

مفاهیم کلیدی

Aufbau method روش آفبا (بخش ۶-۷). روشی برای به دست آوردن آرایش الکترونی اتمها که در آن الکترونها به صورت پی در پی اضافه می‌شوند (بر مبنای انرژی اوربیتال) تا آرایش مورد نظر به دست آید.
Diamagnetic substance ماده دیامغناطیس (بخش ۶-۶). جسمی که به وسیله میدان مغناطیسی دفع شود. در این اجسام تمام الکترونها جفت شده‌اند.

Electromagnetic radiation تابش الکترومغناطیسی (بخش ۶-۱). انرژی تابشی که با سرعت مشخصی (سرعت سیر نور، c) حرکت می‌کند و بر پایه موج یا کوانتوم قابل تفسیر است.
Electronic configuration آرایش الکترونی (بخش ۶-۶). نحوه آرایش یافتن الکترونها در یک اتم؛ با نمودار اوربیتالی یا نمایش الکترونی قابل توصیف است. (جدول ۳-۶ را ببینید).
Energy level (Energy shell, energy level) لایه انرژی، تراز انرژی (بخش‌های ۶-۲ و ۶-۵). گروهی از اوربیتالهای اتمی که دارای عددکوانتومی اصلی (n) یکسان باشند.

Excited state حالت پراکنجته (بخش ۶-۲). حالتی از یک عنصر که در آن پیکربندی الکترونی اتم انرژی بیشتری نسبت به حالت پایه به آن می‌بخشد.

Exclusion principle of Pauli اصل طرد پاولی (بخش ۶-۵). دو الکترون موجود در یک اتم نمی‌توانند چهار عدد کوانتومی یکسان داشته باشند.

Frequency, ν فرکانس (بخش ۶-۱). تعداد موج‌های تابش الکترومغناطیسی که طی یک ثانیه از یک نقطه می‌گذرد.

Ground state حالت پایه (بخش ۶-۲). حالت پایین‌ترین انرژی ممکن برای یک اتم که در آن تمام الکترونها اتم کمترین فاصله ممکن با هسته را دارند.

Hund's rule قاعده هوند (بخش ۶-۶). در حالت پایه یک اتم، الکترونها به گونه‌ای در میان اوربیتال‌های یک لایه فرعی توزیع شده‌اند که بیشترین تعداد اوربیتال‌های جفت‌نشده با اسپین‌های موازی به دست آید.

Inner-transition element عنصر واسطه داخلی (بخش‌های ۶-۷ و ۶-۹). عناصر لانتانیدی و آکتینیدی موجود در قسمت پایین جدول تناوبی در اتم‌های این عناصر الکترون‌های مشابهی دارند (آخرین الکترون اضافه شده به اتم) بر مبنای روش آفبا یک الکترون f است که به لایه سوم از آخرین لایه اضافه می‌شود.

Magnetic orbital quantum number, m_l عدد کوانتومی مغناطیسی اوربیتال (بخش ۶-۵). یک عدد کوانتومی که بیانگر جهت‌گیری اوربیتال مربوط به الکترونی است که عدد به آن مربوط می‌شود. برای مقدار مشخصی از m_l می‌تواند مقادیر صحیح از $-l$ تا $+l$ (از جمله صفر) را دارا باشد. تعداد مقادیر m_l برای هر مقدار از l برابر با تعداد اوربیتال‌های آن لایه فرعی است.

Magnetic spin quantum number, m_s عدد کوانتومی مغناطیسی اسپین (بخش ۶-۵). یک عدد کوانتومی که بیانگر اسپین نسبی مربوط به الکترونی است که عدد به آن مربوط می‌شود. هر اوربیتال می‌تواند دو الکترون دارای اسپین مخالف ($+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$) را در خود جای دهد.

Orbit مدار (بخش ۶-۲). در نظریه بوهر حالت مجاز یک الکترون با مقدار مشخصی به نام n بیان می‌شود.
Orbital اوربیتال (بخش ۶-۴). حالت انرژی یک الکترون که با سه عدد

کوانتومی m_l, l, n مشخص می‌شود. یک اوربیتال می‌تواند دو الکترون با اسپین مخالف در خود جای دهد.

Paramagnetic substance جسم پارامغناطیس (بخش ۶-۶). جسمی که به درون میدان مغناطیسی کشیده شود. چنین اجسامی دارای الکترون‌های جفت نشده هستند.

Photon فوتون (بخش ۶-۱). یک کوانتوم از انرژی تابشی.
Principal quantum number (n) عدد کوانتومی اصلی (n) (بخش ۶-۱). مقدار مشخص‌کننده لایه انرژی الکترونی که عدد به آن مربوط است. مقادیر n اعداد صحیح مثبت، $1, 2, 3, \dots$ هستند.

Quantum number آرایش الکترونی (بخش ۶-۶). مقدار مشخص و کوچک‌تری از انرژی تابشی. بر مبنای نظریه پلانک، انرژی تابشی به صورت این ذره‌های کوانتومی جذب یا نشر می‌شود. انرژی یک کوانتوم، $h\nu$ ، با فرکانس تابش، ν ، تناسب مستقیم دارد و ثابت تناسب، h ، همان ثابت پلانک است (6.626×10^{-34}).

Representative element عنصر نموه (بخش ۶-۹). عنصری که به یکی از گروه‌های A در جدول تناوبی مورد استفاده ما در این کتاب تعلق داشته باشد. در این عناصر آخرین الکترون اضافه شده به اتم بر اساس روش آفبا یک الکترون s یا p است که در پیرامونی‌ترین لایه قرار می‌گیرد.
Spectra طیف (بخش ۶-۲) الکترونی از نور که با پراکنده ساختن پروتی از نور به طول موج‌های مختلف آن به دست آید. نور سفید به دلیل داشتن تمام طول موج‌ها، یک طیف پیوسته به دست می‌دهد. اما، نور منتشر شده به وسیله یک جسم که در حالت پراکنجته باشد طیف خطی به دست خواهد داد که فقط شامل طول موج‌های معینی است.

Speed of light, c سرعت نور (بخش ۶-۱). سرعت سیر تمام امواج تابشی الکترومغناطیسی در خلأ، 2.9979×10^8 m/s.

Subshell لایه فرعی (بخش ۶-۵). بخشی از یک لایه الکترونی که با مقدار معینی از l مشخص می‌شود. یک لایه الکترونی ممکن است دارای یک یا چند لایه فرعی باشد و یک لایه فرعی می‌تواند یک یا چند اوربیتال داشته باشد. نمادهای s, p, d, f, g, \dots به ترتیب برای نمایش لایه‌های فرعی s برابر با $0, 1, 2, 3, \dots$ به کار می‌روند.

Subsidiary quantum number, l عدد کوانتومی فرعی (بخش ۶-۵). یک عدد کوانتومی که بیانگر نوع لایه‌های فرعی و شکل اوربیتال مربوط به الکترونی است که عدد به آن تعلق دارد. در یک لایه معین (مشخص شده با n)، l می‌تواند مقادیر صحیحی از سری، $0, 1, \dots, (n-1)$ را دارا باشد.

Transition element عنصر واسطه (بخش‌های ۶-۷ و ۶-۹). عنصری که در یکی از گروه‌های B جدول تناوبی مورد استفاده ما قرار داشته باشد. در این عناصر الکترون‌های مشابهی به اساس اصل آفبا، یک الکترون d است و به لایه n قبل آخر اضافه می‌شود.

Uncertainty principle اصل عدم قطعیت (بخش ۶-۴). تعیین مکان دقیق و اندازه حرکت دقیق (جرم ضرب در سرعت، mv) یک الکترون غیرممکن است.

Valence electrons الکترون‌های ظرفیتی (بخش ۶-۶). الکترون‌هایی که در لایه خارجی در حالت پایه یک اتم از عناصر نموه قرار دارند.

Wave function, ψ تابع موجی (بخش ۶-۴). جواب معادله موجی شرودینگر مربع معین «تابع موجی» یعنی ψ^2 ، در هر نقطه متناسب با چگالی بار الکترونی با احتمال پیدا کردن الکترون در آن نقطه است.

Wavelength, λ طول موج (بخش ۶-۱). فاصله بین دو نقطه مشابه بر روی دو موج پی در پی از تابش الکترومغناطیسی.

مسائل *

تابش الکترومغناطیسی

۱-۶ انرژی کدماسیک تابش زری بیشتر است؟ (الف) پرتو ماورای بنفش یا میکرووی؛ (ب) نور زرد یا نور آبی؛ (ج) موج رادیویی یا میکرووی؟
 ۲-۶ مقایسه زیراباهم‌مقیاسه کنید: (الف) طول موج فرکانس؛ (ب) طول موج؛ (ج) کوانتوم نور فوتون نور؛ (د) سرعت نور فرکانس نور.
 ۳-۶ فرکانس و انرژی هر کوانتوم (بر حسب ژول) از پرتوهای زیر چقدر است؟ (الف) پرتو گاما با طول موج ۰.۰۶۰ nm؛ (ب) یک پرتو میکرووی با طول موج ۰.۴۰ m.
 ۴-۶ فرکانس و انرژی هر کوانتوم (بر حسب ژول) از پرتوهای زیر چقدر است؟ (الف) نور زرد با طول موج ۵۸۵ nm؛ (ب) پرتوهای ماورای بنفش با طول موج ۳۲.۵ nm.

۱۲-۶ ستاره آرکتوروس ۳۶ سال نوری از زمین فاصله دارد. یک سال نوری مسافتی است که نور در یک سال طی می‌کند. آرکتوروس چند کیلومتر از زمین فاصله دارد؟
 ۱۳-۶ در یک سیگنال نور قرمز با انرژی $10^{-16} \times 1$ و 10^{-18} و طول موج 500 nm چند فوتون وجود دارد؟
 ۱۴-۶ در یک سیگنال نور بنفش با انرژی $10^{-16} \times 1$ و 10^{-18} و طول موج 400 nm چند فوتون وجود دارد؟

طبیف‌های اتمی

۱۵-۶ براساس نظریه بوهر منشأ نور منتشر شده از یک ماده در طبیف‌ناما چیست؟

۱۶-۶ هلیوم زیر را با هم مقایسه کنید: (الف) طبیف خطی، طبیف پیوسته؛ (ب) حالت پایه، حالت برانگیخته؛ (ج) سری‌های بالمر خطوط طبیفی، سری‌های لیمان خطوط طبیفی؛ (د) انرژی الکترون در لایه K، انرژی الکترون در لایه O.
 ۱۷-۶ طول موج (بر حسب نانومتر) خط طبیفی مربوط به انتقال الکترون از لایه ۶ به لایه ۱ $n=6$ در اتم هیدروژن چقدر است.
 ۱۸-۶ طول موج (بر حسب نانومتر) خط طبیفی مربوط به انتقال الکترون از لایه ۵ به لایه ۳ $n=5$ در اتم هیدروژن چقدر است؟

۵-۶ طول موج و انرژی هر کوانتوم از پرتوهای زیر چقدر است؟ (بر حسب ژول) (الف) پرتو ماورای بنفش با فرکانس $5.0 \times 10^{17} \text{ Hz}$ ؛ (ب) نور سبز با فرکانس $5.0 \times 10^{14} \text{ Hz}$ طول موج‌ها را در دستگاه SI بیان کنید که کوچک‌ترین رقم آن بزرگی از ۱ باشد.
 ۶-۶ طول موج و انرژی هر کوانتوم از پرتوهای زیر (بر حسب ژول) چقدر است؟ (الف) پرتو X با فرکانس $3.0 \times 10^{19} \text{ Hz}$ ؛ (ب) موج رادیویی با فرکانس $1.0 \times 10^6 \text{ Hz}$ طول موج‌ها را در دستگاه SI بیان کنید که کوچک‌ترین رقم آن بزرگی از ۱ باشد.

۱۹-۶ خطوط طبیفی هیدروژن در ناحیه مرئی به انتقال الکترون‌ها از سطوح بالاتر به لایه ۲ $n=2$ مربوط می‌شود. نوع انتقال الکترونی مربوط به خط طبیفی $4\text{D} \rightarrow 2\text{P}$ چیست؟
 ۲۰-۶ خطوط طبیفی هیدروژن در ناحیه مرئی به انتقال الکترون‌ها از سطوح بالاتر به لایه ۲ $n=2$ مربوط می‌شود. نوع انتقال الکترونی مربوط به خط طبیفی $4\text{D} \rightarrow 2\text{P}$ چیست؟

۷-۶ اثر فتوالکتتریک شامل نشر الکترون‌ها از سطح یک فلز در اثر تابش دهی آن فلز با نور است. برای خارج کردن یک الکترون از باریون تابش انرژی منبسط $1.0 \times 3.9 \times 10^{-19} \text{ J}$ لازم است. (الف) فرکانس و طول موج (بر حسب نانومتر) مربوط به این مقدار چقدر است؟ (ب) آیا نور آبی با طول موج 400 nm این کار را انجام می‌دهد؟

۸-۶ اثر فتوالکتتریک شامل نشر الکترون‌ها از سطح یک فلز در اثر تابش دهی آن فلز با نور است. برای خارج کردن یک الکترون از باریون تابش انرژی منبسط $1.0 \times 9.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ لازم است. (الف) فرکانس و طول موج (بر حسب نانومتر) مربوط به این مقدار چقدر است؟ (ب) آیا نور بنفش با طول موج 400 nm این کار را انجام می‌دهد؟

۹-۶ اثر فتوالکتتریک شامل نشر الکترون‌ها از سطح یک فلز در اثر تابش دهی آن فلز با نور است. در اثر تابش دهی طلاء با فوتون‌هایی به طول موج 508 nm یا کمتر، یک الکترون از سطح آن خارج می‌شود. (الف) کمترین مقدار انرژی لازم (بر حسب ژول) برای خارج کردن الکترون از طلاء چقدر است؟ (ب) اگر انرژی فوتون به کار رفته بیشتر از حد مورد نیاز باشد، انرژی اضافی به صورت انرژی جنبشی (انرژی حرکتی) الکترون منتقل می‌شود. اگر فوتونی با طول موج 400 nm به کار رود، انرژی جنبشی (بر حسب ژول) الکترون خارج شده چقدر است؟

۲۱-۶ سری‌های پراکت خطوط طبیفی هیدروژن در طول موج‌های $4.86 \times 10^{-8} \text{ m}$ و $6.56 \times 10^{-8} \text{ m}$ مشاهده می‌شود. انتقال الکترونی مربوط به این سری‌ها کدام است؟
 ۲۲-۶ سری‌های پراکت خطوط طبیفی هیدروژن در طول موج‌های $4.86 \times 10^{-8} \text{ m}$ و $6.56 \times 10^{-8} \text{ m}$ مشاهده می‌شود. انتقال الکترونی مربوط به این سری‌ها کدام است؟

۱۰-۶ اثر فتوالکتتریک شامل نشر الکترون‌ها از سطح یک فلز در اثر تابش دهی آن فلز با نور است. در اثر تابش دهی جیوه با فوتون‌هایی به طول موج 253 nm یا کمتر، یک الکترون از سطح آن خارج می‌شود. (الف) کمترین مقدار انرژی لازم (بر حسب ژول) برای خارج کردن الکترون از جیوه چقدر است؟ (ب) اگر انرژی فوتون به کار رفته بیشتر از مقدار مورد نیاز باشد، انرژی اضافی به صورت انرژی جنبشی (انرژی حرکتی) الکترون منتقل می‌شود. اگر فوتونی با طول موج 160 nm به کار رود، انرژی جنبشی (بر حسب ژول) الکترون خارج شده چقدر است؟

۲۳-۶ مندیلیف و موزلی هر یک در زمان خود معتقد بودند که چند عنصر وجود دارد که هنوز کشف نشده است. هر یک از این دو پیش‌بینی خود را بر چه اساسی اعلام کردند؟
 ۲۴-۶ موزلی چه تغییری در قانون تناوبی مندیلیف به وجود آورد؟
 ۲۵-۶ موزلی نشان داد که فرکانس، ν ، یک خط مشخص از طبیف پرتو X یک عنصر از طریق فرمول $\nu = a(Z - b)^2$ که در آن ν تقریباً $10^8 \times 10^9 \text{ Hz}$ و b تقریباً برابر با ۱ است، به عدد اتمی، Z ، عنصر مربوط می‌شود. عدد اتمی عنصری که خط مربوط به طبیف پرتو X آن در آلفا طول موج 0.70 \AA ظاهر می‌شود چقدر است؟ این عنصر چیست؟

۲۶-۶ موزلی نشان داد که فرکانس، ν ، یک خط مشخص از طبیف پرتو X یک عنصر از طریق فرمول $\nu = a(Z - b)^2$ که در آن ν تقریباً $10^8 \times 10^9 \text{ Hz}$ و b تقریباً برابر با ۱ است، به عدد اتمی، Z ، عنصر مربوط می‌شود. عدد اتمی عنصری که خط مربوط به طبیف پرتو X آن در آلفا طول موج 0.70 \AA ظاهر می‌شود چقدر است؟ این عنصر چیست؟

۱۱-۶ سفینه ویجر II تصاویری از سیاره کیوبان با فاصله 1.6×10^9 مایلی گرفته است. چند ثانیه طول می‌کشد تا این پیام به زمین برسد؟ یک مایل برابر با $1.6 \times 10^3 \text{ km}$ است.

* مسائل مشکل‌تر با ستاره مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

می‌شود چقدر است؟ این عنصر چیست؟

- ۶- ۲۷ طول موج خط طیف پرتو X, Zn, X که از فرمول مسئله ۶- ۲۵ تبعیت می‌کند چقدر است؟
 ۶- ۲۸ طول موج خط طیف پرتو X, Sn که از فرمول مسئله ۶- ۲۶ تبعیت می‌کند چقدر است؟

اعداد کوانتومی

- ۲۹- ۶ طول موج دوبروی مربوط به مولکول H_2 (جرم، $3.35 \times 10^{-22} g$) با سرعت $10^4 m/s$ چقدر است؟ (بر حسب نانومتر).
 ۳۰- ۶ طول موج دوبروی (بر حسب نانومتر) (الف) یک الکترون (جرم، $9.1 \times 10^{-28} g$) و (ب) یک پروتون (جرم، $1.67 \times 10^{-27} g$) را که هر یک در 10^6 یا سرعت نور حرکت می‌کنند با هم مقایسه کنید.
 ۳۱- ۶ اگر طول موج دوبروی یک الکترون (جرم، $9.1 \times 10^{-28} g$) $0.1 nm$ باشد، سرعت حرکت الکترون چقدر است؟
 ۳۲- ۶ اگر طول موج دوبروی یک نوترون (جرم، $1.67 \times 10^{-24} g$) $100 nm$ باشد، سرعت حرکت نوترون چقدر است؟
 ۳۳- ۶ با استفاده از معادله ۶- ۱۳ به موارد زیر دست یابید: (الف) عدم قطعیت سرعت یک ذره با جرم $100 g$ در صورتی که عدم قطعیت مکان آن $100 nm$ باشد، و (ب) عدم قطعیت مکان یک پروتون (جرم، $1.67 \times 10^{-27} g$) در صورتی که عدم قطعیت سرعت آن $1 m/s$ باشد.
 ۳۴- ۶ با استفاده از معادله ۶- ۱۳ به موارد زیر دست یابید: (الف) عدم قطعیت سرعت یک نوترون (جرم، $1.67 \times 10^{-24} g$) در صورتی که عدم قطعیت مکان آن ذره $100 nm$ باشد؛ و (ب) عدم قطعیت مکان یک گلوله تنگک (جرم، $10 g$) در صورتی که عدم قطعیت سرعت آن $1 m/s$ باشد.
 ۳۵- ۶ چهار عدد کوانتومی را نام ببرید و بگویید که برای هر یک از آنها تعیین کننده چه چیزی هستند نام ممکن است چه مقادیری داشته باشند؟
 ۳۶- ۶ تراز $n = 4$ را بر اساس زیر لایه‌ها، اوربیتال‌ها و الکترون‌ها ببینید.
 ۳۷- ۶ برای هر یک از الکترون‌های موجود در حالت پایه اتم نیتروژن، مقادیر چهار عدد کوانتومی را به دست آورید. ابتدا از مقادیر مثبت m_l و m_s استفاده کنید.
 ۳۸- ۶ برای هر یک از الکترون‌های موجود در حالت پایه اتم سدیم، مقادیر چهار عدد کوانتومی را به دست آورید. ابتدا از مقادیر مثبت m_l و m_s استفاده کنید.
 ۳۹- ۶ هر الکترون موجود در یک اتم ممکن است با دسته‌ای از چهار عدد کوانتومی مشخص شوند. در هر یک از بخش‌های زیر چند دسته متفاوت از اعداد کوانتومی امکان‌پذیر است؟ به گونه‌ای که هر دسته شامل تمام مقادیر فهرست شده باشد: (الف) $n = 4, m = 2$; (ب) $l = 2, m = 2$; (ج) $l = 2, m = 2, l = 2, m = 2$; (د) $l = 2, m = 2, l = 2, m = 2, l = 2, m = 2$; (ه) $l = 2, m = 2, l = 2, m = 2, l = 2, m = 2, l = 2, m = 2$.
 ۴۰- ۶ هر الکترون موجود در یک اتم ممکن است با دسته‌ای از چهار عدد کوانتومی مشخص شوند. در هر یک از بخش‌های زیر چند دسته متفاوت از اعداد کوانتومی امکان‌پذیر است؟ به گونه‌ای که هر دسته شامل تمام مقادیر فهرست شده باشد: (الف) $n = 3, m = 3$; (ب) $l = 3, m = 3$; (ج) $l = 3, m = 3, l = 3, m = 3$; (د) $l = 3, m = 3, l = 3, m = 3, l = 3, m = 3$; (ه) $l = 3, m = 3, l = 3, m = 3, l = 3, m = 3, l = 3, m = 3$.
 ۴۱- ۶ در حالت پایه As : (الف) چند الکترون دارای عدد کوانتومی $l = 1$ است؟ (ب) چند الکترون دارای عدد کوانتومی $m_l = 0$ است؟ (ج) چند الکترون دارای عدد کوانتومی $m_l = -1$ است؟
 ۴۲- ۶ در حالت پایه Br : (الف) چند الکترون دارای عدد کوانتومی $l = 0$ است؟ (ب) چند الکترون دارای عدد کوانتومی $m_l = +2$ است؟ (ج) چند الکترون دارای عدد کوانتومی $l = 2$ است؟

آرایش الکترونی

- ۴۳- ۶ نمودار اوربیتالی آرایش الکترونی Ni و نمایش الکترونی لایه‌های فرعی را به دست آورید.
 ۴۴- ۶ نمودار اوربیتالی آرایش الکترونی Se و نمایش الکترونی لایه‌های فرعی را به دست آورید.
 ۴۵- ۶ اتم‌هایی که آرایش الکترونی حالت پایه لایه یا لایه‌های بیرونی آنها به صورت زیر است را مشخص کنید:
 (الف) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (ب) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (ج) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$
 (د) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (ه) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 ۴۶- ۶ اتم‌هایی که آرایش الکترونی حالت پایه لایه یا لایه‌های بیرونی آنها به صورت زیر است را مشخص کنید:
 (الف) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (ب) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (ج) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$
 (د) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (ه) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 ۴۷- ۶ در هر یک از اتم‌های مذکور در مسئله ۶- ۴۵ شماره الکترون‌های زوج‌نشده را تعیین کنید. کدامیک از این اتم‌ها پارامغناطیس هستند؟
 ۴۸- ۶ در هر یک از اتم‌های ذکر شده در مسئله ۶- ۴۶ شماره الکترون‌های زوج‌نشده را تعیین کنید. کدامیک از این اتم‌ها پارامغناطیس هستند؟
 ۴۹- ۶ نمایش لایه‌های فرعی را برای حالت پایه آرایش الکترونی اتم‌های زیر مشخص کنید: (الف) Ba ؛ (ب) Pb ؛ (ج) Xe ؛ (د) Yb ؛ (ه) Tl .
 ۵۰- ۶ نمایش لایه‌های فرعی را برای حالت پایه آرایش الکترونی اتم‌های زیر مشخص کنید: (الف) Rb ؛ (ب) Sb ؛ (ج) Mn ؛ (د) Nd ؛ (ه) Am ؛ (و) Au .
 ۵۱- ۶ در هر یک از اتم‌های فهرست شده در مسئله ۶- ۴۹ شماره الکترون‌های زوج‌نشده را مشخص کنید. کدامیک از این اتم‌ها پارامغناطیس هستند؟
 ۵۲- ۶ در هر یک از اتم‌های فهرست شده در مسئله ۶- ۵۰ شماره الکترون‌های زوج‌نشده را مشخص کنید. کدامیک از این اتم‌ها پارامغناطیس هستند؟
 ۵۳- ۶ در هر یک از عناصر زیر را به صورت گاز نجیب، عنصر نمونه، عنصر واسطه، و عنصر واسطه داخلی دسته‌بندی کنید. همچنین بگویید آیا این عناصر فلز یا غیرفلزند: (الف) پتاسیم؛ (ب) فسفر؛ (ج) پرومیت؛ (د) پلانیوم؛ (ه) اینشتاین.
 ۵۴- ۶ در هر یک از عناصر زیر را به صورت گاز نجیب، عنصر نمونه، عنصر واسطه، و عنصر واسطه داخلی دسته‌بندی کنید. همچنین بگویید آیا این عناصر فلز یا غیرفلزند: (الف) آرگون؛ (ب) باریم؛ (ج) کربن؛ (د) دیسپروسیم؛ (ه) اینشتاین.
 ۵۵- ۶ (الف) عناصری که لایه‌های فرعی $3d$ آنها نیمه پر است را فهرست کنید. (ب) فلزاتی از تناوب چهارم که دارای الکترون‌های زوج نشده نیستند، فهرست کنید. (ج) غیر فلزاتی از تناوب دوم که دارای الکترون زوج نشده‌اند را مشخص کنید. (د) عناصری از تناوب چهارم که دارای لایه‌های فرعی n نیمه پر هستند را مشخص کنید.
 ۵۶- ۶ (الف) عناصری که لایه‌های فرعی $3d$ نیمه پر دارند را مشخص کنید. (ب) فلزاتی از تناوب چهارم که دارای الکترون زوج نشده‌اند را فهرست کنید. (ج) غیر فلزاتی از تناوب سوم که دارای الکترون‌های زوج نشده نیستند را مشخص کنید. (د) عناصری از تناوب پنجم که دارای لایه‌های فرعی n نیمه پر هستند را مشخص کنید.

مسائل طبقه‌بندی‌شده

- ۵۷- ۶ یک متر به صورت 1.65076373×10^8 برابر طول موج خط آرگون در طیف X تعریف می‌شود. طول موج (بر حسب نانومتر) و فرکانس این نور چقدر است؟
 ۵۸- ۶ خط پیوسته‌ای در طیف نئون در فرکانس $1.0^{17} \times 4.862 \times 10^8$ ظاهر می‌شود. طول موج (بر حسب نانومتر، انرژی هر کوانتوم (بر حسب ژول) و

رنگ این نور چیست؟

۶- ۵۹ ترکیب مورد استفاده در کرم‌های ضد آفتاب، پارا-آمینو بنزوئیک اسید (به نام PABA) پرتو ماورای بنفش را جذب کرده و ماکزیمم جذب آن در ۲۶۵ نانومتر صورت می‌گیرد. فرکانس مربوط به این جذب و انرژی هر کوانتوم (بر حسب ژول) چقدر است؟

۶- ۶۰ سرعت گلوله‌های 220 m/s تعیین شده است. (الف) اگر یک مرد 200 پوندی بتواند با سرعت این گلوله حرکت کند طول موج (بر حسب متر) مربوط به او چقدر می‌شود؟ (ب) اگر او می‌توانست سریع‌تر از این گلوله حرکت کند آیا طول موج مربوط به او از مقدار محاسبه شده در قسمت اول این پرسش بلندتر یا کوتاه‌تر می‌شد؟ یک پوند برابر 453.6 g است.

۶- ۶۱ قطر هسته‌های اکسیژن تقریباً 10^{-15} m $\times 6.6$ است. جرم پروتون موجود در این هسته‌ها $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ است. اگر عدم قطعیت مکان این پروتون برابر قطر خود هسته‌ها باشد، عدم قطعیت سرعت این پروتون چقدر است؟

۶- ۶۲ مولی دریافت که فرکانس، ν ، یک خط مشخص از طیف پرتو X یک عنصر از طریق فرمول $a = \sqrt{\nu/b}$ به عدد اتمی، Z ، مربوط می‌شود که در آن a تقریباً برابر با $10^8 \sqrt{b}$ $\times 50$ و b تقریباً برابر 10 است. عدد اتمی

عنصری که خط مربوط به طیف پرتو X آن در طول 18 nm ظاهر می‌شود چقدر است؟ این عنصر چیست؟

۶- ۶۳ آرایش‌های الکترونی که در جدول ۶-۵ آمده است را بررسی کنید. فهرستی از عناصر شش تناوب اول را به دست آورید که آرایش آنها با آرایش پیش‌بینی‌شده بر مبنای قاعده آفیا تفاوت دارد. در کدامیک از این موارد می‌توان انحراف از قاعده آفیا را به وجود لایه فرعی نیمه‌پر نسبت داد؟ در کدام موارد به وجود لایه فرعی پر؟

۶- ۶۴ عناصر موجود در یک تناوب و یک گروه را در موارد زیر با هم مقایسه کنید: (الف) آرایش الکترونی؛ (ب) خواص شیمیایی.

۶- ۶۵ برای آرایش الکترونی حالت پایه عناصر زیر لایه‌ها را بنویسید: (الف) ${}_{18}\text{Ar}$ ؛ (ب) ${}_{35}\text{Br}$ ؛ (ج) ${}_{48}\text{Cd}$ ؛ (د) ${}_{26}\text{Fe}$ ؛ (ه) ${}_{87}\text{Fr}$ ؛ (و) ${}_{85}\text{Rb}$.

۶- ۶۶ مقدار انرژی لازم برای جدا کردن نسبت‌ترین الکترون از یک اتم مجزا در حالت پایه، اولین انرژی یونش عنصر در آن شرایط نامیده می‌شود.

(الف) فرکانس خط طیفی هیدروژن مربوط به انتقال الکترون از $n = \infty$ به $n = 1$ را محاسبه کنید. (ب) انرژی این انتقال را (بر حسب ژول) محاسبه کنید.

(ج) اولین انرژی یونش هیدروژن بر حسب کیلوژول بر مول چقدر است؟



خواص اتم و پیوند یونی

پیوندهای شیمیایی که از متصل شدن اتم‌ها به یکدیگر تشکیل می‌شوند، نتیجه تغییر در توزیع الکترون هستند. سه نوع پیوند شیمیایی اصلی وجود دارد:

۱ - پیوند یونی (فصل ۷) از انتقال الکترون از یک نوع اتم به نوع دیگر تشکیل می‌شود. اتم مربوط به یکی از عناصر واکنش‌دهنده، با از دست دادن الکترون به صورت یون مثبت در می‌آید. اتم مربوط به عنصر دیگر، با گرفتن الکترون به یون منفی تبدیل می‌شود. جاذبه الکترواستاتیکی (مثبت - منفی) بین یون‌های دارای بار مخالف، آنها را در یک ساختار بلوری نگه می‌دارد.

۲ - در پیوند کووالانسی (فصل‌های ۸ و ۹) الکترون‌ها مستقل نمی‌شوند، بلکه به اشتراک گذاشته می‌شوند. یک پیوند کووالانسی ساده مرکب از یک جفت الکترون مشترک در بین دو اتم است. مولکول از اتم‌هایی تشکیل شده که با یکدیگر پیوند کووالانسی دارند.

۳ - پیوند فلزی (فصل ۲۵) در فلزات و آلیاژها وجود دارد. در این مورد اتم‌های فلز در یک ساختار سه بعدی قرار می‌گیرند. الکترون‌های لایه بیرونی این اتم‌ها، آزادانه در تمام ساختار حرکت می‌کنند و عامل بستگی اتم‌ها هستند.

موضوع این فصل پیوند یونی است. بخش اول به بررسی چند خاصیت اتمی که برای مطالعه پیوندهای شیمیایی اهمیت دارند، اختصاص یافته است.

۱-۲ اندازه اتم‌ها

چگونگی واکنش یک اتم به عوامل گوناگونی بستگی دارد. پار هسته‌ای و آرایش الکترونی از مهم‌ترین عوامل به شمار می‌روند. اندازه موثر اتم نیز اهمیت دارد. اما تعیین اندازه اتم کار آسانی نیست. نظریه موجی پیش‌بینی می‌کند که بعد از ناحیه‌ای با چگالی بالا، ابر الکترونی یک اتم به تدریج رقیق می‌شود و در بی‌نهایت به پایان می‌رسد. ما نمی‌توانیم یک اتم واحد را جدا کرده و اندازه‌گیری کنیم.

اما اندازه‌گیری فاصله بین هسته‌های دو اتم متصل به هم، به چند روش امکان‌پذیر است. شعاع اتمی را از طول پیوند می‌توان به دست آورد^۱. مثلاً طول پیوند Cl-Cl در مولکول Cl_۲ برابر با ۱۹۹ pm است^۲. نصف این مقدار، ۹۹ pm، برابر با شعاع اتمی کلر فرض می‌شود. از سوی دیگر با کم کردن شعاع اتمی کلر (۹۹ pm) از طول پیوند Cl-Cl (۱۷۶ pm) می‌توان شعاع اتمی C، یعنی ۷۷ pm به دست آورد. اندازه موثر یک اتم ممکن است از پیوندی به پیوند دیگر، هنگام متصل شدن

آن اتم به اتم‌های مختلف اندکی تغییر کند. اما این تغییرات معمولاً کمتر از چند پیکومتر هستند. در نتیجه اطلاعات به دست آمده با این روش را برای مقایسه می‌توان به کار گرفت.

در شکل ۷-۱ شعاع اتمی بر حسب عدد اتمی رسم شده است. مقادیر مربوط به گازهای نجیب در دست نیست. در این نمودار دو روند قابل ذکر هستند:

۱ - شعاع اتمی عناصری که در یک گروه از جدول تناوبی قرار دارند، از بالا به پایین افزایش می‌یابد. مقادیر مربوط به عناصر گروه IA (یعنی Li, Na, K, Rb, Cs) و عناصر گروه VIIA (یعنی F, Cl, Br, I) در شکل ۷-۱ مشخص شده‌اند. افزایش شعاع اتمی در هر گروه آشکار است. وقتی از یک اتم به اتم پایین‌تر گروه می‌رویم، لایه الکترونی دیگری به اتم اضافه می‌شود که افزایش اندازه اتم را در پی دارد.

البته تعداد پروتون‌های هسته اتم نیز افزایش می‌یابد. افزایش بار هسته باعث کاهش اندازه اتم می‌شود. اما بار هسته به وسیله الکترون‌های بین هسته و الکترون‌های لایه بیرونی پوشیده شده است. تعداد الکترون‌های پوشاننده هسته از یک اتم به اتم دیگر گروه، همراه با افزایش بار هسته، تغییر می‌کند. در نتیجه بار مؤثر هسته‌ای که یک الکترون لایه بیرونی تجربه می‌کند، بار کل هسته نیست. به این ترتیب اندازه اتم، عمدتاً با مقدار عدد کوانتومی اصلی، n ، الکترون‌های بیرونی تعیین می‌شود.

