{3-} و P^{3-} ، به نسبت به آسانی تشکیل می‌شوند و پایدارند.

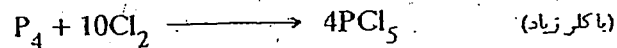
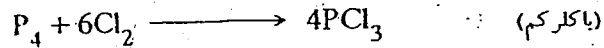
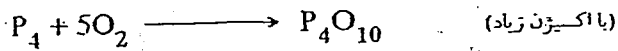
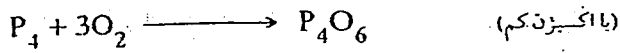
تمایل اتم این عنصرها به از دست دادن الکترونهاى تراز p لایه ظرفیت کم است و تشکیل یون A^{3+} آنها به صرف انرژی زیادی نیاز دارد (از دست دادن همه الکترونهاى لایه ظرفیت و تشکیل یون A^{3+} برای هیچ یک از آنها ممکن نیست).

با افزایش عدد اتمی، خصلت نافلزى آنها کاهش می‌یابد. نیتروژن و فسفر نافلزند. اما از آرسنیک تا بیسموت خاصیت فلزی به تدریج افزایش می‌یابد و بیسموت فلز محسوب می‌شود. بر همین اساس اکسیدهای نیتروژن خصلت اسیدی، اکسیدهای آرسنیک و آنتیموان خصلت آمفوتری اما بیسموت اکسید خاصیت بازی دارد (خصلت یونی هالید آنها با افزایش عدد اتمی افزایش می‌یابد).

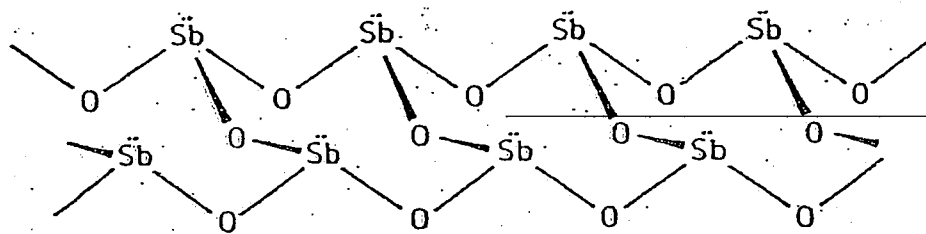
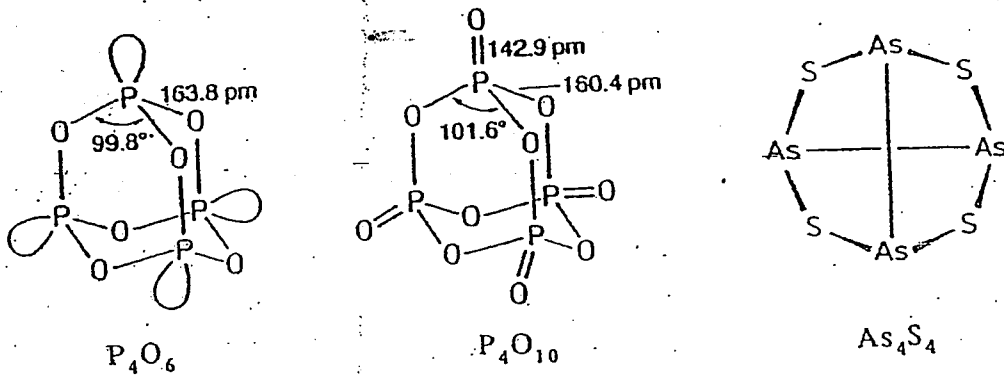
تفاوت خواص نیتروژن با عنصرهای دیگر این گروه بسیار زیاد است، جز در استوکیومتری هالید AX_3 و هیدرید AH_3 ، حتی بین نیتروژن و فسفر تفاوت‌های اساسی وجود دارد. علت اصلی آن کوچک بودن شعاع اتمی و الکترونگاتیوی زیاد نیتروژن، در نتیجه امکان برقراری پیوند $p\pi - p\pi$ و تشکیل پیوندهای دوگانه و سه‌گانه در مورد نیتروژن و عدم چنین امکانی برای عنصرهای دیگر این گروه است (حتی علت وجود مولکولهای مجزای چهار اتمی و چهاروجهی P_4 ، As_4 و Sb_4 را می‌توان به همین موضوع مربوط دانست). البته، امکان استفاده از اوربیتالهای تراز d لایه ظرفیت و افزایش عدد کوئوردیناسیون (گسترش لایه ظرفیت) از راه برانگیخته شدن اتم در عنصرهای سنگین این گروه و عدم چنین امکانی برای اتم نیتروژن، علت دیگری برای تفاوت خواص نیتروژن با عنصرهای دیگر این گروه می‌تواند باشد. بر همین اساس، برای مثال، در اکسید و اکسی اسیدهای نیتروژن پیوند دوگانه وجود دارد، در صورتی که برعکس فسفر، در مورد آرسنیک و آنتیموان این چنین نیست.

فسفر، آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، برخلاف نیتروژن به نسبت فعال‌اند و با نافلزهای فعال مانند فلز قلع،

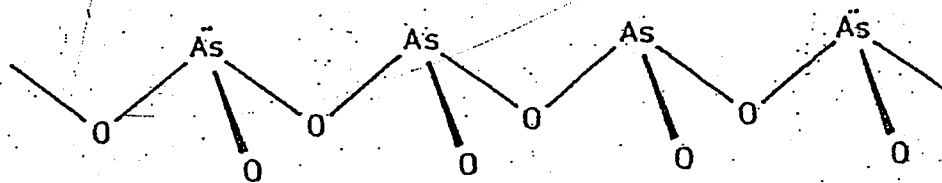
اکسیژن، کلر، برم و ید و گوگرد واکنش می‌دهند و خصلت کاهش‌دهندگی دارند.



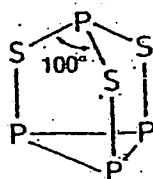
ساختار برخی از ترکیبهای دو تایی فسفر، آرسنیک و آنتیموان در شکل ۴-۹ نشان داده شده است.



ساختار زنجیری اکسید آنتیموان (III)



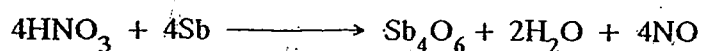
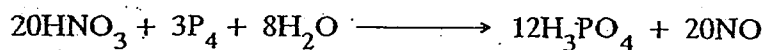
ساختار زنجیری یون آرسنیت $(AsO_2^-)_n$



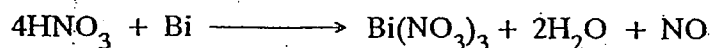
P_4S_3

شکل ۴-۹ ساختار برخی از ترکیبهای دو تایی فسفر، آرسنیک و آنتیموان

با اسیدهای اکسید کننده مانند سولفوریک اسید غلیظ و نیتریک اسید در گرما واکنش می دهند. اما فرآورده های واکنش متفاوت اند. برای مثال، در واکنش با نیتریک اسید داریم:



(As مانند Sb واکنش می دهد).

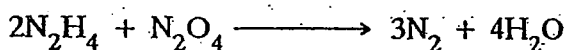


در دماهای بالا با برخی از فلزها واکنش داده، ترکیبهای دوتایی میهمی می دهند. مانند Mg_3N_2 ، BN، Li_3N و GaAs را به وجود می آورند (آرسنید گالیم خصلت نیم رسانایی دارد).

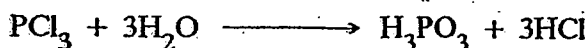
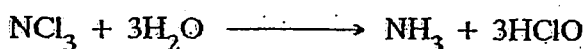
ترکیبهای مهم

عنصرهای این گروه، در شرایط مناسب به طور مستقیم با هیدروژن ترکیب می شوند و هیدریدهای کووالانسی با فرمولهای NH_3 ، PH_3 ، AsH_3 ، SbH_3 و BiH_3 را به وجود می آورند که ساختار هرم با قاعده مثلثی دارند. مولکول آنها در شرایط متعارفی همگی گازند و خصلت باز لوویس دارند و با جذب H^+ به کاتیونهای MH_4^+ مانند NH_4^+ تبدیل می شوند. با افزایش عدد اتمی، زاویه پیوندی در آنها (به علت افزایش طول پیوند $\text{M}-\text{H}$ ، افزایش حجم اتم مرکزی و کاهش الکترونگاتیوی آن) کاهش می یابد.

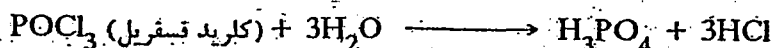
هیدرازین ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)، هیدروکسیل آمین (NH_2-OH) و نیترامین ($\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$)، از ترکیبهای دیگر نیتروژن اند. هیدرازین به صورت مخلوط با N_2O_4 به عنوان سوخت موشک مصرف می شود:



در واکنش با کلر، تری هالید (MX_3) تشکیل می دهند که آبکافت می شوند:

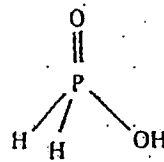
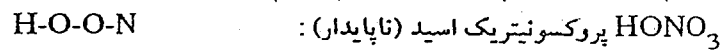
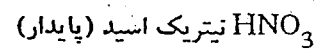
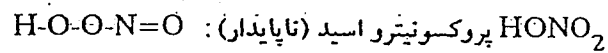
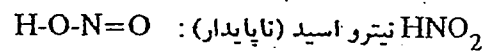
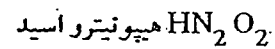


در این واکنش فسفر، آرسنیک و آنتیموان، پنتاهالید (PCl_5 ، AsF_5 و SbBr_5) نیز تشکیل می دهند که ساختار دو هرمی مثلثی دارند و مانند تری هالیدها برتکافت می شوند:

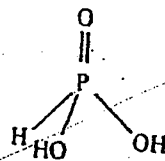


نیتروژن، اکسیدهای با فرمول NO ، N_2O ، NO_2 ، N_2O_3 و N_2O_5 ، آرسنیک، فسفر و آنتیموان و اکسیدهای با فرمول M_4O_6 و M_4O_{10} و بیسموت، اکسیدی با فرمول Bi_2O_3 تشکیل می‌دهند. ساختار و برخی از خواص فیزیکی اکسیدهای نیتروژن، در جدول ۹-۱۵ داده شده است.

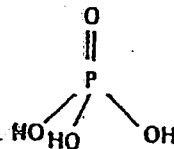
نیتروژن و فسفر، اکسی اسیدهای گوناگونی تشکیل می‌دهند که متداولترین آنها عبارت‌اند از:



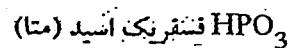
H_3PO_2 هیوفسفر اسید:

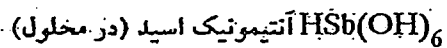
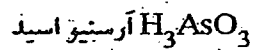
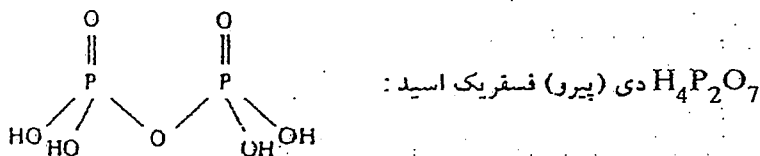
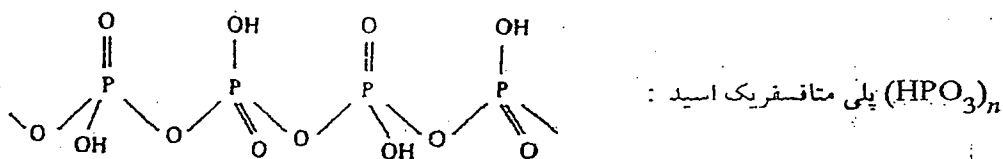
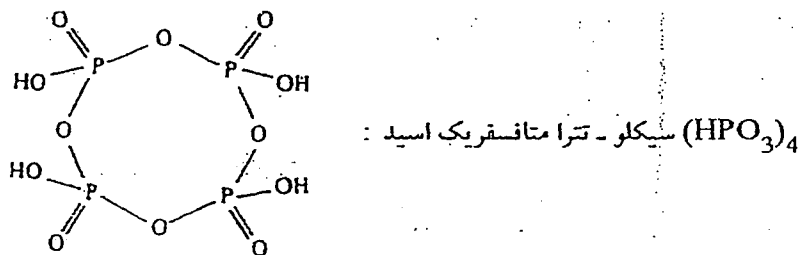
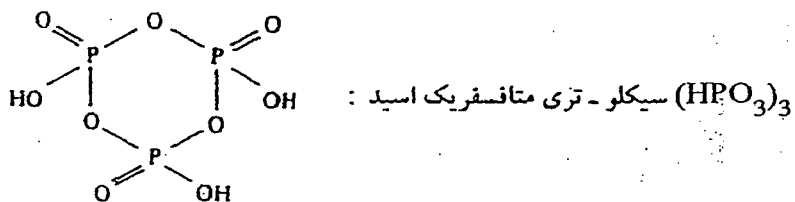


H_3PO_3 فسفر اسید:



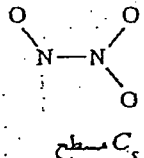
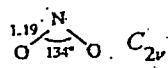
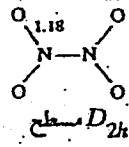
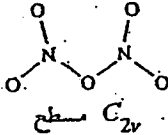
H_3PO_4 فسفریک اسید (اورتو):



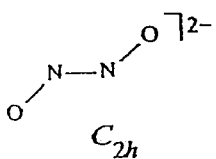
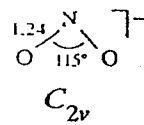
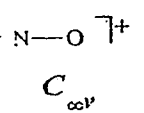
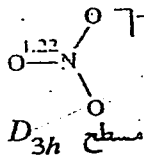
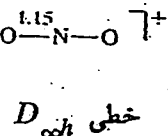


در جدول ۹-۱۶ ساختار و برخی از خواص اکسی آنیونهای نیتروژن داده شده است.

جدول ۱۵-۹ ساختار و برخی از خواص فیزیکی اکسیدهای نیتروژن

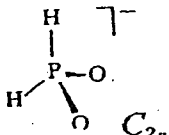
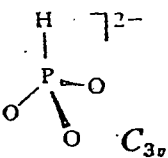
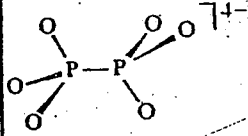
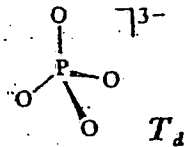
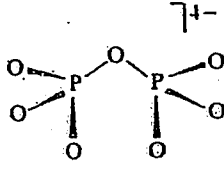
عدد اکسایش	فرمول	نام	ساختار (در فاز گازی)	خواص
+1	N_2O	اکسید نیترو (اکسیددی نیتروژن)	1.19 $N-N-O$ $C_{\infty v}$	گاز بی رنگ که چندان فعال نیست
+2	NO	اکسید نیتریک (مونوکسید نیتروژن)	1.15 $N-O$ $C_{\infty v}$	گاز بی رنگ و پارامغناطیسی
+3	N_2O_3	تری اکسیددی نیتروژن	 C_s سطح	جامد آبی رنگ با دمای ذوب $-10.1^\circ C$ تشکیل می دهد که در فاز گازی به NO و NO_2 تفکیک می شود
+4	NO_2	اکسید نیتروژن	1.19  C_{2v}	گاز قهوه ای رنگ، فعال و پارامغناطیسی
	N_2O_4	تتروکسیددی نیتروژن	1.18  D_{2h} سطح	مایع بی رنگ با دمای جوش $-11^\circ C$ در تعادل با NO_2 در فاز گازی
+5	N_2O_5	پنتوکسیددی نیتروژن	 C_{2v} سطح	جامد یونی بی رنگ $[NO_2][NO_3]$ با دمای ذوب $32^\circ C$ ؛ در فاز گازی ناپایدار است

جدول ۱۶-۹ ساختار و برخی از خواص آنیونهای نیتروژن

عدد اکسایش	فرمول	نام	ساختار	خواص
+1	$N_2O_2^{2-}$	هیپونیتريت	 <p>C_{2h}</p>	معمولاً در نقش کاهنده عمل می‌کند
+3	NO_2^-	نیتريت	 <p>C_{2v}</p>	باز ضعیف، در نقش اکسیدکننده و کاهنده عمل می‌کند
+3	NO^+	نیتروزونیم	 <p>$C_{\infty v}$</p>	عامل اکسیدکننده و اسیدلویس
+5	NO_3^-	نترات	 <p>مسطح D_{3h}</p>	باز بسیار ضعیف و یک عامل اکسیدکننده
+5	NO_2^+	نیترونیم	 <p>خطی $D_{\infty h}$</p>	عامل اکسیدکننده، تیتريت دهنده و اسیدلویس

ساختار و برخی از خواص فیزیکی اکسی آنیونهای فسفر در جدول ۱۷-۹ داده شده است.

جدول ۱۷-۹ ساختار و برخی از خواص اکسی آنیونهای فسفر

فرمول	نام آنیون	ساختار	عدد اکسایش	خواص
H_2PO_2^-	هیوفسیت		+۱	عامل کاهشده قوی
HPO_3^{2-}	فسیت		+۲	کاهشده قوی
$\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$	هیوفسفات		+۴	دارای خصمت بازی
PO_4^{3-}	فسفات		+۵	دارای خصمت بازی قوی
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	پیروفسفات		+۵	دارای خصمت بازی

آرستیک، با بسیاری از فلزها به طور مستقیم با استوکیومتریهای: M_3As ، M_4As ، M_5As ، M_9As ، MAs_2 ، M_2As_3 ، M_3As_4 ، MAs ، M_5As_4 ، M_4As_3 ، M_3As_2 ، M_5As_3 ، M_2As ، M_3As_2 و M_3As_7 در مورد فلزهای واسطه، M_3As یا فلزهای قلیایی و M_3As_2 با فلزهای قلیایی خاکی ترکیب می‌شود (آنتیموان و بیسموت نیز همین ترکیبها را می‌دهند).

کاربردهای مهم

نیترورژن، در سنتز آمونیاک، نیتریک اسید، سیانامید و کودهای شیمیایی نیترورژن‌دار و نیز به عنوان جوئی اثر در تحقیقات کاربرد دارد.

فسفر، در کبریت سازی (فسفر قرمز) مصرف دارد.

آرستیک، برای افزودن کثش سطحی سرب مذاب در تهیه گلوله‌های سری و در تهیه برخی از سمها و حشره‌کشها کاربرد دارد.

آنتیموان، برای افزودن سختی قلع و سرب، تهیه آلیاژ با سرب برای تهیه انبارة سری، تهیه حرقات چاپ (آلیاژ با قلع و سرب) و در کبریت سازی (به صورت سولفید) مصرف می‌شود.

بیسموت، در تهیه آلیاژهای زودگداز مانند وودزمتال^۱ ($mp = ۷۱^{\circ}C$) که شامل Pb ، Bi ، Sn و Cd است و در تهیه داروهای برطرف کننده ناراحتیهای دستگاههای گوارشی کاربرد دارد (زیرا سمی نیست).

۷-۹ عنصرهای اصلی گروه ششم (VIA)، خانواده اکسیژن

عنصرهای این گروه شامل اکسیژن، گوگرد، سلنیم، تلور و پولونیم است. برخی از خواص فیزیکی این عنصرها در جدول ۱۸-۹ داده شده است.

جدول ۹-۱۸ برخی از خواص فیزیکی عنصرهای گروه VIA (خانواده اکسیژن)

خواص	اکسیژن	گوگرد	سلنیم	تلور	پولونیم
دمای ذوب (°C)	-۲۱۹	۲۱۹	۲۱۷	۴۵۲	۲۴۶-۲۵۴
دمای جوش (°C)	-۱۸۳	۲۴۵	۶۸۵	۹۹۰	۹۶۲
چگالی در ۲۵°C (g/cm ³)	۱٫۱۴	۲٫۰۷	(هگزاگونالی)	۶٫۲۵	۹٫۱۴۲ (α) ۹٫۳۵۲ (β)
انرژی شکاف باند (E _g) (kJ.mol ⁻¹)	-	-	۱۷۸	۲۲٫۲	-
مقاومت الکتریکی در ۲۵°C (Ω.cm)	-	-	۱۰ ^{-۱۰}	۱	۲٫۲×۱۰ ^{-۵} (α) ۲٫۴×۱۰ ^{-۵} (β)

با افزایش عدد اتمی، خاصیت نافلزی کاهش می‌یابد. اکسیژن و گوگرد نافلز، اما پولونیم (آخرین عنصر گروه) یک فلز محسوب می‌شود و کاتیون مجزای PO^{2+} تشکیل می‌دهد. در صورتی که گوگرد مولکولهای S_8 تشکیل می‌دهد.