۲ - شعاع اتمی عناصر نمونه در یک تناوب، از چپ به راست کم می‌شود. در شکل ۷-۱ به بخشی از نمودار توجه کنید که به عناصر تناوب دوم (از Li تا F) مربوط است. هنگامی که از یک اتم به اتم بعدی می‌رویم، یک الکترون به همان لایه‌ای که قبلاً الکترون گرفته بود (یعنی $n = 2$) افزوده می‌شود و یک پروتون نیز به هسته اضافه می‌شود. افزایش بار هسته با افزایش پوشش الکترونی همراه نیست. پوشش یک الکترون برای الکترون‌های موجود در لایه پایین‌تر، چندان مؤثر نیست. در نتیجه بار مؤثر هسته‌ای تجربه شده به وسیله الکترونی در لایه $n = 2$ ، در طول تناوب افزایش پیدا می‌کند زیرا این الکترون‌ها به وسیله هسته جذب می‌شوند و اندازه اتم کاهش می‌یابد.

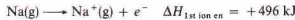
۱. طول پیوند کووالانسی ساده به کار گرفته می‌شوند. بخش ۸-۱۰ ببینید.
۲. در گذشته ابعاد اتمی بر حسب آنگستروم بیان می‌شد ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) در دستگاه بین‌المللی (SI) این ابعاد را بر حسب نانومتر ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) یا پیکومتر ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) بیان می‌کنند. به این ترتیب فاصله پیوند Cl-Cl به صورت زیر است:

$$1.99 \text{ \AA} = 199 \text{ nm} = 199 \text{ pm} = 1.99 \times 10^{-10} \text{ m}$$

۱ - اگر سیستمی انرژی جذب کند، علامت مقدار ΔH آن مثبت خواهد بود. چنین فرایندی را گرماگیر نامند.

۲ - اگر سیستمی انرژی آزاد کند، علامت مقدار ΔH آن منفی خواهد بود. چنین فرایندی را گرمازا نامند.

تعیین مقدار انرژی یونش، مستلزم به کارگیری انرژی برای خنثی کردن انرژی جاذبه هسته و جدا کردن الکترون است. چون فرایند یونش متضمن جذب انرژی است، پس علامت انرژی یونش همواره مثبت است. مثلاً انرژی یونش اول سدیم را می توان به صورت زیر نمایش داد:

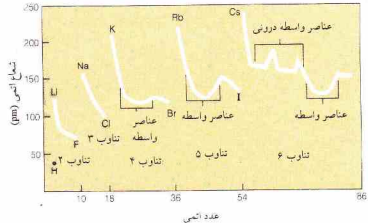


انرژی یونش برای هر یک از الکترون ها بر حسب الکترون ولت (eV/atom) یا بر حسب کیلوژول بر مول (kJ/mol) برای یک مول الکترون بیان می شود.^۱ انرژی یونش بیان شده بر حسب kJ/mol به انرژی لازم برای کندن ۱ مول الکترون ($10^{23} \times 6.02 \times 10^{23}$ اتم) است. در شکل ۳-۷، نمودار انرژی یونش بر حسب عدد اتمی نمایش داده شده است. در نتیجه تعمیم های زیر را می توان بیان کرد:

۱ - به طور کلی انرژی یونش در یک تناوب از چپ به راست افزایش می یابد. به بخش هایی از منحنی که به عناصر تناوب دوم (از Li تا Ne)، عناصر تناوب سوم (از Ar تا Na)، و غیره مربوط اند، توجه کنید. با کوچک تر شدن اتم ها و افزایش بار مؤثر هسته، انرژی یونش افزایش می یابد و جدا کردن الکترون پیش از حد دشوار می شود.

۲ - به طور کلی انرژی یونش در یک گروه از عناصر نمونه از بالا به پایین کاهش می یابد. عناصر گروه IA (Li، Na، K، Rb، Cs) و عناصر گروه صفر (He، Ne، Ar، Kr، Xe، Rn) در شکل ۳-۷ مشخص شده اند. وقتی در یک گروه از بالا به پایین از اتمی به اتم دیگر می رویم بار هسته ای افزایش می یابد، اما این اثر با افزایش تعداد الکترون های پوششی در لایه های دورنی عمدتاً خنثی می شود. در نتیجه اتم بزرگ تر می شود و الکترون از لایه های بالاتر و بالاتری جدا می گردد. جدا شدن الکترون آسان تر می شود و انرژی یونش کاهش می یابد.

افزایش انرژی یونش عناصر واسطه در یک تناوب، به اندازه عناصر نمونه نیست. انرژی یونش عناصر واسطه داخلی تقریباً ثابت است. در این سری ها آخرین الکترون اضافه شده به اتم به لایه های دورنی می رود. افزایش تعداد الکترون های پوششی بیانگر اثر مشاهده شده است. اتم فلزات، میل به از دست دادن الکترون در واکنش های شیمیایی و تشکیل یون مثبت دارند. اتم نافلزات چنین رفتار نمی کنند. در نتیجه فلزات عناصری با انرژی یونش نسبتاً پایین هستند و نافلزات نیز عناصری با انرژی یونش بالا به شمار می روند. انرژی یونش اغلب

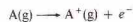


عناصر واسطه و عناصر واسطه داخلی، تفاوت هایی با این الگوی کلی نشان می دهند. در عناصر واسطه الکترون های متمایزکننده اوربیتال های داخلی d را پر می کنند. اثر بار هسته بر الکترون های بیرونی که تعیین کننده اندازه اتم هستند، به علت پوشش الکترون های داخلی کم می شود. به این ترتیب در یک سری واسطه، انبساط تدریجی الکترون ها در اوربیتال های داخلی d ، ابتدا سبب کند شدن کاهش شعاع اتمی می شود، اما در اواخر سری، هنگامی که لایه های فرعی d تقریباً پر شده اند، باعث افزایش شعاع اتمی می گردد.

روند کلی تغییر شعاع اتمی در شکل ۳-۷ خلاصه شده است. اتم های فلزات بزرگ تر از اتم های نافلزات اند. شعاع اتمی اغلب فلزات بزرگ تر از 120 pm است. شعاع اتمی اغلب نافلزات کوچک تر از 120 pm می باشد.

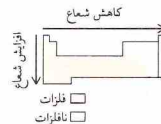
۳-۷ انرژی یونش

انرژی لازم برای جدا کردن سست ترین الکترون متصل به یک اتم منفرد در حالت پایه آن را انرژی یونش اول^۱ نامند.



نماد A(g) ، بیانگر اتم گازی هر عنصر است.

در اینجا باید قراردادهای مربوط به علامت گذاری مقادیر انرژی (بخش ۵-۴) را مورد توجه قرار دهیم:

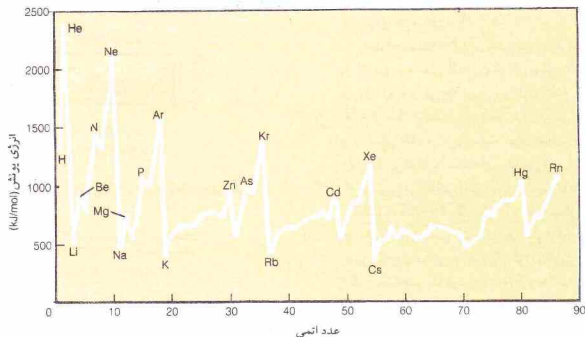


شکل ۳-۷ روند عمومی تغییر شعاع اتمی در ارتباط با طبقه بندی اتمی

1. First ionization energy

۲. یک الکترون ولت برابر با انرژی جنبشی کسب شده به وسیله یک الکترون در اثر عبور از اختلاف پتانسیل یک ولت در خلأ است:

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ kJ/mol}$$



شکل ۷-۳ اولین انرژی یونش عناصر بر حسب عدد اتمی

جدول ۷-۱ انرژی یونش فلزات تناوب سوم

| فلز | گروه | اول | دوم | سوم | انرژی یونش (kJ/mol) |
|-----|------|------|--------|--------|---------------------|
| Na | IA | +۴۹۶ | +۴,۵۶۳ | +۶,۹۱۳ | +۵,۷۴۱ |
| Mg | IIA | +۷۳۸ | +۱,۴۰۵ | +۷,۷۳۱ | +۱۰,۵۰۰ |
| Al | IIIA | +۵۷۷ | +۱,۸۱۶ | +۲,۷۴۴ | +۱۱,۷۷۵ |

انرژی‌های یونش بالاتر از سومین انرژی برای تمام عناصر بسیار بالاست، یون‌های دارای بار بزرگ‌تر از $3+$ ، به ندرت در شرایط معمولی به وجود می‌آیند.

انرژی یونش سه عنصر اول در تناوب سوم جدول تناوبی، بر حسب کیلوژول در جدول ۷-۱ نمایش داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، انرژی یونش هر عنصر از اولین به چهارمین یونش، افزایش می‌یابد. اما در هر مورد پس از حذف تمام الکترون‌های ظرفیتی، جهشی در انرژی لازم صورت می‌گیرد. این نقاط در جدول نشان داده شده‌اند؛ تعداد الکترون‌های ظرفیتی برابر با شماره گروه است. پس از جدا شدن الکترون‌های ظرفیتی، برای جدا کردن الکترون بعدی باید به سراغ آرایش بسیار پایدار گاز نجیب، یعنی $2s^2 2p^6$ برویم که در زیر لایه ظرفیتی قرار دارد.

روندهای مربوط به اولین انرژی یونش در شکل ۷-۴ آمده است. توجه کنید که واکنش پذیرترین فلزها در گوشه پایین سمت چپ جدول تناوبی قرار دارند. واکنش‌پذیری بر مبنای جدا کردن الکترون، با حرکت از این گوشه جدول به سمت بالا یا به سمت راست، کاهش می‌یابد.

۷-۲ الکترون‌خواهی

تغییر انرژی مربوط به فرایند افزایش یک الکترون به یک اتم گازی در

فلزات کمتر از 1000 kJ/mol و انرژی یونش نافلزات بالاتر از 1000 kJ/mol است.

برخی از ویژگی‌های منحنی شکل ۷-۳ به آرایش الکترونی اتم‌ها مربوط می‌شود. به نقاط مربوط به عناصر زیر توجه کنید:

۱- گازهای نجیب (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)، همه دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^6$ در لایه خارجی‌اند (بجز هلیوم که آرایش $1s^2$ دارد).
 ۲- عناصر Be, Mg, Zn, Cd, Hg هر یک دارای یک لایه فرعی پرشده در بیرونی‌ترین لایه‌اند (ns^2).

۳- عناصر N, P, As, هر یک دارای یک لایه فرعی p نیمه‌پر در بیرونی‌ترین لایه‌اند ($ns^2 np^3$).

انرژی یونش هر یک از این عناصر (به ویژه گازهای نجیب) بالاتر از انرژی یونش عنصر بعد از آنها در جدول تناوبی است. در نتیجه این سه آرایش الکترونی را می‌توان نسبتاً پایدار به حساب آورد، زیرا جدا کردن الکترون از آنها دشوار است. در هر مورد، کندن الکترون از اتم مربوط به عنصر بعدی آسان‌تر است.

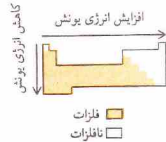
تا اینجا فقط به اولین انرژی یونش اشاره کرده‌ایم. دومین انرژی یونش یک عنصر به جدا شدن یک الکترون از یون $1+$ آن عنصر مربوط است:



مثلاً دومین انرژی یونش سدیم را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:

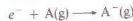


سومین انرژی یونش، به حذف یک الکترون از یون $2+$ اشاره دارد. جدا کردن الکترون که دارای بار منفی است، از یک یون دارای بار مثبت، با افزایش بار یون بیش از حد مشکل می‌شود. در نتیجه ترتیب افزایش انرژی یونش به صورت: اولین > دومین > سومین و غیره است. چون



شکل ۷-۴ روند تغییر انرژی یونش در ارتباط با طبقه‌بندی تناوبی

حالت پایه آن را اولین الکترون خواهی^۱ می‌نامند:



توجه کنید که الکترون خواهی به فرایندی اشاره دارد که در آن یک یون منفی از یک اتم خنثی (در اثر گرفتن الکترون) به وجود می‌آید. از سوی دیگر انرژی یونش مربوط به فرایندی است که در آن یک یون مثبت از یک اتم خنثی (در اثر حذف الکترون) تولید می‌شود.

در جدول ۷-۲، الکترون خواهی برخی از عناصر نمایش داده شده است. این فرایند اغلب (ولی نه همیشه) با آزاد شدن انرژی همراه است. در نتیجه بیشتر ارقام مربوط به اولین الکترون خواهی دارای علامت منفی هستند.^۱ مثلاً اولین الکترون خواهی فلزور 328 kJ/mol - است:



برخی از مقادیر فهرست شده در جدول ۷-۲، مثبت‌اند. برای مثال،



علامت مثبت الکترون خواهی نشان می‌دهد که پذیرش الکترون اضافی به وسیله اتم مورد نظر، با انجام کار (جذب انرژی) همراه است. نزدیک شدن الکترون به یک اتم خنثی یا جذب آن الکترون به وسیله هسته و دفع آن به وسیله الکترون‌های آن اتم همراه است. اگر جاذبه بیشتر از دافعه باشد تشکیل یون منفی با آزاد شدن انرژی همراه خواهد بود. در صورتی که دافعه بزرگ‌تر از جاذبه باشد، برای تشکیل یون منفی

جدول ۷-۲ الکترون خواهی^۱ (kJ/mol)

| الف: افزایش یک الکترون | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|------|-----|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| H | He | | | | | | | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| -78 | +23 | | | | | | | -50 | +240 | -27 | -122 | 0 | -141 | -328 | +208 |
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| -50 | +240 | -27 | -122 | 0 | -141 | -328 | +208 | -43 | -72 | -134 | -72 | -200 | -200 | -340 | +133 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar | K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| -53 | +230 | -43 | -72 | -134 | -72 | -200 | +133 | -48 | +156 | -29 | -116 | -77 | -195 | -925 | +59 |
| K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| -48 | +156 | -29 | -116 | -77 | -195 | -925 | +59 | -47 | +168 | -29 | -121 | -101 | -190 | -295 | +61 |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| -47 | +168 | -29 | -121 | -101 | -190 | -295 | +61 | -45 | +52 | -29 | -35 | -21 | -183 | -270 | +61 |
| Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | |
| -45 | +52 | -29 | -35 | -21 | -183 | -270 | +61 | | | | | | | | |

ب: افزایش دو الکترون
 $0 - 704$ $+ 332$

۱ مقادیر داخل پرانتز با محاسبات نظری به دست آمده است. سایر مقادیر، اندازه‌گیری‌های تجربی‌اند.

باید انرژی صرف شود.

به موارد استثنا در این تعمیم نیز باید اشاره شود. برای مثال در تناوب دوم مقدار الکترون خواهی پرلیم (لایه فرعی ۲s پر شده)، نیتروژن (لایه فرعی ۲p نیمه‌پر) و تنون (تمام لایه‌های فرعی پر شده)، خارج از خط هستند. این عناصر دارای آرایش الکترونی نسبتاً پایدارند و به آسانی الکترون نمی‌پذیرند. برای عناصر مربوطه در جدول‌های دیگر نیز می‌توان به استثناهای مشابه رسید. در هر تناوب اتمی که بیشترین میل الکترونیگیتی (بزرگ‌ترین مقدار منفی) را داشته باشد، به گروه VIIA (F, Cl, Br, I, At) تعلق دارد. آرایش الکترونی هر یک از این عناصر، یک الکترون کم‌تر از آرایش گاز نجیب دارد. روند تغییر الکترون خواهی عناصر یک گروه تناوبی به چه صورت است؟ الگوی مشخصی که در مورد تمام گروه‌ها صادق باشد، وجود ندارد. در مورد عناصر گروه VIIA الکترون خواهی فلزور خارج از خط است (جدول ۷-۲ ببینید). فلزور - کوچک‌ترین اتم گروه - بر مبنای اندازه اتمی باید هنگام افزایش یک الکترون، بیشترین مقدار انرژی را آزاد کند. اما در مورد یک اتم کوچک، الکترون افزوده شده نه فقط به وسیله هسته جذب می‌شود، بلکه به وسیله الکترون‌های موجود در اتم نیز به شدت دفع می‌گردد. بار الکترون‌های ظرفیتی در یک لایه کوچک، متمرکزتر از موقعی است که همان تعداد الکترون در لایه بزرگ‌تری قرار گرفته باشند. در مورد فلزور، به نظر می‌رسد که جاذبه نیرومند ناشی از کوچک بودن اندازه اتم، بر این دافعه قوی غالب شده است.

دومین الکترون خواهی نیز در برخی موارد تعیین شده است. این مقادیر به فرایندهایی اشاره دارند که در آنها یک الکترون به یک یون منفی اضافه می‌شود. برای مثال،



چون یک یون منفی و یک الکترون همدیگر را دفع می‌کنند، این فرایند به انرژی تیزاب دارد (انرژی آزاد نمی‌کند). تمام مقادیر دومین الکترون خواهی، دارای علامت مثبت‌اند.

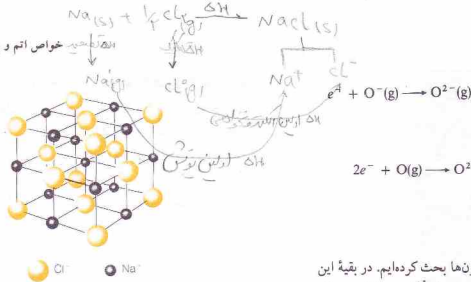
در محاسبات مربوط به تولید یک یون دارای چند بار منفی باید تمام الکترون خواهی‌های مربوطه را در نظر گرفت. اثر کلی مربوط به این یونها، همیشه گرم‌گیر است. مثلاً در تشکیل یون O^{2-} از اتم O، انرژی آزاد شده در اولین الکترون خواهی،



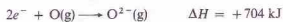
کمتر از انرژی مورد نیاز در دومین الکترون خواهی است،

1. First electron affinity

۲. در برخی منابع الکترون خواهی به صورت انرژی آزاد شده به وسیله این فرایند تعریف شده است. در این منابع به مقادیر الکترون خواهی مربوط به فرایندهایی که در آنها انرژی آزاد می‌شود، علامت مثبت داده شده است. این روال علامت‌گذاری عکس روش این کتاب است. علامت منفی برای نمایش آزاد شدن انرژی و علامت مثبت برای نشان دادن جذب انرژی به کار رفته است.



در نتیجه فرایند کلی، گرماگیر است:



۴-۷ پیوند یونی

در بخش‌های ۲-۶ و ۱-۳ راجع به یونها بحث کرده‌ایم. در بقیه این فصل به گسترش آن بحث می‌پردازیم. در اینجا یادآوری مطالب زیر که قبلاً بیان شده‌اند ضروری است:

۱- یون، ذره‌ای متشکل از یک اتم یا گروهی از اتم‌هاست که بار الکتریکی دارد.

الف- کاتیون، دارای بار مثبت است (زیرا یک یا چند الکترون از دست داده است).

ب- آنیون، بار منفی دارد (زیرا یک یا چند الکترون گرفته است).

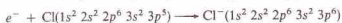
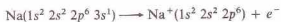
قرار دارد و اتم‌های آن دارای یک الکترون ظرفیتی هستند. کلر در گروه VIIA قرار دارد و اتم‌های آن دارای هفت الکترون ظرفیتی‌اند. اتم سدیم یک الکترون از دست می‌دهد اتم کلر یک الکترون می‌گیرد:



یون سدیم حاصل دارای بار +۱ است زیرا هستهٔ سدیم دارای ۱۱ پروتون (بار +۱۱)، در حالی که یون سدیم فقط ۱۰ الکترون دارد (یک الکترون از دست داده است). یون کلر حاصل نیز دارای بار -۱ است، زیرا هستهٔ کلر شامل ۱۷ پروتون (بار +۱۷)، اما یون کلر دارای ۱۸ الکترون (یک الکترون گرفته است) می‌باشد.

در این واکنش، تعداد الکترون‌های حذف‌شده از اتم سدیم باید برابر با تعداد الکترون‌های گرفته‌شده به وسیله اتم کلر باشد. در نتیجه تعداد یون‌های سدیم تشکیل شده برابر با تعداد یون‌های کلر است و فرمول NaCl ساده‌ترین نسبت بین یون‌های موجود در این ترکیب (۱ به ۱) را به دست می‌دهد. این یونها هم‌مدگر را جذب کرده و بلور تشکیل می‌دهند (شکل ۷-۶). در بلور سدیم کلرید، هیچ کدام از یونها منحصرأ به یون دیگری تعلق ندارند، بلکه هر یون سدیم به وسیلهٔ شش یون کلر و هر یون کلر به وسیلهٔ شش یون سدیم احاطه شده است. آرایش یونها در بلور آنچنان است که جاذبه بین یون‌های دارای بار مخالف بر دافعه بین یون‌های دارای بار مشابه غلبه می‌کند. جاذبهٔ نهایی، عامل ثبات شبکهٔ بلوری است و پیوند یونی نام دارد.

آرایش الکترونی کامل اتم‌ها یون‌ها در این واکنش به صورت زیر است،



آرایش الکترونی یون سدیم با نئون یکسان است و یون کلرید نیز همان آرایش الکترونی آرگون را دارد. این یونها به ترتیب با نئون و آرگون هم الکترون^۱ (دارای آرایش الکترونی یکسان) هستند.

اغلب عناصر نمونه طی واکنش‌های شیمیایی الکترون از دست

۲- یون یک اتمی از یک اتم تشکیل شده است.

الف- اتم فلز کاتیون تولید می‌کند.

ب- اتم نافلز آنیون تولید می‌کند.

۳- یون چند اتمی، یک ذرهٔ بزرگتر شامل بیش از یک اتم است. یون‌های چند اتمی ممکن است کاتیون (برای مثال NH_4^+ و H_3O^+) یا آنیون (مثلاً OH^- ، SO_4^{2-} ، و PO_4^{3-}) باشند.

۴- ترکیبات یونی مرکب از تعداد زیادی کاتیون و آنیون با آرایش هندسی منظم به صورت بلور است. عامل نگهدارندهٔ این ساختار بلوری جاذبه بین یون‌های مثبت و منفی است. فرمول یک ترکیب یونی بیانگر نسبت سادهٔ یون‌های مثبت و منفی لازم برای تشکیل یک بلور خنثی است (مثال ۳-۱ را ببینید).

ترکیبات حاصل از عناصر نمونه اغلب با استفاده از نماد عناصر مربوطه به اضافه نقطه‌هایی برای نمایش الکترون‌های ظرفیتی مشخص می‌شوند (شکل ۵-۷ را ببینید). الکترون‌های لایهٔ خارجی تنها الکترون‌های درگیر در واکنش‌های شیمیایی عناصر نمونه‌اند و برای هر عنصر نمونه تعداد این الکترون‌ها ظرفیتی برابر با شمارهٔ گروه است. واکنش بین اتم سدیم و یک اتم کلر در نظر بگیرید. سدیم در گروه

| گروه | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VI A | VII A | 0 |
|------|-----------------|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|
| اتم | Na [•] | Mg ^{••} | Al ^{•••} | Si ^{••••} | P ^{•••••} | S ^{••••••} | Cl ^{•••••••} | Ar ^{••••••••} |
| یون | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | | | | | |

شکل ۵-۷ نماد عناصر و یون‌های عناصر تناوب سوم که نمایش‌دهندهٔ الکترون‌های ظرفیتی است.



بلورهای یونی سدیم کلرید (NaCl) که ۱۷ برابر بزرگ شده است.

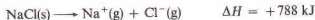
یک اتم Al (فلزی از گروه IIIA) با از دست دادن سه الکترون آرایش گاز نجیب پیدا می‌کند. اکسید مربوط به آلومینیم شامل یونهای Al^{3+} و OT^{-} است. برای موازنه بار باید دو یون Al^{3+} (بار کل، +۶) و سه یون OT^{-} (بار کل، -۶) را در فرمول ترکیب (Al_2O_3) منظور کرد.

۵-۷ انرژی شبکه

تغییر آنتالپی مربوط به تراکم یونهای گازی مثبت و منفی به صورت بلور را انرژی شبکه^۱ نامند. مثلاً انرژی شبکه بلوری سدیم کلرید، -۷۸۸ kJ/mol است:



به علت انرژی زا بودن این فرایندها انرژی شبکه همواره علامت منفی دارد. انرژی شبکه (با تغییر علامت) را می‌توان به عنوان انرژی لازم برای جدا ساختن یونهای آن بلور نیز در نظر گرفت:



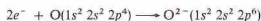
اهمیت انرژی شبکه را می‌توان با استفاده از روش تحلیلی که توسط ماکس بورن^۲ و فریتس هابر^۳، به طور مستقل از یکدیگر، در سال ۱۹۱۶ بیان شده بود، درک کرد. چرخه بورن - هابر^۴ برای تهیه سدیم کلرید را به عنوان مثال می‌آوریم (شکل ۷-۵).

تحلیل بورن - هابر بر قانون بیش (بخش ۵-۵) استوار است که می‌گوید: تغییر آنتالپی هر واکنش شیمیایی صرف نظر از اینکه واکنش در یک مرحله صورت می‌گیرد یا در چند مرحله، مقدار ثابتی است. تغییر آنتالپی مربوط به تهیه یک مول $NaCl(s)$ در یک مرحله از $Na(s)$ و $Cl_2(g)$ را آنتالپی تشکیل این ترکیب نامند (بخش ۵-۵):



می‌دهند یا الکترون می‌گیرند تا یونهای هم الکترون با یک گاز نجیب به وجود آورند. اغلب این یونهای هم الکترون با گازهای نجیب در لایه خارجی خود ۸ الکترون دارند (آرایش ns^2p^6). اما معدودی از آنها آرایش ns^2 هلیوم دارند (مانند Li^+ ، Be^{2+} ، H^+) که به آرایش s^2 مشهور است. یونهای نشان داده شده در شکل ۷-۵، یونهای sp^3 هاند. کاتیونها $(Na^+$ ، Mg^{2+} ، $Al^{3+})$ با ثنون (گاز نجیب تناوب قبلی) هم الکترون اند و آنیونها $(P^{3-}$ ، S^{2-} ، $Cl^-)$ با آرگون (گاز نجیب همان تناوب) هم الکترون می‌باشند. توجه داشته باشید که تمام یونها دارای آرایش الکترونی گاز نجیب اند.

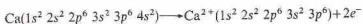
یک اتم اکسیژن (فلزی از گروه VIA) دارای ۶ الکترون ظرفیتی است و با گرفتن دو الکترون، آرایش الکترون ثنون (sp^3) پیدا می‌کند.



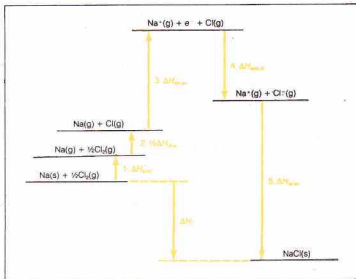
در واکنش بین سدیم و اکسیژن، به‌ازای هر اتم اکسیژن، دو اتم سدیم لازم است؛ زیرا تعداد الکترونهای از دست رفته باید با تعداد الکترونهای گرفته شده برابر باشد:



ساده ترین نسبت بین یونها در محصول واکنش، یعنی سدیم اکسید، با فرمول ترکیب، یعنی Na_2O ، مشخص می‌شود. فرمول یک ترکیب یونی را می‌توان از فرمول یونهای آن به دست آورد. بار مثبت کل کاتیونها باید برابر با بار منفی کل آنیونها باشد. یون sp^3 حاصل از کلسیم (فلزی از گروه IIA) دارای بار $+2$ است:



فرمول ترکیب حاصل از یونهای Ca^{2+} و Cl^- ، یعنی کلسیم کلرید، به‌صورت $CaCl_2$ است که در آن برای هر یون کلسیم، دو یون کلرید لازم است. کلسیم اکسید که مرکب از یونهای Ca^{2+} و OT^{-} است دارای فرمول CaO می‌باشد. این فرمولها بیانگر ساده‌ترین نسبت بین یونها هستند.



شکل ۷-۵ - چرخه بورن - هابر برای $NaCl(s)$

1. Lattice energy
3. Fritz Haber

2. Max Born
4. Born - Haber cycle

بیشتر انرژی آزاد شده به وسیله واکنش کلی به این مرحله مربوط است کل فرایند به وسیله این مرحله از نظر انرژی متناسب می شود.

با جمع معادله های گرماشیمیایی نشان داده شده در مراحل ۱ تا ۵ [معادله های (۲-۷) تا (۶-۷)]، معادله آنتالپی تشکیل NaCl(s) به دست می آید:



چرخه بالا را به صورت زیر می توان واریسی کرد:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{ion en}} + \Delta H_{\text{elec af}} + \Delta H_{\text{lat en}} \\ &= +108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - 788 \text{ kJ} \\ &= -411 \text{ kJ} \end{aligned}$$

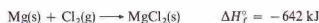
از چرخه های بورن - هابر برای تحلیل فرایندها و مطالعه اثر تغییرات بر یکی از مراحل استفاده می شود. این چرخه ها را برای محاسبه تغییر آنتالپی یکی از مراحل یا کل فرایند نیز می توان به کار برد.

مثال ۱-۷

انرژی شبکه $\text{MgCl}_2(\text{s})$ را محاسبه کنید. آنتالپی تصعید، اولین انرژی یونش و دومین انرژی یونش برای منیزیم، به ترتیب $+150 \text{ kJ/mol}$ ، $+738 \text{ kJ/mol}$ و $+1450 \text{ kJ/mol}$ است. انرژی تشکیل و اولین الکترون خواهی $\text{Cl}(\text{g})$ نیز، به ترتیب $+243 \text{ kJ/mol}$ و -349 kJ/mol است. آنتالپی تشکیل $\text{MgCl}_2(\text{s})$ نیز -642 kJ/mol است.

حل

معادلات گرماشیمیایی برای مراحل چرخه را باید جمع کرد تا معادله گرماشیمیایی آنتالپی تشکیل یک مول $\text{MgCl}_2(\text{s})$ به دست آید:



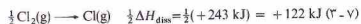
توجه داشته باشید که در این مورد یون مثبت دارای بار $+2$ است و در نتیجه اولین و دومین انرژی یونش فلز را باید به کار گرفت. همچنین چون یک مول از MgCl_2 از دو مول از اتم های Cl تشکیل شده است، باید انرژی تشکیل یک مول از مولکول های Cl_2 و دو برابر الکترون خواهی یک مول از اتم های Cl را در نظر گرفت. مراحل فرایند به قرار زیر است:

می توان تصور کرد که یک مول NaCl(s) ، طی مراحل، از Na(s) و $\text{Cl}_2(\text{g})$ وجود آمده باشد. مجموع مقادیر ΔH برای این مراحل باید براساس قانون هس، برابر با آنتالپی تشکیل NaCl(s) باشد که مقدار ΔH سنتز یک مرحله ای است. فهرست این واکنش ها به قرار زیر است:

۱- فلز سدیم بلوری به صورت اتم های سدیم گازی در می آید: برای هر مول Na مقدار 108 kJ جذب خواهد شد (آنتالپی تصعید):



۲- نصف مول از مولکول های گاز کلر به یک مول اتم های کلر گازی تبدیل می شود؛ در این فرایند 122 kJ انرژی جذب می شود. آنتالپی تفکیک $\text{Cl}_2(\text{g})$ انرژی پیوند $\text{Cl}-\text{Cl}$ نیز نامیده می شود (بخش ۷-۵)، برابر با $+243 \text{ kJ}$ بر مول Cl_2 است. چون تفکیک یک مول Cl_2 ، دو مول از اتم های Cl به دست می دهد که فقط یک مول از اتم های Cl برای تولید یک مول NaCl لازم است، فقط نصف انرژی تفکیک لازم خواهد بود:



۳- اتم های سدیم گازی به یون های سدیم گازی یونیده می شوند. مقدار انرژی لازم برابر با اولین انرژی یونش سدیم است (بخش ۷-۲):

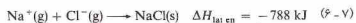


۴- اتم های کلر گازی، با گرفتن الکترون به یون های کلر گازی تبدیل می شوند. تغییر آنتالپی برای یک مول $\text{Cl}(\text{g})$ یویریا اولین الکترون خواهی کلر است (بخش ۷-۳). طی این فرایند، انرژی آزاد می شود:



این مرحله، اولین مرحله ای است که طی آن انرژی آزاد می شود. اما انرژی آزاد شده در این مرحله برای تأمین انرژی جذب شده در مراحل قبلی کافی نیست.

۵- در مرحله آخر یون های گازی به صورت یک مول سدیم کلرید بلوری متراکم می شوند. تغییر آنتالپی مربوط به این فرایند، یا انرژی شبکه NaCl(s) ، برابر با -788 kJ/mol می باشد که بیانگر انرژی آزاد شده است.



| ΔH | معادله شیمیایی | مرحله |
|--|---|--|
| $+150 \text{ kJ}$ | $\text{Mg(s)} \longrightarrow \text{Mg(g)}$ | تصعید Mg |
| $+738 \text{ kJ}$ | $\text{Mg(g)} \longrightarrow \text{Mg}^+(\text{g}) + e^-$ | اولین انرژی یونش Mg |
| $+1450 \text{ kJ}$ | $\text{Mg}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + e^-$ | دومین انرژی یونش Mg |
| $+243 \text{ kJ}$ | $\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl(g)}$ | تفکیک Cl_2 |
| $2(-349 \text{ kJ}) = -698 \text{ kJ}$ | $2\text{Cl(g)} + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{g})$ | اولین الکترون خواهی ۲ مول از اتم های Cl |
| $\Delta H_{\text{lat en}}$ | $\text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$ | انرژی شبکه |
| $+1882 + \Delta H_{\text{lat en}}$ | $\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$ | جمع کل |

۱ - راستی، چرا Na دو الکترون از دست نمی‌دهد، و به صورت Na^{2+} را نمی‌آید؟ انرژی لازم برای این فرایند، مجموع اولین و دومین انرژی یونش سدیم (جدول ۷-۱) است:

$$+496 \text{ kJ/mol} + 4563 \text{ kJ/mol} = +5059 \text{ kJ/mol}$$

انرژی شبکه برای « $NaCl$ » فرضی، بسیار کوچک‌تر از آن خواهد بود تا انرژی لازم برای این یونش را فراهم کند. انرژی شبکه « $NaCl$ » احتمالاً نزدیک به انرژی شبکه $MgCl_2$ (یعنی -2525 kJ/mol) است (جدول ۷-۳). برای جداکردن یک الکترون از آرایش گاز نجیب انرژی بسیار زیادی لازم است.

۲ - اگر Na نمی‌تواند برای تشکیل یون دو الکترون از دست بدهد، چگونه Mg با از دست دادن دو الکترون به Mg^{2+} تبدیل می‌شود؟ اتم Mg با از دست دادن دو الکترون، آرایش گاز نجیب پیدا می‌کند. مجموع اولین و دومین انرژی یونش Mg (جدول ۷-۱) بسیار کمتر از این مجموع برای Na است:

$$+738 \text{ kJ/mol} + 1450 \text{ kJ/mol} = +2188 \text{ kJ/mol}$$

انرژی شبکه $MgCl_2$ ، -2525 kJ/mol (جدول ۷-۳)، بیش از انرژی لازم برای این یونش است.