اتم این عنصرها با جذب دو الکترون می‌توانند آنیون پایدار A^{2-} با آرایش الکترونی اتم گاز نجیب را تشکیل دهند یا با به اشتراک گذاشتن دو الکترون، ترکیبهای کووالانسی مانند H_2O ، SCl_2 و... تشکیل دهند و به آرایش الکترونی گاز نجیب برسند.

حالت اکسایش ۲- برای اکسیژن پایدارترین حالت در ترکیبهاست، اما حالت اکسایش ۲- و ۴+ در عنصرهای دیگر این گروه، ناپایدار است، از این رو، این عنصرها کاهنده‌اند و تمایل دارند که به حالت اکسایش ۶+ که پایدارتر است، برسند. حالت‌های اکسایش ۴+ و ۶+ در این عنصرها، از قاعده هشتایی پیروی نمی‌کند.

در جدول ۹-۱۹ برخی از خواص اتمی این عنصرها داده شده است.

جدول ۱۹-۹ برخی از خواص اتمی عناصرهای گروه VIA (خانواده اکسیژن)

	84Po	52Te	34Se	16S	8O	خواص
	(۷۱۰)	$127.60 (\pm 0.3)$	$78.96 (\pm 0.03)$	۳۲.۰۶	۱۵.۹۹۹۴	وزن اتمی
	$[\text{Xe}]4f^4 5d^{10} 6s^2 6p^4$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^4$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^4$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	آرایش الکترونی
	۱۶۴	۱۶۰	۱۴۰	۱۰۲	۷۳	شعاع اتمی (pm)
	(۲۳۰۹)	۲۲۱	۱۹۸	۱۸۴	۱۴۰	شعاع یونی M^{2-} (pm)
	۹۴	۹۷	۵۰	-	-	شعاع یونی M^{4+} (pm)
	۶۷	۵۶	۴۲	-	-	شعاع یون M^{6+} (pm)
	۸۱۳۰	۸۶۹۰	۹۴۰۷	۹۹۴۸	۱۳۱۴۵	انرژی یونش ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
	۲۰	۲۱	۲۴	۲۵	۳۵	الکترونگاتیوی (مقیاس پاولینگ)

اکسیژن

اکسیژن به حالت آزاد در هوا، به حالت ترکیب در آب، اکسیدها و بسیاری از ترکیبهای پایدار دیگر در طبیعت وجود دارد. اکسیژن را در صنعت از راه تقطیر جزء به جزء هوای مایع یا آبکافت آب تهیه می‌کنند. اکسیژن طبیعی مخلوطی از سه ایزوتوپ پایدار ^{16}O (با جرم ۱۵٫۹۹۴۹۱۵)، ^{17}O (با جرم ۱۶٫۹۹۹۱۳۴) و ^{18}O (با جرم ۱۷٫۹۹۹۱۶۰) است. ۹۹٫۷۶۳ درصد آن را ^{16}O و ۰٫۰۳۷ درصد آن را ^{17}O تشکیل می‌دهد. اکسیژن دارای دو آلوتروپ مولکولی با فرمولهای O_2 (دی اکسیژن) و O_3 (اوزون) است. اکسیژن در بسیاری از ترکیبها به صورت گونه‌های دو اتمی O_2 خنثی یا دارای بارالکتریکی وجود دارد. مهمترین این گونه‌های دو اتمی و ویژگیهای ساختاری آنها در جدول ۹-۲۰ داده شده است.

جدول ۹-۲۰ مهمترین گونه‌های دو اتمی اکسیژن و ویژگیهای آنها

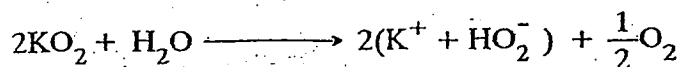
گونه‌ها	مرتبه پیوند	ترکیب نمونه	pm.d(O-O)	انرژی پیوند ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\nu(\text{O-O})$, cm^{-1}
O_2^+	۲٫۵	$\text{O}_2[\text{AsF}_6]$	۱۱۲٫۳	۶۲۵٫۱	۱۸۵۸
$\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$	۲	O_2 (گازی)	۱۲۰٫۷	۴۹۰٫۴	۱۵۵۴٫۷
$\text{O}_2(^1\Delta_g)$	۲	O_2 (گازی)	۱۲۱٫۶	۲۹۶٫۲	۱۴۸۳٫۵
O_2^- (سوپروکسید)	۱٫۵	$\text{K}[\text{O}_2]$	۱۲۸	-	۱۱۴۵
O_2^{2-} (پروکسید)	۱	$\text{Na}_2[\text{O}_2]$	۱۴۹	۲۰۴٫۲	۸۴۲
-OO-	۱	H_2O_2 (پلور)	۱۴۵٫۳	۲۱۳	۸۸۲

در اکسیدها، حالت اکسایش اکسیژن ۲- است. برخی از اکسیدها (مانند CaO ، Na_2O ، FeO و ...) ساختار

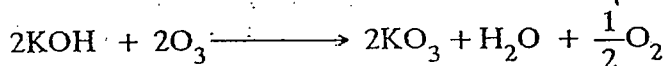
یونی و برخی دیگر از آنها (مانند NO ، Cl_2O ، H_2O و SO_2) ساختار کووالانسی دارند.

در پراکسیدها (مانند H_2O_2 و Na_2O_2)، عدد اکسایش اکسیژن برابر ۱- است و این ترکیبها ناپایدار و اکسید کننده‌اند.

در سوپراکسیدها، عدد اکسایش اکسیژن برابر $\frac{1}{2}$ - است (از سوختن فلزهای قلیایی سنگین در اکسیژن به وجود می‌آیند و اکسیدهای قوی و ناپایدارند).

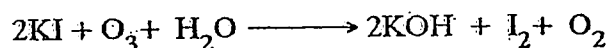
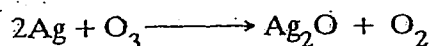


در اورتیدها، عدد اکسایش اکسیژن برابر $\frac{1}{3}$ - است (از واکنش محلولهای قلیایی با اکسیژن حاصل می‌شود).



اوزن (O_3)

اوزن، آلوتروپ مولکولی اکسیژن است، مولکول آن خمیده با زاویه پیوندی 117° و دیامقناطیس است. به حالت مایع بسیار ناپایدار و منفجر شونده است. در $122^\circ C$ می‌جوشد. اکسیدهای قوی است. آن را از راه ایجاد تخلیه الکتریکی درون گاز اکسیژن تهیه می‌کنند (روش زیمنس). یا محلول پتاسیم یدید واکنش می‌دهد و ید را آزاد می‌کند و تفره را اکسید می‌کند. با فرتونها در طبقه‌های بالای جو، واکنش می‌دهد و به اکسیژن تبدیل می‌شود (تخریب لایه اوزن):

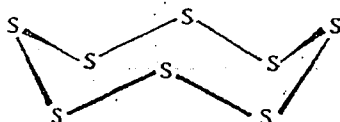


گوگرد

گوگرد در طبیعت به حالت آزاد و به صورت ترکیبهای پایدار گوناگون به ویژه سولفید و سولفات فلزها وجود دارد. در گاز طبیعی و نفت خام نیز به صورت ترکیب (H_2S) وجود دارد. آن را از منابع گوگرد آزاد و یا ضمن تصفیه گازهای طبیعی به دست می‌آورند.

برخلاف اکسیژن، مانند سلنیم و تلور اتمهای گوگرد تمایل زیادی به تشکیل پیوند ساده با یکدیگر دارند. از این رو، گوگرد دارای آلوتروپهای مولکولی گوناگون چند اتمی S_n حلقوی یا زنجیری است. بلورهای گوگرد اورتورومبیک (گوگرد هشت وجهی) از مولکولهای αS_8 حلقوی به شکل تاج (با تقارن D_{4h}) تشکیل شده است و در $113^\circ C$ ذوب می‌شود. مایع زرد رنگ حاصل در دمای بالاتر از $160^\circ C$ چسبیده و قهوه‌ای رنگ می‌شود. علت آن باز شدن

حلقه‌های S_8 و اتصال زنجیره‌های S_8 به یکدیگر و پلیمر شدن است.



گوگرد هشت وجهی (گوگرد اورتورومبیک) از سرد کردن بخار گوگرد یا تبخیر محلول گوگرد در کربن دی‌سولفید به دست می‌آید. اگر گوگرد مذاب به آرامی سرد شود، گوگرد به صورت تری‌کلینیک (بلورهای منشوری سوزنی شکل) به وجود می‌آید. اگر گوگرد مذاب در آب ریخته و به سرعت سرد شود، به صورت کشسان (بی‌شکل) در می‌آید.

ترکیبهای مهم گوگرد

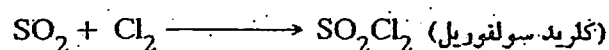
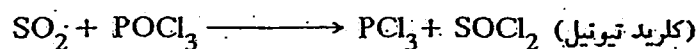
سولفید هیدروژن (H_2S) - گازی بی‌رنگ، بدبو و سمی است، محلول آن در آب خاصیت اسیدی ضعیفی دارد (هیدروسولفوریک اسید).

سولفیدها - تمکهای اسید هیدروسولفورویند، سولفید فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی در آب حل (آبکافت) می‌شوند. سولفید فلزهای دیگر در آب نامحلول‌اند. سولفید آهن، منگنز و روی در اسیدهای رقیق حل می‌شوند. سولفید بسیاری از فلزها مانند سرب، روی، مس و جیوه در طبیعت یافت می‌شوند و این فلزها را از آنها استخراج می‌کنند.

اکسیدها و اکسیدها - دی‌اکسید گوگرد (SO_2) - گازی بی‌رنگ، با بوی سوختن گوگرد و سرفه‌آور است. مولکول آن ساختار خمیده و خصالت اسیدلویس دارد.

تری‌اکسید گوگرد (SO_3) - در دمای معمولی جامد است. مولکول آن ساختار مسطح مثلثی با خصالت اسیدلویس قوی دارد (در شرایط معمولی به صورت تریمری با پلهای اکسیژن وجود دارد).

مهمترین اکسیدهای گوگرد عبارت‌اند از: SO_2X_2 (هالید تیونیل) و SO_2X_2 (هالید سولفوریل).
اکسید کلریدهای گوگرد را از گوگرد دی‌اکسید مطابق واکنشهای زیر می‌توان به دست آورد:



هالیدها - گوگرد با هالوژنها، هالیدهای گوناگونی مانند S_2Cl_2 ، S_2Br_2 (خمیده)، SF_4 (هرم با قاعده چهار

ضلعی منحرف شده) و SF_6 (هشت وجهی) تشکیل می‌دهد.

اکسی اسیدها

گوگرد چندین اکسی اسید تشکیل می‌دهد که مهمترین آنها عبارت‌اند از:

H_2SO_3 : سولفورو اسید (اسیدی ضعیف و ناپایدار).

H_2SO_4 : سولفوریک اسید (اسیدی بسیار پایدار و قوی).

$H_2S_2O_7$: پیرو (یا دی) سولفوریک اسید (اسیدی قوی که در آب به سولفوریک اسید تبدیل می‌شود).

H_2SO_5 : مونوپرسولفوریک اسید $HOOSO_3H$ (ناپایدار و اکسیدکننده است).

$H_2S_2O_8$: دی پرسولفوریک اسید $(HSO_3-O-O-SO_3H)$ ، ناپایدار و اکسیدکننده قوی است.

ساختار، نام و برخی خواص آنیونهای این اسیدها، در جدول ۹-۲۱ داده شده است.

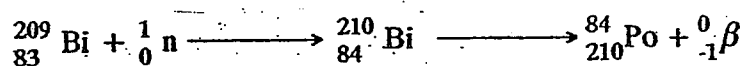
سلنیم و تلور

این دو عنصر به صورت سلنید و تلورید، همراه با سولفید برخی فلزها در طبیعت وجود دارند. آنها را از گرد و غبار حاصل از پرشته کردن سولفیدها به دست می‌آورند. بسیاری از خواص و ترکیبهای آنها، شبیه خواص گوگرد و ترکیبهای آن است.

پولونیم

پولونیم فلزی بسیار کمیاب است و آن را از واکنش هسته‌ای در رآکتورهای اتمی، طبق واکنش زیر به دست

می‌آورند:



کاربردها

گوگرد، برای تهیه سولفوریک اسید، سدیم تیوسولفات، ولکانش کانوچو مصرف می‌شود. در کشاورزی آن را به

عنوان حشره کش مصرف می‌کنند.

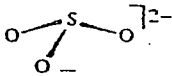
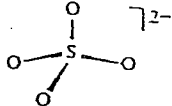
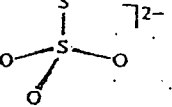
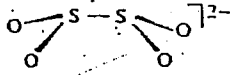
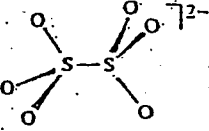
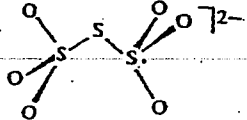
سلنیم، در بی‌رنگ کردن شیشه، تهیه سلول فتوالکتریک و یکسوکننده‌ها مصرف دارد.

تلور، برای افزایش دادن مقاومت سرب در مقابل گرما، ضربه، عاملهای خورنده و تهیه نیم رساناها مصرف

می‌شود.

پولونیم (مخلوط با بریلیم) به عنوان منبع مولد نوترون در واکنشهای هسته‌ای به کار می‌رود.

جدول ۹-۲۱ نام، ساختار و برخی خواص آنیونهای گوگرد

عدد اکسایش	فرمول	نام	ساختار	خواص
+4	SO_3^{2-}	سولنیت		بازی و کاهنده
+6	SO_4^{2-}	سولفات		باز ضعیف
+2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	تیوسولفات		کاهنده متوسط
+3	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	دی تیتیت		کاهنده قوی و متداول
+5	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	دی تریونات		مقاوم در مقابل اکسایش و کاهش
	$\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ $2 \leq n \leq 10$	(تریونات) $(n=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)$		

۹- ۸ عنصرهای اصلی گروه هفتم (VIIA)، خانواده فلونور

عنصرهای این گروه عبارتند از: فلونور، کلر، برم، یدو استاتین که به عنصرهای هالوژن معروف اند. در جدول ۹-۲۲، برخی از خواص فیزیکی و در جدول ۹-۲۳، برخی از ویژگیهای اتمی عنصرهای این گروه گردآوری شده است.

جدول ۹-۲۲ برخی خواص فیزیکی عنصرهای هالوژن

ید	برم	کلر	فلونور	خواص
جامد (خاکستری تیره)	مایع (قرمز قهوه‌ای)	گاز (زرد مایل به سبز)	گاز (زرد کم رنگ)	حالت فیزیکی
۱۱۳٫۶	۷٫۲۵-	۱۰٫۱۰-	۲۱۸٫۶-	دمای ذوب (°C)
۱۸۵٫۲	۵٫۹۵	۳۴٫۰-	۱۸۸٫۹-	دمای جوش (°C)
۳٫۹۶۰ (۱۲۰°C)	۳٫۱۸۷ (۰°C)	۱٫۶۵۵ (۷۰°C)	۱٫۵۱۳ (-۱۸۸°C)	چگالی مایع (g/cm ³)
۱۵٫۵۲	۱۰٫۵۷	۶٫۴۱	۰٫۵۱	ΔH_{fus} (kJ.mol ⁻¹ (X ₂))
۴۱٫۹۵	۲۹٫۵۶	۲۰٫۴۱	۶٫۵۴	ΔH_{vap} (kJ.mol ⁻¹ (X ₂))
۵۷۵	۷۷۵	۹۷۵	۷۶۵	دمای لازم برای تفکیک اتمی ۱٪ در فشار ۱atm (°C)
۱۵۱٫۱۰	۱۹۲٫۷۷	۲۲۲٫۵۸	۱۵۸٫۸	ΔH_{dis} مولکول دو اتمی (kJ.mol ⁻¹)

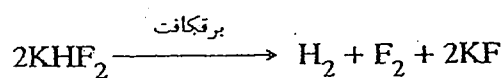
جدول ۹-۲۳ برخی از خواص اتمی عنصرهای هالوژن

۸۵ At	۵۳ I	۳۵ Br	۱۷ Cl	۹ F	خواص
(۲۱۰)	۱۲۶,۹۰۴۵	۷۹,۹۰۴	۳۵,۴۵۳	۱۸,۹۹۸۴۰۳	رزن اتمی
.	۱	۲	۲	۱	تعداد ایزوتوپهای پایدار
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$	$[Ne]3s^2 3p^5$	$[He]2s^2 2p^5$	آرایش الکترونی
(۱۲۶)	۱۰۰,۸۳۷	۱۱۲,۳۷	۱۲۵,۳۷	۱۶,۸۰۶	انرژی یونش ($kJ \cdot mol^{-1}$)
(۲۷۰)	۲۹۵,۵	۳۲۴,۷	۳۲۸,۵	۳۲۲,۶	الکترونگرامی ($kJ \cdot mol^{-1}$)
-	۱۵۱,۱۰	۱۹۲,۷۷	۲۴۲,۵۸	۱۵۸,۸	شعاع یونی X^{\ominus} (pm)
-	۲۲۰	۱۹۶,۱	۱۸۴	۱۳۳	شعاع وان دروالس (pm)
-	۲۱۵	۱۹۵	۱۸۰	۱۳۵	طول پیوند در مولکول
	۲۶۶	۲۱۸	۱۹۹	۱۳۳	(pm) X_2

وجود در طبیعت و روش تهیه

فلوئور:

به طور عمده به صورت فلوئوراسپاز (CaF_2)، کربولیت (Na_3AlF_6) و فلوئوروپاتیت $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ در طبیعت وجود دارد. آن را می توان از برقکافت KF در HF مایع به دست آورد.

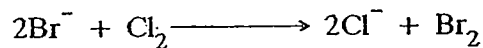


کلر:

به طور عمده به صورت KCl ، NaCl و MgCl_2 در منابعی آب شور و در پوسته جامد زمین وجود دارد.

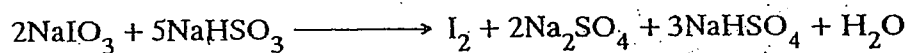
برم:

به مقدار کم همراه کلر در طبیعت، به ویژه در آب دریاها به صورت برمید وجود دارد و آن را از اثر کلر بر آب دریا به دست می آورند:



یُد:

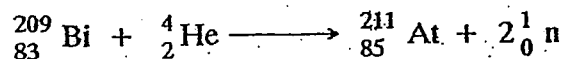
به صورت هالیدهای قلیایی در آبهای شور، چاههای نفت و به صورت NaIO_3 و NaIO_4 خالص در طبیعت یافت می شود و آن را از اثر سدیم هیدروژن سولفیت بر سدیم یدات طبق واکنشهای زیر به دست می آورند:



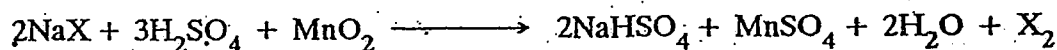
استاتین:

در طبیعت وجود ندارد، عنصری رادیواکتیو است و پایدارترین ایزوتوپ آن $^{211}_{85}\text{At}$ از واکنش هسته‌ای زیر

تهیه شد.*



توجه: کلر، برم و یُد را از واکنش کلی زیر نیز می توان تهیه کرد:



* توسط کورسون (Corson) انجام گرفت.

خواص گروهی

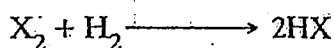
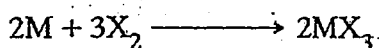
اتم فلورور، بی اندازه کوچک و الکترو نگاتیوی آن زیاد است. از این رو، خواص متمایزی با عنصرهای دیگر این گروه دارد. اتم این عنصرها با جذب یک الکترون به آنیون X^- (یون هالید) به آرایش الکترونی گاز تجیب می رسد و از این رو، با فلزهای فعال گروههای IA و IIA ترکیبهای یونی تشکیل می دهند (البته خصلت یونی فلورورید این فلزها از هالیدهای دیگر آنها بیشتر است).

اتم این عنصرها با به اشتراک گذاشتن یک الکترون به آرایش الکترونی گاز تجیب می رسد و هالیدهای کورالانسی تشکیل می دهد که در میان آنها هالیدهای هیدروژن، خصلت اسیدی قابل توجهی دارند. البته خاصیت اسیدی محلول هالیدهای هیدروژن یا افزایش عدد اتمی هالوژن، به تدریج افزایش می یابد. برای مثال، محلول HF اسیدی بسیار ضعیف، اما محلول HI اسیدی بسیار قوی است (به دلیل افزایش تدریجی طول پیوند و قطبش پذیری). کاتیون X^+ برای آنها شناخته نشده است. اما در ترکیبهای بین هالوژنی و ترکیبهای اکسیژن دار، می توانند عددهای اکسایش $-1, +1, +3, +4, +5, +7$ داشته باشند (فلورور، تنها حالت اکسایش -1 دارد).