۳ - با وجودی که انرژی لازم برای جداکردن یک الکترون کمتر از انرژی لازم برای جداکردن دو الکترون است، چرا Mg^{2+} « Mg^+ » تشکیل نمی‌دهد. در این مورد، انرژی لازم برای تشکیل « Mg^+ » فقط $+738 \text{ kJ/mol}$ (اولین انرژی یونش Mg ، جدول ۷-۱) است. از سوی دیگر، انرژی شبکه « $MgCl_2$ » فرضی فقط در حدود انرژی شبکه $NaCl$ (یعنی -788 kJ/mol) خواهد بود. بزرگی انرژی شبکه $MgCl_2$ (-2525 kJ/mol)، نتیجه بار مثبت بیشتر بر روی « Mg^{2+} » تشکیل $MgCl_2$ را ارجح می‌کند.

به این ترتیب می‌توان علت تشکیل کاتیون با آرایش $3s^2 p^6$ (گاز نجیب) به وسیله فلزها را توضیح داد. در تشکیل یون هیجگاه بیشتر از سه الکترون رد و بدل نمی‌شوند. مقادیر انرژی لازم برای جدا شدن یا گرفتن بیش از سه الکترون در دست نیست. ترکیباتی با فرمول « $TlCl_3$ »، « $SbBr_5$ »، « PCl_5 » و « SiO_2 » یونی نیستند. تشکیل یون‌های منفی با آرایش الکترون گاز نجیب نیز از لحاظ انرژی ارجح است. تمام یون‌های منفی یک اتمی، یون‌های گاز نجیب‌اند. اتم نافلزات الکترون می‌گیرد تا به آرایش گاز نجیب برسد و رسیدن به این آرایش، به دلایل زیر مطلوب است:

۱ - بر اساس داده‌های مربوط به الکترون‌خواهی در جدول ۷-۳، تشکیل O^{2-} با آزاد شدن انرژی (-141 kJ/mol) همواره است و تشکیل

مقدار کل ΔH باید برابر با انتالپی تشکیل $MgCl_2(s)$ باشد؛ در نتیجه،
 $+1883 \text{ kJ} + \Delta H_{\text{lat en}} = -642 \text{ kJ}$

$$\Delta H_{\text{lat en}} = -2525 \text{ kJ}$$

انرژی شبکه « $MgCl_2(s)$ » برابر با -2525 kJ/mol است.

تفاوت بین انرژی شبکه « $MgCl_2$ » (-2525 kJ/mol) و انرژی شبکه « $NaCl$ » (-788 kJ/mol)، عمدتاً از تفاوت در بار کاتیون‌های این دو ترکیب ناشی می‌شود. جاذبه بین یک یون Mg^{2+} (با بار $+2$) و یک یون Cl^- قوی‌تر از جاذبه بین یک یون Na^+ (با بار $+1$) و یک یون Cl^- است. به طور کلی، بزرگی انرژی شبکه به دو عامل بستگی دارد:

۱ - **بار یون‌ها**: تشکیل بلورهای حاوی یون‌هایی با بار بزرگ‌تر $+4$ و -1 ، انرژی بیشتری آزاد می‌کند تا تشکیل بلور حاوی یون‌های $+1$ و -1 . یون‌های دارای بار بیشتر، با نیروی بیشتری یون‌های مخالف را جذب می‌کنند تا یون‌هایی که فقط بار $+1$ و -1 دارند. مقادیر نشان داده‌شده در جدول ۷-۳ بیانگر این نکته است.

۲ - **اندازه یون‌ها**: هر چه دو بار مخالف بیشتر به یکدیگر نزدیک شوند، نیروی جاذبه قوی‌تری به وجود خواهد آمد. در نتیجه از تشکیل بلور به وسیله یون‌های کوچک انرژی بیشتری آزاد می‌شود تا از یون‌های بزرگ، در صورتی‌که بار یونی ترکیبات مشابه باشد. چون یون Na^+ (شعاع، 95 pm) کوچک‌تر از یون Ca^{2+} (شعاع، 104 pm) است، تفاوت بین انرژی شبکه « $NaCl$ » (-788 kJ/mol) و انرژی شبکه « MgO » (-602 kJ/mol) تعجب‌آور نیست. انرژی شبکه « Na_2O » و « CaO » را که در جدول ۷-۳ آمده است، مقایسه کنید.

۷-۶ انواع یون‌ها

نیروی محرکه یک واکنش یونی، جاذبه الکترواستاتیکی بین یونهاست. این جاذبه، نتیجه آزاد شدن انرژی شبکه است.

انرژی شبکه، عامل مهمی در تعیین مقدار بار اختیاری شده به وسیله اتم‌ها در تشکیل یک بلور یونی است.^۱

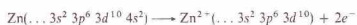
جدول ۷-۳ برخی مقادیر انرژی شبکه

| انرژی شبکه | مجموع شعاع یونی | یون‌های تشکیل دهنده | ترکیب | نوع ترکیب |
|------------|--------------------|---------------------|-------------------|-----------|
| (kJ/mol) | (pm) ^{⊕⊖} | | | |
| -۷۸۸ | $95 + 181 = 276$ | Na^+, Cl^- | NaCl | $1+, 1-$ |
| -۶۶۹ | $104 + 181 = 285$ | Ca^{2+}, Cl^- | CaCl | $2+, 1-$ |
| -۲۵۷۰ | $95 + 140 = 235$ | $2Na^+, O^{2-}$ | Na ₂ O | $1+, 2-$ |
| -۲۰۹۰ | $104 + 140 = 244$ | $2Ca^{2+}, O^{2-}$ | CaO | $2+, 2-$ |
| -۲۵۲۵ | $65 + 181 = 246$ | Mg^{2+}, Cl^- | MgCl ₂ | $2+, 1-$ |
| -۳۸۹۰ | $65 + 140 = 205$ | Mg^{2+}, O^{2-} | MgO | $2+, 2-$ |

⊕ باره به ترتیب، مربوط به کاتیون و آنیون است.

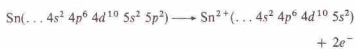
⊕⊖ بر حسب شعاع کاتیون و سپس شعاع آنیون داده شده است.

۱. تابع ترمودینامیکی صحیح برای داری خود به خود بودن واکنش، تغییر انرژی آزاد گیبس، یعنی ΔG است نه تغییر انتالپی، ΔH (بخش ۱۹-۳ را ببینید). روش به کار رفته در اینجا برای تشکیل یک بلور یونی معتبر است.



آرایش الکترونی یون Zn^{2+} آرایش پایدار است. تمام لایه‌های فرعی مربوط به لایه خارجی یون Zn^{2+} پر شده‌اند. سایر اتم‌ها یون‌هایی با آرایش $ns^2 np^6 nd^10$ مشابه با Zn^{2+} تشکیل می‌دهند. این یون‌ها را d^{10} نامند و در شکل ۷-۸ آمده‌اند.

۳- یون‌های d^5 ، d^8 ، قلع، کاتیون Sn^{2+} تشکیل می‌دهد که نمونه‌ای از این نوع یون‌هاست:



این آرایش الکترونی نیز یک آرایش پایدار است؛ تمام لایه‌های فرعی اشغال شده، پر شده‌اند. یون‌های دارای آرایش مشابه با $(n-1)d^5 n s^2$ یا $(n-1)p^6 (n-1)d^5 n s^2$ با یون‌های d^5 ، d^8 نامند. توجه کنید که آرایش یک d^8 با حذف دو الکترون از یک اوربیتال s به دست آمد. در شکل ۸-۷ تعداد یون d^5 ، d^8 آمده است. عناصر بزرگ‌تر گروه IIIA می‌توانند یون‌های d^5 و d^8 تشکیل دهند.

۴- یون‌های دیگر. در واکنش‌های مربوط به فلزات واسطه، الکترون‌های داخلی d نیز ممکن است مانند الکترون‌های بیرونی s جدا شوند. اما خروج الکترون‌های بیرونی s آسان‌تر است. اغلب عناصر واسطه نمی‌توانند یون‌هایی با آرایش عادی (یعنی s^2 ، p^6 ، d^0 ، یا d^5) تشکیل دهند. فهرستی از آرایش‌های الکترونی فلزات واسطه در جدول ۷-۴ آمده است. آرایش الکترونی نشان داده شده در جدول، همان آرایش لایه بیرونی یون است.

بسیاری از فلزات واسطه بیش از یک نوع کاتیون تشکیل می‌دهند. برای نمونه می‌توان Cu^+ و Cu^{2+} ، Cr^{3+} و Cr^{2+} ، و Fe^{2+} و Fe^{3+} را نام برد. برای تولید یون Fe^{2+} انرژی بیشتری لازم است تا یون Fe^{3+} . انرژی شبکه ترکیبات Fe^{2+} بزرگ‌تر از انرژی شبکه ترکیبات Fe^{3+} است. توازن این عوامل به نحوی است که امکان تهیه هر دو یون وجود دارد.

جدول ۷-۴ برخی کاتیون‌های فلزات واسطه سری اول

| مثال | آرایش الکترونی |
|-------------------------------------|------------------|
| Ti^{3+} | $3s^2 3p^6 3d^1$ |
| V^{3+} | $3s^2 3p^6 3d^2$ |
| Cr^{3+} ، V^{2+} | $3s^2 3p^6 3d^3$ |
| Cr^{2+} ، Mn^{3+} | $3s^2 3p^6 3d^4$ |
| Mn^{2+} ، Fe^{3+} | $3s^2 3p^6 3d^5$ |
| Fe^{2+} ، Co^{3+} | $3s^2 3p^6 3d^6$ |
| Co^{2+} | $3s^2 3p^6 3d^7$ |
| Ni^{2+} | $3s^2 3p^6 3d^8$ |
| Cu^{2+} | $3s^2 3p^6 3d^9$ |

O^{2-} به انرژی $(+70.4 \text{ kJ/mol})$ راستی، چرا اتم O به جای یون O^{2-} یون O^- تشکیل نمی‌دهد؟ انرژی شبکه NaO ، فرضی احتمالاً در حدود انرژی شبکه NaCl (-788 kJ/mol) خواهد بود. انرژی شبکه Na_2O (که حاوی یون O^{2-} است) برابر با -2570 kJ/mol است. در نتیجه تشکیل یون گاز نجیب O^{2-} ارجح است.

۲- چرا اتم Cl به جای یون Cl^- یون Cl^+ تشکیل نمی‌دهد؟ تشکیل شبکه بلوری Na_2Cl فرضی، انرژی بیشتری (احتمالاً در حدود -2200 kJ/mol) نسبت به تشکیل شبکه بلوری NaCl (-788 kJ/mol) آزاد می‌کند. اما تولید یون Cl^+ به انرژی بسیار زیادی نیاز دارد که به مراتب بیشتر از انرژی هر شبکه بلوری است. الکترون اضافه شده به Cl^- برای تشکیل Cl^+ به لایه‌ای فراتر از آرایش $3p^6$ می‌رود. این الکترون، به لایه کوتاومی بعدی که به وسیله یک لایه بسته شده $3p^6$ از هسته جدا شده و به وسیله بار منفی مربوط به یون Cl^- نیز دفع می‌شود. افزایش این الکترون به مقدار بسیار زیادی انرژی نیاز دارد. افزودن الکترون به لایه بعد از آرایش گاز نجیب، هیچگاه مشاهده نشده است. یون‌ها را بر مبنای آرایش الکترونی شان می‌توان به چند نوع تقسیم کرد (شکل ۸-۷ و جدول ۷-۴ را ببینید):

۱- یون‌های گاز نجیب. این یون‌ها با گازهای نجیب هم الکترون‌اند (بخش ۴-۷). تمام آئین‌های یک اتمی، در این دسته قرار دارند. دو نوع یون گاز نجیب وجود دارد:

- الف - یون‌های d^0 . این یون‌ها با هلیوم (آرایش الکترونی $1s^2$) هم الکترون‌اند. فقط سه یون «داریم»: H^+ ، Li^+ ، Be^{2+} .
- ب - یون‌های p^6 . اغلب یون‌های گاز نجیب، p^6 ، با تعداد ۸ الکترون در لایه ظرفیتی، هستند (شکل ۸-۷ را ببینید).

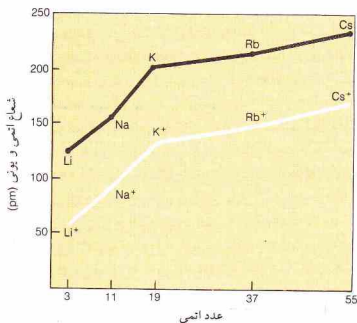
۲- یون‌های d^1 . فلزات معینی، علی‌رغم عدم امکان تشکیل کاتیون‌های p^6 و در واکنش‌های یونی شرکت می‌کنند. مثلاً روی باید ۱۲ الکترون از دست بدهد تا به آرایش گاز نجیب برسد. اما روی فقط با از دست دادن دو الکترون و تشکیل Zn^{2+} در واکنش‌ها شرکت می‌کند:

| IA | | | | | | | | D | | | | |
|---------------|------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| II A | | III B | | II B | II A | V A | VIA | VII A | | | | |
| H^- | Be^{2+} | Li^+ | Na^+ | Mg^{2+} | Al^{3+} | Ga^{3+} | In^{3+} | Tl^{3+} | Pb^{2+} | Bi^{3+} | Po^{2+} | At^{2+} |
| K^+ | Ca^{2+} | Sc^{3+} | K^+ | Ca^{2+} | Sc^{3+} | Ti^{2+} | V^{2+} | Cr^{2+} | Mn^{2+} | Fe^{2+} | Co^{2+} | Ni^{2+} |
| Rb^+ | Sr^{2+} | Y^{3+} | Rb^+ | Sr^{2+} | Y^{3+} | Zr^{2+} | Nb^{2+} | Mo^{2+} | Tc^{2+} | Ru^{2+} | Rh^{2+} | Pd^{2+} |
| Cs^+ | Ba^{2+} | La^{3+} | Cs^+ | Ba^{2+} | La^{3+} | Hf^{2+} | Ta^{2+} | W^{2+} | Re^{2+} | Os^{2+} | Ir^{2+} | Pt^{2+} |

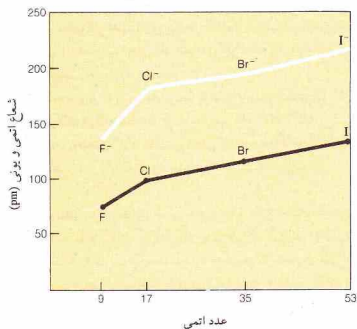
یون‌های d^0

یون‌های دارای آرایش گاز نجیب (H^+ ، Li^+ ، Be^{2+}) یون‌های d^1

شکل ۸-۷ انواع یون‌ها و ارتباط آنها با جدول تناوبی



شکل ۷-۱۰ شعاع اتمی و شعاع یونی عناصر گروه IA



شکل ۷-۱۱ شعاع اتمی و شعاع یونی عناصر گروه VIIA

(شکل ۷-۱۱). شعاع اتم Cl برابر با ۹۹ pm و شعاع یونی Cl⁻ برابر با ۱۸۱ pm است. افزایش یک الکترون به Cl و تشکیل یون Cl⁻ منجر به دافعه الکترونی ظرفیتی و گسترش لایه مربوط به آنها می‌شود.

۷-۸ نامگذاری ترکیبات یونی

نامگذاری ترکیبات یونی بر چند قاعده استوار است. ابتدا نام کاتیون (یون مثبت) ترکیب و سپس نام آنیون (یون منفی) آن می‌آید. ۱- کاتیونها. اغلب کاتیونها، یون‌های یک‌اتمی تشکیل شده از اتم‌های فلزند. اگر فلز فقط یک نوع کاتیون تشکیل دهد نام یون و نام فلز یکسان خواهد بود:

۷-۷ شعاع یونی

فاصله بین مراکز دو یون مجاور در یک بلور را می‌توان با پراش اشعه X (بخش ۱۱-۱۳) تعیین کرد. برای اغلب بلورها این فاصله برابر با مجموع شعاع کاتیون و شعاع آنیون است. اما تقسیم این فاصله به منظوره دست آوردن هر یک از دو شعاع، کار آسانی نیست. یکی از راه‌های حل این مسئله مطالعه بلور مشکل از کاتیونها بسیار کوچک و آنیونها بزرگ، مانند لیتیم پدید (شکل ۷-۹ الف) است. در بلور LiI، فرض می‌شود که یون‌های I⁻ به یکدیگر چسبیده‌اند. نصف فاصله بین دو یون (d در شکل ۷-۹ ب)، برابر با شعاع یون I⁻ است:

$$r_{I^-} = \frac{d}{2} = 216 \text{ pm} \quad \text{شعاع } I^-$$

اما در اغلب بلورها، یون‌ها به یکدیگر تجسیده‌اند. در نتیجه فاصله d در شکل ۷-۹ ب را نمی‌توان برای به‌دست آوردن شعاع یونی به کار گرفت. با به دست آوردن شعاع I⁻، سایر شعاع‌های یونی را نیز می‌توان محاسبه کرد. اگر فاصله بین مراکز یک یون K⁺ و یک یون I⁻ تعیین شود (d' در شکل ۷-۹ ب)، شعاع یون K⁺ را با کم کردن شعاع I⁻ از فاصله K⁺ تا I⁻ می‌توان به دست آورد:

$$d' = \text{شعاع } I^- + \text{شعاع } K^+$$

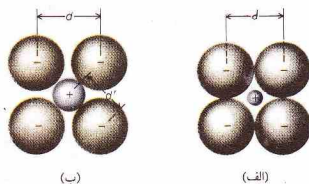
$$329 \text{ pm} = \text{شعاع } K^+ + 216 \text{ pm}$$

$$\text{شعاع } K^+ = 113 \text{ pm}$$

یک یون مثبت، همیشه کوچک‌تر از اتم به وجود آورنده آن است، (شکل ۷-۱۰). شعاع K برابر با ۲۰۳ pm، و شعاع K⁺ ۱۱۳ pm است. جدا شدن یک الکترون و تشکیل یون K⁺ نمایشگر حذف تمام لایه n = ۴ از اتم K است. به علاوه در یون مثبت، تعداد پروتون‌ها بیشتر از الکترون‌هاست. در نتیجه الکترون‌های این یون به هسته نزدیک‌تر می‌شوند. به همین دلیل یک یون ۳+ بزرگ‌تر از یون ۳+ است. مثلاً

$$\text{شعاع } Fe^{3+} = 60 \text{ pm} \quad \text{شعاع } Fe^{2+} = 75 \text{ pm} \quad \text{شعاع } Fe = 117 \text{ pm}$$

یک یون منفی همیشه بزرگ‌تر از اتم به وجود آورنده آن است



شکل ۷-۹ تعیین شعاع یونی. (برای توضیح بیشتر به متن کتاب رجوع کنید).

جدول ۷-۵. برخی یون‌های مهم

| آنیون | کاتیون | آمیون |
|----------------|-----------------------|----------------------|
| $C_2H_3O_2^-$ | استات NH_4^+ | آمونیم |
| Br^- | برمید Cu^+ | مس (I) یا کوپرو |
| ClO_3^- | کلرات Li^+ | لیتیم |
| Cl^- | کلرید K^+ | پتاسیم |
| ClO_2^- | کلریت Ag^+ | نقره |
| CN^- | سیانید Na^+ | سدیم |
| F^- | فلورید Ba^{2+} | باریم |
| OH^- | هیدروکسید Cd^{2+} | کادمیم |
| ClO^- | هیپوکلریت Ca^{2+} | کلسیم |
| I^- | یدید Ce^{2+} | کروم (II) یا کرومو |
| NO_3^- | نیترات Co^{2+} | کوبات (II) یا کبانتو |
| NO_2^- | نیتریت Cu^+ | مس (II) یا کوپریک |
| ClO_2^- | پرکلرات Fe^{2+} | آهن (II) یا فرو |
| MnO_4^- | پرمنگنات Pb^{2+} | سرب (II) یا پلمبو |
| CO_3^{2-} | کربنات Mg^{2+} | منیزیم |
| CrO_4^{2-} | کرومات Mn^{2+} | منگنز (II) یا منگانو |
| $Cr_2O_7^{2-}$ | دی کرومات Hg_2^{2+} | جیوه (I) یا مرکورو* |
| O^{2-} | اکسید Hg^+ | جیوه (II) یا مرکوریک |
| O_2^{2-} | پراکسید Ni^{2+} | نیکل (II) یا نیکلو |
| SO_4^{2-} | سولفات Sn^{2+} | قلع (II) یا استانو |
| S^{2-} | سولفید Zn^{2+} | روی |
| SO_3^{2-} | سولفیت | |
| AsO_4^{3-} | آرسنات Al^{3+} | آلومینیم |
| N^{3-} | نیتريد Cr^{3+} | کروم (III) یا کرومیک |
| PO_4^{3-} | فسفات Fe^{2+} | آهن (III) یا فریک |

* این یون دو اتمی، مرکوری (I) نامیده شده است چون آن را می‌توان شامل دو یون Hg^+ دانست.

آنیون‌های چند اتمی فراوانی شناخته شده‌اند که مشهورترین آنها در فهرست آنیون‌ها در جدول ۷-۵ آمده است. به خاطر سپردن نام و ساختار آنیون‌های این جدول اهمیت فراوانی دارد. روش نامگذاری این آنیون‌ها در بخش ۱۳-۶ مورد بحث قرار گرفته است.

نام ترکیبات یونی شامل نام کاتیون و سپس نام آنیون (به صورت واژه‌ای جداگانه) است:

Fe_2O_3 ، آهن (III) اکسید یا فریک اکسید
 $PbCO_3$ ، سرب (II) کربنات یا پلمبوکربنات
 Ag_3PO_4 ، نقره فسفات
 $S(NH_4)_2$ ، آمونیوم سولفید
 $Cu(CN)_2$ ، مس (II) سیانید یا کوپریک سیانید
 $Mg(NO_3)_2$ ، منیزیم نیترات

Na^+ ، یون سدیم
 Mg^{2+} ، یون منیزیم
 Al^{3+} ، یون آلومینیم

برخی فلزات، بیش از یک نوع کاتیون تشکیل می‌دهند. در این موارد تشخیص بین کاتیون‌ها ممکن است با اشاره به بار آنها صورت گیرد. بار کاتیون به وسیله یک عدد رومی که در پرانتز بعد از نام فارسی فلز می‌آید، مشخص می‌شود:

Cu^+ ، یون مس (I) و Cu^{2+} ، یون مس (II)
 Fe^{2+} ، یون آهن (II) و Fe^{3+} ، یون آهن (III)

دریک‌روش قدیمی برای تشخیص یون‌های حاصل از یک فلز، انتهای نام آن فلز تغییر می‌کرد. در مواردی که نماد عنصر از لاتینی گرفته شده باشد از نام‌های لاتینی استفاده می‌شود. پسوند و *-ous* در نام‌هایی از یون‌داری بار کمتر، و پسوند ایک *-ic* در نام یون دارای بار بیشتر به کار می‌رفت:

Cu^+ ، یون کوپرو و Cu^{2+} ، یون کوپریک
 Fe^{2+} ، یون فرو و Fe^{3+} ، یون فریک

توجه کنید که در این روش، بار به صورت مشخص داده نشده و این روش را برای فلزاتی که بیش از دو نوع کاتیون مختلف تشکیل می‌دهند، نمی‌توان به کار گرفت.

یون چند اتمی از چندین اتم به هم پیوسته با پیوندهای کووالانسی (فصل ۸ را ببینید) به وجود آمده است. شمار یون‌های چند اتمی، زیاد نیست؛ دو یون چند اتمی مهم عبارتند از:

یون آمونیوم NH_4^+
 یون مرکورو یا مرکوری (I) Hg_2^{2+}

یون Hg_2^{2+} ، مرکوری (I) نامیده می‌شود، زیرا می‌تواند به صورت دو یون Hg^+ ، در نظر گرفته شود. فهرستی از کاتیون‌های مشهور در جدول ۷-۵ آمده است.

۲ - آنیون‌ها. آنیون‌های یک اتمی، از اتم‌های نافلزات به وجود می‌آیند. نام این آنیون‌ها را با جانشین کردن پسوند معمولی نام نافلز با «یده» (*-ide*) می‌توان به دست آورد:

Cl^- ، یون کلرید
 O^{2-} ، یون اکسید
 N^{3-} ، یون نیتريد

البته تمام یون‌هایی که نام آنها به ید (*-ide*) ختم می‌شود نافلز نیستند. برخی از آنیون‌های چند اتمی نیز به چنین پسوندی ختم می‌شوند؛ برای مثال،

CN^- ، یون سیانید
 OH^- ، یون هیدروکسید
 O_2^{2-} ، یون پراکسید

چکیده مطالب

شعاع یک اتم، انرژی یونش آن و الکترون‌خواهی، خواص تابویی اند و به ساختار آن اتم بستگی دارند. درک این خواص می‌تواند ما را در یادگیری علت و چگونگی واکنش اتم‌ها و تشکیل یون‌ها یاری دهد.

در یک واکنش یونی، اتم‌های فلزات الکترون از دست می‌دهند (و یون‌های مثبت به وجود می‌آیند) حال آنکه نافلزات الکترون می‌گیرند (و یون‌های منفی تولید می‌کنند). اتم فلزات، به طور کلی، بزرگ‌ترند و آسان‌تر از اتم نافلزات، الکترون از دست می‌دهند. اما اتم نافلزات به طور کلی کوچک‌ترند و آسان‌تر از اتم فلزات الکترون می‌گیرند.

نیروی محرکه واکنش یونی جاذبه الکترواستاتیکی یون‌های مثبت و منفی نسبت به یکدیگر است که منجر به تشکیل یک بلور یونی و آزاد شدن انرژی شبکه می‌شود. انرژی شبکه را می‌توان با استفاده از چرخه بورن - هابر که متضمن انجام عملیات ریاضی بر روی تغییرات آنتالپی مربوط به تشکیل بلورهای یونی است، محاسبه کرد. این چرخه همچنین وسیله‌ای برای مطالعه اهمیت ملاحظات گابوگان انرژی مربوط به تشکیل بلورهای یونی است.

مفاهیم کلیدی

Anion آنیون (بخش ۷ - ۴). یک یون دارای بار منفی؛ اتم یا گروهی از اتم‌ها که یک یا چند الکترون گرفته باشند.

Atomic radius شعاع اتمی (بخش ۷ - ۱). شعاع تقریبی یک اتم بر مبنای تقسیم فاصله‌های یونیدی.

Bond distances فاصله‌های یونیدی (بخش ۷ - ۱). فاصله بین هسته‌های دو اتم که به یکدیگر متصل شده‌اند.

Born - Haber cycle چرخه بورن - هابر (بخش ۷ - ۵). روشی برای مطالعه تغییرات آنتالپی یک فرایند. مقدار ΔH برای کل فرایند را برابر مجموع مقادیر ΔH مراحل به وجود آورنده همان تغییر قرار می‌دهیم.

Cation کاتیون (بخش ۷ - ۴). یک یون دارای بار مثبت؛ اتم یا گروهی از اتم‌ها که یک یا چند الکترون از دست داده باشند.

ion یون 10^{10} (بخش ۷ - ۶). کاتیونی یا آرایشی الکترونی $ns^2 np^6 nd^4$ در لایه آخر که در آن n عدد کوآنتومی اصلی این لایه است.

ion یون 10^8 (بخش ۷ - ۶). کاتیونی که آرایشی الکترونی $ns^2 np^6 (n-1)d^1$ داشته باشد که همان آرایشی الکترونی d^1 به اضافه یک لایه اضافی شامل دو الکترون در یک اوربیتال d است.

Effective nuclear charge بار مؤثر هسته (بخش ۷ - ۱). بار مثبت مؤثر بر یک الکترون لایه خارجی در یک اتم پس از آنکه بار هسته به طور مؤثری به وسیله اثر پوششی الکترون‌های درونی کاهش یابد.

Electron affinity الکترون‌خواهی (بخش ۷ - ۳). اولین الکترون‌خواهی عبارست از تغییر انرژی مربوط به فرایندی که در آن یک الکترون به اتم گازی در حالت پایه افزوده شده باشد. دومین الکترون‌خواهی الکترون‌خواهی‌های بالاتر، فرایندهایی هستند که در آنها الکترون به یون‌های منفی افزوده می‌شود.

Enthalpy of sublimation آنتالپی آنتالپی تصعید (بخش ۷ - ۵). تغییر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن یک جسم جامد مستقیماً به گاز تبدیل شود.

Ion یون (بخش‌های ۷ - ۴ و ۷ - ۶). ذره مشکلی از اتم یا یک گروه از اتم‌ها که دارای بار مثبت یا بار منفی باشد. یون یک اتمی، از یک اتم، و یون چند اتمی از دو یا چند اتم تشکیل شده است.

چون اغلب مراحل چرخه بورن - هابر گرمایند، انرژی شبکه (یک محله به شدت گرمایزا) نقش اصلی در تعیین روال واکنش بین اتم‌ها و تشکیل یک ترکیب یونی دارد. نوع یون‌های تشکیل شده در واکنش (که ممکن است بر اساس آرایش الکترونی طبقه‌بندی شوند) به همبستگی بین پتانسیل یونش، الکترون‌خواهی، و انرژی شبکه بستگی دارد.

در بلورهای یونی، آنتیون‌ها معمولاً بزرگ‌تر از کاتیون‌ها هستند. آنیون‌ها بزرگ‌تر و کاتیون‌ها کوچک‌تر از اتمی هستند که از آن به وجود آمده‌اند.

در نامگذاری یک ترکیب یونی، ابتدا نام کاتیون و سپس نام آنیون را می‌آورند. نام کاتیون با نام فلزی که کاتیون از آن به وجود آمده یکسان است. در مواردی که بیش از یک کاتیون از فلز به وجود می‌آیند، بار یون حاصل را می‌توان به وسیله اعداد رومی در داخل پرانتز بعد از نام فارسی فلز مشخص کرد. نام یک آنیون یک اتمی را با جایگزین کردن پیوند معمولی نام نافلز با پسوند (ide) - به دست آورد. نام آنیون‌های چند اتمی را می‌توان از جدول ۷ - ۵ گرفت.

Ionic bonding پیوند یونی (بخش ۷ - ۴). جاذبه بین یون‌های مثبت و منفی که آنها را در ساختار بلوری در کنار همدیگر نگه می‌دارد. این پیوند، نتیجه انتقال الکترونی است.

Ionic compound ترکیب یونی (بخش ۷ - ۴). ترکیبی مرکب از کاتیون‌ها و آنیون‌ها که به وسیله جاذبه الکترواستاتیکی، ساختار بلوری یافته‌اند. ساختار بلوری، تکرار الگوی هندسی مشخصی از یون‌هاست.

ionic radius شعاع یونی (بخش ۷ - ۷). شعاع تقریبی یک یون بر مبنای تقسیم فاصله بین هسته اتم‌های مربوط به یون‌های مجاور در یک بلور یونی.

Ionic reaction واکنش یونی (بخش ۷ - ۴). واکنشی که در آن الکترون‌ها منتقل می‌شوند و کاتیون و آنیون به وجود می‌آید.

Ionization energy انرژی یونش (شکل ۷ - ۲). مقدار انرژی لازم برای جدا کردن سست‌ترین الکترون از یک اتم در حالت پایه آن که اولین انرژی یونش است. دومین انرژی یونش و انرژی‌های بالاتر، مربوط به فرایندهایی هستند که در آنها الکترون از یک یون مثبت جدا می‌شود.

isoelectronic هم‌الکترونی (بخش ۷ - ۴). دارای آرایش الکترونی یکسان. **Lattice energy** انرژی شبکه (بخش ۷ - ۵). تغییر آنتالپی مربوط به تراکم یون‌های گازی در یک بلور یونی.

Noble gas ion یون گاز نجیب (بخش‌های ۷ - ۴ و ۷ - ۶). کاتیون یا آنیونی که با یک گاز نجیب هم الکترون باشد؛ یک یون $ns^2 p^6$.

ion یون 10^8 (بخش‌های ۷ - ۴ و ۷ - ۶). کاتیون یا آنیونی با آرایش الکترونی گاز نجیب که دو الکترون در آخرین لایه الکترونی آن یعنی $ns^2 p^6$ باشد؛ این یون‌ها با هلیوم هم الکترون‌اند.

ion یون 10^8 (بخش‌های ۷ - ۴ و ۷ - ۶). کاتیون یا آنیونی با آرایش الکترونی گاز نجیب که دو الکترون در اوربیتال d و شش الکترون در سه اوربیتال p مربوط به لایه خارجی آن باشد.

Shielding پوشش (بخش ۷ - ۱). اثر الکترون‌های داخلی بر کاهش بار هسته‌ای تجربه شده به وسیله الکترون‌های خارجی.

خواص اتم‌ها

۱-۷ چگونگی تغییر شعاع اتمی عناصر یک تناوب را تبیین کنید و روند مشاهده شده را توضیح دهید.

۲-۷ چگونگی تغییر شعاع اتمی عناصر یک خانواده را تبیین کنید و روند مشاهده شده را توضیح دهید.

۳-۷ $V_{\text{ش}} = V_{\text{ش}}^0 - \rho \cdot r$ پیش‌بینی کنید کدام جزء از هر یک از زوج‌های زیر بزرگ‌تر است؟ (الف) P, Al (ب) P, Na (ج) P, Si (د) P, Ga (ه) P, Sb (و) P, Cl (ز) P, Br (ح) P, I

۴-۷ پیش‌بینی کنید کدام جزء از هر یک از زوج‌های زیر بزرگ‌تر است؟ (الف) Br, Ba (ب) Br, Cs (ج) Ge, Ga (د) Ge, Sn (ه) Ge, In (و) Ge, Br (ز) Ge, Ga (ح) Ge, Tl

۵-۷ طول پیوندهای زیر داده شده است: $Cl-F = 172 \text{ pm}$, $N-Cl = 172 \text{ pm}$, $F-Br = 170 \text{ pm}$, $F-I = 172 \text{ pm}$. براساس این داده‌ها، شعاع اتمی نیتروژن چقدر است؟

۶-۷ طول پیوندهای زیر شده‌اند: $I-Br = 255 \text{ pm}$, $I-As = 228 \text{ pm}$, $Br-Br = 228 \text{ pm}$. براساس این داده‌ها، طول پیوند $As-Br$ چقدر است؟

۷-۷ $V_{\text{ش}} = V_{\text{ش}}^0 - \rho \cdot r$ در هر یک از زوج‌های زیر اولین انرژی یونش کدام جزء بیشتر است؟ (الف) Ar, S (ب) Kr, Ar (ج) S, Cl (د) S, Br (ه) S, Sn (و) S, As

۸-۷ در هر یک از زوج‌های زیر اولین انرژی یونش کدام جزء بیشتر است؟ (الف) Cl, I (ب) I, Xe (ج) Se, Cl (د) Cl, K (ه) Mg, K (و) Cl, Cs (ز) Cl, Se

۹-۷ (الف) دریا دومین انرژی یونش یک عنصر معمولاً بزرگ‌تر از اولین انرژی یونش آن است؟ (ب) دومین انرژی یونش K تقریباً هفت برابر اولین انرژی یونش آن است (ج) Ca در مقایسه با Sc در مقایسه با Ca در مقایسه با Sc ، تقریباً دو برابر اولین انرژی یونش آن است (د) Sc در مقایسه با Sc در مقایسه با Sc ، جزا این تفاوت برای K نیست به Ca بزرگ‌تر است؟

۱۰-۷ چرا دومین الکترون‌خواهی عناصر اغلب مقادری مثبت است؟
۱۱-۷ چرا الکترون‌خواهی فلزبور از مقدار مورد انتظار برای سایر هالوژن‌ها کوچک‌تر است؟

۱۲-۷ الکترون‌خواهی بیلییم، نیتروژن و نئون در مقایسه با مقادیر مربوط به سایر عناصر تناوب دوم، خارج از خط فرار دارند؟

۱۳-۷ اولین الکترون‌خواهی گوگرد، 200 kJ/mol است. انرژی مورد نیاز برای اضافه شدن دو الکترون به اتم گوگرد 2322 kJ/mol است. دومین الکترون‌خواهی گوگرد چقدر است؟

۱۴-۷ از افزودن یک الکترون به اتم سلنیم 195 kJ/mol انرژی آزاد می‌شود. افزایش دو الکترون به اتم سلنیم مستلزم 2250 kJ/mol انرژی است. اولین و دومین مقدار الکترون‌خواهی سلنیم چقدر است؟

انرژی شبکه، چرخه بورن - هابر

۱۵-۷ با استفاده از داده‌های زیر انرژی شبکه بلور $CaCl_2$ را محاسبه کنید. آنتالپی تشکیل $CaCl_2$ برابر با 793 kJ/mol است. آنتالپی تصعید $CaCl_2$ برابر با 178 kJ/mol است. اولین انرژی یونش آن 1920 kJ/mol است. انرژی تفکیک Cl_2 در مولکول Cl_2 برابر با 243 kJ/mol است. اولین مقدار الکترون‌خواهی کلر در اتم کلر برابر با 324 kJ/mol است.