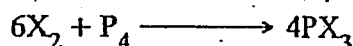
روند تغییرهای تدریجی خواص عنصرهای این گروه از هر گروه دیگر منظمتر است، برای مثال، فلورور گازی سبک (زرد کم رنگ) کلر گازی سنگین (زرد مایل به سبز)، برم مایع (قرمز قهوه ای) و ید جامد (خاکستری تیره با جلای فلزی) است. با افزایش عدد اتمی (از بالا به پایین در گروه)، به تدریج از فعالیت شیمیایی و خصلت نافلزی آنها کاسته می شود.

مهمترین خواص شیمیایی این عنصرها را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

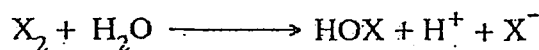
با فلزهای فعال و هیدروژن، در گرما واکنش می دهند:



با قفسر و آنتیموان در گرما، هالیدهای MX_3 و MX_5 به وجود می آورند:



کلر و فلورور، در مقابل نور با آب واکنش می دهند:



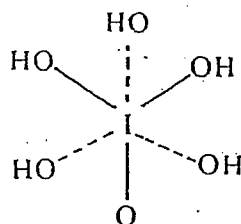
گاز H_2S را اکسید و گوگرد آزاد می کنند:

HOXO (اسید هالو)، تنها در مورد کلر شناخته شده است. مانند HOClO (کلرو اسید، اسید ضعیف است. $pK = ۲.۰۰$).

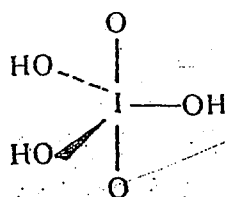
HOXO₂ (هالیک اسید)، در مورد کلر، برم و ید شناخته شده است. HClO₃ (کلریک اسید، اسید قوی است. $pK = -۱.۲$).

HOXO₃ (پرهالیک اسید)، در مورد کلر، برم و ید شناخته شده است. مانند HClO₄ (پرکلریک اسید، اسیدی بسیار قوی است. $pK = -۱۰$).

(HO)₅IO (پارا پیریدیک اسید) که ساختار مشت وجهی دارد.



H₃IO₅ (مژوپیریدیک اسید) که ساختار دو هرمی مثلثی دارد.



این دو نوع اسید در محلول به حالت تعادل یا پیریدیک اسید وجود دارند.

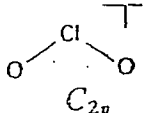
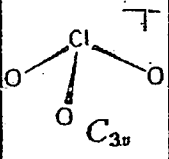
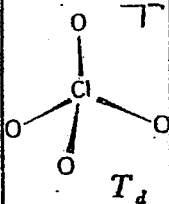
ساختار و برخی خواص اکسی آنیونهای کلر، برای نمونه در جدول ۹-۲۴ داده شده است.

کاربردهای مهم

از فلونور و برخی از ترکیبهای آن در حکاکی و نوشتن روی شیشه، غنی کردن اورانیم، تهیه مواد شیمیایی مقاوم، برخی پلاستیکها و در تهیه خمیر دندان استفاده می شود. کلر به عنوان ضد عفونی کننده، ماده بیرنگ کننده، سفید کننده و ضد عفونی کننده آب مصرف می شود. از برم در تهیه برخی از داروهای آرام بخش و از ید برای تهیه

تمک یددار استفاده می شود.

جدول ۹-۲۴ ساختار و برخی خواص انیونهای کلر

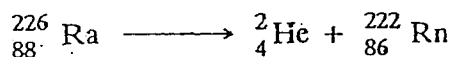
فرمول	نام	ساختار و تقارن	عدد اکسایش	خواص
ClO^-	هیپوکلریت (مونواکسولکلرات)	$\text{Cl}-\text{O}^-$ $C_{\infty v}$	+۱	ناپایدار و اکسنده قوی
ClO_2^-	کلریت (دی اکسولکلرات)	 C_{2v}	+۳	ناپایدار، اکسنده قوی و قابل تسهیم نامتناسب
ClO_3^-	کلرات (تری اکسولکلرات)	 C_{3v}	+۵	پایدار و اکسنده ضعیف
ClO_4^-	پروکلرات (تترا اکسولکلرات)	 T_d	+۷	اکسنده

۹-۹ عنصرهای اصلی گروه هشتم (VIII A) گازهای نجیب

عنصرهای این گروه عبارت‌اند از: هلیم، نئون، آرگون، کریپتون و زنون که همگی گازند و حدود یک درصد حجم هوا را تشکیل می‌دهند. برخی از خواص اتمی و فیزیکی این عنصرها در جدول ۹-۲۵ داده شده است.

روش تهیه

آرگون، نئون، کریپتون و زنون اولین بار بین سالهای ۱۸۹۴ تا ۱۸۹۸ توسط رامسی^۱، رایله^۲ و تراورس^۳ از راه تقطیر جزء به جزء هوای مایع به دست آمدند. رادن از طریق واکنشهای واپاشی هسته توریم و رادیم از راه واکنشهای هسته‌ای توسط دورن^۴ در سال ۱۹۰۰ کشف شد:



خواص و ترکیبها

تا سال ۱۹۶۲ باور عمومی این بود که این گازها، هیچ نوع فعالیت شیمیایی ندارند، اما در آن سال، اولین بار بارتلت^۵ (کانادایی) با تهیه ترکیبی با فرمول XePtF_6 (به صورت بلورهای زرد رنگ) ثابت کرد که زنون دارای فعالیت شیمیایی است. به تدریج ترکیبهای دیگری از Xe به دست آمد که بیشتر آنها را می‌توان از XeF_6 (به روش مستقیم در دمای قوس الکتریکی حاصل می‌شود) به دست آورد. فرمول و ساختار برخی از این ترکیبها که همگی بی‌رنگ‌اند، در جدول ۹-۲۶ داده شده است.

کاربردهای مهم

از گازهای نجیب در ساختن تابله‌های نئون استفاده می‌شود (هلیم: زرد، نئون: قرمز، آرگون: قرمز یا آبی، کریپتون: سبز مایل به آبی و زنون: آبی متمایل به سبز).

برای تهیه لامپهای فلورسان و لامپهای معمولی از این گازها استفاده می‌شود.

در تهیه هوای تنفسی برای قواصی، رقیق کردن اکسیژن برای تنفس بیماران مبتلا به آسم و جوشکاری، گازهای

نجیب مورد استفاده قرار می‌گیرند.

1.Ramsay

2.Rayleigh

3.Travers

4.Dorn

5. Barttloet

جدول ۲-۹ انرژی یونان از خواص اتمی و فیزیکی گازهای نجیب

	86 Rn	54 Xe	36 Kr	18 Ar	10 Ne	2 He	خواص
(۲۲۲)		$131.29(4)$	83.80	39.948	20.179	4.0026	وزن اتمی
(۱)		۱	۶	۲	۳	۲	تعداد ایزوتوپهای طبیعی
لاچیز		0.087	1.12	93.40	18.18	5.12	لرزشی در فرای خشک (حجمی ppm)
$6s^2 6p^6$		$5s^2 5p^6$	$4s^2 4p^6$	$3s^2 3p^6$	$2s^2 2p^6$	$1s^2$	آرایش الکترونی لایه ظرفیت
1.37		117.0	135.1	152.0	20.90	2372	انرژی نخستین یونان (kJ.mol^{-1})
0.71		0.11180	0.15720	0.18937	0.24861	0.5	دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)
0.42		0.10813	0.15235	0.18586	0.24606	0.26813	دمای جوش ($^{\circ}\text{C}$)
18.1		12.65	9.05	6.52	1.72	0.8	ΔH_{vap} (kJ.mol^{-1})
9.74		5.8971	3.7493	1.78203	0.89993	0.17847	چگالی در شرایط متناهی (mg/cm^3)
-		0.00520	0.00852	0.0165	0.0461	0.1430	رسانایی گرمایی در 0°C ($\text{J.s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
230		10.81	5.92	3.46	1.05	8.61	حلالیت در آب در 0°C ($\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$)

۵. فیلم مایع، تنها مایعی است که برالر سرد کردن جامد نمی شود.

جدول ۹-۲۶ فرمول و ساختار برخی از ترکیبهای زنون

فرمول	ساختار	خواص
$\text{XeF}_2, [\text{FXeFXeF}]^+$ FXeOSO_2F	$(D_{\infty h})$ خطی	جامد (در 129°C ذوب می شود)
XeO_3	(C_{3v}) هرم مثلثی	(متفجر شونده است)
$[\text{XeF}_3]^+, \text{XeOF}_2$	(C_{2v}) T شکل	
XeO_4	(T_d) چهار وجهی	مایع (در 25.9°C ذوب می شود)
XeF_4	(D_{4h}) مسطح مربعی	جامد (در 117.1°C ذوب می شود)
XeO_2F_2	(C_{2v}) خوزکی شکل	جامد (در 30.8°C ذوب می شود)
$\text{XeO}_3 \cdot \text{F}_2$	(D_{3h}) دو هرمی مثلثی	مایع (در 54.1°C ذوب می شود)
$\text{XeOF}_4, [\text{XeF}_5]^+ [\text{AsF}_6]^-$	(C_{4v}) هرم یا قاعده مربعی	جامد (در 130.5°C ذوب می شود)
$\text{Ba}_2^{2+} [\text{XeO}_6]^{4-}$	(O_h) هشت وجهی	جامد (تا 300°C پایدار است)
$\text{XeF}_6(\text{g}), \text{Cs}^+ [\text{XeOF}_5(\text{s})]^-$	هشت وجهی منحرف شده	جامد
$[\text{NO}]_2^+ [\text{XeF}_8]^{2-}$	(D_{4d}) ضدمتشورمربعی	جامد

از کریپتون نیز فلوتوریدی به فرمول KIF_2 تهیه شده است.

پرسشها و تمرینها

الف) پرسشها و تمرینهای مروری

- ۱- تفاوت میان هیدروژن اورتو و پارا را بیان کنید.
- ۲- معادله واکنش تهیه گاز هیدروژن را به هر یک از روشهای زیر بنویسید:

الف) تأثیر آهن گداخته بر بخار آب جوش	ب) تأثیر سدیم هیدروکسید بر آلومینیم
ج) تأثیر کربن گداخته بر بخار آب جوش	د) تأثیر آب بر سدیم هیدرید
- ۳- انواع هیدریدها و ویژگیهای آنها را بیان کنید.
- ۴- تفاوت لیتیم نیترات را با نیترات فلزهای قلیایی دیگر از نظر تجزیه گرمایی بیان کنید و معادله واکنشها را بنویسید.
- ۵- تفاوت مهم فلزهای قلیایی را در واکنش با اکسیژن، با ذکر علت شرح دهید.
- ۶- مهمترین کاربرد فلزهای قلیایی را بیان کنید.
- ۷- معادله واکنش سدیم هیدرید را با آمونیاک مایع و اتانول بنویسید.
- ۸- دلیل اسیدی بودن محلول نمکهای بریلیم در آب را توضیح دهید.
- ۹- روش تهیه فلزهای قلیایی خاکی را در صنعت بیان کنید.
- ۱۰- چگونگی حل شدن $MgCl_2$ ، $MgBr_2$ و MgI_2 را در اتر و الکل بیان کنید.
- ۱۱- توضیح دهید که چرا لیتیم کربنات در دمای $1000^\circ C$ اما کلسیم کربنات در دمای حدود $800^\circ C$ شروع به تجزیه شدن می کند.
- ۱۲- علت تفاوت خواص بریلیم با فلزهای قلیایی خاکی دیگر و تشابه (قطری) آن را با آلومینیم بیان کنید.
- ۱۳- توضیح دهید که چرا یک قطعه متیزیم از همان ابتدا به شدت با هیدروکلریک اسید واکنش می دهد اما یک قطعه آلومینیم ابتدا به کندی و سپس به شدت با هیدروکلریک اسید یا سدیم هیدروکسید واکنش می دهد؟ معادله واکنشها را بنویسید.
- ۱۴- درباره تفاوت عنصرهای اصلی گروه سوم از نظر عددهای اکسایش در ترکیبها، توضیح دهید.
- ۱۵- معادله واکنش بورازین را با HCl و $MeLi$ بنویسید.
- ۱۶- معادله واکنش تهیه اورتوبوریک اسید را بنویسید و درباره تفاوت قدرت اسیدی آن در آب و در مجاورت اتانول توضیح دهید.

- ۱۷- ساختار دی بوران را براساس مدل پیوند چندمرکزی و نظریه اوربیتال مولکولی توجیه کنید.
- ۱۸- ساختار مولکولی اورتوئوریک اسید، ساختار یوتی آن را در آب و ساختار آنیون تترابورات را رسم کنید.
- ۱۹- مهمترین کاربردهای متیزیم، کلسیم، آلومینیم، قلع و سرب را بیان کنید.
- ۲۰- معادله واکنشهای هسته‌ای مربوط به تهیه پولونیم و استاتین را از بیسموت بنویسید و تفاوت و تشابه میان آنها را بیان کنید.
- ۲۱- علت تفاوت‌های اساسی خواص نیتروژن و فسفر را بیان کنید.
- ۲۲- ساختار مولکولی P_4O_6 ، P_4O_{10} ، As_4S_4 ، P_4S_3 را رسم و گروه نقطه‌ای هر یک را مشخص کنید.
- ۲۳- معادله واکنش نیتریک اسید را با فسفر، آنتیموان و بیسموت بنویسید و در مورد تفاوت فرآورده‌های آنها توضیح دهید.
- ۲۴- ساختار مولکولی فسفر سفید، فسفر (III) اکسید و فسفر (V) اکسید را رسم و با یکدیگر مقایسه کنید.
- ۲۵- قدرت اسیدی اکسی اسیدهای مربوط به فسفر را با هم مقایسه کنید (با توجه به ساختار مولکولی آنها).
- ۲۶- معادله واکنش آب با $SiCl_4$ ، BF_3 و PCl_5 را بنویسید.
- ۲۷- معادله واکنش اکسید و پراکسید سدیم را با آب بنویسید و فرآورده‌های این دو واکنش را با هم مقایسه کنید.
- ۲۸- معادله واکنش سوپراکسید و پتاسیم اوزونید را با آب بنویسید و فرآورده‌های این واکنش را با هم مقایسه کنید.
- ۲۹- فرمول پروکسو سولفوریک اسید و پروکسونیتریک اسید را با هم و هیپونیترواسید و هیپوفسفرواسید را با هم مقایسه کنید.
- ۳۰- ساختار پیروسولفوریک اسید و پیروفسفریک اسید را با هم مقایسه کنید.
- ۳۱- ساختار اکسی اسیدهای کلر و اکسی اسیدهای فسفر را رسم کرده و تفاوت روند تغییر قدرت اسیدی آنها را بر اثر تغییر تعداد اتمهای اکسیژن مولکول در آنها بیان کنید.
- ۳۲- از میان اکسی اسیدهای کلر، کدام اسیدی قویتر و کدام اکسید کننده‌ای قویتر است؟
- ۳۳- معادله واکنش تهیه ید از سدیم یدات را بنویسید.
- ۳۴- معادله واکنش ازون را با پتاسیم یدید و فلز نقره بنویسید و وجه تشابه این دو واکنش را توضیح دهید.
- ۳۵- ترکیبهای از زنون مثال بزنید که به ترتیب، ساختار مسطح مربعی، چهاروجهی، هرم یا قاعده مربعی، هشت وجهی و هشت وجهی منحرف شده داشته باشد. کدام گازی و کدام جامدند؟

ب) سوآلهای چهارگزینه‌ای

۱- هیدروژن فاقد کدام کاربرد در صنعت است؟

الف) جامد کردن روغنهای نباتی

ب) تهیه متانول

ج) ستر آمونیاک

د) تهیه متان

۲- در واکنش سدیم هیدرید با آمونیاک مایع، کدام گونه شیمیایی آزاد نمی‌شود؟

الف) OH^- (الف)ب) H_2 (ب)ج) H^+ (ج)د) Na^+ (د)

۳- فلزهای قلیایی در کدام سیستم متبلور می‌شوند؟

الف) انباشته همگراگونالی

ب) مکعبی مرکز پر

ج) انباشته مکعبی

د) تراگونالی مرکز پر

۴- با افزایش عدد اتمی فلزهای قلیایی، کدام ویژگی آنها افزایش می‌یابد؟

الف) چگالی

ب) دمای ذوب

ج) الکترونگاتیوی

د) دمای جوش

۵- کدام فلز قلیایی شعله را به رنگ آبی در می‌آورد؟

الف) لیتیم

ب) سزیم

ج) پتاسیم

د) روییدیم

۶- کدام ترکیب طبیعی کلسیم، به ژیس معروف است؟

الف) CaSO_4 ب) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ج) $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ د) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

۷- کدام ترکیب، جامدی یونی است؟

الف) AlCl_3 ب) BeCl_2 ج) CaF_2 د) BF_3 ۸- فرآورده‌های واکنش: $\text{BBr}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$ ، در مجاوزت سیم تنگستن داغ، کدام‌اند؟الف) HBr, BH_3 ب) $\text{Br}_2, \text{B}_2\text{H}_6$ ج) HBr, B د) Br_2, BH_3 ۹- در واکنش: $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$ ، کدام ماده تشکیل نمی‌شود؟الف) H_2O ب) BCl_3 ج) BN د) HCl

۱۰- کدام مطلب در مورد بورنیتريد (همگراگونالی) درست است؟

الف) مانند گرانیف رسانای جریان برق است

ب) سخت و ساینده است

(د) خاصیت نرم‌کنندگی دارد

(ج) مانند گرافیت سیاه است

۱۱- نام کدام ترکیب، نادرست است؟

(ب) SnO_2 : کاسیتريت

(الف) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$: بورازين

(د) HPO_3 : فسفرواسيد

(ج) $(\text{HO})_5\text{IO}$: پاراپيريديك اسيد

۱۲- کدام ماده جزء فرآورده‌های واکنش: $\text{LiBH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$ نیست؟

(د) ليتيم كلريد

(ج) هيدروژن

(ب) بورنيتريد

(الف) بورازين

۱۳- مرتبه پیوند در مولکول بورازين کدام است؟

(د) $\frac{1}{2}$

(ج) $\frac{1}{4}$

(ب) ۲

(الف) ۱

۱۴- کدام مطلب در مورد آنیون $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ نادرست است؟

(الف) ساختار حلقوی دارد

(ب) ۱۴ پیوند B-O دارد

(ج) هر اتم اکسیژن به صورت پل بین دو اتم بور در آن قرار دارد

(د) نمک سدیم آن با ۸ مولکول آب متبلور می‌شود

۱۵- کدام واکنش به صورتی که معادله آن نوشته شده است، صورت نمی‌گیرد؟

(الف) $\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HClO} + \text{NH}_3$ (الف) (ب) $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{HClO}$

(ج) $4\text{HNO}_3 + 3\text{Sb} \rightarrow \text{Sb}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ (د) $\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$

۱۶- کدام مطلب در مورد AsH_3 ، SbH_3 و BiH_3 نادرست است؟

(ب) همگی گازی و سمی‌اند

(الف) همگی باز لوویس‌اند و H^+ را جذب می‌کنند

(د) با افزایش عدد اتمی، زاویه پیوندی آنها کاهش می‌یابد

(ج) در گرما پایدارند

۱۷- آنتیموان یا ترکیبهای آن، ناقد کدام کاربردند؟

(ب) تهیه داروی ضداسید معده

(الف) تهیه حرقهای چاپ

(د) باتری سازی

(ج) کبریت سازی

۱۸- نام کدام یون، نادرست است؟

(ب) O^+ : سنوپراکسید

(الف) O_3^- : ازونید

(ج) دی‌اکسیژنیل: O_2^+ (د) پراکسید: O_2^{2-}

۱۹- در واکنش ازون با پتاسیم هیدروکسید، کدام ماده به وجود نمی‌آید؟

الف) پتاسیم سوپراکسید (ب) پتاسیم ازونید (ج) آب (د) اکسیژن

۲۰- مرتبه پیوند «اکسیژن-اکسیژن» در کدام ترکیب، بزرگتر است؟

الف) KO_2 (ب) O_2PtF_4 (ج) Na_2O_2 (د) H_2O_2

۲۱- نام کدام ترکیب نادرست است؟

الف) $SOCl_2$: تیونیل کلرید (ب) SO_2Cl_2 : سولفوریل کلرید

ج) NH_2-NO_2 : نیترامین (د) NH_2OH : آمین هیدروکسید

۲۲- مرتبه پیوند گوگرد-گوگرد و عدد اکسایش اتم گوگرد در یون دی‌تیونات به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