۱۶-۷ با استفاده از داده‌های زیر انرژی شبکه بلور KBr را محاسبه کنید. آنتالپی تشکیل KBr برابر با 392 kJ/mol است. آنتالپی تصعید KBr برابر با 89 kJ/mol است. اولین انرژی یونش آن 418 kJ/mol است. تغییر آنتالپی مربوط به تبدیل $Br_2(l) \rightarrow 2Br(g)$ برابر با 30 kJ/mol است. اولین

الکترون‌خواهی Br در اتم‌های Br_2 برابر با 325 kJ/mol است.

۱۷-۷ با استفاده از داده‌های زیر انرژی شبکه بلور CaO را محاسبه کنید. آنتالپی تشکیل CaO برابر با 636 kJ/mol است. آنتالپی تصعید Ca برابر با 192 kJ/mol است. اولین انرژی یونش آن 590 kJ/mol است. دومین انرژی یونش آن 1145 kJ/mol است. آنتالپی تفکیک O_2 در مولکول‌های O_2 برابر با 492 kJ/mol است. اولین مقدار الکترون‌خواهی O در اتم‌های O برابر با 141 kJ/mol است. دومین مقدار الکترون‌خواهی O در یون‌های O برابر با 845 kJ/mol است.

۱۸-۷ با استفاده از داده‌های زیر انرژی شبکه بلور BaO را محاسبه کنید. آنتالپی تشکیل BaO برابر با 558 kJ/mol است. آنتالپی تصعید Ba برابر با 176 kJ/mol است. اولین انرژی یونش آن 549 kJ/mol است. دومین انرژی یونش آن 965 kJ/mol است. آنتالپی تفکیک O_2 در مولکول‌های O_2 برابر با 492 kJ/mol است. اولین مقدار الکترون‌خواهی O در اتم‌های O برابر با 141 kJ/mol است. دومین مقدار الکترون‌خواهی O در یون‌های O برابر با 845 kJ/mol است.

۱۹-۷ با استفاده از داده‌های زیر آنتالپی تشکیل بلور Rb_2O را محاسبه کنید. آنتالپی تصعید Rb_2O برابر با 82 kJ/mol است. اولین انرژی یونش آن 403 kJ/mol است. آنتالپی تفکیک O_2 در مولکول‌های O_2 برابر با 492 kJ/mol است. اولین مقدار الکترون‌خواهی O در اتم‌های O برابر با 141 kJ/mol است. دومین مقدار الکترون‌خواهی O در یون‌های O برابر با 845 kJ/mol است.

۲۰-۷ با استفاده از داده‌های زیر آنتالپی تشکیل بلور Rb_2O را محاسبه کنید. آنتالپی تصعید Rb_2O برابر با 82 kJ/mol است. اولین انرژی یونش آن 403 kJ/mol است. دومین انرژی یونش آن 965 kJ/mol است. آنتالپی تفکیک O_2 در مولکول‌های O_2 برابر با 492 kJ/mol است. اولین مقدار الکترون‌خواهی O در اتم‌های O برابر با 141 kJ/mol است. دومین مقدار الکترون‌خواهی O در یون‌های O برابر با 845 kJ/mol است.

۲۱-۷ شعاع‌های یونی زیر داده شده‌اند: $Ca^{2+} = 99 \text{ pm}$, $Rb^+ = 148 \text{ pm}$, $Cs^+ = 166 \text{ pm}$, $F^- = 136 \text{ pm}$, $O^{2-} = 140 \text{ pm}$, $S^{2-} = 185 \text{ pm}$, $I^- = 216 \text{ pm}$. در هر یک از زوج‌های زیر تعیین کنید در کدام ترکیب در اثر تشکیل بلور از یون‌های گازی شکل، انرژی بیشتری آزاد می‌شود؟ (الف) CaS یا RbF (ب) RbI یا CaI (ج) CaO یا RbF

۲۲-۷ شعاع‌های یونی زیر داده شده‌اند: $Mg^{2+} = 65 \text{ pm}$, $Na^+ = 95 \text{ pm}$, $Sr^{2+} = 113 \text{ pm}$, $Ba^{2+} = 135 \text{ pm}$, $O^{2-} = 140 \text{ pm}$, $Se^{2-} = 198 \text{ pm}$, $I^- = 216 \text{ pm}$. در هر یک از زوج‌های زیر تعیین کنید در کدام ترکیب در اثر تشکیل بلور از یون‌های گازی شکل، انرژی بیشتری آزاد می‌شود؟ (الف) NaI یا $SrSe$ (ب) $BaSe$ یا $SrSe$ (ج) MgS یا CaS

۲۳-۷ انرژی شبکه $NaBr$ ، Na_2S و MgS را در نظر بگیرید. این ترکیبات را براساس افزایش مقدار انرژی آزاد شده مرتب کنید. در مورد علت انتخاب این ترتیب توضیح دهید.

۲۴-۷ انرژی شبکه $FeCl_2$ ، $FeCl_3$ و FeO را در نظر بگیرید. این ترکیبات را براساس افزایش مقدار انرژی آزاد شده مرتب کنید. در مورد علت انتخاب این ترتیب توضیح دهید.

پیوند یونی، انواع یون‌ها

۲۵-۷ آرایش الکترونی یون‌های زیر را با مشخص کردن لایه‌های فرعی آنها بنویسید: (الف) Cu^+ (ب) Cr^{3+} (ج) Cl^- (د) Cs^+ (ه) Co^{2+} (و) Ca^{2+}

۲۶-۷ آرایش الکترونی یون‌های زیر را با مشخص کردن لایه‌های فرعی آنها بنویسید: (الف) K^+ (ب) S^{2-} (ج) Ag^+ (د) Fe^{3+} (ه) I^- (و) Sr^{2+}

مسائل مشکلی‌تر یا ستاره مشخص شده است. پاسخ مسائل فرد در پیوسته آخر کتاب آمده است.

۲۷-۷ در هر یک از یون‌هایی که در مسئله ۷-۲۵ آمده‌است، (الف) شمار الکترون‌های زوج شده را تعیین کنید. (ب) انتظار دارید کدامیک از این یونها دیامغناطیس و کدامیک پارامغناطیس باشند؟

۲۸-۷ (الف) در هر یک از یون‌هایی که در مسئله ۷-۲۶ آمده است، (الف) شمار الکترون‌های زوج نشده را تعیین کنید. (ب) انتظار دارید کدامیک از این یونها دیامغناطیس و کدامیک پارامغناطیس باشند؟

۲۹-۷ در هر یک از قسمت‌های زیر فرمول دو یون (کاتیون یا آنیون) هم الکترون با اتم یا یون مورد نظر را به دست دهید: (الف) Hg (ب) Bf^{-} (ج) Hg^{2+} (د) Au^{+} (ه) K^{+} .

۳۰-۷ در هر یک از قسمت‌های زیر فرمول دو یون (کاتیون یا آنیون) هم الکترون با اتم یا یون مورد نظر را به دست آورید: (الف) Ar (ب) F^{-} (ج) Ba^{2+} (د) Cd^{2+} (ه) Cd.

۳۱-۷ در سری یون‌های زیر یون‌های دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^6$ ، $ns^2 np^6 d^1$ ، و $ns^2 np^6 d^9$ را مشخص کنید: Ag^{+} ، Al^{3+} ، Au^{+} ، Ba^{2+} ، Be^{2+} ، Bi^{3+} .

۳۲-۷ در سری یون‌های زیر یون‌های دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^6$ ، $ns^2 np^6 d^1$ ، و $ns^2 np^6 d^9$ را مشخص کنید: Ca^{2+} ، Cd^{2+} ، Ce^{4+} ، Cu^{+} ، Ga^{3+} ، Ge^{2+} .

۳۳-۷ فرمول کلرید، اکسید و نیتريدسدیم، منیزیم و آلومینیم را به دست آورید.

۳۴-۷ فرمول ترکیباتی که شامل یون‌های پتاسیم، کلسیم، آهن (III) همراه با یون‌های نیترات (NO_3^-)، سولفات (SO_4^{2-}) و فسفات (PO_4^{3-}) باشند را به دست آورید.

شعاع یونی

۳۵-۷ چرا یک کاتیون از اتم مشتق شده از آن کوچک‌تر است؟ اندازه یک اتم چگونه با شمار الکترون‌های حذف شده در طی تشکیل کاتیون آن تغییر می‌کند؟

۳۶-۷ چرا یک آنیون از اتم مشتق شده از آن بزرگ‌تر است؟ اندازه یک اتم چگونه با شمار الکترون‌های افزوده شده در طی تشکیل آنیون آن تغییر می‌کند؟

۳۷-۷ پیش‌بینی می‌کنید که در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بزرگ‌تر باشد؟ (الف) Cu^{2+} یا Se^{2-} (ب) Te^{2-} یا TI^{+} (ج) Sn^{2+} یا TI^{+} (د) TI^{+} یا NI^{3+} (ه) O^{2-} .

۳۸-۷ پیش‌بینی می‌کنید که در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بزرگ‌تر باشد؟ (الف) Pb^{2+} یا Ag^{+} (ب) Pb^{2+} یا Ba^{2+} (ج) Cd^{2+} یا Te^{2-} (د) Te^{2-} یا Cr^{3+} (ه) Cr^{3+} یا O^{2-} .

۳۹-۷ پیش‌بینی می‌کنید که در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بزرگ‌تر باشد؟ (الف) Mg^{2+} یا Al^{3+} (ب) Zn^{2+} یا Cr^{3+} (ج) O^{2-} یا F^{-} (د) Se^{2+} یا Mg (ه) Sr^{2+} یا Mg (و) Mg^{2+} یا Mg .

۴۰-۷ پیش‌بینی می‌کنید که در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء بزرگ‌تر باشد؟ (الف) K^{+} یا Ca^{2+} (ب) N^{3-} یا N^{3-} (ج) Pb^{2+} یا BI^{+} (د) Cl^{-} یا

I^{-} ؛ (ه) Cu^{+} یا Cu^{2+} .

نامگذاری ترکیبات یونی

۴۱-۷ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) آمونیوم استات؛ (ب) آلومینیم سولفات؛ (ج) کربات (III) سولفید؛ (د) باریم کربنات؛ (ه) پتاسیم آرسنات.

۴۲-۷ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) سدیم پراکسید؛ (ب) نیکل (II) فسفات؛ (ج) مس (I) کلرید؛ (د) سرب (II) نیترات؛ (ه) جیوه (I) سولفات.

۴۳-۷ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) آهن (III) کربنات؛ (ب) منگنز (II) نیترات؛ (ج) کلسیم فسفات؛ (د) نیتیم اکسید؛ (ه) نقره نیتريت.

۴۴-۷ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) روی کلرید؛ (ب) کلسیم کربات؛ (ج) سرب (II) سولفات؛ (د) پتاسیم نیتريد؛ (ه) آلومینیم اکسید.

۴۵-۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) $CaSO_4$ (ب) $AgClO_4$ (ج) $Sn(NO_3)_2$ (د) CdI_2 (ه) $Cr_2(O_7)_6$.

۴۶-۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) Al_2O_3 (ب) HgO (ج) K_2CrO_4 (د) $KMnO_4$ (ه) NH_4NO_3 .

۴۷-۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) $Mg(OH)_2$ (ب) $PbCrO_4$ (ج) $Fe_2(SO_4)_3$ (د) $K_2Cr_2O_7$ (ه) Li_2SO_4 .

۴۸-۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) $ZnCO_3$ (ب) $Ni(CN)_2$ (ج) SnF_6 (د) Na_2O_2 (ه) $NaClO_4$.

مسائل دسته‌بندی شده

۴۹-۷ چرا از میان تمام مراحل چرخهٔ سورن - هنابر در کسب نسیجهٔ مطلوب برای تهیه یک ترکیب یونی انرژی شبکه بسیار مهم است؟

۵۰-۷ غیر فلزات و فلزات را در موارد زیر با هم مقایسه کنید: (الف) شعاع اتمی؛ (ب) پتانسیل یونش.

۵۱-۷ طول پیوندهای زیر داده شده‌اند: $P-Cl$ ، 220 pm ؛ $P-Br$ ، 224 pm ؛ $C-I$ ، 216 pm ؛ $C-Br$ ، 210 pm . براساس این داده‌ها، طول پیوند $C-Br$ چقدر است؟

۵۲-۷ از میان تمام عناصر موجود در تناوب سوم (Na تا Ar): (الف) کدامیک بیشترین شعاع اتمی را دارد؟ (ب) کدامیک اولین انرژی یونش بزرگ‌تری دارد؟ (ج) کدامیک در اثر افزایش الکترون و تشکیل آنیون ۱- انرژی بیشتری در هر مول آزاد می‌کند؟ (د) کدامیک واکنش‌پذیرترین فلز است.

(ه) کدامیک واکنش‌پذیرترین غیرفلز است؟ (و) کدام عنصر کمترین واکنش‌پذیری را دارد؟ (ز) چه تعدادی از این عناصر فلز هستند؟

۵۳-۷ ضمت در مورد تغییرات انرژی در حین تشکیل ترکیبات یونی، توضیح دهید چرا Cu در یون Cu^{+} و Cu^{2+} را تشکیل می‌دهد، اما Na فقط یون Na^{+} تشکیل می‌دهد، نه Na^{2+} .

۵۴-۷ با استفاده از داده‌های زیر آنتالپی تشکیل سدیم سولفید را محاسبه کنید. آنتالپی تصعید Na مول/۸۰۱+ و اولین انرژی یونش آن مول/۴۹۶+ است. آنتالپی تغییر مربوط به تبدیل $S(g) \rightarrow S(l)$ مول/۲۷۹+ است. اولین مقدار الکترون‌خواهی S برای آن‌همه‌های گنجرده مول/۲۰۰- و دومین مقدار الکترون‌خواهی آن برای یون‌های گنجرده مول/۵۲۳+ است. انرژی شبکه Na_2S مول/۲۱۹۲- است.



پیوند کووالانسی

در فصل پیش، تشکیل و برخی از خواص ترکیبات یونی را مورد بحث قرار دادیم. در این فصل با پیوند کووالانسی (که در آن الکترون‌ها بین اتم‌های تشکیل دهنده پیوند به اشتراک گذاشته می‌شوند) آشنا می‌شویم. همچنین پیوندهایی با خصلت حد واسطه بین پیوندهای یونی خالص و کووالانسی خالص را نیز در نظر می‌گیریم.

۸-۱ تشکیل پیوند کووالانسی

در واکنش‌های فلزات با نافلزات، اتم فلز میل به از دست دادن الکترون دارد و اتم نافلز میل به گرفتن الکترون. در نتیجه، طی این واکنش‌ها، الکترون منتقل می‌شود و ترکیبات یونی به وجود می‌آیند.

وقتی اتم‌های نافلزات بر هم اثر می‌کنند، چون این اتم‌ها جاذبه متساویه (یا جاذبه یکسان، هنگامی که دو اتم از یک عنصر را در نظر بگیریم) برای الکترون‌ها دارند، انتقال الکترون از یک اتم به اتم دیگر صورت نمی‌گیرد. به جای انتقال الکترون از یک اتم به اتم دیگر، الکترون‌ها به اشتراک گذاشته می‌شوند و مولکول تشکیل می‌شود.

اتم‌های یک مولکول، به وسیله پیوند کووالانسی که در آن زوج الکترون‌ها در بین اتم‌ها به اشتراک گذاشته شده، به یکدیگر متصل شده‌اند. یک پیوند کووالانسی ساده، شامل یک زوج الکترون (یا اسپین‌های مخالف) است که اوربیتال‌های هر دو اتم درگیر در تشکیل پیوند را اشغال کرده‌اند.

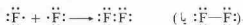
مثلاً پیوند بین دو اتم هیدروژن را در نظر بگیرید. یک اتم هیدروژن دارای یک الکترون است که به طور متقارن در پیرامون هسته در یک اوربیتال ۱s توزیع شده است. وقتی دو اتم هیدروژن یک پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند، اوربیتال‌های اتمی چنان همپوشانی می‌کنند که ابر الکترونی آنها در ناحیه بین هسته‌ها، یکدیگر را تقویت کنند، به این ترتیب، احتمال پیدا کردن الکترون در این ناحیه افزایش می‌یابد. براساس اصل پاولی، اسپین دو الکترون پیوند باید مخالف یکدیگر باشند. قدرت پیوند ناشی از جاذبه هسته مثبت برای ابر منفی پیوند است (شکل ۸-۱ و ببینید).

مولکول هیدروژن را با نماد $H-H$ یا $H \equiv H$ می‌توان نمایش داد. در ساختار اول، نقطه‌ها بیانگر زوج الکترون مشترک‌اند: در ساختار دوم، خط تیره نمایشگر زوج الکترون پیوند است. گرچه الکترون‌ها به کل مولکول تعلق دارند، هر اتم هیدروژن را می‌توان دارای آرایش گاز نجیب هلم دانست (دو الکترون در تراز ۱، $n=1$). این ملاحظات بر این فرض

استوار است که هر دو الکترون به اشتراک گذاشته شده در پایداری آرایش هر یک از اتم‌های هیدروژن سهیم‌اند. به سخن دیگر، الکترون‌های پیوند دوبار به حساب می‌آیند - برای هر یک از اتم‌های تشکیل دهنده پیوند یک بار.

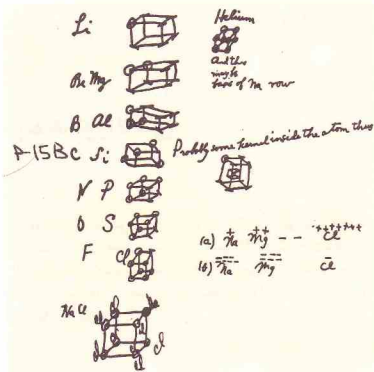
فرمول هیدروژن، H_2 ، بیانگر یک واحد مشخص - یک مولکول - است و گاز هیدروژن شامل مجموعه‌ای از این مولکول‌هاست. در ترکیبات یونی، مولکول مشخصی وجود ندارد. فرمول سدیم کلرید $NaCl$ است که بیانگر ساده‌ترین نسبت بین یون‌ها در یک بلور سدیم کلرید (۱ به ۱) می‌باشد. فرمول‌هایی مانند Na_2Cl_2 یا Na_4Cl_4 درست نیستند، زیرا چنین مولکول‌هایی در سدیم کلرید بلوری وجود ندارند و این فرمول‌ها ساده‌ترین نسبت یون‌ها را به دست نمی‌دهند. اما برای ترکیبات کووالانسی فرمولی مانند H_2O_2 می‌تواند درست باشد. این فرمول بیانگر مولکولی مرکب از دو اتم هیدروژن و دو اتم اکسیژن است. ساختارهای مولکولی را اغلب با استفاده از نماد عناصر همراه با نقطه‌ها برای نمایش الکترون‌های ظرفیتی (شکل ۷-۵ را ببینید)، نمایش می‌دهند. این فرمول‌ها را ساختارهای پیوند ظرفیتی^۱ یا ساختارهای لوویس^۲ به افتخار گیلبرت ن. لوویس^۳ که نظریه پیوند کووالانسی را در ۱۹۱۶ پیشنهاد کرده، نامند. (نظریه‌های جدیدتر پیوند کووالانسی را در فصل ۹ بررسی خواهیم کرد.) نظریه لوویس بر رسیدن اتم‌ها به آرایش الکترونی گاز نجیب در مولکول‌های کووالانسی تأکید دارد. برای اغلب اتم‌ها، این امر به معنی رسیدن به هشتایی است. اما برای هیدروژن آرایش دو الکترونی هلم یا پادار است.

مولکول هیدروژن دو اتمی است (شامل دو اتم). عناصر دیگری نیز به صورت مولکول‌های دو اتمی وجود دارند (جدول ۳-۱ را ببینید). اتم هر یک از هالوژن‌ها (عناصر گروه VIIA) دارای هفت الکترون ظرفیتی است. با تشکیل یک پیوند کووالانسی ساده بین این اتم‌ها، هر اتم به آرایش الکترونی هشتایی ویژه یک گاز نجیب می‌رسد. مثلاً در مورد فلزورن،



فقط زوج الکترون‌های بین دو اتم به اشتراک گذاشته شده‌اند و بخشی از

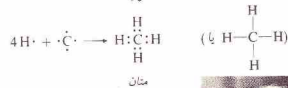
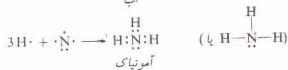
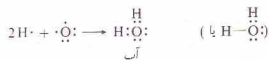
1. Valence - bond structures 2. Lewis structures
3. Gilbert N. Lewis



شکل ۸-۱ نمایش توزیع الکترون در یک مولکول هیدروژن

پیوند کووالانسی به شمار می‌روند. توجه کنید در محاسبه هشتایی مربوط به هر اتم، الکترون‌های پیوند را دوبار به حساب می‌آوریم - یک بار برای هر اتم.

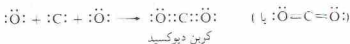
شمار پیوندهای دو الکترونی تشکیل شده به وسیله یک اتم در هر مولکول را می‌توان از تعداد الکترون‌های لازم برای پر کردن تراز ظرفیتی آن اتم پیش‌بینی کرد. چون در نافلزات، تعداد الکترون‌های ظرفیتی برابر با شماره گروه است، می‌توان پیش‌بینی کرد که عناصر گروه VIIA، مانند Cl (با هفت الکترون ظرفیتی)، برای رسیدن به هشتایی پایدار، یک پیوند کووالانسی تشکیل دهند؛ عناصر VIA، مانند O و S (با شش الکترون ظرفیتی)، دو پیوند کووالانسی؛ عناصر VA، مانند N و P (با پنج الکترون ظرفیتی)، سه پیوند کووالانسی؛ و عناصر IVA، مانند C (با چهار الکترون ظرفیتی)، چهار پیوند کووالانسی. این پیش‌بینی‌ها در مورد بسیاری از ترکیبات درست است. هیدریدهای زیر را در نظر بگیرید:



گیلبرت لوویس، ۱۸۷۵ تا ۱۹۴۶



این زوج الکترون‌ها به وسیله هر دو اتم که گفته می‌شود با یک پیوندهای سه‌گانه به یکدیگر متصل شده‌اند، به اشتراک گذاشته شده‌اند. توجه کنید که در نتیجه این فرمول‌بندی، هر اتم نیتروژن دارای هشتایی الکترونی شده است. مثال‌های دیگری که دارای پیوندهای دوگانه و سه‌گانه هستند عبارتند از:



یادداشت‌های اولیه لوویس در مورد ساختار الکترونی آنها. برای نمایش هلیم (اشتیاقاً، منظورش نئون بود)، از مکعب (که دارای هشت گوشه است) با گوشه‌های (یک هشتایی) استفاده کرد. لوویس نوشت: «... این می‌تواند اساس ردیف Na باشد». بر مبنای این مقدمات، قاعده هشتایی را برای پیوندهای کووالانسی بیان کرد.

توجه کنید که در این مولکول‌ها، هر اتم هیدروژن را می‌توان دارای لایه $n = 1$ «کامل» و سایر اتم‌ها را دارای هشتایی گاز نجیب دانست.

دو اتم، ممکن است بیش از یک زوج الکترون به اشتراک بگذارند. در این موارد، گفته می‌شود که اتم‌ها به وسیله پیوندهای چندگانه به یکدیگر متصل شده‌اند. پیوند دوگانه، شامل چهار الکترون مشترک و پیوند سه‌گانه شامل شش الکترون مشترک است. برای مثال، مولکول N_2 را در نظر بگیرید. نیتروژن در گروه VA قرار دارد و یک اتم نیتروژن دارای پنج الکترون ظرفیتی است. تشکیل مولکول N_2 را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



شکل ۸-۲ حالت‌های گذار بین پیوند یونی و کووالانسی

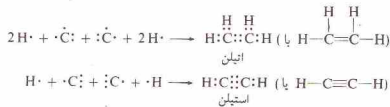
پیوندهای با خصلت کووالانسی بالاتر دارد. کم‌کم ترکیبات بریلیم (Be^{2+})، کوچک‌ترین کاتیون گروه IIA است، خصلت کووالانسی قابل توجهی دارند. بور (کوچک‌ترین عضو گروه IIIA)، فقط ترکیبات کووالانسی تشکیل می‌دهد. یون فرضی B^{3+} باید دارای بار بالا و اندازه بسیار کوچک باشد که موجب واپیچش شدید آنیون و تشکیل پیوند کووالانسی خواهد شد.

کلریدهای حاصل از چهار فلز اول تناوب چهارم، «کاتیون‌های» هم‌الکترون با Ar دارند. در این سری که شامل KCl ، CaCl_2 ، SrCl_2 و BaCl_2 است، با افزایش بار و کاهش اندازه «کاتیون»، خصلت کووالانسی افزایش می‌یابد. KCl ، شدیداً یونی است، و BaCl_2 مایعی با خصلت کووالانسی است. ترکیبات یونی محض که کاتیون‌هایی با بار $3+$ یا بالاتر داشته باشند، نادر هستند. ترکیباتی مانند SnCl_4 ، PbCl_4 ، SbCl_5 ، BiF_5 کووالانسی‌اند.

روش دیگر برای مطالعه پیوندهای دارای خصلت بینابینی، در نظر گرفتن قطبش پیوندهای کووالانسی^۲ است. یک پیوند کووالانسی محض، فقط زمانی به وجود می‌آید که دو اتم یکسان به یکدیگر متصل شوند.

در صورتی که دو اتم متفاوت به وسیله یک پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل شوند، چگالی الکترون پیوند به طور متقارن در پیرامون دو هسته توزیع نخواهد شد. صرف‌نظر از میزان شباهت این عناصر به یکدیگر، توانایی آنها برای جذب الکترون‌ها متفاوت خواهد بود.

کلر توانایی بیشتری برای جذب الکترون‌ها دارد تا برم. در مولکول BrCl ، الکترون‌های پیوند کووالانسی، بیشتر به وسیله اتم کلر جذب می‌شوند. در نتیجه ابر الکترونی در پیرامون اتم کلر، چگال‌تر است و سر کلر در پیوند، بار منفی جزئی دارد. چون مولکول BrCl به طور کلی خنثی



در بخش ۸-۵ روشی برای ترسیم ساختارهای لوویس بیان شده است. پیش از معرفی آن باید به مفاهیم دیگری که این روش بر آنها استوار است بپردازیم.

۸-۲ حالت‌های گذار بین پیوندهای کووالانسی و یونی

پیوند شیمیایی در بیشتر ترکیبات، از نظر خصلت، حد واسط بین پیوند کووالانسی خالص و پیوند یونی خالص است.

بهترین مثال پیوند یونی در ترکیباتی مشاهده می‌شود که از یک فلز با انرژی یونش بسیار پایین (مثلاً Cs) و یک نافلز با میل شدید برای گرفتن الکترون (مثلاً F) تشکیل شده باشند. در ترکیبی مانند CsF ، یون‌ها به صورت واحدهای جداگانه‌ای در بلور قرار دارند.

پیوند کووالانسی خالص را در مولکول‌های تشکیل شده از دو اتم یکسان، مانند Cl_2 می‌توان مشاهده کرد. توانایی جذب الکترون به وسیلهٔ اتم یک کلر کاملاً برابر با اتم کلر دیگر است. ابر الکترونی پیوند به صورت متقارن پیرامون دو هسته توزیع شده است. به سخن دیگر، دو اتم یکسان، به طور مساوی در الکترون‌های پیوندی سهیم‌اند.

حالت پیوند در اغلب ترکیبات شیمیایی، بین دو حالت حد قرار دارد. یکی از روش‌های مطالعهٔ این پیوندهای دارای خصلت بینابینی، بر واپیچش یون^۱ استوار است. خصلت پیوند در ترکیبی مرکب از یک فلز و یک نافلز را می‌توان براساس برهم‌کنش بین یون‌ها تفسیر کرد. این باور وجود دارد که یون دارای بار مثبت، ابر الکترونی آنیون را به طرف خود جذب می‌کند و باعث واپیچش آن می‌شود. بار الکترونی یون منفی به سوی کاتیون کشیده می‌شود. در موارد حد، واپیچش آنیون ممکن است به ترکیباتی منجر شود که بیشتر خصلت کووالانسی دارند تا یونی (ترتیب رسم شده در شکل ۸-۲ را ببینید). میزان خصلت کووالانسی یک ترکیب، به میزان واپیچیدگی آنیون مربوط به آن بستگی دارد.

۱- آنیون‌ها، سهولت واپیچش یک آنیون به اندازه و بار آن بستگی دارد. یک آنیون بزرگ، که الکترون‌های خارجی آن از هسته دور هستند، به آسانی واپیچیده می‌شود. یون فلدید (I^-) شعاع یونی (۲۱۶ pm) آسان‌تر از یون فلورئید (F^-) شعاع یونی (۱۳۶ pm) واپیچیده می‌شود. هر چه بار منفی آنیون بیشتر باشد، واپیچش آن آسان‌تر است. در آنیونی که دارای بار منفی زیاد باشد، شمار الکترون‌ها از پروتون‌ها بیشتر است، در نتیجه ابر الکترونی چنین آنیونی به آسانی واپیچیده می‌شود. مثلاً واپیچش یون S^{2-} آسان‌تر از یون Cl^- است.

۲- کاتیون‌ها. توانایی یک کاتیون برای واپیچش ابر الکترونی یک آنیون مجاور نیز به اندازه و بار بستگی دارد. کاتیون کوچکی با بار مثبت زیاد، اثر بیشتری برای واپیچش آنیون دارد. چگالی بار مثبت در چنین کاتیونی بالاست.

در هر گروه‌ای از فلزات جدول تناوبی، فلزی که کوچک‌ترین کاتیون را به وجود می‌آورد (مثلاً Li در گروه IA)، میل بیشتری برای تشکیل

1. Ion distortion

2. Polarization of covalent bonds

$$E = \frac{e \cdot m}{4\pi\epsilon_0 r^2} = D$$

$$\mu = \frac{e}{m} \times \frac{h}{c} \quad (\text{گشتاور چرخشی})$$

$$\begin{aligned} \mu &= (\text{فاصله}) \times (\text{بار}) = \text{گشتاور دو قطبی} \\ &= (1.60 \times 10^{-19} \text{C}) (1.27 \times 10^{-10} \text{m}) \\ &= 2.03 \times 10^{-29} \text{Cm} = 6.08 \text{ D} \end{aligned}$$

واحد دی D ، برابر با $10^{-30} \text{Cm} \times 3.334$ است.

گشتاور دو قطبی تجربی HCl برابر $1.6 \times 10^{-30} \text{Cm}$ است. اگر گشتاور تجربی را با گشتاور محاسبه شده برای $\text{H}^+ \text{Cl}^-$ مقایسه کنیم، داریم:

$$1.03 \text{ D} / 6.08 \text{ D} = 0.169$$

یعنی، پیوند HCl، حدود ۱۶٫۹٪ خصلت یونی دارد.

۸-۳ الکترونگاتیوی

الکترونگاتیوی میزان توانایی نسبی یک اتم برای جذب الکترون در یک مولکول است. قطبیت پیوند HCl می‌تواند ناشی از تفاوت بین الکترونگاتیوی Cl و اتم H باشد. چون اتم Cl، الکترونگاتیوتر از اتم H است، آن سر مولکول که به Cl منتهی می‌شود، سر منفی دو قطبی است، و بار منفی جزئی، δ^- دارد (سر منتهی به H، دارای بار مثبت جزئی، δ^+ می‌باشد).

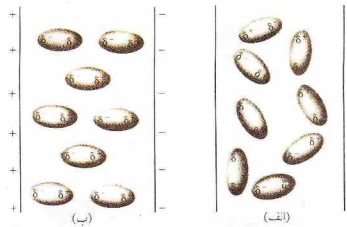
مفهوم الکترونگاتیوی گرچه دقیق نیست اما مفید است. مقادیر الکترونگاتیوی بر مبنای یک مقیاس اختیاری بیان می‌شوند و مقادیر نسبی‌اند و فقط برای مقایسه کیفی بین عناصر مفیدند. روش ساده و مستقیم برای اندازه‌گیری الکترونگاتیوی در دست نیست، اما چندین روش برای محاسبه آن پیشنهاد شده است.

مقیاس الکترونگاتیوی نسبی لیتوس پاولینگ، بر انرژی پیوندهای شیمیایی استوار است. پیوند تشکیل شده در بین دو اتم با الکترونگاتیوی متفاوت، پیوندی قطبی است. یک پیوند کووالانسی قطبی، همیشه قوی‌تر از پیوندی است که بر مبنای سهم مساوی اتم‌ها از الکترون‌های مشترک تصور شود. این تفاوت بیانگر مقدار انرژی لازم برای غلبه بر بارهای جزئی، δ^+ ، δ^- ، پیوند قطبی است که نتیجه اشتراک نامساوی الکترونهاست. به این ترتیب اندازه این تفاوت انرژی پیوند به تفاوت الکترونگاتیوی اتم‌های تشکیل‌دهنده پیوند مربوط می‌شود. این مقیاس با گسارندن مقدار اختیاری χ به اتم فلزوترو (یعنی الکترونگاتیویترین اتم) برپا شد.

برخی مقادیر الکترونگاتیوی نسبی عناصر در جدول ۸-۱ آمده است. به طور کلی الکترونگاتیوی در یک تناوب، از چپ به راست (با افزایش شمار الکترون‌های ظرفیتی) و در یک گروه از پایین به بالا (با کاهش اندازه اتم) افزایش می‌یابد. الکترونگاتیویترین عناصر را در گوشه بالا سمت راست جدول تناوبی (با صرف‌نظر از گازهای نجیب) می‌توان پیدا کرد. عناصر دارای کوچک‌ترین مقادیر الکترونگاتیوی نیز در گوشه پایین سمت چپ قرار دارند.