الف) ۱ و ۵+ (ب) ۱ و ۶+ (ج) ۵ و ۴+ (د) ۲ و ۶+

۲۳- کدام مطلب در مورد مزوپریدیک اسید نادرست است؟

الف) فرمول مولکولی آن H_3IO_5 است (ب) اسیدی سه ظرفیتی است

ج) ساختار مولکولی آن هرمی یا قاعده مربعی است (د) عدد اکسایش ید در آن +۷ است

۲۴- شکل کدام ترکیب درست معرفی شده است؟

الف) XeF_6 : هشت وجهی منتظم (ب) XeF_4 : چهاروجهی منتظم

ج) XO_3 : مسطح مثلثی (د) XeO_4 : چهاروجهی منتظم

۲۵- کدام مطلب در مورد گازهای نجیب نادرست است؟

الف) حدود یک درصد حجم هوا را تشکیل می‌دهند

ب) غیر از هلیم و رادون، اولین بار از تقطیر جزء به جزء هوای مایع به دست آمدند

ج) رادون را از راه واکنش واپاشی هسته رادیم سنتز کردند

د) فاقد فعالیت شیمیایی و بی‌اثرند

ج) سوآلهای آزمون سراسری کارشناسی ارشد

۱- کدام مطلب در مورد نوع پیوند در مولکول دیمراآلومینیم تری متیل درست است؟ (۱۳۶۸-۶۹)

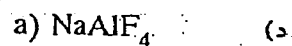
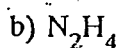
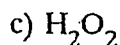
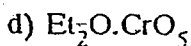
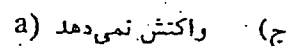
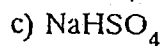
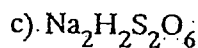
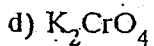
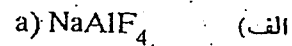
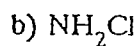
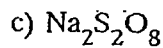
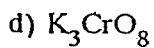
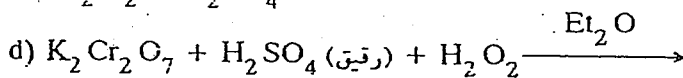
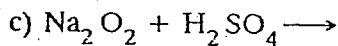
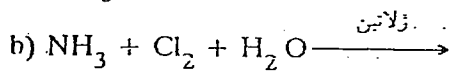
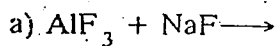
الف) دارای سه پیوند دو مرکزی و دو الکترونی است

ب) دارای هشت پیوند دو مرکزی و دو الکترونی است

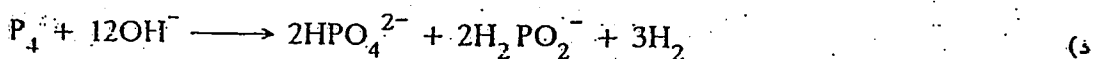
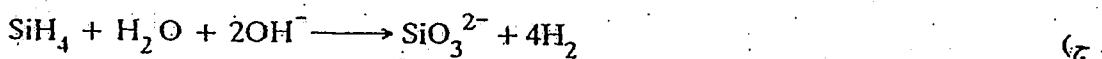
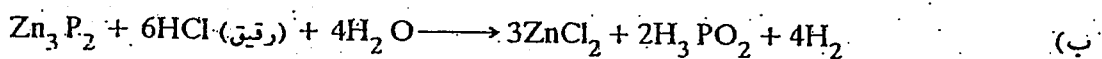
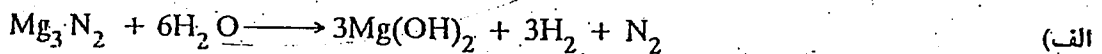
ج) دارای چهار پیوند دو مرکزی و دو الکترونی و دو پیوند سه مرکزی و دو الکترونی است

د) دارای دو پیوند دو مرکزی و دو الکترونی و چهار پیوند سه مرکزی و دو الکترونی است

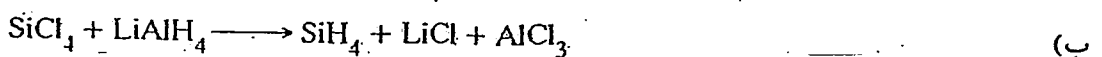
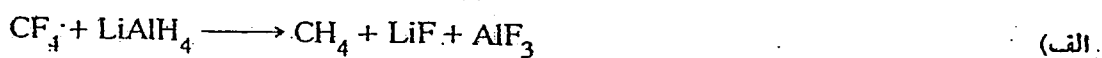
۲- کدام گزینه فرآوردههای واکنشهای زیر را نشان می دهد؟ (۱۳۶۸-۶۹)



۳- کدام واکنش، درست است؟ (۱۳۶۹-۷۰)

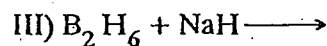
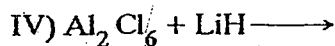
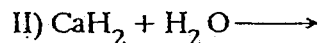


۴- کدام واکنش، در شرایط عادی انجام پذیر است؟ (۱۳۷۰-۷۱)





۵- در کدام واکنش یا واکنشها، هیدروژن آزاد می‌شود؟ (۱۳۷۱-۷۲)



IV, I (د)

II (ج)

I (ب)

II, I (الف)

۶- از ترکیبهای I=AsH₃ ، II=NaH ، III=PbH_{0.9} و IV=BaH₂ ، هیدرید یا هیدریدهای نمکی کدام

است؟ (۱۳۷۳-۷۴)

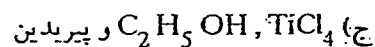
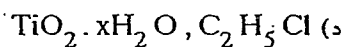
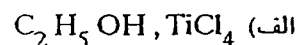
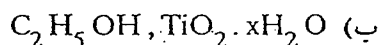
-IV, II (د)

III, I (ج)

II (ب)

III (الف)

۷- برای تهیه $Ti(OC_2H_5)_4$ ، کدام مواد به کار می‌روند؟ (۱۳۷۳-۷۴)



۸- کدام نمونه، ساختار لایه‌ای دارد؟ (۱۳۷۴-۷۵)

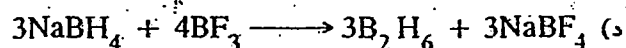
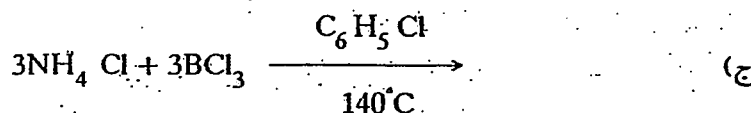
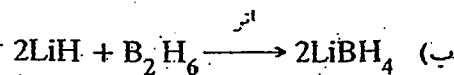
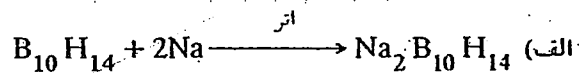
(د) سیلیسیم دی‌اکسید

(ج) روی سولفید

(ب) بوریک اسید

(الف) آلومینیم اکسید

۹- کدام واکنش ، نادرست است؟ (۱۳۷۴-۷۵)



۱۰- کدام نمونه، ساختاری شبیه به گرافیت دارد؟ (۱۳۷۵-۷۶)

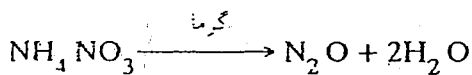
(ب) کلسیم کریید

(الف) کریوراتدوم (سیلیسیم کریید)

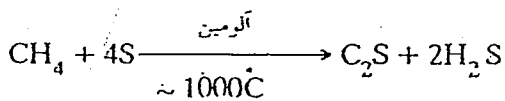
(د) بور نیتريد

(ج) سیلیس

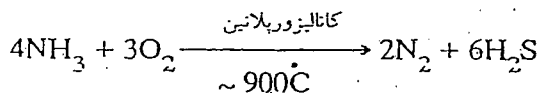
۱۱- کدام واکنش، نادرست است؟ (۱۳۷۵-۷۶)
(الف)



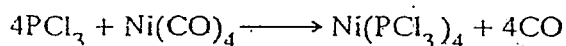
(ب)



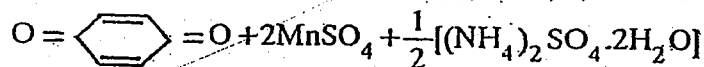
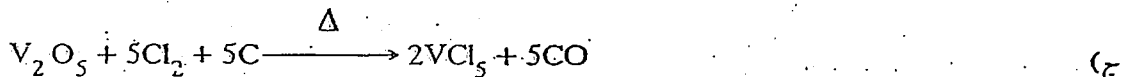
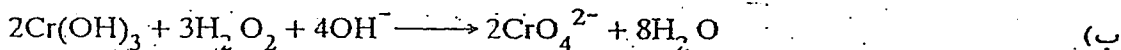
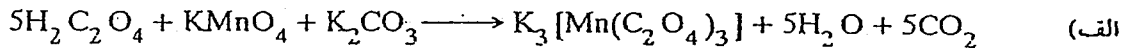
(ج)



(د)



۱۲- کدام واکنش نادرست است؟ (۱۳۷۵-۷۶)



۱۳- بترن معدنی کدام است؟ (۱۳۷۶-۷۷)

(الف) $(\text{BN})_n$ (ب) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (ج) $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$ (د) B_6H_6

۱۴- اتم کربن در ترکیبهای خود به صورت کدام اوربیتال هیبریدی، دارای حداکثر الکتروننگاتیوی است

(۱۳۷۷-۷۸)

(الف) p (ب) sp (ج) sp^2 (د) sp^3

References

1. *Advanced Inorganic Chemistry*, F. A. 4th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1980 .
2. *Inorganic Chemistry*, J. E. 4th Ed, Harpar and Row, New York, 1994.
3. *Inorganic Chemistry*, K. F.Purcell and J.C. Kotz, W.B. Saunders Company , Japan, 1985 .
4. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, B. E. Douglas, D.H. Mc Daniel and J.J. Alexander, Third Ed., John Wiley and Sons, Inc. New York 1694.
5. *Problems for Inorganic Chemistry*, B. E. Douglas, D. H. Mc Daniel and J.J. Alexander, John Wily and Sons, Inc. New York, 1994. -
6. *Inorganic Chemistry*, R. B. Heslop and P. L. Robinson, Third Ed., Elsevier, New York, 1967.
7. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, B. E. Douglas and D. H. Mc Daniel, Xerox, Massachusetts, 1965.
8. *Inorganic Chemistry and Advanced-text book*, T.Meoller, John Wiley and Sons, New York, 1965.
9. *Chemistry Structure and Bonding*, R. L. Dekock and H. B. Gray, The Benjamin / Cummings Publishing, Menlo Park, California, 1980.
10. *Atomic Spectra and Atomic Structure*, G. Herzberg, Dover, Publications, Inc. New York, 1944.
11. *La liaison Chimique*, Pierre Laszlo, Hermann, Paris, 1974.
12. *Chimie Phisique Générale*, G.Pannetier, Masson et Ciccediteurs, Paris, 1969.
13. *A New Guide to Modern Valency Theory*, G. I. Brown, Longman, London, 1972.
14. *Basic Inorganic Chemistry*, E. C. Cotton and G. Willkinson, Wiley International Edit, London, 1976.
15. *Theoretical Inorganic Chemistry*, M. C. Day and J. Selbin, 2nd Ed Champon and Hall Lid, London, 1969.
16. *Chimie minérale*, A. Michel et J.Bénard, Masson et Ciccediteurs, Paris, 1964.
17. *Chimie Physique*, W. J. Moore, (Traduit Par H. Aberdam), Dunod, Paris, 1961.
18. *Introduction á la Chimie Physique minérale*, K. B. Harvey et G. B. porter, Dunod, Paris, 1967.