- Linus Pauling
- Partial ionic character
- Debye

- Partial ionic character
- Electronegativity



شکل ۸-۳ اثر میدان الکترواستاتیکی بر جهت‌گیری مولکول‌های قطبی. (الف) در مجاورت صفحه‌های بدون بار، (ب) در مجاورت صفحه‌های باردار.

است، اتم برم باید دارای بار مثبت مساوی با بار منفی اتم کلر باشد. چنین پیوندی، با قطب‌های مثبت و منفی، پیوند کووالانسی قطبی نامیده می‌شود. بار جزئی پیوند با نمادهای δ^+ و δ^- برای تمایز ساختن آنها از بار یونی کامل، مشخص می‌شود.

هر قدر اختلاف توانایی جذب الکترون به وسیله اتم‌هایی که با پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند، بیشتر باشد، پیوند قطبی‌تر و قدر مطلق بارهای جزئی بیشتر خواهد بود. اگر توزیع نساير الکترون‌ها به حدّ نهایی برسد، یکی از اتم‌ها تمام الکترون‌های پیوندی را خواهد داشت، که نتیجه آن تشکیل یون‌های جداگانه است (شکل ۸-۴) و از پایین به بالا ببینید).

جهت‌گیری یک مولکول کووالانسی قطبی در یک میدان الکتریکی بین صفحه‌های یک خازن به گونه‌ای است که سر منفی آن به سوی صفحه مثبت و سر مثبت آن به سوی صفحه منفی قرار می‌گیرد (شکل ۸-۳). مولکول‌های قطبی که به این ترتیب قرار می‌گیرند، در مقدار بار الکتریکی که دو صفحه باردار می‌توانند نگه‌دارند، اثر می‌گذرانند. در نتیجه، اندازه‌گیری‌هایی می‌توان انجام داد که محاسبه کمیته به نام گشتاور دو قطبی را امکان‌پذیر می‌سازد. اگر دو بار مساوی با علامت مخالف در فاصله معینی از یکدیگر قرار داشته باشند، گشتاور دو قطبی به صورت زیر محاسبه خواهد شد:

$$(1-8) \quad (\text{فاصله}) \times (\text{بار}) = \text{گشتاور دو قطبی}$$

گشتاور دو قطبی مولکول‌های غیر قطبی، مانند H_2 ، Cl_2 ، Br_2 ، صفر است. گشتاور دو قطبی مولکول‌های دو اتمی قطبی، با افزایش قطبیت مولکول، افزایش می‌یابد.

لیتوس پاولینگ^۱، گشتاور دو قطبی را برای محاسبه خصلت یونی جزئی^۲ یک پیوند کووالانسی به کار برد. اگر HCl به طور کامل یونی می‌بود، یون H^+ و یون Cl^- باید دارای بار واحد ($1.6 \times 10^{-19} \text{C}$) باشند. طول پیوند HCl برابر با 1.27 pm ($1.27 \times 10^{-10} \text{ m}$) است. گشتاور دو قطبی $\text{H}^+ \text{Cl}^-$ فرضی، چنین خواهد بود:

$$\text{پیوند کووالانسی} = \frac{\text{تفاوت الکترونگاتیوی}}{\text{مجموع الکترونگاتیوی}}$$

جدول ۸-۲ برخی خواص هیدروژن هالیدها

| هیدروژن هالید | گشتاور دو قطبی (D) | انرژی پیوند (kJ/mol) | الکترونگاتیوی هالوزن | تفاوت الکترونگاتیوی بین هیدروژن و هالوزن |
|---------------|--------------------|----------------------|----------------------|--|
| HF | ۱٫۹۱ | ۵۶۵ | F = ۴٫۰ | ۱٫۸ |
| HCl | ۱٫۰۳ | ۴۳۱ | Cl = ۳٫۲ | ۱٫۰ |
| HBr | ۰٫۷۸ | ۳۶۴ | Br = ۳٫۰ | ۰٫۸ |
| HI | ۰٫۳۸ | ۲۹۷ | I = ۲٫۷ | ۰٫۵ |

باشد پیوند بین آن دو اتم قطبی تر خواهد بود. در شکل ۸-۵، درصد خصلت یونی یک پیوند بر حسب تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم تشکیل دهنده آن پیوند رسم شده است. اگر تفاوت الکترونگاتیوی ۱٫۷ باشد، خصلت یونی جزئی پیوند به حدود ۵٪ خواهد رسید.

بر اساس منحنی شکل ۸-۵ تفاوت الکترونگاتیوی ۳٫۲ برای CsF بیانگر خصلت یونی جزئی ۹۲٪، تفاوت ۲٫۳ برای NaCl، نشاندهنده خصلت یونی جزئی ۷۳٪؛ و تفاوت ۱٫۲ برای MgO بیانگر خصلت یونی جزئی ۶۷٪ است. هر سه ترکیب یاد شده عمدتاً یونی هستند.

تفاوت الکترونگاتیوی بین دو نافلز، اغلب چندان زیاد نیست. در این موارد پیوندها عمدتاً کووالانسی اند و تفاوت الکترونگاتیوی عناصر

میزان کووالانسی بودن پیوند بین آنها را به دست می دهد. اگر تفاوت الکترونگاتیوی صفر یا بسیار کوچک باشد (مثلاً در پیوند بین C و S)، پیوند را غیرقطبی می توان در نظر گرفت. هرچه تفاوت الکترونگاتیوی بیشتر باشد پیوند کووالانسی قطبی تر خواهد بود. اتم دارای بار جزئی منفی دو یک پیوند قطبی اتم الکترونگاتیو تر است. با استفاده از الکترونگاتیوی می توان نتیجه گرفت که HF قطبی ترین هیدروژن هالید یا بالاترین انرژی پیوند است (جدول ۸-۲ را ببینید). خصلت یونی جزئی پیوند H-F حدود ۷٫۴۵٪ است، گرچه بر اساس تفاوت الکترونگاتیوی H و F (یعنی ۱٫۸) می توان مقدار بیشتری پیش بینی کرد.

مفهوم الکترونگاتیوی نادقیق است، زیرا این خاصیت نه فقط به ساختار اتم مورد نظر بلکه به تعداد و ماهیت اتم های متصل به آن نیز بستگی دارد. در نتیجه الکترونگاتیوی یک اتم مقدار ثابتی نیست. برای مثال الکترونگاتیوی فسفر در PCl_3 با الکترونگاتیوی آن در PF_5 تفاوت دارد. به این ترتیب مقادیر الکترونگاتیوی، تقریبی اند و تفاوت الکترونگاتیوی را نمی توان کاملاً دقیق به حساب آورد.

مثال ۸-۱

کدام پیوند قطبی تر است: (الف) N-O یا C-O، (ب) S-F یا O-F؟

حل

(الف) تفاوت الکترونگاتیوی به قرار زیر است:

$$\Delta = 3.0 - 3.4 = -0.4 \text{ الکترونگاتیوی N - الکترونگاتیوی O: برای پیوند N-O}$$

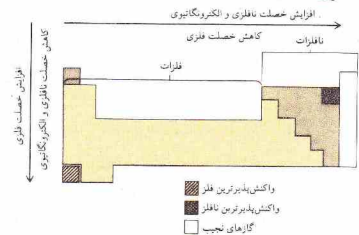
$$\Delta = 2.5 - 3.4 = -0.9 \text{ الکترونگاتیوی C - الکترونگاتیوی O: برای پیوند C-O}$$

جدول ۸-۱ الکترونگاتیوی نسبی

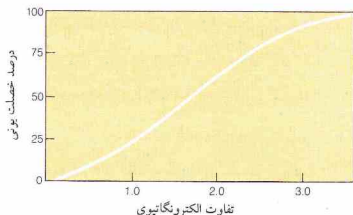
| H | | | | | | | | | | | He |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|----|--|----|
| Li 1.0 | Be 1.6 | | | B 2.0 | C 2.6 | N 3.0 | O 3.4 | F 4.0 | Ne | | |
| Na 0.9 | Mg 1.3 | Al 1.6 | Si 1.9 | P 2.2 | S 2.6 | Cl 3.2 | Ar | | | | |
| K 0.8 | Ca 1.0 | Ga 1.8 | Ge 2.0 | As 2.2 | Se 2.6 | Br 3.0 | Kr | | | | |
| Rb 0.8 | Sr 0.9 | In 1.8 | Sn 2.0 | Sb 2.1 | Te 2.1 | I 2.7 | Xe | | | | |
| Cs 0.8 | Ba 0.9 | Tl 2.0 | Pb 2.3 | Bi 2.0 | Po 2.0 | At 2.2 | Rn | | | | |

فلزات عناصری را کمترین جاذبه برای الکترون های ظرفیتی اند (الکترونگاتیوی پایین). نافلزات بجز گازهای نجیب بیشترین جاذبه را دارند (الکترونگاتیوی بالا). در نتیجه الکترونگاتیوی را می توان برای سنجش واکنش پذیری فلزات و نافلزات به کار گرفت. موقعیت اتم ها در جدول تناوبی کمک شایانی به پیش بینی واکنش پذیری شیمیایی می کند (شکل ۸-۴ را ببینید).

الکترونگاتیوی را می توان برای پیش بینی ماهیت پیوند شیمیایی در ترکیبات نیز به کار برد. هر چه تفاوت بین الکترونگاتیوی دو اتم بیشتر



شکل ۸-۴ رابطه بین موقعیت در طبقه بندی تناوبی و واکنش پذیری فلزی یا نافلزی عناصر



شکل ۸-۵ نمودار درصد یونی خصلت یک پیوند برحسب تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم تشکیل دهنده آن

پیوند $C-O$ ؛ قطبی تر است. در هر دو مورد اتم اکسیژن دارای بار δ^- است.

از جدول تناوبی نیز می توان همین نتیجه را به دست آورد. در یک تناوب الکترونگاتیوی از چپ به راست افزایش می یابد. ترتیب مقادیر الکترونگاتیوی عناصر به صورت $O > N > C$ است. در پیوند $C-O$ اتم دارای کمترین الکترونگاتیوی (C) به اتم دارای بیشترین الکترونگاتیوی (O) به همدیگر متصل شده اند، در نتیجه پیوند قطبی تر است.

(ب) تفاوت الکترونگاتیوی عناصر به قرار زیر است:

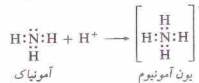


پیوند $S-F$ قطبی تر است. در هر دو پیوند اتم F دارای بار δ^- است.

اتم F الکترونگاتیوی ترین اتم در هر دو پیوند است، زیرا نزدیک ترین اتم با گروه بالای سمت چپ جدول تناوبی می باشد. چون S در گروه VIA در زیر O قرار دارد. S الکترونگاتیوی کمتری نسبت به O داراست. در نتیجه پیوند $S-F$ قطبی تر است؛ زیرا اتم دارای کمترین الکترونگاتیوی (S) را به اتم دارای بیشترین الکترونگاتیوی (F) متصل می کند.

۸-۴ بار قراردادی

در برخی از پیوندهای کووالانسی هر دو الکترون به اشتراک گذاشته شده به یکی از اتمها تعلق دارند. برای مثال در واکنش آمونیاک با یک پروتون (اتم هیدروژن فاقد الکترون)، زوج الکترون ناپیوندی اتم نیتروژن در NH_4^+ برای تشکیل پیوند کووالانسی جدید به کار می رود:



پیوندی که به این طریق تشکیل می شود با نام پیوند کوئوردینانسی - کووالانسی می تواند به معنی متفاوت بودن آن با سایر پیوندهای کووالانسی باشد، توجهی برای این نامگذاری وجود ندارد. تمام الکترونهای صرف نظر از منبع آنها یکسانند. تمام پیوندهای NH_4^+ نیز یکسانند. تشخیص آنها از یکدیگر امکان پذیر نیست.

اما توجه کنید که تعداد پیوندهای دو الکترونی اتم N در NH_4^+ با تعداد پیش بینی شده سازگار نیست، چون یک اتم نیتروژن دارای پنج الکترون ظرفیتی است (N در گروه VA قرار دارد)، با اشتراک گذاشتن سه الکترون می توانست به هشتایی الکترونی برسد. این پیش بینی در مورد NH_4^+ صادق است اما در مورد NH_4^+ چنین نیست.

این مشاهدات را می توان با محاسبه بار قراردادی اتمها در NH_4^+ تبیین کرد. بار قراردادی را با تقسیم الکترونهای پیوندی در بین اتمهای تشکیل دهنده پیوند (یک الکترون به هر اتم به ازای هر پیوند کووالانسی) و سپس مقایسه تعداد الکترونهای داده شده به هر اتم با

الکترونهای ظرفیتی آن اتم در حالتی که از لحاظ الکترونی خنثی بوده است، می توان به دست آورد.

اتم N در NH_4^+ دارای چهار الکترون ظرفیتی است - یک الکترون از تقسیم هر یک از چهار پیوند کووالانسی. چون تعداد الکترونهای یک اتم N خنثی پنج است، اتم N در NH_4^+ دارای بار قراردادی $+1$ می باشد. تعداد الکترونهای هر یک از اتمهای H در NH_4^+ برابر با تعداد الکترونها در یک اتم خنثی است و به این ترتیب بار قراردادی ندارند.

برای محاسبه بار قراردادی می توان فرمول زیر را ارائه داد. اگر تمام الکترونهای ظرفیتی از اتم جدا شوند (برای عناصر خانواده A، تعداد این الکترونها برابر با شماره گروه است)، یون حاصل دارای بار مثبت برابر با:

$$(\text{تعداد } e^- \text{ های ظرفیتی}) +$$

خواهد بود. اگر الکترون ظرفیتی نداشت، این رقم برابر با بار اتمی می شد. اما در یک مولکول هر اتم دارای الکترونهای ظرفیتی مربوط به خود است که به صورت پیوند کووالانسی به اشتراک گذاشته شده اند و یا به صورت آزاد باقی مانده اند. اگر الکترونهای پیوند کووالانسی به طور مساوی بین دو اتم تقسیم شده باشند اتم مورد نظر فقط یک الکترون از زوج الکترون هر پیوند را خواهد داشت (بار -1 به ازای هر زوج الکترون مشترک). همچنین اتم مورد بحث مسا به ازای هر الکترون ناپیوندی که در مولکول دارد بار -1 خواهد داشت. کل بار منفی مربوط به این موارد برابر است با:

$$(\text{تعداد } e^- \text{ های ناپیوندی}) + (\text{تعداد } e^- \text{ های مشترک}) \left[\frac{1}{2} \right]$$

بنابراین؛ بار قراردادی اتم شرکت کننده در پیوند از فرمول زیر به دست خواهد آمد:

$$(8 - 4)$$

$$(\text{تعداد } e^- \text{ های مشترک}) - \left[\frac{1}{2} (\text{تعداد } e^- \text{ های ظرفیتی}) + \right] = \text{بار قراردادی}$$

$$(\text{تعداد } e^- \text{ های ناپیوندی}) -$$

چون اتم N (گروه VA) در NH_4^+ چهار زوج الکترون سهمی است و الکترون ناپیوندی هم ندارد بار قراردادی آن به شرح زیر خواهد بود:

$$+1 = 0 - 4 + 5 = \text{بار قراردادی}$$

بار قراردادی هر اتم H در NH_4^+ ، صفر است:

$$0 = 0 - 1 + 1 = \text{بار قراردادی}$$

بار قراردادی اتم N در NH_4^+ به صورت زیر مشخص می شود:



بار قراردادی هر اتم Cl:

$$+7 - 1 - 6 = 0 = \text{بار قراردادی}$$

در نتیجه، ساختار مولکول به صورت زیر است:



توجه کنید که مجموع بارهای قراردادی در ساختار POCl_3 برابر صفر است. جمع جبری بارهای قراردادی تمام مولکول‌ها صفر است. جمع جبری بار قراردادی اتم‌های یک یون برابر با بار آن یون است.

در یک ساختار لوویس، اتم‌هایی که تعداد پیوندهای آنها برابر با شماره گروه لوویس را چنان نوشت که تعداد پیوندهای هر اتم برابر با شماره گروه آن باشد. اما در بیشتر موارد چنین کاری عملی نیست.

علامت بار قراردادی دو اتم که در ساختاری به یکدیگر متصل شده‌اند نباید یکسان باشد، زیرا دافعه بین بارها سبب شکستن پیوند خواهد شد. یک ساختار لوویس که در آن قاعده بار مجاور^۱ نقض شده باشد، معمولاً نمایش صحیحی از آن مولکول یا یون نخواهد بود (مثال ۸-۴ در بخش ۸-۵ را ببینید).

۸-۵ ساختارهای لوویس

مثال‌های زیر نمایشگر چگونگی ترسیم ساختارهای لوویس اند. مراحل این روش، در مثال ۸-۱ آمده است.

مثال ۸-۲

ساختار لوویس یون کرات، ClO_3^- ، را رسم کنید. در این یون اتم Cl، اتم مرکزی است که سه اتم اکسیژن به آن متصل شده‌اند.

حل

۱- تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی تمام اتم‌های موجود در ساختار را پیدا کنید. تعداد این الکترون‌ها برای عناصر خانواده A برابر با شماره گروه آن عنصر است. برای یک بار منفی یون بار را به این عدد اضافه کنید. برای یک یون مثبت بار یون را از این عدد کم کنید. تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی در ClO_3^- برابر است با:

$$\begin{aligned} & 7 \quad (\text{از اتم کل}) \\ & 18 \quad (\text{از سه اتم اکسیژن}) \\ & 1 \quad (\text{از بار یونی}) \\ \hline & 26 \end{aligned}$$

اکنون می‌توانیم تفاوت بین تعداد پیش‌بینی شده و تعداد واقعی پیوندهای اتم N در NH_4^+ تبیین کنیم. یک N^+ فرضی می‌تواند چهار الکترون ظرفیتی داشته باشد و چهار پیوند کووالانسی تشکیل دهد. از سوی دیگر یک اتم N بدون بار دارای پنج الکترون ظرفیتی است و فقط می‌تواند سه پیوند کووالانسی به وجود آورد.

بار قراردادی همان طور که از نام آن برمی‌آید فقط یک مفهوم قراردادی است. در تعیین بار قراردادی فرض بر این است که زوج الکترون هر پیوند کووالانسی به طور مساوی در بین اتم‌های تشکیل دهنده پیوند تقسیم شده‌اند. چنین فرضی در اغلب موارد درست نیست، در نتیجه بار قراردادی را باید با احتیاط تفسیر کرد. چگالی الکترونی اتم N در NH_4^+ کمتر از اتم N در NH_3 است، اما بار واقعی یک بار مثبت نیست، زیرا الکترون‌های پیوندی به طور مساوی در بین اتم‌ها تقسیم نشده‌اند. برای مثالی دیگر از محاسبه بار قراردادی، به سراغ مولکول POCl_3 می‌رویم:



بار قراردادی اتم اکسیژن (O) برابر است با:

$$\begin{aligned} & (\text{تعداد } e^- \text{های مشترک}) - \frac{1}{2} (\text{تعداد } e^- \text{های ظرفیتی}) + (\text{بار قراردادی}) \\ & (\text{تعداد } e^- \text{های ناپیوندی}) \\ & = 1 - 1 - 6 = -6 \end{aligned}$$

بار قراردادی اتم P:

$$+1 + 0 - 5 - 6 = -10$$

بار قراردادی

۱- بار قراردادی یک اتم در یک ساختار لوویس را می‌توان با استفاده از فرمول زیر محاسبه کرد:

$$(\text{تعداد } e^- \text{های مشترک}) - \frac{1}{2} (\text{تعداد } e^- \text{های ظرفیتی}) + (\text{بار قراردادی}) = (\text{تعداد } e^- \text{های ناپیوندی})$$

۲- در یک مولکول مجموع بارهای قراردادی صفر است. بار قراردادی یک یون برابر با بار آن یون است.

۳- اتمی که تعداد پیوندهای آن در یک ساختار لوویس برابر با تعداد پیش‌بینی شده بر مبنای شماره گروه آن باشد، بار قراردادی ندارد. در صورت امکان باید ساختار لوویس را چنان نوشت که تعداد پیوندهای هر اتم برابر با شماره گروه آن باشد.

۴- علامت بار قراردادی اتم‌هایی که در یک ساختار به یکدیگر متصل شده‌اند، نباید یکسان باشد. آن‌دهسته از ساختارهای لوویس که در آنها قاعده بار مجاور رعایت نشده باشد، نمایش صحیحی از آن مولکول یا یون به دست نمی‌دهند.

1. Adjacent charge rule

بار قراردادی هر اتم O برابر است با:

$$-1 - 6 = +6 - 6 = 0$$

ساختار نهایی به صورت زیر است:



توجه داشته باشید که جمع جبری بارهای قراردادی برابر بار یون، یعنی -۱ است.

مثال ۸-۳

ساختار لوویس مولکول SO₂ را رسم کنید. این مولکول خمیده است و دو اتم O به اتم مرکزی S متصلند.

حل

۱- تعداد کل الکترونهای ظرفیتی در این مولکول:

$$\begin{aligned} & 6 \text{ (از S)} \\ & \frac{12 \text{ (از دو اتم O)}}{18} \end{aligned}$$

۲- (تعداد سایر اتمها) + ۸ (تعداد اتمهای H) = تعداد e⁻ برای هر اتم
 = ۲(۳) + ۸(۰) = ۶ + ۰ = ۶

۳- (تعداد کل e⁻) - (تعداد e⁻ برای هر اتم) = تعداد e⁻ پیوندی
 = ۱۸ - ۶ = ۱۲

۴- (تعداد e⁻های پیوندی) / ۲ = تعداد زوج الکترونها
 = ۱۲ / ۲ = ۶



۶- (تعداد e⁻ پیوندی) - (تعداد کل e⁻) = تعداد e⁻های ناپیوندی
 = ۱۲ - ۱۸ = -۶



۷- (تعداد e⁻های ظرفیتی) = بار قراردادی
 (تعداد e⁻های ناپیوندی) - (تعداد e⁻های مشترک) = $-\frac{1}{2}$
 برای اتم S،

$$+6 - 3 - 2 = +1$$

برای اتم O سمت چپ،

$$+6 - 2 - 4 = 0$$

۲- تعداد الکترونهای لازم برای آنکه به هر اتم H دو الکترون و به هر یک از اتمهای دیگر هشت الکترون برسد را پیدا کنید. چون یون مورد بحث ما، یعنی ClO₂ اتم H ندارد،

(تعداد اتمهای دیگر) + ۸ (تعداد H) = تعداد e⁻ برای هر یک از اتمها
 = ۲(۰) + ۸(۳) = ۲۴

۳- تعداد به دست آمده در مرحله ۲ منهای تعداد به دست آمده در مرحله ۱ برابر با تعداد الکترونهایی است که باید در ساختار نهایی به اشتراک گذاشته شوند:

(تعداد کل e⁻) - (تعداد e⁻ برای هر اتم) = e⁻ پیوندی
 = ۲۴ - ۶ = ۱۸

۴- نصف الکترونهای پیوندی (از مرحله ۳) برابر با تعداد زوج الکترونهای به کار گرفته شده در تشکیل پیوندهای موجود در ساختار نهایی است:

(تعداد الکترونهای پیوندی) / ۲ = تعداد پیوندهای دو الکترونی
 = ۱۸ / ۲ = ۹

۵- نماد اتمهای موجود در ساختار را بنویسید و آنها را به گونه‌ای که در ساختار مولکولی قرار دارند، سازمان دهید. زوج الکترون در یک از پیوندهای کووالانسی را با یک خط تیره که در بین نمادها قرار می‌دهید، مشخص کنید. بین هر دو نماد، یک زوج الکترون قرار دهید و سپس تعداد باقیمانده از مقدار محاسبه شده در مرحله ۴ را برای تشکیل پیوندهای دوگانه به کار ببرید (توجه کنید که در صورت وجود اتمهای H در ساختار هر اتم H محدود به یک پیوند است):



۶- تعداد کل الکترونها (مرحله ۱) منهای تعداد الکترونهای پیوندی (مرحله ۳) برابر با تعداد الکترونهای ناپیوندی است. هشتای الکترونی در یک از اتمها (بجز اتمهای H) را با افزودن نقطه‌هایی که نمایشگر الکترونهای ناپیوندی هستند کامل کنید:

(تعداد e⁻ پیوندی) - (تعداد کل e⁻) = تعداد e⁻های ناپیوندی
 = ۱۸ - ۲۰ = -۲



۷- بار قراردادی اتمها را نشان دهید. بار قراردادی اتم کل برابر است با:
 (تعداد e⁻های مشترک) - $\frac{1}{2}$ (تعداد e⁻های ظرفیتی) = بار قراردادی
 (تعداد e⁻های ناپیوندی) -
 = ۱۸ - ۳ - ۲ = ۱۳

شیوه نوشتن ساختارهای لوویس

۵ - نماد عناصر موجود در ساختار به همان صورت که داده شده است بنویسید.

۶ - پیوندهای دو الکترونی را با خط تیره‌ای که در بین نمادها قرار می‌دهید مشخص کنید. ابتدا در بین هر زوج اتم یک پیوند قرار دهید و سپس الکترون‌های باقیمانده را که در مرحله ۴ تعداد آنها به دست آمد، برای تشکیل پیوندهای دوگانه به کار بگیرید. توجه کنید که هر اتم H دارای یک پیوند است.

۷ - تعداد کل الکترون‌ها (مرحله ۱) منهای تعداد الکترون‌های پیوندی (مرحله ۳) برابر با تعداد الکترون‌های ناپیوندی است:

$$(تعداد\ e^- \text{ های پیوندی}) - (تعداد\ کل\ e^-) = تعداد\ e^- \text{ های ناپیوندی}$$

هشتایی الکترونی هر اتم (یعنی اتم‌های H) را با اضافه کردن نقطه برای نمایش الکترون‌های ناپیوندی کامل کنید.

۸ - بار قراردادی اتم‌ها را برای ارزیابی ساختار نهایی بر روی آنها مشخص کنید.

۱ - تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی تمام اتم‌ها را در ساختار پیدا کنید. تعداد الکترون‌های هر عنصر خانواده ۸ برابر یا شماره گروه آن عنصر است:

الف - برای یک یون منفی بار یون را به این عدد اضافه کنید.
ب - برای یک یون مثبت بار یون را از این عدد کم کنید.

۲ - تعداد الکترون‌های لازم برای آنکه به هر اتم H دو الکترون و به سایر اتم‌ها هر یک هشت الکترون برسد را پیدا کنید:

$$(تعداد\ سایر\ اتم\ ها) + ۸ = (تعداد\ اتم\ های\ H) \times ۲ = تعداد\ e^- \text{ های\ هر\ اتم}$$

۳ - عدد به دست آمده در مرحله ۲ منهای عدد به دست آمده در مرحله ۱ برابر است با تعداد الکترون‌هایی که باید در ساختار نهایی به اشتراک گذاشته شوند:

$$(تعداد\ کل\ الکترون\ ها) - (تعداد\ e^- \text{ های\ هر\ یک\ اتم\ ها}) = تعداد\ e^- \text{ های\ پیوندی}$$

۴ - نصف الکترون‌های پیوندی (مرحله ۳) برابر با تعداد پیوندهای کووالانسی در ساختار نهایی است:

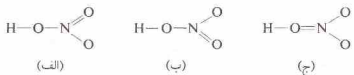
$$\frac{۲}{(تعداد\ الکترون\ های\ پیوندی)} = تعداد\ پیوندهای\ دو\ الکترونی$$

۲ - $(تعداد\ سایر\ اتم\ ها) + ۸ = (تعداد\ H) \times ۲ = ۲$ تعداد الکترون‌های هر اتم
 $= ۲(۱) + ۸(۴) = ۳۴$

۳ - $(تعداد\ کل\ الکترون\ ها) - (تعداد\ e^- \text{ های\ هر\ اتم}) = تعداد\ e^- \text{ های\ پیوندی}$
 $= ۳۴ - ۲۴ = ۱۰$

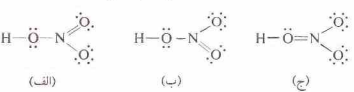
۴ - $\frac{۲}{(تعداد\ e^- \text{ های\ پیوندی})} = تعداد\ زوج\ الکترون\ ها$
 $= ۱۰ / ۲ = ۵$

۵ - این مولکول دارای ۵ پیوند است. اگر در بین هر دو اتم یک پیوند قرار دهیم، چهار پیوند از پنج پیوند مصرف خواهد شد و یک پیوند باقیمانده را باید برای تشکیل پیوند دوگانه به کار ببریم. سه امکان وجود دارد که آنها را با نشانه‌های (الف)، (ب)، و (ج) مشخص می‌کنیم.



چون اتم H فقط یک پیوند می‌تواند داشته باشد، ساختاری با پیوند دوگانه در بین H و O امکان‌پذیر نیست.

۶ - $(تعداد\ e^- \text{ های\ پیوندی}) - (تعداد\ کل\ e^-) = تعداد\ e^- \text{ های\ ناپیوندی}$
 $= ۲۴ - ۱۰ = ۱۴$



برای اتم O سمت راست،

$$-۱ - ۶ - ۶ = +۶ \text{ بار قراردادی}$$

ساختار نهایی به صورت زیر است:



توجه کنید که ساختار دیگری، هم‌اکنون با این ساختار، نیز می‌توان رسم کرد که در آن اتم اکسیژن سمت راست با پیوند دوگانه به اتم S متصل شده باشد.

مثال ۸ - ۴

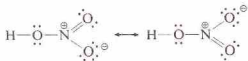
ساختار لوویس نیتریک اسید، HNO_3 ، را رسم کنید. اتم N در مرکز قرار دارد و سه اتم O به آن متصل اند. اتم H به یکی از اتم‌های O وصل شده است.

حل

۱ - تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی در این مولکول:

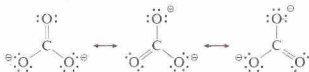
$$\begin{aligned} & ۱ \text{ (از اتم H)} \\ & ۵ \text{ (از اتم N)} \\ & \frac{۱۸}{۲۲} \text{ (از سه اتم O)} \end{aligned}$$

۷- با افزودن بارهای قراردادی به سه ساختار، داریم،
۴-۸ به دست آمدند، فرم‌های رزونانسی این مولکول‌اند:



ساختار واقعی مولکول حد واسطه بین این دو فرم است. دو پیوند N به O سمت راست طول یکسان (۱۲۱ pm) دارند و هر یک از این پیوندها در یک ساختار به صورت ساده و در ساختار دیگر به صورت دوگانه نمایش داده شده است. پیوند N به O سمت چپ (که به صورت پیوند ساده در هر دو فرم نمایش داده شده است) بلندتر از دو پیوند دیگر است (۱۴۱ pm).

نا مستقر شدن بار در یک یون را با رزونانس یون کربنات، CO_3^{2-} ، می‌توان نمایش داد. این یون مسطح است و تمام پیوندهای آن هم‌ارزند (بین پیوندهای ساده و دوگانه)، و تمام اتم‌های اکسیژن به مقدار مساوی منفی هستند. بار قراردادی اتم‌ها با یکدیگر جمع شده است:



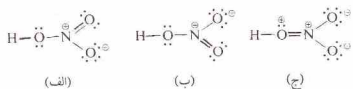
همان‌طور که با رزونانس نشان داده شده است، بار نامستقر شده: یعنی مشخص کردن مکان دقیق دو الکترون «اضافی» که بار منفی به یون بخشیده‌اند غیرممکن است.

برای هر یک از اجزای مولکولی یاد شده، یعنی HONO و SO_4^{2-} ، تمام فرم‌های رزونانسی هم‌ارزند. در این گونه موارد سهم تمام فرم‌ها در هیبرید رزونانسی برابر است. به این دلیل هر پیوند C به O به یون CO_3^{2-} با دو پیوند دیگر هم‌ارز است و آن را می‌توان $\frac{1}{3}$ پیوند به حساب آورد. اما در برخی از هیبریدهای رزونانسی، تمام فرم‌ها هم‌ارز نیستند. برخی از فرم‌ها ممکن است اثری کمتری نسبت به فرم‌های دیگر داشته باشند و سهم اصلی در هیبرید رزونانسی را به خود اختصاص دهند. اثری فرم‌های دیگر ممکن است چنان بالا باشد که سهم اندکی در هیبرید رزونانسی پیدا کنند. در نتیجه برای مشخص کردن مهم‌ترین فرم رزونانسی باید همه آنها را ارزیابی کنیم. ملاحظات زیر به فرم‌های رزونانسی مربوط است:

۱- آرایش هسته‌ها در تمام فرم‌های رزونانسی یک مولکول یا یون باید یکسان باشد. تفاوت فرم‌های رزونانسی یک جزء، فقط به آرایش الکترون‌ها مربوط است نه به آرایش هسته‌ها.

مثلاً، آرایش صحیح اتم‌ها در یون سیانات به صورت OCN^- است. ساختاری که در آن آرایش اتم‌ها به صورت NOC^- یا CNO^- باشد فرم رزونانسی یون سیانات نیست.

۲- دو اتم متصل به یکدیگر نباید بار قراردادی هم‌نام داشته باشند.



ساختار (ج) به دلیل دارا بودن بارهای هم‌نام بر روی اتم‌های مجاور باید کنار گذاشته شود. دو ساختار (الف) و (ب) که هم‌ارزند، دارای ساختار لوویس معتبرند. در بخش بعدی می‌بینیم که ماهیت پیوندهای نیتریک‌اسید چگونه بر هر دو ساختار اخیر استوار است.

۸-۶ رزونانس

در برخی موارد خواص یک مولکول یا یون را نمی‌توان با یک ساختار لوویس نمایش داد. برای مثال ساختار SO_4^{2-} که در مثال ۳-۸ به دست آمد را در نظر بگیرید:



این ساختار از دو نظر قابل قبول نیست. براساس این ساختار اتم S با یکی از اکسیژن‌ها دارای پیوند ساده و با اکسیژن دیگر دارای پیوند دوگانه است. پیوندهای دوگانه کوتاه‌تر از پیوندهای ساده هستند، حال آنکه شواهد تجربی نشان می‌دهد که پیوندهای یون گورگد و هر دو اکسیژن یکسانند. این ساختار همچنین یکی از اتم‌های اکسیژن را منفی‌تر از اتم دیگر نشان می‌دهد. در صورتی که هر دو اتم اکسیژن از این لحاظ یکسانند. در این گونه موارد برای نمایش مولکول می‌توان از دو یا چند ساختار پیوند ظرفیتی استفاده کرد. این مولکول را هیبرید رزونانسی^۱ این ساختارها که فرم‌های رزونانسی^۲ نام دارند، می‌توان به حساب آورد. برای SO_4^{2-}



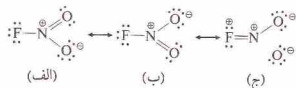
ساختار واقعی این مولکول به هیچ کدام از این فرم‌های رزونانسی به تنهایی مربوط نیست. بلکه ساختار واقعی بینابین این دو فرم است. هر یک از پیوندهای S به O، نه ساده است و نه دوگانه. بلکه حد واسطه آن دو است. در نتیجه هر دو پیوند یکسانند. هر اتم O دارای بار قراردادی $-\frac{1}{2}$ است، زیرا در یک فرم دارای بار قراردادی -1 و در فرم دیگر دارای بار قراردادی صفر است. در نتیجه اتم‌های اکسیژن به یک‌اندازه منفی هستند. فقط یک نوع ملکول SO_4^{2-} فقط یک ساختار برای آن وجود دارد. الکترون‌های مولکول چنان رفت و برگشت ندارند که مولکول لحظه‌ای به یک فرم و لحظه بعد به فرم دیگر باشد. ساختار مولکول همیشه یکسان است. مشکل ما محدودیت نظریه لوویس است نه غیر عادی بودن مولکول SO_4^{2-} .

احتمالاً هر دو فرم در هیبرید رزونانسی سهیم‌اند. اما اهمیت فرم رزونانسی (ب) از فرم (الف) کمتر است؛ زیرا در فرم (ب) اتم الکترونگاتیوتر یعنی فلوئور، بار مثبت پیدا کرده است؛ به علاوه فرم (الف) از فرم (ب) بهتر است زیرا فرم (الف) تعداد کمتری بار قراردادی دارد (قاعده ۳).

توجه داشته باشید که فرم (ج) برای FNO_۲ که در زیر قاعده ۲ بیان شد، بی‌اهمیت است نه فقط به دلیل قواعد ۲ و ۳، بلکه به این دلیل که اتم الکترونگاتیو F در فرم (ج) بار قراردادی مثبت پیدا کرده است.

همچنین توجه کنید که فرم (ج) برای یون CNO⁻ که در زیر قاعده ۳ آمده است، یک فرم رزونانسی با اهمیت به شمار نمی‌رود. علت این امر نه فقط نقض قاعده ۳ بلکه، اختصاص بار قراردادی مثبت به اتم اکسیژن، یعنی الکترونگاتیوترین اتم ساختار است.

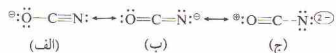
فرم‌های رزونانسی که در آنها قاعدهٔ بار مجاور نقض شده باشد، معمولاً سهم قابل توجهی در هیبرید رزونانسی ندارند.
برای ترکیب FNO_۲:



فرم رزونانسی (ج) را کنار می‌گذاریم زیرا قاعدهٔ بار مجاور را نقض کرده است. اتم‌های F و N دارای بار قراردادی مثبت هستند.

۳ - مهم‌ترین فرم‌های رزونانسی یک هیبرید رزونانسی دارای کوچک‌ترین تعداد بارهای قراردادی و پایین‌ترین مقادیر برای این بارها هستند. بهترین فرم‌ها فاقد بار قراردادی‌اند.

یکی از فرم‌ها رزونانسی ممکن برای یون سیانات:



فرم رزونانسی (ج) سهم چندانی در هیبرید رزونانسی ندارد، زیرا بار قراردادی این فرم بالاتر از سایر فرم‌هاست.

توجه کنید که فرم رزونانسی (ج) برای مولکول FNO_۲ که در بالا آمده، ضعیف‌تر از (الف) و (ب) است، زیرا نه فقط قاعدهٔ بار مجاور را نقض کرده است، بلکه تعداد بارهای قراردادی بیشتری نیز دارد.

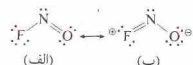
۴ - تعداد الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده در اغلب فرم‌های رزونانسی یک هیبرید رزونانسی برابر است، و بیشترین تعداد ممکن می‌باشد.
فرم رزونانسی،



برای یون سیانات سهم مهمی در هیبرید رزونانسی نخواهد داشت، زیرا فقط سه زوج الکترون در این ساختار به اشتراک گذاشته شده‌اند، حال آنکه در فرم نشان داده شده در زیر قاعده ۳، چهار زوج الکترون به اشتراک گذاشته شده‌اند. همچنین، توجه کنید که اتم C در این ساختار فاقد هشتایی الکترونی است و تعداد بارهای قراردادی نیز نسبتاً زیاد می‌باشد.

۵ - در مهم‌ترین فرم‌های رزونانسی یک هیبرید رزونانسی توزیع بارهای قراردادی مثبت و منفی باید با الکترونگاتیوی اتم‌ها سازگار باشد. مثلاً، الکترونگاتیوترین اتم ساختار نباید بار قراردادی مثبت داشته باشد.

در مورد مولکول FNO_۲:



مثال ۸ - ۵

نمودار فرم‌های رزونانسی مولکول N_۲O را رسم کنید. دی نیتروژن اکسید مولکولی خطی با آرایش NNO است.

حل

قواعد بیان‌شده در مثال ۸ - ۲ را برای نوشتن ساختارهای لوویس به کار می‌نمایم:

۱ - تعداد کل الکترون‌های ظرفیتی در مولکول

$$10 \times (\text{N دو اتم})$$

$$6 \times (\text{O یک اتم})$$

$$16$$

۲ -

(تعداد سایر عناصر) + ۸ (تعداد اتم‌های H) = تعداد الکترون‌های هر عنصر

$$= 2(8) + 8(3) = 22$$

۳ -

(تعداد کل الکترون‌ها) - (تعداد الکترون‌های همه اتم‌ها) = تعداد الکترون‌های پیوندی

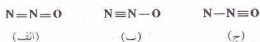
$$= 22 - 16 = 6$$

۴ -

۲ (تعداد الکترون‌های پیوندی) = تعداد پیوندهای دو الکترونی

$$= 8 / 2 = 4$$

۵ - سه راه برای آرایش چهار پیوند دو الکترونی در مولکول به نظر می‌رسد:



۶ -

(تعداد الکترون‌های پیوندی) - (تعداد کل الکترون‌ها) = (تعداد الکترون‌های ناپیوندی)

$$= 16 - 8 = 8$$

جدول ۸-۳ پیشوندهای یونانی مورد استفاده در نامگذاری ترکیبات کووالانسی دوتایی

| پیشوند | ارزش |
|--------|------|
| مونو - | ۱ |
| دی - | ۲ |
| تری - | ۳ |
| تترا - | ۴ |
| پنتا - | ۵ |
| هگزا - | ۶ |
| هپتا - | ۷ |
| اکتا - | ۸ |
| نونا - | ۹ |
| دکا - | ۱۰ |

N_2O دی نیتروژن اکسید

NO نیتروژن اکسید

N_2O_4 دی نیتروژن تری اکسید

NO_2 نیتروژن دی اکسید

N_2O_5 دی نیتروژن پنتاکسید

N_2O_3 دی نیتروژن تریاکسید

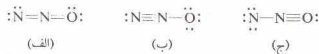
ترکیبات دوتایی معنی غیر سیستماتیک دارند که منحصراً با آن نام ساخته می‌شوند. این ترکیبات شامل آب (H_2O)، آمونیاک (NH_3)، هیدرازین (N_2H_4)، و فسفین (PH_3) هستند. توجه کنید که فرمول سه ترکیب اخیر را معمولاً به صورت واژه می‌نویسند. براساس قواعد نامگذاری از این فرمول‌ها ابتدا باید نماد H ذکر شود، زیرا در تمام این موارد اتم هیدروژن کمترین الکترونگاتیوی را داراست.

خصلت کووالانسی قابل توجه به دست دهد. میزان وابستگی آنیون با کوچک‌تر شدن کاتیون افزایش می‌یابد. آنیون بزرگ‌تر می‌شود. و بار پوزیوا افزایش می‌یابد.

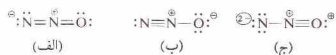
روش دوم برای مطالعه پیوندهای دارای خصالت بینایی، بر قطبش پیوندهای کووالانسی استوار است. پیوند کووالانسی تشکیل شده بین دو اتم متفاوت، قطبی است، یعنی یک سر آن منفی‌تر از سر دیگر می‌باشد. اتمی که جاذبه بیشتری برای الکترون‌ها دارد، منفی‌تر از اتم دیگر است. اگر تفاوت توانایی دو اتم برای جذب الکترون‌ها زیاد باشد، پیوندی عمدتاً یونی به وجود خواهد آمد. با اندازه‌گیری گشتاور و قطبش طول پیوند در یک مولکول دو اتمی می‌توان خصالت یونی جزئی پیوند را در آن مولکول محاسبه کرد.

الکترونگاتیوی، میزان توانایی نسبی یک اتم در یک مولکول برای جذب الکترون به خود است. این مقادیر را می‌توان برای مقایسه واکنش‌پذیری فزاد و نوافزاد و پیش‌بینی ماهیت پیوند در ترکیبات شیمیایی به کار گرفت.

I. Binary compound



۷- با افزودن بارهای قراردادی، به ساختارهای زیر می‌رسیم:



ساختار (ج) را باید کنار گذاشت، زیرا قاعده بار مجاور را نقض می‌کند (اتم N مرکزی و اتم O، هر دو بار قراردادی مثبت دارند). فرمول‌های رزونانسی مولکول N_2O به قرار زیر هستند:



۸-۷ نامگذاری ترکیبات کووالانسی دوتایی

ترکیب تشکیل شده از دو عنصر را ترکیب دوتایی^۱ گویند. در بخش ۷-۸ با نامگذاری ترکیبات یونی دوتایی آشنا شدیم. ترکیبات کووالانسی دوتایی، از دو نافلز به وجود می‌آیند. اغلب ترکیبات کووالانسی دوتایی کربن را به عنوان ترکیبات آلی طبقه‌بندی می‌کنیم و نامگذاری آنها را در فصل ۲۸ خواهیم دید.

نام یک ترکیب معدنی کووالانسی دوتایی را از نام عناصر تشکیل‌دهنده مولکول، با قرار دادن نام عنصر دارای الکترونگاتیوی کمتر در ابتدا، به دست می‌آوریم. نام عنصر الکترونگاتیو تر را در آخر می‌آوریم و پسوند *ید (ide)* را به جای پسوند معمولی نام عنصر قرار می‌دهیم. از پیشوندهای یونانی (جدول ۸-۳ را ببینید)، برای مشخص کردن تعداد اتم‌های هر یک از عناصر تشکیل‌دهنده مولکول استفاده می‌کنیم. پیشوند مونو- را معمولاً ذکر نمی‌کنیم. برای مثال به نامگذاری اکسیدهای نیتروژن اشاره می‌کنیم:

چکیده مطالب

از هر هم‌کنش اتم‌های نافلزات، مولکول‌هایی تشکیل می‌شوند که به وسیله پیوندهای کووالانسی نگهداشته شده‌اند. در یک پیوند کووالانسی ساده، یک زوج الکترون در بین دو اتم به اشتراک گذاشته شده است. در یک پیوند کووالانسی دوگانه، دو زوج الکترون به اشتراک گذاشته شده‌اند، و یک پیوند کووالانسی سه‌گانه، شامل سه زوج الکترون مشترک است. اتم‌های اغلب نافلزات با تشکیل پیوندهای کووالانسی، طی تشکیل مولکول‌ها و یونها، آرایش الکترونی گاز نجیب (دو الکترون در لایه ظرفیتی برای هیدروژن، هشت الکترون برای سایر نافلزات) پیدا می‌کنند. ضمن شمارش الکترون‌های اتم‌ها در یک ساختار کووالانسی، الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده را دوبار به حساب می‌آورند - یک بار برای هر یک از دو اتم تشکیل‌دهنده پیوند.

پیوندهای شیمیایی در اغلب ترکیبات، حد واسط یونی خالص و کووالانسی خالص‌اند. یکی از راه‌های مطالعه پیوندهای دارای خصالت بینایی، بر وابستگی یون استوار است. عقیده بر این است که کاتیون مثبت، ایر الکترونی منفی آنیون را جذب می‌کند و شکل آن را تغییر می‌دهد. این وابستگی منجر به تقویت خصالت کووالانسی می‌شود و در حالت‌های حد می‌تواند ترکیبانی با

خوبی با یک ساختار لوویس نمایش داد. در این گونه موارد دو یا چند ساختار پیوند - ظرفیتی که فرم‌های زروانسی نامیده می‌شوند، برای نمایش مولکول که هیبرید زروانسی خوانده می‌شود به کار برده می‌شوند. قواعد ترسیم فرم‌های زروانسی در متن کتاب آمده است؛ این قواعد عمدتاً به توزیع مطلوب و نامطلوب بارهای قراردادی در فرم‌های زروانسی اشاره دارند. روشی برای نامگذاری ترکیبات کووالانسی دوتایی بیان شد که در آن از پسوند پد (ide) و پیشوندهایی برای نشان دادن تعداد اتم‌های هر عنصر در یک مولکول از ترکیب استفاده می‌شود.

روشی برای ترسیم ساختارهای لوویس اجزای مولکولی کووالانسی بیان شده است. در این ساختارها برای نمایش الکترون‌های ظرفیتی از نقطه استفاده می‌شود و هر اتم مربوط به ساختار را می‌توان دارای مشتایی الکترونی دانست (بجز اتم هیدروژن که فقط دو الکترون دارد). پیوند کووالانسی با یک جفت نقطه یا یک خط تیره نمایش داده می‌شود. ارزیابی نتیجه این روش به توزیع بار قراردادی بستگی دارد که به صورت اختیاری با فرض تقسیم الکترون‌های پیوندی به طور مساوی در بین اتم‌های متصل به یکدیگر، به اتم‌ها نسبت داده می‌شود. در برخی موارد خواص یک مولکول یا یون کووالانسی را نمی‌توان به

مفاهیم کلیدی

Adjacent charge rule **تاعده بار مجاور** (بخش ۸ - ۵). در یک ساختار لوویس اتم‌های متصل به یکدیگر، نباید بار قراردادی هم‌نام داشته باشند.
Binary compound **ترکیب دو تایی** (بخش ۸ - ۷). ترکیبی از دو عنصر تشکیل شده باشد.
Covalent bond **پیوند کووالانسی** (بخش ۸ - ۱). پیوندی که با اشتراک گذاشتن الکترون در بین دو اتم تشکیل شود. پیوندهای کووالانسی دوگانه و سه‌گانه را پیوندهای چندگانه نامند. در یک پیوند دوگانه دو زوج الکترون به اشتراک گذاشته شده‌اند، و در یک پیوند سه‌گانه، سه زوج الکترون مشترک وجود دارند.
Dipole moment **گشتاور دو قطبی** (بخش ۸ - ۲). حاصل ضرب فاصله بین دو بار مساوی ولی دارای علامت مخالف در قدر مطلق بار.
Electronegativity **الکترونیگاتیوی** (بخش ۸ - ۳). میزان توانایی نسبی یک اتم در یک مولکول برای جذب الکترون‌ها به خود.
Formal charge **بار قراردادی** (بخش ۸ - ۴). بار اختیاری نسبت داده شده به یک اتم در یک ساختار کووالانسی که از تقسیم الکترون‌های پیوندی به طور مساوی در بین اتم‌های تشکیل دهنده پیوند به دست آید. این بارها در تفسیر خواص

و ساختار اجزای کووالانسی مفیدند ولی این مفهوم قراردادی محض است.
Lewis structure **ساختار لوویس** Lewis structure **ساختار لوویس** (بخش یک و یک). نمایش یک مولکول یا یون کووالانسی که در آن فقط ترازهای ظرفیتی اتم‌ها نمایش داده می‌شوند، پیوند به وسیله یک خط تیره (یک زوج الکترون)، و الکترون‌های ناپیوندی با نقطه نشان داده می‌شوند.
Partial ionic character **خصیت یونی جزئی** (بخش‌های ۸ - ۲ و ۸ - ۳). کمیتی (به صورت درصد) که ظرفیت یک پیوند کووالانسی را به ظرفیت حالتی که در آن اتم، آن‌ها به وسیله پیوند یونی به یکدیگر متصل شده باشند مربوط می‌کند.
Polar covalent bond **پیوند کووالانسی قطبی** (بخش ۸ - ۲). پیوندی کووالانسی که در اثر تقسیم نامساوی الکترون‌های پیوندی دارای بار جزئی (δ^+ و δ^-) شده باشد.
Resonance **زروانسی** (بخش ۸ - ۶). مفهومی که در آن دو یا چند ساختار لوویس برای توصیف ساختار یک مولکول یا یون کووالانسی به کار می‌رود. ساختار واقعی اجزای کووالانسی را هیبریدی از ساختارهای لوویس (فرم‌های زروانسی) می‌دانند.

مسائل *

حالت‌های گذار بین پیوندهای کووالانسی و یونی

- ۱- اتم‌های عناصر فرفلزی را که به صورت مولکول‌های دو اتمی وجود دارند را نام ببرید.
- ۲- اتم فرمول P_2Br_4 صحیح، اما فرمول Bi_2Br_4 صحیح نیست. چرا؟
- ۳- تفاوت ساختارهای NaCl و HCl در چیست؟
- ۴- پیوندهای کووالانسی چندگانه چگونه پیوندهایی هستند؟ مثال‌هایی از این نوع پیوند بیاورید.
- ۵- براساس واپیچش آبیون، پیش‌بینی کنید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء خصلت کووالانسی بیشتری دارد؟ (الف) HgF_2 یا $HgCl_2$ ؛ (ب) FeO یا Fe_2O_3 ؛ (ج) CdS یا $CdSe$ ؛ (د) CuI یا $CuCl$ ؛ (ه) $SbBr_3$ یا $BiBr_3$ ؛ (ز) MgO یا MgS ؛ (ح) KCl یا $PbCl_2$ ؛ (ط) $PbCl_2$ یا $BiCl_3$.
- ۶- براساس واپیچش آبیون، پیش‌بینی کنید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء خصلت کووالانسی بیشتری دارد؟ (الف) Tl_2O_3 یا Tl_2O ؛ (ب) BeO یا BeS ؛ (ج) $SnCl_4$ یا $SnCl_2$ ؛ (د) Na_2Se یا $NaCl$ ؛ (ه) CaS یا Bas ؛ (ز) Al_2O_3 یا Al_2O_2 ؛ (ح) SnI_4 یا $PbCl_2$ ؛ (ط) $PbCl_2$ یا $BiCl_3$.
- ۷- طول پیوند در مولکول HBr ۱۶۳ pm و گشتاور دوقطبی آن ۱٫۷۸ D است. درصد خصلت یونی جزئی پیوند $Br-H$ را محاسبه کنید. واحد باره، $e^{-1} \times 10^{-19} C \times 1.6 \times 10^{-19} D$ و $1.0 \times 10^{-30} C \times 3.33 \times 10^{-30} D$ است.
- ۸- طول پیوند در مولکول HI ۱۶۲ pm، و گشتاور دوقطبی آن $3.84 \times$

- ۱- است. درصد خصلت یونی جزئی پیوند $H-I$ را محاسبه کنید. واحد باره، $e^{-1} \times 10^{-19} C \times 1.6 \times 10^{-19} D$ و $1.0 \times 10^{-30} C \times 3.33 \times 10^{-30} D$ است.
- ۹- طول پیوند در مولکول $BrCl$ ۲۱۴ pm، و گشتاور دوقطبی آن ۰٫۷ D است. درصد خصلت یونی جزئی پیوند $Br-Cl$ را محاسبه کنید. واحد باره، $e^{-1} \times 10^{-19} C \times 1.6 \times 10^{-19} D$ و $1.0 \times 10^{-30} C \times 3.33 \times 10^{-30} D$ است.
- ۱۰- طول پیوند در مولکول ClF ۱۶۳ pm، و گشتاور دوقطبی آن ۰٫۸۸ D است. درصد خصلت یونی جزئی پیوند $Cl-F$ را محاسبه کنید. واحد باره، $e^{-1} \times 10^{-19} C \times 1.6 \times 10^{-19} D$ و $1.0 \times 10^{-30} C \times 3.33 \times 10^{-30} D$ است.

الکترونیگاتیوی

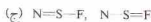
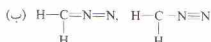
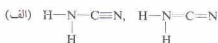
- ۱۱- توضیح دهید که چگونه الکترونیگاتیوی با موقعیت یک عنصر در جدول تناوبی تغییر می‌کند و چگونه می‌توان از این موقعیت برای پی بردن در سرعت واکنش‌پذیری آن استفاده کرد؟
- ۱۲- تفاوت بین معنای الکترون‌خواهی و الکترونیگاتیوی را بررسی کنید.
- ۱۳- با استفاده از تفاوت الکترونیگاتیوی پیش‌بینی کنید آیا پیوندهای تشکیل شده بین زوج عناصر زیر یونی (تقریباً)، تفاوت ۱٫۷ یا بیشترین یا کووالانسی است. در صورت کووالانسی بودن (تقریباً تفاوت کمتر از ۱٫۷)،
- مسائل مشکلت‌تر با علامت * مشخص شده است. پاسخ مسائل با شماره فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

(الف) ساختارهای لوویس بر یک از این اجزاء را همراه با بارهای قراردادی رسم کنید. (ب) هر یک از این چهار جزء با اسمهای فلزی یا کاتیون‌های فلزی ترکیب شده کمپلکس‌هایی تشکیل می‌دهند. در تهیه این کمپلکس‌ها می‌توان چنین فرض کرد که یک زوج الکترون از این چهار جزء با اشغال یک اوربیتال خالی اتم فلز یا کاتیون فلزی، یک پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد. برای هر یک از اجزای نامبر هسته، بگویید کدام اتم به فلز متصل شده است.

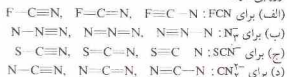
۸ - ۵۱ مفهوم رزونانسی چه موقع کاربرد دارد؟ چه تفاوتی بین واژه‌های هیبرید رزونانسی و فرم رزونانسی وجود دارد؟ چرا $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ و $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$ فرم‌های رزونانسی یک مولکول نیستند؟ معیارهای مورد استفاده در ارزیابی اهمیت یک فرم رزونانسی معین در مشارکت در یک هیبرید رزونانسی را به طور خلاصه بیان کنید.

۸ - ۵۲ ساختارهای لوویس را برای اجزای زیر رسم کنید. اگر این اجزاء هیبرید رزونانسی‌اند، تمام فرم‌های رزونانسی مهم آن را رسم کنید. (الف) ONF ؛ (ب) O_2NF ؛ (ج) NSF_3 ؛ (د) NF_3 ؛ (ه) ONF_2 ؛ (و) ONF_3 .

۸ - ۵۳ با افزودن نقطه‌هایی برای نمایش الکترون‌های غیر پیوندی ظرفیتی و مشخص کردن بارهای قراردادی ساختارهای لوویس زیر را کامل کنید. اهمیت هر یک از این ساختارها را به عنوان یک ساختار سهیم در هیبرید رزونانسی ارزیابی کنید.



۸ - ۵۴ با افزودن نقطه‌هایی برای نمایش الکترون‌های غیر پیوندی ظرفیتی و مشخص کردن بارهای قراردادی ساختارهای لوویس زیر را کامل کنید. اهمیت هر یک از این ساختارها را به عنوان یک ساختار سهیم در هیبرید رزونانسی ارزیابی کنید.



۸ - ۳۳ طول پیوند N به O را در یون NO^+ با یون NO^+ مقایسه کنید.
 ۸ - ۳۴ طول پیوند C به O را در مولکول H_2CO با یون HCO^+ مقایسه کنید. هر دو ترکیب H_2CO و HCO^+ اتم C اتم مرکزی است. که تمام اتم‌های دیگر به آن متصل شده‌اند.

- ۸ - ۳۵ فرم‌های رزونانسی مولکول HNSO را رسم کنید.
 ۸ - ۳۶ فرم‌های رزونانسی مولکول HNPN را رسم کنید.
 ۸ - ۳۷ فرم‌های رزونانسی مولکول FNNN را رسم کنید.
 ۸ - ۳۸ فرم‌های رزونانسی مولکول OPN را رسم کنید.
 ۸ - ۳۹ فرم‌های رزونانسی مولکول استامید، HC(O)NH_2 را رسم کنید (که در آن یک اتم H، یک اتم O و یک گروه NH_2 به اتم کربن متصل‌اند).
 ۸ - ۴۰ فرم‌های رزونانسی مولکول نیتراמיד، H_2NNO را رسم کنید.
 ۸ - ۴۱ فرم‌های رزونانسی مولکول F_2NNO را رسم کنید.
 ۸ - ۴۲ چهار اتم موجود در مولکول S_2N_2 به صورت یک در میان در یک حلقه قرار گرفته‌اند. فرم‌های رزونانسی مولکول S_2N_2 را رسم کنید.
 ۸ - ۴۳ فرم‌های رزونانسی یون اگزالات، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ را رسم کنید.
 ۸ - ۴۴ فرم‌های رزونانسی مولکول ONNO را رسم کنید.

نامگذاری دو تایی کووالانسی

- ۸ - ۴۵ فرمول ترکیبات زیر را به دست آورید: (الف) دی ید پتوکسید؛ (ب) دی کلر هگزوکسید؛ (ج) دی سولفور دی نیتريد؛ (د) تتراسفرو اکتو کسید؛ (ه) سولفور تتراکلريد؛ (و) گزنون تری اکسید.
 ۸ - ۴۶ فرمول ترکیبات زیر را به دست آورید: (الف) تتراسولفور تترانیتريد؛ (ب) تتراسفرو پنتاسولفید؛ (ج) ید هپتوکسید؛ (د) دی سلنیم دی برمید؛ (ه) اکسیژن دی فلورید؛ (و) ارسنیک پنتا فلورید.
 ۸ - ۴۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) S_2F_4 ؛ (ب) P_2S_5 ؛ (ج) IF_5 ؛ (د) SeBr_4 ؛ (ه) NF_3 ؛ (و) XeF_6 .
 ۸ - ۴۸ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) P_2Cl_4 ؛ (ب) N_2F_4 ؛ (ج) P_2S_5 ؛ (د) S_2F_6 ؛ (ه) ClF_3 ؛ (و) XeF_4 .

مسائل طبقه‌بندی نشده

- ۸ - ۴۹ تفاوت الکترونگاتیوی بین I و Cl برابر ۰٫۷ است که به خصالت یونی جزئی حدود ۶٪ در پیوند $\text{I}-\text{Cl}$ مربوط می‌شود. طول پیوند $\text{I}-\text{Cl}$ برابر ۲۲۲ pm است. پیش‌بینی می‌کنید که گشتاور دوقطبی مولکول ICl چقدر باشد؟ واحد پارسه، e، برابر 1.6×10^{-19} و $1 \text{ D} = 3.3 \times 10^{-30}$ Cm است.
 ۸ - ۵۰ اجزای زیر هم الکترون هستند: $\text{CO}, \text{NO}^+, \text{CN}^-$ و N_2 .

شکل هندسی مولکول، اوربیتال مولکولی

در نتیجه، تعداد پیوندهای کووالانسی مربوط به اتم‌های این عناصر، حداکثر به چهار پیوند می‌رسد. اما عناصر تناوب سوم و تناوب‌های بعدی اوربیتال‌های بیشتری در لایهٔ الکترونی خارجی خود دارند. این عناصر در بعضی ترکیبات چهار، پنج، شش، یا (البته به ندرت) تعداد بیشتری پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. بنابراین در ساختارهای پیوند - ظرفیتی نوشته شده برای ترکیبات مرکب از عناصر تناوب سوم و تناوب‌های بعدی، قاعده هشتایی اغلب نقض می‌شود. ظاهراً معیار تشکیل پیوند کووالانسی باید بر زوج الکترون استوار باشد نه بر دستیابی به هشتایی الکترونی.

۹-۲ دافعهٔ زوج الکترونی و شکل هندسی مولکول

آرایش هندسی اتم‌ها در یک مولکول یا یون را می‌توان براساس نظریهٔ دافعهٔ زوج الکترون لایهٔ ظرفیتی (VSEPR) پیش‌بینی کرد:

۱- در بحث بعد به سراغ مولکول‌ها و یون‌هایی می‌رویم که اتم مرکزی آنها به دو یا چند اتم متصل است.

۲- به علت دافعهٔ بین زوج الکترون‌ها زوج الکترون‌های لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی، دورترین مکان‌های ممکن را نسبت به همدیگر اشغال می‌کنند. شکل مولکول یا یون نتیجهٔ دافعه‌های این زوج الکترون‌هاست.

۳- تمام زوج الکترون‌های لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی، اسم از زوج الکترون‌هایی که پیوند کووالانسی تشکیل داده‌اند (زوج‌های پیوندی) و زوج الکترون‌های دست نخورده (زوج‌های ناپیوندی یا زوج‌های آزاد)، به حساب می‌آیند.

۴- زوج الکترون‌های ناپیوندی، به تعیین موقعیت اتم‌ها در مولکول یا یون کمک می‌کنند. اما شکل مولکول یا یون بر مبنای مکان هسته‌ها، نه براساس مکان زوج الکترون‌ها توصیف می‌شود.

با آوردن مثال‌هایی می‌توان این نکته‌ها را روشن کرد. در نمودارهای بعدی فقط زوج الکترون‌های موجود در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی نمایش داده شده‌اند. زوج الکترون‌های پیوندی به وسیلهٔ خط تیره و زوج الکترون‌های ناپیوندی به وسیلهٔ نقطه مشخص شده‌اند. در بسیاری از این مثال‌ها اتم مرکزی از قاعده هشتایی پیروی نمی‌کند.

۱- دو زوج الکترون. لایهٔ ظرفیتی اتم جیوه شامل دو الکترون ($6s^2$) است. هر یک از این الکترون‌ها برای تشکیل یک پیوند

نظریهٔ سادهٔ پیوند کووالانسی که در فصل پیش بیان شد، کاستی‌هایی دارد. برای برخی مولکول‌ها یا برخی یون‌های چند اتمی دارای پیوندهای کووالانسی، نمی‌توان ساختارهای لوویس را بر مبنای قاعدهٔ هشتایی نوشت. این نظریه، همچنین در بیان جنبهٔ مهم دیگری از این موضوع، یعنی شکل (یا وضعیت مولکولی) اجزای کووالانسی، ناکام می‌ماند. در این فصل بحث پیوند کووالانسی را گسترش می‌دهیم و با نظریهٔ اوربیتال‌های مولکولی (اوربیتال‌های پیوندی که تمامی مولکول را فرمی‌گیرند) نیز آشنا خواهیم شد.

۹-۱ استثنای قاعدهٔ هشتایی

قبلاً دیدیم که یون‌های معینی نمی‌توانند آرایش الکترونی گاز نجیب پیدا کنند، ولی برخی از این یون‌ها نسبتاً پایدارند. آرایش الکترونی برخی اتم‌ها نیز با آنچه که از اصل هشتایی برمی‌آید، متفاوت است.

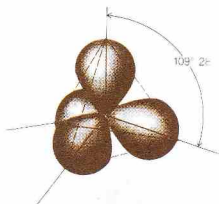
شمار الکترون‌های ظرفیتی برخی مولکول‌ها (مانند NO و NO_2) فرد است. مولکول NO ۱۱ الکترون ظرفیتی (۵ از اتم N و ۶ از اتم O) و مولکول NO_2 ، ۱۷ الکترون ظرفیتی (۵ تا از اتم N و ۱۲ تا از اتم O) دارد. تقسیم این تعداد الکترون به گونه‌ای که هر یک از اتم‌های مولکول آرایش هشت الکترونی پیدا کنند، غیرممکن است. تعداد مولکول‌هایی که شمار الکترون‌های آنها فرد باشد، زیاد نیست. اجزای مولکولی با الکترون‌های فرد معمولاً بسیار واکنش‌پذیر و در نتیجه کوتاه عمرند.

مولکول‌هایی که تعداد الکترون‌های ظرفیتی آنها زوج باشد متداول‌ترند، اما شامل اتم‌هایی با لایه‌های ظرفیتی کمتر، یا بیشتر از هشت الکترون‌اند. در مولکول BF_3 ، اتم B دارای شش الکترون ظرفیتی است:



در مولکول PCl_5 ، اتم P به پنج اتم Cl متصل است، و به این ترتیب، لایهٔ ظرفیتی اتم P شامل ۱۰ الکترون است. اتم S در SF_6 ، ۱۲ الکترون ظرفیتی در پیرامون خود دارد، حال آنکه اتم S با هر یک از اتم‌های ششگانهٔ F ، پیوند کووالانسی ساده تشکیل می‌دهد.

عناصر تناوب دوم فقط چهار اوربیتال پیوندی ($2s$ و $2p$) دارند.



شکل ۹-۲. آرایش چهار وجهی چهار زوج الکترون

(حدود 95°) است. زوج الکترون ناپیوندی که فقط تحت تأثیر یک مرکز مثبت قرار دارد، حجم بیشتری نسبت به یک زوج الکترون ناپیوندی که تحت تأثیر دو هسته است، اشغال می‌کند. در نتیجه دو پیوند مولکول SnCl_4 بیش از میزان پیش‌بینی شده بسو مبنای آرایش سه گوشه‌ای مسطح، به همدیگر نزدیک شده‌اند. دافعه بین زوج‌های ناپیوندی و پیوندی بیش از دافعه بین زوج‌های پیوندی است.

۳- چهار زوج الکترون. در لایه ظرفیتی اتم کربن دو مولکول متان، CH_4 ، چهار زوج الکترون پیوندی وجود دارد. ساختار لوویس این مولکول چنین است:



موقعی که پیوندها به سوی گوشه‌های یک چهاروجهی منتظم جهت‌گیری کرده باشند، دافعه بین زوج الکترون‌های پیوندی به حداقل می‌رسد (شکل‌های ۹-۲ و ۹-۳ را ببینید). در این آرایش فاصله تمام پیوندها از یکدیگر برابرند و تمام زاویه‌های پیوندی $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ برابر با $109^\circ 28'$ است. آرایش چهار وجهی، یکی از یکپارچگی‌های مهم و مستداول است. بسیاری از مولکول‌ها و یون‌ها (برای مثال ClO_4^- ، SO_4^{2-} ، و PO_4^{3-}) چهار وجهی‌اند. ساختار آمونیاک، NH_3 ،



نیز چهار وجهی است (شکل ۹-۳). لایه ظرفیتی اتم N دارای سه زوج الکترون پیوندی و یک زوج ناپیوندی است. این چهار زوج آرایش چهاروجهی می‌یابند که منجر به تشکیل یکپارچندی هرم مثلث‌القاعده^۱ برای اتم‌ها می‌شود. اتم N در رأس این هرم قرار دارد. زوج الکترون ناپیوندی مولکول، باعث فشردگی زوج‌های پیوندی و کاهش زاویه‌های پیوندی $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ از $109^\circ 28'$ ، در آرایش چهاروجهی کامل، به

کووالانسی با یک اتم کلر در مولکول HgCl_2 به کار می‌رود. این مولکول، خطی است:



مولکول HgCl_2 ، شکلی اختیار می‌کند که در آن دو پیوند زوج الکترونی، حداکثر فاصله را داشته باشند. مولکول‌هایی که اتم مرکزی آنها دارای دو زوج الکترون پیوندی (و فاقد زوج الکترون ناپیوندی) در لایه ظرفیتی داشته باشد، همیشه خطی‌اند. بریلیم، روی، کادمیم، و جیوه، چنین مولکول‌هایی تشکیل می‌دهند.

۲- سه زوج الکترون. اتم بور (B عضو گروه IIIA است) دارای سه الکترون در لایه ظرفیتی است. در مولکول BF_3 ، هر اتم فلور (گروه VIIA) یک الکترون برای تشکیل پیوند ساده با اتم B به کار می‌گیرد. مولکول بور تری فلورید، سه گوشه‌ای (مثلثی) و مسطح است:

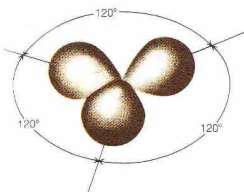


زاویه بین پیوندها در این مولکول (زاویه پیوندی $\text{F}-\text{B}-\text{F}$) برابر با 120° است. این آرایش بیشترین فاصله ممکن را بین سه زوج الکترون به وجود می‌آورد (شکل ۹-۱ را ببینید).