19. *General College Chemistry*, C. W. Keenan D. C. Kleinfelter and J. H. Wood, Sixth Ed. Harper Row, New York 1980.
20. *Chemistry*, C. E. Mortimer, Fifth Ed., Wadsworth Publishing Company, Belmont California, 1983.
21. *University Chemistry*, B. M. Mahan and R. J. Myers, Fourth Ed., the Benjamin / Cummings Publishing Company, Inc. Menlo Park, California, 1987.
22. *Chemistry and Chemical Reactivity*, J. C. Kotz and K. F. Purcell, Saunders College Publishing, New York, 1987.
23. *General Chemistry*, J. E. Brady and G. E. Humiston, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1975.
24. *Chemistry*, J. W. Moore, W. G. Davies, and R. W. Collins, Mc Graw - Hill Inc. London 1978.
25. *Introductory Physical Chemistry*, D. H. Andrews, Mc Graw - Hill Inc. New York, 1970.
26. *Fundamental of Chemistry*, R.O. Connor 2nd Ed., Harper and Row Publishers, New York, 1977.
27. *The Principles of Inorganic Chemistry*, W. L. Jolly, Mc Graw - Hill Inc. London, 1976.
28. *Chemistry*, J. C. Bailar, Jr; T.Moeller, J. Kleinborg, C. O. Cuss, M. E. Castellion, and C. Metz, Academic Press Inc. New York, 1978.
29. *Science Data Book*, Oliver and Boyd, Edited by R. M. Tennent, C. Nicholls and Company Ltd. The Philips Park Press, Manchester, 1971.
30. *Chemistry Data Book*, J. G. Stark and H. G. Wallace, 2nd Ed. John Murray, London, 1988.
31. *Element de Chimie Générale*, M. Suard, B. Praud et L.Praud, 2nd Ed Flammarion, Paris, 1975.
32. *Electrons and Chemical Bonding*, Harry B. Gray, W. A. Benjamin. Inc. New York, 1989.
33. *Inorganic Chemistry*, A. G. Sharpe, Longman Scientific and Technical. New York, 1989.
34. *Inorganic Chemistry*, D. F. Shriver, P.W. Atkins, and C. H. Langford, Oxford

University Press, Oxford, 1990.

35. *Chemistry of the Elements*, N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Pergamon Press, Oxford, 1984.

36. *General Chemistry with Qualitative Analysis*, K. W. Whitten, K. D. Gailey, and R. E. Davis, Third Edition, Philadelphia, 1988.

37. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, R. J. Gillespie and I. Hargittai, Allyn and Bacon, Boston, 1991.

38. *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, I. Hargittai and M. Hargittai, VCH., New York, 1986.

39. *Inorganic Chemistry*, G. L. Miessler and D. A. Tarr, Prentice - Hall International, Inc. Englewood Cliffs, N.J., 1990.

40. *Chemistry*, S. S. Zumdahl, Third Edition, D. C. Heath and Company Toronto, 1993.

41. *Quanta*, P. W. Atkins, second Edition, Oxford University Press, Oxford, 1991.

۴۲. شیمی معدنی جلد دوم، تألیف دکتر اکبر رئیسی شبیری و دکتر محمدرضا ملاردی، انتشارات دانشگاه تربیت معلم، ۱۳۶۲.

۴۳. تئوری گروه و تقارن در شیمی، تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر منصور عابدینی، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران، ۱۳۶۸.

۴۴. شیمی معدنی جلد اول، تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر محمدرضا ملاردی، چاپ دوم، انتشارات علوی، بهار ۱۳۷۱.

۴۵. شیمی معدنی جلد دوم، تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر محمدرضا ملاردی، چاپ دوم، انتشارات علوی، تابستان ۱۳۷۲.

۴۶. شیمی معدنی (۱)، تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر محمدرضا ملاردی، چاپ اول، انتشارات علوی، پاییز ۱۳۷۳.

۴۷. شیمی معدنی پیشرفته، تألیف دکتر حسین آقابزرگ و دکتر محمدرضا ملاردی، چاپ دوم، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم، فروردین ۱۳۷۳.

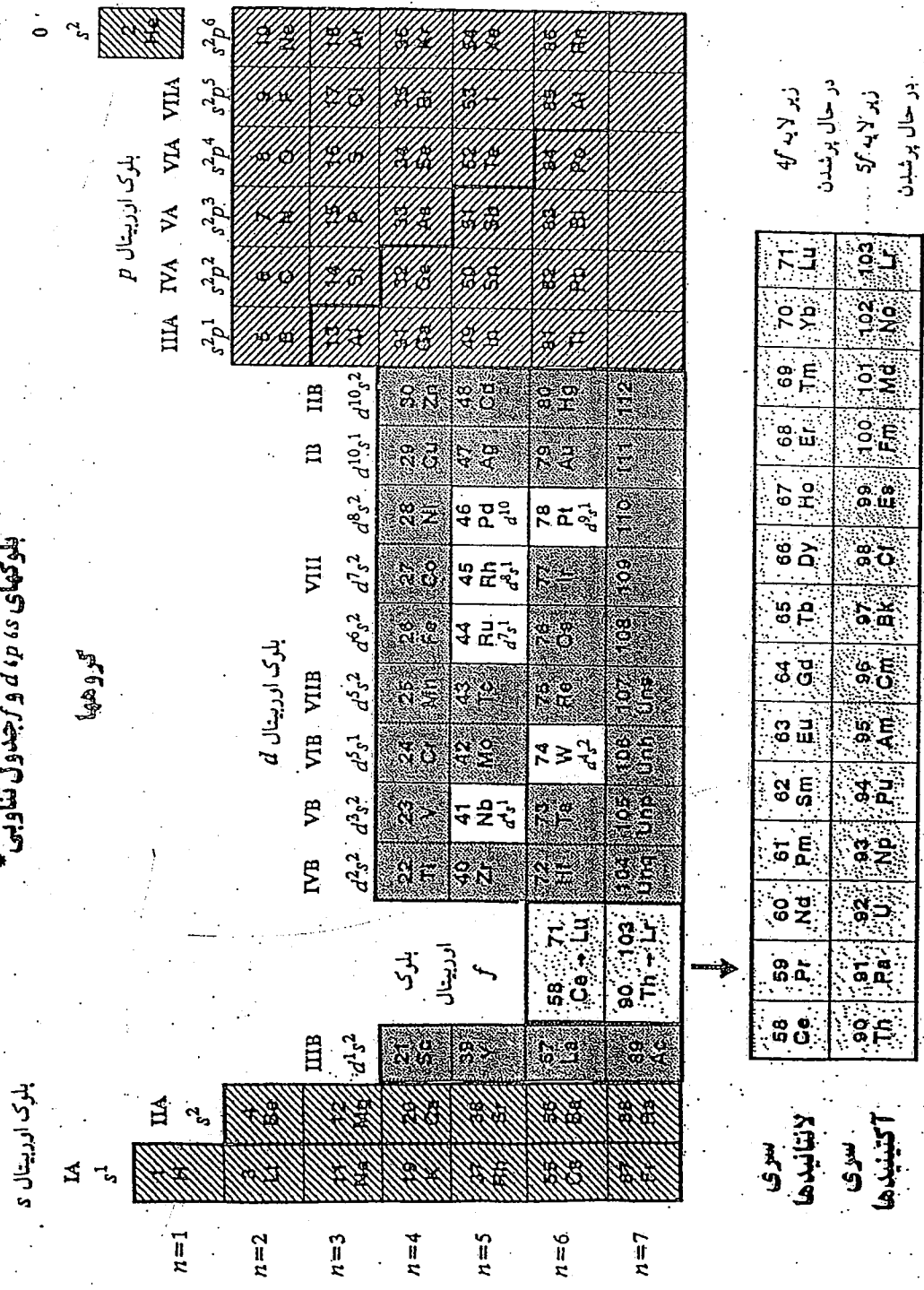
۴۸. تقارن در مولکولها و بلورها، تألیف دکتر حسین آقابزرگ، چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم، بهار ۱۳۷۶.

۴۹. شیمی معدنی (۲)، تألیف دکتر منصور عابدینی و دکتر حسین آقابزرگ، انتشارات دانشگاه پیام نور، چاپ اول، مهر ۱۳۷۲.

۵۰. مقدمه‌ای بر بلورشناسی، تألیف دکتر حسین آقابزرگ، زیر چاپ.

۵۱. گروههای نقطه‌ای، نمایشها و جدولهای شناسایی، تألیف دکتر حسین آقابزرگ، زیر چاپ.

بلوکهای s، p، d و f جدول تناوبی *



* عدد کوانتومی اصلی، نشانه‌های s^2, d^2, f^2, p^2 آرایشهای شناخته شده را نشان می‌دهد (که منظور اوربیتالهای $d(n-2)$ و $f(n-2)$ است). جدول آرایش الکترونی استثنایی با سفید نشان داده شده است.