بخار قلع (II) کلرید، SnCl_2 ، مرکب از مولکول‌های خمیده است:



لایه ظرفیتی اتم قلع، دارای چهار الکترون است (Sn به گروه IV A تعلق دارد) و هر اتم کلرید یک الکترون برای تشکیل پیوند به کار می‌گیرد. این شش الکترون شامل سه زوج الکترون است (دو زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی). این زوج الکترون‌ها به علت دافعه زوج الکترونی آرایش سه گوشه‌ای مسطح اختیار می‌کنند، اما شکل مولکول براساس مکان اتم‌ها توصیف می‌شود، نه مکان الکترون‌های آن. در نتیجه مولکول‌های قلع (II) کلرید، سه گوشه‌ای هستند. اما زاویه پیوندی $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ در SnCl_2 کوچک‌تر از 120°



شکل ۹-۱. آرایش سه گوشه‌ای مسطح برای سه زوج الکترون

مکان‌هایی که به صورت «استوایی» قرار دارند (شماره‌های ۲، ۴، و ۵ در شکل) به موقعیت‌های استوایی^۲ مشهورند. مکان‌هایی که در «قطب شمال» و «قطب جنوب» واقع شده‌اند (شماره‌های ۱ و ۳ در شکل)، موقعیت‌های محوری^۳ نام دارند. اتم‌های استوایی در یک صفحه قرار دارند. زاویه‌های پیوندی تشکیل شده از دو اتم استوایی و اتم مرکزی 120° است. اتم‌های محوری بر روی خطی قرار دارند که بر صفحه اتم‌های استوایی عمود است. زوایای پیوندی متشکل از یک اتم محوری، اتم مرکزی، و یک اتم استوایی برابر 90° است. به علاوه طول پیوند $P-Cl$ محوری (219 pm)، اندکی بیشتر از طول پیوند استوایی (204 pm) است.

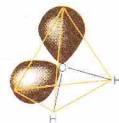
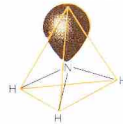
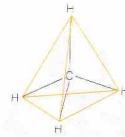
در صورت وجود یک یا چند زوج الکترون پیوندی در مولکول، زوج‌های ناپیوندی در مکان‌های استوایی قرار می‌گیرند. مکان استوایی جای فراخ‌تری به زوج الکترون‌ها می‌دهد تا مکان محوری. برای مثال، مولکول سولفورترزا فلئورید را در نظر بگیرید. در SF_6 چهار الکترون از شش الکترون ظرفیتی گوگرد (S) به گروه VI A تعلق دارد) برای تشکیل زوج‌های پیوندی به کار رفته‌اند و دو الکترون باقیمانده نیز به صورت یک زوج الکترون ناپیوندی باقی مانده‌اند:



پنج زوج الکترون پیرامون اتم گوگرد، آرایش تقریبی دو هرمی مثلث‌القاعده پیدا کرده‌اند و زوج الکترون ناپیوندی یک مکان استوایی را اشغال کرده است (شکل ۹ - ۴ ب). به این ترتیب، اتم‌های SF_6 چیزی به نام چهار وجهی نامنتظم^۴ تشکیل می‌دهند.

زوج الکترون ناپیوندی، بر اندازه زاویه‌های پیوندی در مولکول SF_6 نیز اثر می‌گذارد. چنین به نظر می‌رسد که زوج الکترون‌های پیوندی از زوج الکترون ناپیوندی فاصله گرفته‌اند و اندازه زوایای پیوندی بین آنها، کوچک‌تر از زوایای مشاهده شده در مولکول PCl_6 است. زاویه بین دو پیوند محوری 173° (به جای 180°)، و زاویه بین پیوندهای استوایی نیز 102° (به جای 120°) است.

در مولکول کلر تری‌فلئورید، ClF_3 ، سه الکترون از هفت الکترون ظرفیتی کلر (عنصری از گروه VII A)، برای تشکیل زوج الکترون‌های پیوندی به کار رفته‌اند، و چهار الکترون باقیمانده نیز دو زوج ناپیوندی تشکیل داده‌اند:



شکل ۹ - ۳ شکل هندسی مولکول‌های متان (CH_4)، آمونیاک (NH_3)، و آب (H_2O). (زوج‌های پیوندی به صورت خط نمایش داده شده‌اند).

^۱ 107° می‌شود.

در لایه ظرفیتی اتم O در مولکول آب، دو زوج پیوندی و دو زوج ناپیوندی وجود دارد:



آرایش این چهار زوج الکترون تقریباً چهاروجهی است (شکل ۹ - ۳) و اتم‌ها دارای پیکربندی زاویه‌دار (V شکل) اند. به علت وجود دو زوج ناپیوندی در مولکول، زوج‌های پیوندی بیش از آنچه که در NH_3 دیدیم به یکدیگر نزدیک شده‌اند. در نتیجه زاویه پیوندی $H-O-H$ در H_2O (105°) کمتر از زاویه پیوندی $H-N-H$ در آمونیاک (107°) است. ۴ - پنج زوج الکترون. در مولکول PCl_5 ، پنج الکترون ظرفیتی اتم فسفر (P عضو گروه VII A است)، پنج زوج پیوندی با اتم‌های پنجگانه کلر تشکیل می‌دهند:



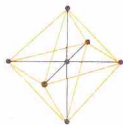
شکلی که دانه زوج الکترون‌ها را کاهش دهد، دو هرمی مثلث‌القاعده^۱ است (شکل ۹ - ۴ الف). اما هر پنج پیوند این ساختار، هم‌ارز نیستند.

1. Trigonal bipyramid

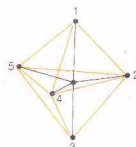
2. Equatorial positions

3. Axial positions

4. Irregular tetrahedron



(الف) هشت وجهی



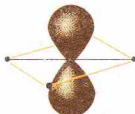
(الف) در هرمی مثلث القاعده



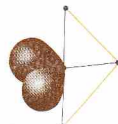
(ب) هرم مربع القاعده



(ب) چهار وجهی نامنتظم



(ج) مربع مسطح



(ج) T - شکل

شکل ۹ - ۵ شکل هندسی مولکول‌ها و یون‌هایی که اتم مرکزی آنها دارای شش زوج الکترون است. (زوج‌های پیوندی به صورت خط نمایش داده شده‌اند)

شکل ۴ - ۹ شکل هندسی مولکول‌هایی که اتم مرکزی آنها دارای پنج زوج الکترون است. (زوج‌های پیوندی با خط نمایش داده شده‌اند)

در مولکول سولفور هگزافلوراید، SF_6 ، دارای شش زوج الکترون پیوندی است:



ساختاری که دافعه زوج الکترون‌ها را به کمترین مقدار می‌رساند، هشت‌وجهی منتظم است (شکل ۹ - ۵ الف). تمام مکان‌های این ساختار، هم‌ارزند، طول تمام پیوندها یکسان است، و زوایای پیوندی بین پیوندهای مجاور نیز 90° هستند.

لایه ظرفیتی اتم برم در مولکول برم پنتافلوراید، BrF_5 ، دارای پنج زوج الکترون پیوندی و یک زوج ناپیوندی است:



با قراردادن دو زوج ناپیوندی در مکان‌های استوایی، یک مولکول T شکل به وجود می‌آید (شکل ۹ - ۴ ج). واپس‌چینگی ناشی از زوج الکترون‌های ناپیوندی، منجر به کاهش زاویه پیوندی $F-Cl-F$ تشکیل شده در بین یک پیوند محوری و یک پیوند استوایی، $109^\circ 47'$ (به جای 90°) می‌شود.

اتم گزنون در مولکول گزنون دی‌فلوراید، XeF_2 ، دارای سه زوج الکترون ناپیوندی و دو زوج الکترون پیوندی در لایه ظرفیتی است، زیرا شش الکترون از هشت الکترون ظرفیتی Xe (گروه O)، پس از تشکیل دو پیوند، به صورت ناپیوندی باقی می‌مانند:



هر سه زوج الکترون ناپیوندی، موقعیت‌های استوایی را اشغال می‌کنند، در نتیجه، گزنون دی‌فلوراید، یک مولکول خطی است (شکل‌های ۹ - ۴ و ۹ - ۲۴ را مقایسه کنید).

۵ - شش زوج الکترون. لایه ظرفیتی اتم گوگرد (گروه VI A)

جدول ۹ - ۱ رابطه تعداد زوج الکترون‌های لایه ظرفیتی اتم مرکزی با شکل مولکول‌ها و یون‌ها

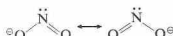
| مثال | شکل مولکول یا یون | تعداد زوج الکترونها | |
|----------------------|----------------------|---------------------|--------|
| | | نیابندنی | پیوندی |
| $HgCl_4, CuCl_4^-$ | خطی | ۰ | ۲ |
| $BF_3, HgCl_3^-$ | سه‌گوشه‌ای مسطح | ۰ | ۳ |
| $SnCl_4, NO_3^-$ | زاویه‌دار | ۱ | ۳ |
| CH_4, BF_4^- | چهار وجهی | ۰ | ۴ |
| NH_3, PF_5 | هرمی مثلث‌القاعده | ۱ | ۳ |
| H_2O, ICl_4^+ | زاویه‌دار | ۲ | ۲ |
| $PCl_5, SnCl_5^-$ | دو هرمی مثلث‌القاعده | ۰ | ۵ |
| $TeCl_4, IF_4^+$ | چهار وجهی نامنتظم | ۱ | ۴ |
| ClF_3, BrF_3 | T-شکل | ۲ | ۵ |
| XeF_4, ICl_4^- | خطی | ۴ | ۲ |
| SiF_6^{2-}, PF_6^- | هشت وجهی | ۰ | ۶ |
| IF_5, SbF_5^- | هرمی مربع‌القاعده | ۱ | ۵ |
| BrF_4^+, XeF_4 | مربع مسطح | ۲ | ۴ |

۱۲۰°، به ۱۱۱° رسیده است.

این نظریه را برای ساختارهای رزونانسی نیز می‌توان به کار برد. دی‌نیتروژن اکسید، N_2O ، مولکولی خطی است (مشابه $HgCl_4$):

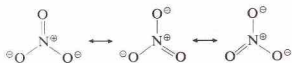


ساختار یون نیتريت، NO_2^- ، زاویه‌ای و مشابه با ساختار $SnCl_4$ است:



زاویه پیوندی این مولکول، به علت اثر زوج الکترون ناپیوندی، به جای ۱۲۰° به ۱۱۵° کاهش یافته است.

یون نیترات، NO_3^- ، مثلثی مسطح (مشابه BF_3) است:



در این یون، تمام ژوایای پیوندی $O=N-O$ برابر ۱۲۰° هستند، زیرا هیچ‌گونه وابستگی ناشی از زوج الکترون‌های ناپیوندی و پیوند دوگانه وجود ندارد. فرم‌های رزونانسی این یون، بیانگر یکسان بودن تمام پیوندهای $N-O$ هستند.

1. Square pyramid
3. Triangular planar

2. Square planar

اتم برم دارای هفت الکترون ظرفیتی است (گروه VII A). از این تعداد، پنج الکترون در تشکیل پنج پیوند با پنج اتم فلوربور درگیرند، و دو الکترون دیگر نیز یک زوج ناپیوندی به وجود آورده‌اند. زوج الکترون‌ها، به‌سبب گوشه‌های یک هشت وجهی جهت‌گیری کرده‌اند. به این ترتیب، اتم‌های BrF_5 ، یک هرم مربع‌القاعده^۱ تشکیل داده‌اند (شکل ۹ - ۵ ب). زوج الکترون ناپیوندی، وابستگی‌هایی در مولکول BrF_5 به وجود می‌آورد. چهار پیوند که اتم‌های واقع در قاعده^۲ هرم را به اتم مرکزی متصل می‌کنند، از زوج الکترون ناپیوندی دور شده‌اند و به سمت عقب رفته‌اند. در نتیجه زاویه بین اتم F واقع در رأس هرم، اتم برم، و یکی از اتم‌های F واقع در قاعده^۲ هرم (شکل ۹ - ۵ ا) بینیند، به جای ۹۰° به ۸۵° رسیده است.

لایه ظرفیتی اتم ید در یون IF_4^- دارای چهار زوج الکترون پیوندی و دو زوج ناپیوندی است:



برای توضیح بار این یون، می‌توان تصور کرد که اتم مرکزی I با گرفتن یک الکترون به صورت یون I^- با هشت الکترون ظرفیتی در آمده است. از این تعداد، چهار الکترون در تشکیل چهار زوج پیوندی به کار رفته‌اند و چهار الکترون باقیمانده نیز دو زوج ناپیوندی را به وجود آورده‌اند. این یون، با داشتن شش زوج الکترون، ساختار هشت‌وجهی دارد. زوج الکترون‌های ناپیوندی، موقعیت‌های متقابل یکدیگر را اشغال می‌کنند تا دافعه زوج الکترون‌ها به حداقل برسد (شکل ۹ - ۵ ج). در نتیجه، یون IF_4^- ، ساختار مربع مسطح^۲ دارد. رابطه^۲ بین شکل مولکولی و تعداد زوج الکترون‌های پیوندی، در جدول ۹ - ۱ نمایش داده شده است.

مفهوم دافعه زوج الکترون را می‌توان به مولکول‌ها و یون‌های دارای پیوندهای چندگانه نیز تعمیم داد. در اینجا، یک پیوند چندگانه را به‌صورت یک واحد به‌حساب می‌آوریم. برای مثال، کربن دی‌اکسید (CO_2) و هیدروژن سیانید (HCN)، مانند آن دسته از اجزای مولکولی که اتم مرکزی آنها دارای دو زوج الکترون پیوندی باشد، خطی‌اند:



مولکول کربونیل کلرید، $COCl_2$ ، ساختار سه‌گوشه‌ای مسطح^۳، مشابه ساختار BF_3 ، دارد:



البته، یک پیوند دوگانه، بیشتر از یک پیوند ساده، فضا را اشغال می‌کند. در مولکول $COCl_2$ ، پیوند دوگانه باعث نزدیک شدن پیوندهای $C-Cl$ به یکدیگر می‌شود. زاویه^۳ پیوندی، $Cl-C-Cl$ ، به جای

۹-۳ اوربیتال‌های هیبریدی

پیش‌بینی‌های مبتنی بر نظریه VSEPR، بجز چند استثنا، درست از آب درآمده‌اند، برای مثال، براساس این نظریه، مولکول متان (CH₄) چهاروجهی است زیرا لایه ظرفیتی اتم مرکزی C چهار زوج الکترون پیوندی دارد (شکل‌های ۹-۲ و ۹-۳ را ببینید). شواهد تجربی بسیاری، این پیش‌بینی را تأیید کرده است. چهار پیوند CH₄، از نظر طول و قدرت، هم‌رزدند و تمام زوایای پیوندی نیز زاویه چهار وجهی، ۱۰۹° ۲۸' هستند.

براساس نظریه پیوند ظرفیتی، یک پیوند کووالانسی شامل یک زوج الکترون (با اسپین‌های جفت‌شده) مشترک بین دو اتم است. تشکیل یک پیوند کووالانسی (شکل ۹-۴) را می‌توان نتیجه همپوشانی بین اوربیتال یک اتم (شامل یک الکترون جفت‌نشده) با اوربیتال اتم دیگر (شامل یک الکترون جفت‌نشده) دانست. در چارچوب این نظریه، چگونه می‌توان چهار وجهی بودن CH₄ را تبیین کرد؟

آرایش الکترونی حالت پایه کربن (۲p^۱ ۲p^۱ ۲s^۲ ۱s^۲)، بیانگر دو الکترون جفت‌نشده است. این تصور نادرست ممکن است پیش آید که اتم کربن فقط دو پیوند کووالانسی با اتم‌های H تشکیل دهد. اما در صورت برانگیخته‌شدن یکی از الکترون‌های ۲s به اوربیتال خالی ۲p، حالت برانگیخته کربن (۲p^۱ ۲p^۱ ۲p^۱ ۱s^۲) چهار الکترون لازم برای تشکیل پیوند دارد^۱، راستی، چگونه می‌توان الکترون‌های پیوندی CH₄ را براساس این حالت برانگیخته‌شده کربن توضیح داد؟

فرض می‌کنیم که هر یک از اوربیتال‌های پیوندی مولکول، نتیجه همپوشانی یکی از اوربیتال‌های اتمی کربن با اوربیتال ۱s یک اتم هیدروژن باشد. به علت هم‌ارز بودن چهار اوربیتال پیوندی چهاروجهی، اوربیتال‌های اتمی چهارگانه کربن باید دقیقاً یکسان باشند و محور آنها با زاویه ۲۸° ۱۰۹° از یکدیگر قرار گیرند. اما، یک اوربیتال ۲s و یک اوربیتال ۲p کربن هم‌ارز نیستند و به شیوه گفته شده نیز جهت‌گیری نکرده‌اند (شکل‌های ۹-۶ و ۹-۱۳ را ببینید). در نتیجه، نمی‌توان چنین تصویری از تشکیل پیوندها به دست داد.

این مسئله را معمولاً با استفاده از آرایش دیگری برای اتم کربن برانگیخته توضیح داده‌اند. فرض کنید که توزیع الکترونی کل لایه ظرفیتی اتم C برانگیخته - شامل یک الکترون جفت‌نشده در اوربیتال



شکل ۹-۶ همپوشانی اوربیتال‌های ۱s دو اتم هیدروژن

۱. جدا کردن یکی از الکترون‌های ۲s و برانگیختن آن انرژی می‌خواهد. اما، انرژی لازم برای این فرایند فرضی از تشکیل چهار پیوند کووالانسی مولکول CH₄ تأمین می‌شود. نکستین یک پیوند کووالانسی نیاز به انرژی دارد (بخش ۵-۷). فرایند معکوس، یعنی تشکیل یک پیوند کووالانسی، انرژی آزاد می‌کند. گرچه تشکیل CH₄ نیاز به انرژی مربوط به برانگیختن الکترون ندارد، انرژی حاصل از تشکیل دو پیوند کووالانسی، کمتر از انرژی آزاد شده دو اتم تشکیل چهار پیوند است. به این ترتیب، تشکیل CH₄ ارجح خواهد بود.

مثال ۹-۱

با استفاده از نظریه VSEPR، شکل یون‌های زیر را پیش‌بینی کنید. تمام پیوندهای موجود در این ساختارها، پیوندهای ساده‌اند. هر اتم هالوژن، فقط یک الکترون با لایه ظرفیتی اتم مرکزی به اشتراک می‌گذارد: (الف) TlCl₃⁺، (ب) AsF₆⁺ (ج) IBr₂⁺ (د) SnCl₂⁺ (ه) ClF₃⁺.

حل

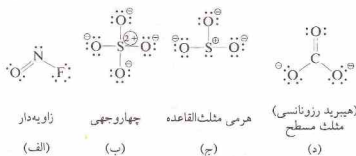
مجموع تعداد الکترون‌های ظرفیتی اتم مرکزی (A)، به اضافه یک الکترون از هر اتم هالوژن (X) متصل به آن، و موازنه یون (chg) ، تعداد کل الکترون‌های لایه ظرفیتی اتم مرکزی را به دست خواهد داد. نصف این تعداد، برابر با کل زوج الکترون‌هاست. چون هر اتم هالوژن با یک زوج الکترون به اتم مرکزی متصل شده است، تعداد اتم‌های هالوژن برابر با تعداد زوج‌های پیوندی است. تعداد زوج الکترون‌های ناپیوندی نیز با کم کردن تعداد زوج الکترون‌های پیوندی از کل الکترونها به دست می‌آید:

| شکل | تعداد زوج الکترون‌ها | | الکترون‌ها | |
|--------------|----------------------|-----------|------------|----------------|
| | ناپیوندی | پیوندی کل | کل | A + X + chg = |
| خطی | ۰ | ۲ | ۲ | ۳ + ۲ - ۱ = ۴ |
| زاویه‌دار | ۱ | ۲ | ۲ | ۵ + ۲ - ۱ = ۶ |
| خطی | ۳ | ۲ | ۵ | ۷ + ۲ + ۱ = ۱۰ |
| هرمی | ۱ | ۳ | ۴ | ۴ + ۳ + ۱ = ۸ |
| مثلث‌القاعده | | | | |
| مربع مسطح | ۲ | ۴ | ۶ | ۷ + ۴ + ۱ = ۱۲ |

مثال ۹-۲

ساختارهای لوویس و شکل مولکولی (الف) ONF₂، (ب) SO₄^{۲-}، (ج) SO₄^{۲-} یا CO₃^{۲-} را بنویسید.

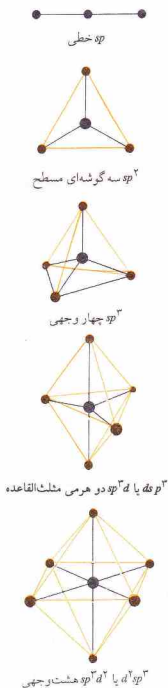
حل



(هیدرید زروانسی) مثلث مسطح (د) هرمی مثلث‌القاعده (ج) چهاروجهی (ب) زاویه‌دار (الف)

جدول ۹-۲ اوربیتال‌های هیبریدی

| اوربیتال اتمی ساده | نوع هیبرید | شکل هندسی | مثال |
|--|------------------------|---------------------|-----------|
| s, p_x | sp | خطی | $HgCl_2$ |
| s, p_x, p_y | sp^2 | سه گوشه‌ای مسطح | BF_3 |
| s, p_x, p_y, p_z | sp^3 | چهاروجهی | CH_4 |
| $d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$ | dsp^2 | مربع مسطح | PCl_4^- |
| $d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$ | dsp^3 یا sp^3d | دوهرمی مثلث‌القاعده | PF_5 |
| $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$ | d^2sp^3 یا sp^3d^2 | هشت وجهی | SF_6 |



شکل ۹-۷ جهت‌گیری اوربیتال‌های هیبریدی

۲s به اضافه سه الکترون جفت‌نشده در سه اوربیتال $2p$ - به صورت چهار بخش مساوی و هم‌شکل با آرایش چهاروجهی درآمده باشد. چون کل توزیع الکترونی مساوی چهار الکترون است، چگالی الکترون هر یک از چهار بخش مساوی به یک الکترون مربوط خواهد بود. می‌توان گفت که هر بخش نمایشگر یک الکترون در نوع جدیدی از اوربیتال اتمی - یعنی یک اوربیتال هیبریدی sp^3 - است.

توابع موجی بیانگر اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ را می‌توان به شکل ریاضی جمع زد و توابع موجی چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 را به دست آورد. نماد sp^3 نشان‌دهندهٔ تعداد و نوع اوربیتال‌های به‌کار رفته در این ترکیب ریاضی است. بالانویشت‌های این نماد بیانگر تعداد الکترون‌ها نیست.

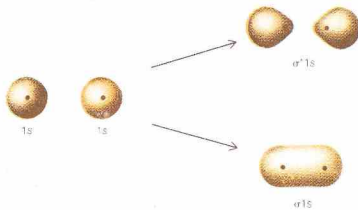
هر اوربیتال هیبریدی sp^3 دارای یک چهارم خصلت s و سه چهارم خصلت p است.

توصیف لایهٔ ظرفیتی اتم C برانگیخته براساس چهار الکترون که به‌طور جداگانه در یک اوربیتال $2s$ و سه اوربیتال $2p$ قرار گرفته باشند، یا بر مبنای چهار الکترون که در چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 هم‌ارز مستقر شده باشند، نیز معتبر است. توزیع الکترونی کل بر مبنای هر دو توصیف یکسان است. هر یک از روش‌ها، راه‌حل قابل قبولی برای معادلهٔ شرودینگر به‌دست می‌دهد. به این ترتیب، تشکیل پیوند در CH_4 را می‌توان براساس همپوشانی اوربیتال‌های $1s$ مربوط به چهار اتم H یا اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 اتم C توضیح داد.

برای توصیف نحوهٔ تشکیل پیوند در مولکول‌های دیگر از اوربیتال‌های هیبریدی دیگر استفاده می‌شود. در این مجموعه‌ها، نیازی به درگیر شدن تمام اوربیتال‌های اتمی لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی وجود ندارد. برای مثال، توابع موجی سه اوربیتال هیبریدی هم‌ارز sp^2 را می‌توان از جمع ریاضی توابع موجی یک اوربیتال s و دو اوربیتال p به‌دست آورد. یکی از سه اوربیتال p در این نمودار وارد نشده است. محورهاها سه اوربیتال هیبریدی sp^2 در یک صفحه قرار دارند و با زاویهٔ 120° از یکدیگر فاصله گرفته‌اند. این مجموعه را برای توصیف پیوندهای یک مولکول سه‌گوشه‌ای مسطح که در آن اتم مرکزی دارای سه زوج الکترون پیوندی باشد (مانند BF_3) می‌توان به‌کار برد.

مجموعه‌ای از اوربیتال‌های هیبریدی sp (حاصل از یک اوربیتال s و یک اوربیتال p اتم مرکزی) را برای توصیف چگونگی تشکیل پیوند در مولکول‌های خطی که در آنها، اتم مرکزی دارای دو زوج الکترون پیوندی باشد (مانند $HgCl_2$ یا $BeCl_2$) می‌توان به‌کار گرفت. توجه کنید که تعداد اوربیتال‌های هیبریدی در هر یک از مجموعه‌های یاد شده برابر با تعداد اوربیتال‌های اتمی ساده به‌کار رفته برای به‌دست آوردن آنهاست (مثلاً در sp ، سه اوربیتال درگیرند).

در جدول ۹-۲، اوربیتال‌های هیبریدی معمولی آورده شده‌اند و جهت‌گیری آنها نیز در شکل ۹-۷ نمایش داده شده است. در دو مجموعه از اوربیتال‌های d یعنی استفاده‌شده‌است (جدول ۹-۲ و شکل ۶-۱۴) را ببینید. اوربیتال‌های d به‌کار رفته در هر مجموعه، ممکن است از لایهٔ بیرونی اتم مرکزی یا از لایهٔ مقابل آخر باشند. مثلاً، اوربیتال‌های



شکل ۹ - تشکیل اوربیتال‌های مولکولی σ و σ^* از اوربیتال‌های اتمی $1s$

۱۶ و اتم هیدروژن دانست (شکل ۹ - ۶). این همپوشانی، منجر به تقویت (جمع) موج خواهد شد و چگالی الکترون در ناحیه بین هسته‌ها بالا خواهد رفت. جاذبهٔ هسته‌ها نسبت به این بارالکترونی اضافی، باعث باقی ماندن اتم‌ها در کنار یکدیگر می‌شود. این اوربیتال مولکولی را اوربیتال پیوندی سیگما⁺ نامند و باندها⁺ نمایش می‌دهند (شکل ۹ - ۹).

در فرایند بالا، دو اوربیتال اتمی به‌کار گرفته شدند، در نتیجه، دو اوربیتال مولکولی باید تشکیل شوند. اوربیتال مولکولی دیگر، نتیجهٔ ترکیب امواج ناهمفاز (تفریق) است. چگالی الکترون در ناحیهٔ بین هسته‌ها، پایین است. در این مورد، هسته‌ها همدیگر را دفع می‌کنند، زیرا چگالی الکترونی ناچیز بین هسته‌ها کمک چندانی به کاهش این دافعه نمی‌کند. این اوربیتال را اوربیتال ضد پیوندی سیگما⁻ (با نماد σ^*) نامند، زیرا اثر کلی آن، گسست پیوند است (شکل ۹ - ۹). اوربیتال‌های سیگما⁺ (σ) و سیگما⁻ (σ^*)، حول محور بین دو هسته، تقارن استوانه‌ای دارند. چرخش مولکول در حول این محور، تغییر قابل مشاهده‌ای در شکل اوربیتال با وجود نمی‌آورد.

نمودار ترازهای انرژی برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی $1s$ و σ و σ^* از اوربیتال‌های اتمی $1s$ دو اتم در شکل ۹ - ۱۰ نشان داده شده است. انرژی اوربیتال پیوندی سیگما⁺ پایین‌تر از هر دو اوربیتال اتمی به‌وجود آوردهٔ آن است، حال آنکه انرژی اوربیتال‌های ضدپیوندی سیگما⁻ بالاتر است. اوربیتال مولکولی پیوندی حاصل از ترکیب دو اوربیتال اتمی، نشان‌دهندهٔ کاهش انرژی و اوربیتال مولکولی ضد پیوندی، بیانگر افزایش انرژی است.

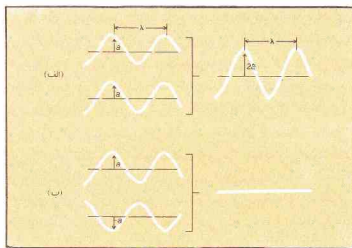
در هر اوربیتال (اتم‌ی یا مولکولی)، دو الکترون با اسپین‌های مخالف قرار می‌گیرند. در مولکول هیدروژن، دو الکترون (با اسپین‌های جفت‌شده)، اوربیتال $1s$ σ ، یعنی اوربیتال مولکولی دارای کمترین انرژی را اشغال می‌کنند. اوربیتال $1s$ σ^* ، خالی می‌ماند. نصف تفاوت تعداد الکترون‌های پیوندی و الکترون‌های ضدپیوندی، برابر با تعداد

هیبریدی هشت وجهی را می‌توان sp^3d^2 یا d^2sp^3 خواند. توجه کنید که اوربیتال‌های هیبریدی مجموعه dsp^3 (یا d^2sp^3) هم‌اکنون نیستند (بحث مربوط به مولکول‌های دو هرمی مثلث‌القاعده در بخش ۹ - ۲ را ببینید). مفهوم اوربیتال‌های هیبریدی را می‌توان برای به‌دست آوردن توصیفی تقریبی از مولکول‌های دارای یک یا چند زوج الکترون ناپیوندی در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی نیز به‌کار برد. مثلاً، در NH_3 ، می‌توان فرض کرد که اتم مرکزی N از اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 استفاده می‌کند و یکی از این اوربیتال‌ها شامل یک زوج الکترون ناپیوندی است، حال آنکه سایر اوربیتال‌ها برای تشکیل پیوند با اتم‌های H به‌کار رفته‌اند. زاویهٔ پیوندی $H-N-H$ در NH_3 (107°)، به زاویهٔ چهاروجهی اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 ($109^\circ 28'$) نزدیک است - انحراف جزئی را به اثر زوج الکترون ناپیوندی می‌توان نسبت داد.

۹ - ۴ اوربیتال‌های مولکولی

نظریه‌های ساختار مولکولی که تا اینجا با آنها آشنا شده‌ایم، تشکیل پیوند در مولکول‌ها را براساس اوربیتال‌های اتمی توضیح می‌دهند. روش اوربیتال‌های مولکولی^۱، رهیافت متفاوتی است که در آن، اوربیتال‌ها به‌طور کلی، به مولکول مربوط هستند. ساختار الکترونی یک مولکول را با قراردادن الکترون در این اوربیتال‌ها براساس ترتیب آتیا می‌توان به‌دست آورد. اوربیتال‌های مولکولی را به حروف یونانی σ (سیگما)، π (پی)، و غیره مشخص می‌کنند (مانند نمایش اوربیتال‌های اتمی با حروف s ، p و غیره)

اگر دو موج با طول موج (λ) و دامنه (a) یکسان و به‌صورت همفاز ترکیب شوند، همدیگر را تقویت خواهند کرد (شکل ۹ - ۸ الف). طول موج مربوط به موج حاصل تغییر نخواهد کرد، اما دامنهٔ موج برابر $a + a = 2a$ خواهد شد. اما دو موج کاملاً ناهمفاز، همدیگر را حذف خواهند کرد (شکل ۹ - ۸ ب)؛ «دامنه» موج برابر با $a + (-a) = 0$ خواهد بود. ترکیب امواج ممکن به صورت جمع یا تفریق آنها صورت می‌گیرد. اوربیتال‌های مولکولی H_2 را می‌توان نتیجهٔ همپوشانی اوربیتال‌های

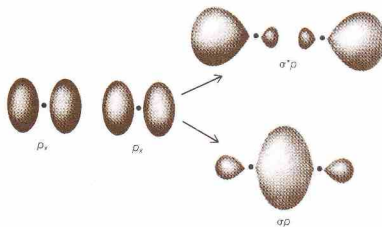


شکل ۹ - ۸ - تقویت امواج همفاز. (ب) حذف امواج ناهمفاز

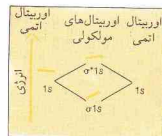
1. Method of molecular orbitals

2. Sigma bonding orbital

3. Sigma antibonding orbital



شکل ۹-۱۰ نمودار ترازهای انرژی مربوط به تشکیل اوربیتال‌های مولکولی از اوربیتال‌های ۱s دو اتم



پیوندها در مولکول است (درجه پیوند^۱):

$$[(\text{تعداد } e^- \text{ های ضدپیوندی}) - (\text{تعداد } e^- \text{ های پیوندی})] \times \frac{1}{2} = \text{درجه پیوند}$$

برای مولکول H_2

$$[(2 - 2) \times \frac{1}{2}] = 0$$

اگر بخواهیم دو اتم هلیوم را به صورت مولکول He_2 در آوریم، باید چهار الکترون را در دو اوربیتال مولکولی قرار دهیم. چون اوربیتال ۱s با دو الکترون پر می‌شود، دو الکترون دیگر را باید در اوربیتال $1s^*$ جای دهیم. در این صورت درجه پیوند در He_2 برابر است با:

$$[(2 - 4) \times \frac{1}{2}] = -1$$

شکل ۹-۱۱ تشکیل اوربیتال‌های مولکولی از اوربیتال‌های اتمی p

پی (نماد π) و یک اوربیتال مولکولی ضدپیوندی پی (نماد π^*) به وجود می‌آوردند. اوربیتال‌های پی، حول محور بین هسته‌ای، تقارن استوانه‌ای ندارند. بلکه همپوشانی پهلو به پهلو اوربیتال‌های p منجر به تشکیل یک اوربیتال π شامل دو ناحیه چگالی پی می‌شود که در بالا و پایین محور بین هسته‌ای قرار دارند (شکل ۹-۱۱ را ببینید). اما اثر کلی اوربیتال π ، نگهداشتن اجزای مولکول است. اوربیتال π^* ، چگالی الکترونی کمتری در ناحیه بین هسته‌ها دارد (شکل ۹-۱۱ را ببینید). در نتیجه، اثر کلی اوربیتال π^* ، گسیختن پیوند است.

اوربیتال‌های p_y که در شکل ۹-۱۱ نمایش داده نشده‌اند نیز از پهلو به یکدیگر نزدیک می‌شوند. این اوربیتال‌ها، مجموعه دیگری از اوربیتال‌های π و π^* به وجود می‌آوردند که بر دسته اول عمودند. دو اوربیتال π p_x ، هم انرژی‌اند و همچنین دو اوربیتال π^* نیز انرژی یکسان دارند. به این ترتیب، شش اوربیتال مولکولی از دو مجموعه اوربیتال‌های $2p$ تشکیل می‌شود - یک $2p_x$ ، یک $2p_y$ ، دو $2p_z$ و دو $2p_x^*$. این شش اوربیتال همراه با دو اوربیتال حاصل از اوربیتال‌های اتمی $2s$ ، جمعاً هشت اوربیتال مولکولی مربوط به اوربیتال‌های اتمی $n=2$ و m دو اتم را به دست می‌دهند. برای نمایش فرایندها از نمودار این اوربیتال‌های مولکولی، مولکول‌های دو اتمی جور هسته عناصر تناوب دوم (مولکول‌های

مولکول He_2 نمی‌تواند وجود داشته باشد، اثر شکندگی الکترون‌های ضدپیوندی، اثر پیوندی الکترون‌های ظرفیتی را خنثی خواهد کرد. شواهدی درباره موجودیت یون مولکول هیدروژن، H_2^+ ، و یون مولکول هلیوم، He_2^+ ، در شرایط مناسب در دست است. یون مولکول هیدروژن شامل دو پروتون (هسته‌های H) و یک الکترون در اوربیتال $1s$ است. در نتیجه، درجه پیوند در H_2^+ برابر با $\frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2}$ می‌باشد. یون مولکول هلیوم شامل دو هسته هلیوم و سه الکترون است که دو تای آنها در اوربیتال $1s$ و الکترون دیگر در اوربیتال $1s^*$ قرار دارد. به این ترتیب، درجه پیوند در He_2^+ برابر با $\frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$ خواهد بود.

از ترکیب دو اوربیتال $2s$ ، دو اوربیتال‌های مولکولی σ و σ^* مانند آنچه که از اوربیتال‌های $1s$ تشکیل شد، به وجود خواهد آمد. اما اوربیتال‌های مولکولی حاصل از اوربیتال‌های اتمی $2p$ ، اندکی پیچیده‌ترند. سه اوربیتال $2p$ یک اتم در جهت مشخصات x ، y ، و z قرار گرفته‌اند. اگر فرض کنیم که تشکیل یک مولکول دو اتمی، مستلزم نزدیک شدن اوربیتال‌های اتمی در طول محور x باشد، در آن صورت، نتیجه همپوشانی آنها تشکیل اوربیتال‌های مولکولی پیوندی $2p_x$ و ضد پیوندی $2p_x^*$ (شکل ۹-۱۱) خواهد بود. تمام اوربیتال‌های سیگما، حول محور بین هسته‌ای، کاملاً متقارن هستند.

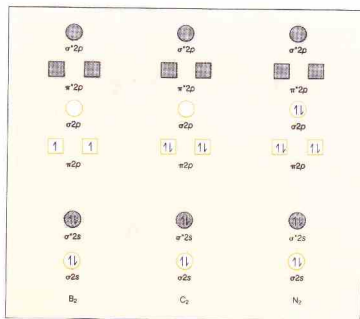
در تشکیل یک مولکول دو اتمی (شکل ۹-۱۱)، اوربیتال‌های اتمی p_z از پهلو به یکدیگر نزدیک می‌شوند و یک اوربیتال مولکولی پیوندی

است که اوربیتال‌های مولکولی σ و σ^* حاصل از اوربیتال‌های s پایدار می‌شوند (انرژی پایین‌تر)، و اوربیتال‌های مولکولی σ و σ^* حاصل از اوربیتال‌های $2p$ ناپایدارتر می‌گردند (انرژی بالاتر). این اثر موجب پیدایش ترتیب آنبیای نشان‌داده شده در شکل ۹-۱۲ الف می‌شود. تفاوت مهم بین شکل‌های $2p-9$ الف و $2p-9$ ب در آن است که در (الف)، اوربیتال $2p$ از تراز پایین‌تر از دو اوربیتال هم‌انرژی $2p$ به بالای این دو اوربیتال جایجا شده است. ترتیب نشان داده شده در (الف) در مورد مولکول‌هایی از Li_2 تا N_2 صادق است.

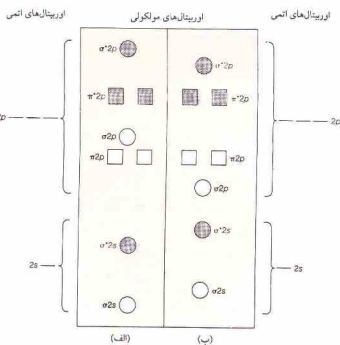
لیتیم به گروه IA تعلق دارد و هر اتم Li دارای یک الکترون ظرفیتی است. در نتیجه، مولکول Li_2 دارای دو الکترون با اسپین‌های مخالف در پایین‌ترین اوربیتال، یعنی اوربیتال $\sigma 2s$ است. درجه پیوند در Li_2 برابر $1 = (2 - 0) \times \frac{1}{2}$ است.

اگر بخواهیم مولکول Be_2 تشکیل دهیم، چهار الکترون را باید در نظر بگیریم، زیرا هر اتم Be دارای دو الکترون $2s$ است. اوربیتال $2s$ با دو الکترون پر می‌شود. دو الکترون دیگر در اوربیتال $\sigma^* 2s$ قرار می‌گیرند. اثر کلی دو الکترون پیوندی و دو الکترون ضد پیوندی، عدم تشکیل پیوند است. درجه پیوند برابر با $0 = (2 - 2) \times \frac{1}{2}$ می‌باشد و مولکول Be_2 وجود ندارد.

نمودارهای تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای مولکول‌های B_2 ، C_2 ، N_2 به شکل ۹-۱۳ نمایش داده شده است. اوربیتال‌ها، از پایین به بالا و براساس ترتیب آنبیای (الف) رزم شده‌اند. هر نمودار با قراردادن تعداد صحیح الکترون، یکی پس از دیگری، در پایین‌ترین اوربیتال مولکولی در دسترس، به دست آمده است. ضمن پرکردن اوربیتال‌ها، قساعده هوند رعایت شده است. دو اوربیتال $2p$ π ، دارای انرژی یکسانند، و پیش از زوج کردن الکترون‌ها، یک الکترون در هر اوربیتال قرار داده می‌شود.



شکل ۹-۱۳ نمودارهای تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای B_2 ، C_2 ، و N_2



شکل ۹-۱۴ ترتیب آنبیای برای مولکول‌های دو اتمی جور هسته عناصر تناوب دوم. (الف) Li_2 تا N_2 ، (ب) O_2 و F_2

مشکل از دو اتم یکسان از عناصر تناوب دوم) را در نظر می‌گیریم. دو ترتیب آنبیای برای این مولکول‌ها وجود دارد (شکل ۹-۱۲). ترتیب اول (الف) به مولکول‌های Li_2 تا N_2 مربوط است؛ ترتیب دوم (ب) به O_2 و F_2 .

درک ترتیب دوم (ب) آسان‌تر است. در این روش، ترتیب آنبیای انرژی اوربیتال‌ها استوار است. انرژی یک اوربیتال مولکولی به انرژی اوربیتال‌های اتمی به کار رفته در تشکیل آنها و به میزان و نوع همپوشانی بین این اوربیتال‌های اتمی بستگی دارد. چون انرژی اوربیتال‌های $2s$ کمتر از اوربیتال‌های $2p$ است، انرژی اوربیتال‌های مولکولی حاصل از اوربیتال‌های $2s$ نیز کمتر از اوربیتال‌های مولکولی حاصل از اوربیتال‌های $2p$ خواهد بود. چون میزان همپوشانی اوربیتال‌های $2p$ در تشکیل اوربیتال $\sigma 2p$ بیشتر از همپوشانی اوربیتال‌های $2p$ در تشکیل اوربیتال $\pi 2p$ می‌باشد، انرژی اوربیتال $\sigma 2p$ پایین‌تر از اوربیتال‌های مولکولی هم‌انرژی $\pi 2p$ است. اوربیتال‌های ضد پیوندی هر نوع، بیانگر افزایش انرژی به میزان برابر با کاهش انرژی مربوط به اوربیتال‌های پیوندی همان نوع است. این ترتیب آنبیای، در مورد O_2 و F_2 نیز صادق است.

در تکوین ترتیب نشان داده شده در (ب)، فرض بر این است که اوربیتال‌های $2s$ فقط با یکدیگر همپوشانی می‌کنند و اوربیتال‌های $2p$ به کار رفته برای تشکیل اوربیتال‌های σ و σ^* نیز فقط مجبور به همپوشانی با یکدیگرند. این تقریب در صورتی معتبر است که انرژی اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ بسیار متفاوت باشند (همان‌طور که در O و F هستند). اگر انرژی اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ به همدیگر نزدیک باشند، برهمکنش $s-p$ نیز رخ خواهد داد. نتیجه این برهمکنش اضافی آن

جدول ۹-۳ خواص مولکول‌های دو اتمی متشکل از عناصر تناوب دوم

| مولکول | σ_{2s} | σ_{2s}^* | π_{2p} | π_{2p}^* | σ_{2p} | σ_{2p}^* | طول پیوند (pm) | طرازی پیوند انرژی پیوند الکترونی (kJ/mol) | جذبشده |
|---------------|---------------|-----------------|------------|--------------|---------------|-----------------|----------------|---|--------|
| Li_2 | ۲ | ۲ | ۰ | ۰ | ۱ | ۱ | ۲۶۷ | ۱۰۶ | ۰ |
| Be_2 | ۲ | ۲ | ۰ | ۰ | ۰ | ۰ | - | - | - |
| B_2 | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۱ | ۱ | ۱۵۹ | ۲۸۹ | ۲ |
| C_2 | ۲ | ۲ | ۴ | ۴ | ۲ | ۲ | ۱۶۱ | ۶۲۷ | ۰ |
| N_2 | ۲ | ۲ | ۴ | ۴ | ۳ | ۳ | ۱۱۰ | ۹۲۱ | ۰ |
| O_2 | ۲ | ۲ | ۴ | ۴ | ۲ | ۲ | ۱۲۱ | ۴۹۴ | ۲ |
| F_2 | ۲ | ۲ | ۴ | ۴ | ۲ | ۲ | ۱۲۲ | ۱۵۵ | ۰ |
| Ne_2 | ۲ | ۲ | ۴ | ۴ | ۰ | ۰ | - | - | - |

الف) فقط در حالت بخار و در دمای بالا وجود دارد.
ب) وجود ندارد.

تناوب دوم در جدول ۹-۳ آمده است. با افزایش تعداد پیوندها، طول پیوندها کوتاه‌تر و قدرت آنها بیشتر می‌شود. قوی‌ترین پیوندها به N_2 تعلق دارند که اتم‌های N با یک پیوند سه‌گانه به یکدیگر وصل شده‌اند. مولکول‌هایی که درجه پیوند آنها براساس این روش، برابر یا صفر پیش‌بینی شود (Be_2 و Ne_2)، وجود ندارند.

برای یون‌های دو اتمی نیز می‌توان نمودارهای اوربیتال مولکولی رسم کرد. نمودارهای مربوط به کاتیون‌های N_2^+ و O_2^+ را با حذف یک الکترون، به ترتیب، از نمودارهای N_2 و O_2 می‌توان به‌دست آورد. نمودار آنیون‌های O_2^- (سوپراکسید) و O_2^{2-} (پرواکسید) را، به ترتیب با افزودن یک و دو الکترون به نمودار O_2 می‌توان رسم کرد. نمودار یون استیلید، C_2^{2-} ، نتیجه افزایش دو الکترون به نمودار C_2 است.

برای مولکول‌های مانند CO، NO نیز همین‌گونه اوربیتال‌های مولکولی، گرچه اندکی واپیچیده، می‌توان تشکیل داد. در اغلب موارد، هر دو روش آنبا را، با نتایج کیفی یکسان می‌توان به‌کار گرفت. اما، ترتیب واقعی نامشخص است.

چون CO با N_2 هم‌الکترون است (هر مولکول دارای ده الکترون ظرفیتی) نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی CO مشابه با نمودار N_2 است (شکل ۹-۱۳). در نتیجه، درجه پیوند در مولکول کربن مونوکسید برابر ۳ است. انرژی تفکیک مولکول CO تقریباً برابر با انرژی تفکیک N_2 است.

گفته‌بودیم که ترسیم نمودار ساختار لوویس برای مولکولی که تعداد الکترون‌های ظرفیتی آن فرد باشد، امکان‌پذیر نیست. نیتروژن اکسید، NO، چنین مولکولی است. چون تعداد الکترون‌های ظرفیتی N و O، به ترتیب پنج و شش می‌باشد، کل الکترون‌های ظرفیتی NO برابر یازده است. نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی NO در شکل ۹-۱۵ داده شده است. چون تعداد الکترون‌های پیوندی برابر با هشت و تعداد الکترون‌های ضدپیوندی برابر با سه می‌باشد، درجه پیوند برابر با $(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$ است. در نتیجه، نیتروژن اکسید، پارامغناطیسی است.

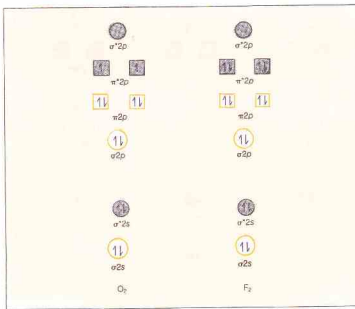
در مورد B_2 ، مولکول دارای شش الکترون است (سه الکترون از هر اتم B، زیرا B در گروه III A قرار دارد). دو الکترون اول در اوربیتال σ_{2s} قرار داده می‌شوند، و دو الکترون بعدی در اوربیتال π_{2p}^* است. آخرین زوج الکترون در اوربیتال‌های جداگانه π_{2p} جای می‌گیرند. در نتیجه، مولکول B_2 دارای دو الکترون جفت نشده و پارامغناطیسی است. پارامغناطیسی بودن مولکول B_2 ، ترتیب آنی (الف) را تأیید می‌کند. در صورت تبعیت از شیوه آنی (ب)، دو الکترون آخر، با اسپین‌های زوج شده باید در اوربیتال σ_{2p} قرار می‌گرفتند و مولکول دیامغناطیسی می‌شد. درجه پیوند در مولکول B_2 برابر با $(4 - 2) = 1\frac{1}{2}$ است.

نمودارهای C_2 و N_2 را، به ترتیب با افزودن هشت و ده الکترون می‌توان به‌دست‌آورد. توجه کنید که درجه پیوند برای C_2 برابر با ۲ و برای N_2 برابر با ۳ است. هیچ‌کدام از این مولکول‌ها الکترون جفت‌نشده ندارند. نمودارهای اوربیتال مولکولی برای O_2 و F_2 در شکل ۹-۱۴ داده شده‌اند؛ ترتیب آنی (ب) به‌کار گرفته شده است. نمودار O_2 را با قراردادن دوازده الکترون (شش الکترون از هر اتم O) در اوربیتال‌های مولکولی به‌دست آورده‌ایم. دو الکترون آخری به‌طور جداگانه، در اوربیتال‌های π_{2p}^* قرار می‌گیرند. به این ترتیب، مولکول O_2 دارای دو الکترون جفت نشده و پارامغناطیسی است. درجه پیوند O_2 برابر با $2 = (8 - 4)$ است. ساختار لوویس برای O_2 ،



قابل قبول نیست. گرچه این ساختار پیوند دوگانه مولکول O_2 را نشان می‌دهد، اما دو الکترون جفت نشده را مشخص نمی‌کند. در نمودار F_2 ، چهارده الکترون به‌کار گرفته شده است (از هر اتم F تعداد هفت الکترون). درجه پیوند در مولکول F_2 برابر با ۱ است.

خلاصه‌ای از مولکول‌های دو اتمی جور هسته متشکل از عناصر



شکل ۹-۱۴ نمودارهای تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای O_2 و F_2



شکل ۹ - ۱۷ آرایش هندسی اتیلن (شکل اوربیتال‌های p که از همپوشانی آنها، یک پیوند π تشکیل می‌شود، ساده شده است؛ پیوندهای σ به صورت خط نمایش داده شده‌اند.)

بین هسته‌ای، متقارن هستند، چرخش حول پیوند امکان‌پذیر است. چرخش حول پیوند $C-C$ باعث تغییر آرایش اتم‌ها می‌شود (شکل ۹ - ۱۶).

الگوی تشکیل پیوند در مولکولی که دارای دو یا چند پیوند مضاعف باشد نیز از اسکلت پیوندهای سیگمای مولکول (چارچوبی از اتم‌ها که با پیوندهای ساده به یکدیگر متصل شده‌اند) به دست می‌آید. اسکلت پیوندهای σ در مولکول اتیلن به صورت زیر است:



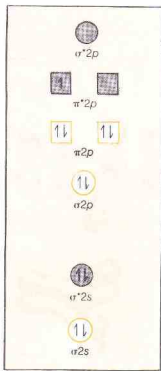
مولکول اتیلن، مسطح است و پیوندهای سیگمای پیرامون اتم C به صورت سه گوشه‌ای مسطح (الگوری پیش‌بینی شده به وسیله نظریه VSEPR) قرار گرفته‌اند. زوایای پیوندی $H-C-H$ برابر با 118° و زوایای پیوندی $C-C-H$ برابر با 121° هستند. این مقدار، به زوایای ساختار سه گوشه‌ای مسطح، یعنی 120° ، نزدیک‌اند (شکل ۹ - ۱۷).

شکل هندسی این مولکول را با فرض به کارگیری اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 اتم C برای تشکیل اسکلت پیوندی σ می‌توان تبیین کرد. یکی از سه اوربیتال $2p$ مربوط به اتم کربن، در تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 شریک نشده است. این اوربیتال‌های $2p$ ، بر صفحه مولکول عمودند و از همپوشانی آنها، اوربیتال پیوندی π تشکیل می‌شود (شکل ۹ - ۱۷). چگالی الکترونی پیوند π در بالا و پایین صفحه مولکول قرار دارد. چرخش آزاد حول اتصال $C-C$ ، بدون تشکیل این پیوند π امکان‌پذیر نیست.

اسکلت پیوندهای سیگمای استیلن به صورت زیر است:



این مولکول خطی است (نظریه VSEPR نیز خطی بودن آن را پیش‌بینی می‌کند). هر یک از اتم‌های C با استفاده از اوربیتال‌های هیبریدی sp (خطی)، دو پیوند σ تشکیل می‌دهند. دو اوربیتال از سه اوربیتال $2p$ اتم C در تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی sp شرکت نمی‌کنند. از همپوشانی این اوربیتال‌های $2p$ ، دو اوربیتال مولکولی پیوندی π تشکیل می‌شوند

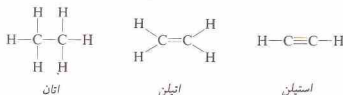


شکل ۹ - ۱۵ نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای NO

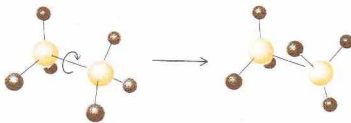
مولکول NO دارای یک الکترون جفت نشده در یک اوربیتال $2p \pi^*$ است.

۹ - ۵ اوربیتال‌های مولکولی در اجزای چند اتمی

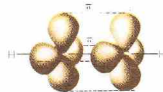
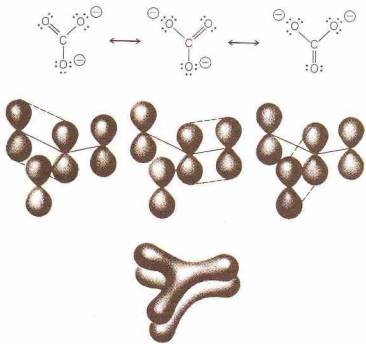
برای مولکول‌هایی که بیش از دو اتم داشته باشند، مانند H_2O و NH_3 نیز می‌توان اوربیتال‌های مولکولی را به دست آورد. در هر مورد، تعداد اوربیتال‌های مولکولی به دست آمده برابر با تعداد اوربیتال‌های اتمی به کار گرفته شده است و اوربیتال‌های مولکولی، تمام مولکول را شامل می‌شوند. اما در اغلب موارد، فقط کافی است که اوربیتال‌های مولکولی مستقر بین دو اتم مجاور را در نظر بگیریم. هر مولکول‌های زیر را ملاحظه کنید.



هر یک از اتم‌های C در اتان، با استفاده از اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 ، با اتم کربن دیگر و همچنین با سه اتم H ، تعداد چهار پیوند σ تشکیل می‌دهد (شکل ۹ - ۱۶). در نتیجه، تمام زوایای پیوندی برابر $109^\circ 28'$ ، یعنی زاویه چهار وجهی‌اند. چون اوربیتال‌های پیوندی σ در حول محور



شکل ۹ - ۱۶ چرخش حول پیوند $C-C$ در اتان



شکل ۹-۱۸ تشکیل پیوندهای π استیپان. (شکل اوربیتال‌ها ساده شده است؛ پیوندهای σ به صورت خط نمایش داده شده‌اند.)

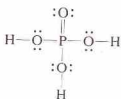
(شکل ۹-۱۸). توجه کنید که پیوند π دارای دو مرکز چگالی بار است که در دو طرف محور اسکلت پیوندی σ قرار دارند.

پیوندهای دوگانه اتیلن و استیلن، در بین دو هسته کربن مستقرند. در برخی از مولکول‌ها و یون‌ها، پیوندهای چند مرکزی (یا نامستقر) وجود دارند که در آنها برخی از الکترون‌های پیوندی با بیش از دو اتم پیوند دارند. توصیف این اجزاء با روش نظریه پیوند ظرفیتی مستلزم استفاده از ساختارهای رزونانسی است.

یون کربنات (شکل ۹-۱۹)، نمونه خوبی از پیوندهای نامستقر را به دست می‌دهد. این یون، سه گونه‌ای مسطح است و هر زاویه پیوندی $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ برابر با 120° می‌باشد. اتم کربن با استفاده از اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 ، اسکلت پیوندی σ را تشکیل داده است. یکی از اوربیتال‌های $2p$ در مجموعه هیبریدی sp^2 به کار گرفته نشده است. این اوربیتال $2p$ بر صفحه یون عمود است و با اوربیتال‌های $2p$ مشابه مربوط به اتم‌های O همپوشانی می‌کند (شکل ۹-۱۹). با در نظر گرفتن همپوشانی بین اوربیتال $2p$ کربن با یکی از اوربیتال‌های $2p$ هر یک از سه اتم اکسیژن، می‌توان ساختارهای رزونانسی این یون را به دست آورد. البته، اوربیتال $2p$ اتم C به طور همزمان می‌تواند با اوربیتال $2p$ هر سه اتم O همپوشانی یابد. نتیجه این همپوشانی، سیستمی از اوربیتال‌های مولکول است که تمام اتم‌های یون CO_3^{2-} را فرا می‌گیرد. ساختار سولفور تری‌اکسید، SO_3 ، و یون نترات، NO_3^- ، نیز مشابه ساختار CO_3^{2-} است.

شکل ۹-۱۹ سهیم پیوند π چند مرکزی در یون کربنات و رابطه آن با ساختارهای رزونانسی

با قرار دادن یک پیوند دوگانه در ساختار



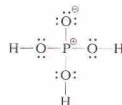
قاعده هشتایی در مورد اتم P نقض خواهد شد (زیرا اتم P دارای پنج پیوند شده است)، و بارهای قراردادی نیز حذف می‌شوند. در مثال‌های قبلی، پیوند π نتیجه همپوشانی دو اوربیتال p بود. در اینجا، پیوند π از همپوشانی یک اوربیتال $3p$ پر شده اتم اکسیژن با یک اوربیتال $3d$ خالی اتم فسفر تشکیل می‌شود. به این ترتیب، نمونه‌ای از پیوند $p\pi-d\pi$ است.

پوندهای برای تأیید پیوند دوگانه در این ساختار در دست است. طول پیوند $\text{P}-\text{O}$ که در ساختار به صورت پیوند دوگانه نشان داده شده، 152 pm می‌باشد که کوتاه‌تر از سایر پیوندهای $\text{P}-\text{O}$ (پیوندهای ساده به طول 157 pm) است.

اما، طول محاسبه شده برای پیوند ساده $\text{P}-\text{O}$ بر اساس شعاع اتمی، 176 pm است. در نتیجه، حتی پیوندهایی که در ساختار این مولکول به صورت ساده نوشته شده‌اند، کوتاه‌تر از میزان پیش‌بینی شده‌اند. کوتاه‌تر شدن این پیوندها را می‌توان با توجه به بر هم‌کش $p\pi-d\pi$ ، مشهور به تشکیل پیوند برگشتی، تبیین کرد که در تمام پیوندهای $\text{P}-\text{O}$ (به میزان کمتر از 1 درجه پیوند) رخ می‌دهد. یون

۹-۶ پیوند $p\pi-d\pi$

ساختار لوویس برای فسفریک اسید ($\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_7$) به صورت زیر است:



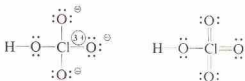
قاعده هشتایی، در مورد تمام اتم‌های این ساختار رعایت شده است. اما، در بسیاری از ترکیبات فسفردار، اتم P بیش از چهار پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد (برای مثال، PF_6^-). لایه ظرفیتی اتم P دارای اوربیتال‌های $3d$ در دسترس است و محدودیت تشکیل چهار پیوند کووالانسی (قاعده هشتایی) در مورد P صادق نیست.

شده است.

در یون سولفات



تمام پیوندهای S—O هم‌مدارند و طول آنها، ۱۴۹ pm، بیانگر وجود خصیلت $pxz-dxz$ در آنهاست. ساختار لوویس و ساختار پیوند دوگانهٔ پرکلریک اسید، HClO_4 ، به قرار زیر است.



طول سه پیوند Cl—O (پیوندهایی که به‌صورت دوگانه نمایش داده شده‌اند) برابر ۱۴۱ pm است؛ طول پیوند Cl—O ساده ۱۶۴ pm می‌باشد. طول پیوند Cl—O در یون پرکلرات (ClO_4^-) برابر با ۱۴۶ pm است. چون طول پیوند Cl—O ساده ۱۶۵ pm است، تمام پیوندهای Cl—O، در یون و مولکول، دارای برهمکنش $pxz-dxz$ هستند.

برای توصیف ساختار هر یک از این اسیدها می‌توان از ساختار لوویس یا نمایش پیوند دوگانه استفاده کرد. در مورد ساختار لوویس، کوتاه بودن پیوندی که در شیوه پیوند دوگانه به صورت پیوند دوگانه نمایش داده شده است را می‌توان به جاذبه بین بارهای مثبت و منفی نسبت داد. در هر دو روش، باید بر همکنش $pxz-dxz$ را برای توضیح کوتاه بودن پیوندها، حتی پیوندهای ساده، به کار گرفت.

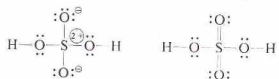
نسفات اغلب به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



خطاهای نقطه چین، نشان‌دهندهٔ بر همکنش‌های $pxz-dxz$ هستند. طول تمام پیوندها در این ساختار، ۱۵۴ pm است.

ترکیباتی که در آنها یک عنصر نافلز تناوب سوم (Si، P، S، یا Cl) به N، O، یا F متصل باشد، پیوند $pxz-dxz$ اهمیت پیدا می‌کند. چون در لایهٔ ظرفیتی نافلزهای تناوب دوم، اوربیتال‌های d وجود ندارد، اگر عنصری از این تناوب در مرکز قرار گرفته باشد، پیوند $pxz-dxz$ تشکیل نخواهد شد. چنین ترکیباتی (مثلاً، HONO) می‌توانند پیوندهای دوگانه داشته باشند، اما این پیوندها با استفاده از اوربیتال‌های s یا p به وجود می‌آیند.

ساختار لوویس و ساختار پیوند دوگانهٔ سولفوریک اسید، H_2SO_4 ، به صورت زیر است:



طول پیوندهای S—O در این مولکول ۱۵۴ pm (برای پیوندهایی که به‌صورت ساده نمایش داده شده‌اند) و ۱۴۲ pm (برای پیوندهایی که به‌صورت دوگانه نشان داده شده‌اند) است. اما، طول محاسبه شده برای پیوند سادهٔ S—O (۱۷۰ pm)، بلندتر از هر دو طول پیوند اندازه‌گیری شده است، و بر همکنش $pxz-dxz$ برای تمام پیوندهای S—O پیشنهاد

چکیدهٔ مطالب

مولکول‌هایی وجود دارند که آرایش الکترونی آنها با آنچه که براساس اصل هشتایی پیش‌بینی می‌شود تفاوت دارد. تعداد الکترون‌های ظرفیتی در برخی از مولکول‌ها فرد است؛ در نتیجه، یکی از اتم‌ها باید الکترون نشده داشته باشد. لایهٔ ظرفیتی مولکول‌های دیگر، بیشتر یا کمتر از هشت الکترون دارد. در نتیجه، ساختارهای پیوند ظرفیتی این مولکول‌ها از اصل هشتایی لوویس پیروی نمی‌کنند.

آرایش هندسی اتم‌ها در مولکول‌ها و یونها را با استفاده از نظریهٔ دافعه زوج الکترون لایهٔ ظرفیتی می‌توان پیش‌بینی کرد. در اجزای کوالانسی که دارای اتم مرکزی هستند، زوج الکترون‌های لایهٔ ظرفیتی این اتم مرکزی برای کاهش اثر دافعهٔ بین زوج الکترون‌ها، بیشترین فاصله را از یکدیگر اختیار می‌کنند. به این ترتیب، شکل مولکول یا یونها، نتیجهٔ دافعهٔ این زوج الکترون‌هاست. در تعیین آرایش هندسی یک مولکول یا یون، زوج الکترون‌های پیوندی و ضد پیوندی اتم مرکزی را در نظر می‌گیریم. این روش را می‌توان برای مولکول‌های پیچیده‌تر و برای هیبریدهای رزونانسی نیز به کار برد.

شکل مولکول‌ها و یونها کوالانسی را براساس نظریهٔ دافعه زوج الکترون‌های لایهٔ ظرفیتی می‌توان توضیح داد. توصیف این شکل‌ها براساس شکل اوربیتال‌های اتمی و نظریهٔ پیوند ظرفیتی، دشوار است. تعیین شکل هندسی اجزای کوالانسی براساس هوشناسی اوربیتال‌های اتمی را با روش

اوربیتال‌های هیبریدی نیز امکان‌پذیر است. در این روش توابع موجی اوربیتال‌های اتمی مربوط به اتم مرکزی به صورت ریاضی جمع (یا هیبریدی) می‌شوند تا توابع موجی مجموعه‌ای از اوربیتال‌های هیبریدی به دست آیند. با استفاده از این اوربیتال‌های هیبریدی، تشکیل پیوند و شکل هندسی این اجزاء را براساس همپوشانی اوربیتال می‌توان توضیح داد.

تشکیل پیوند در مولکول‌ها و یونها را با روش اوربیتال‌های مولکولی نیز می‌توان توصیف کرد. در این روش، تشکیل پیوند در مولکول‌ها بر مبنای اوربیتال‌های مستقر بر روی اتم‌های ساختار توضیح داده نمی‌شود. اوربیتال‌های مولکولی، به تمام مولکول‌ها تعلق دارند. ساختار الکترونی مولکول‌ها را با قرار دادن الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی و با رعایت ترتیب آلفا می‌توان به دست آورد. اوربیتال‌های مولکولی، متنوع هستند (اوربیتال‌های سیگما و پی‌توجه داده شدند) و برای هر نوع اوربیتال مولکولی، اوربیتال‌های پیوندی و ضد پیوندی وجود دارند. درجهٔ پیوند یک مولکول دو اتمی برابر با نصف تعداد الکترون‌های پیوندی منهای نصف تعداد الکترون‌های ضد پیوندی است.

در ترکیبات مربوط به عناصر تناوب سوم و تناوب‌های بالاتر، اتم‌های این عناصر ممکن است در پیوند $pxz-dxz$ درگیر شوند. پیوند $pxz-dxz$ هوشناسی یک اوربیتال d مربوط به یون اتم‌های یکا اوربیتال p اتم دیگر است. برای مثال،

پسروی نمی‌کند. اما، ساختار دارای پیوند $dt - dt$ ، $pt - pt$ ، بار قراردادی ندارد. در نتیجه، و لحاظ آنترژی، مناسب‌تر از ساختار لوویس است که در آن بار قراردادی وجود دارد.

در فسفریک اسید، اتم P می‌تواند با استفاده از اوربیتال $3d$ ، با یک اتم O که اوربیتال $2p$ را به کار می‌گیرد، پیوند π تشکیل دهد. در ساختار حاصل، اتم P دارای پنج پیوند و الکترونی است و به این ترتیب، از قاعدهٔ هشتایی

مفاهیم کلیدی

Antibonding molecular orbital اوربیتال مولکولی ضد پیوندی (بخش 9 - 4). یک اوربیتال مولکولی که در آن، چگالی الکترون در ناحیهٔ بین هسته‌های کم است، یا انرژی و الکترون موجود در یک اوربیتال مولکولی ضد پیوندی، بالاتر از انرژی آنها در اوربیتال‌های اتمی به کار رفته برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضد پیوندی است.

Bonding molecular orbital اوربیتال مولکولی پیوندی (بخش 9 - 4). یک اوربیتال مولکولی که در آن، چگالی الکترون در ناحیهٔ بین هسته‌های زیاد است، یا انرژی و الکترون موجود در یک اوربیتال مولکولی پیوندی، پایین‌تر از انرژی آنها در اوربیتال‌های اتمی به کار رفته برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضد پیوندی است.

Bonding pair of electrons زوج الکترون پیوندی (بخش 9 - 2). در یک مولکول دو اتمی، نصف تعداد الکترون‌های به کار رفته برای تشکیل پیوند کووالانسی بین دو اتم است.

Bond order درجهٔ پیوند (بخش 9 - 4). در یک مولکول دو اتمی، نصف تعداد الکترون‌های پیوندی منهای نصف تعداد الکترون‌های ضد پیوندی است.

Hybridization هیبرید شدن (بخش 9 - 3). مفهومی که در نظریهٔ پیوند ظرفیتی به کار می‌رود و در آن، توابع موجی اوربیتال‌های اتمی مربوط به اتم به صورت ریاضی ترکیب می‌شوند تا توابع موجی مربوط به مجموعهٔ جدیدی از اوربیتال‌های هیبریدی هم‌راز به وجود آید. با استفاده از این اوربیتال‌های هیبریدی، تشکیل پیوند در اجزای کووالانسی معینی را براساس همپوشانی

اوربیتال می‌توان توصیف کرد.

Molecular orbital اوربیتال مولکولی (بخش 9 - 4). اوربیتال مربوط به یک مولکول، نه به یک اتم.

Nonbonding pair of electrons, lone pair of electrons زوج الکترون ناپیوندی، زوج الکترون آزاد (بخش 9 - 2). یک زوج الکترون مربوط به یک اتم که در تشکیل پیوندها در یک مولکول یا یون شرکت نمی‌کند. $dt - dt$ پیوند $pt - pt$ (بخش 9 - 6). نوعی پیوند π که از همپوشانی یک اوربیتال p و یک اوربیتال d به وجود آید.

π bond پیوند π بی (بخش 9 - 4). پیوندی کووالانسی که در آن، چگالی الکترون در دو ناحیه، در بالا و پایین محور اتصال دو هسته، قرار دارد.

sigma bond پیوند سیگما (بخش 9 - 4). پیوندی کووالانسی که چگالی الکترونی بالاتری در ناحیهٔ بین دو هسته دارد و به صورت متقارن پیرامون محور اتصال دو هسته قرار دارد.

Valence-bond theory نظریهٔ پیوند ظرفیتی (بخش 9 - 3). نظریه‌ای که پیوند کووالانسی را نتیجهٔ همپوشانی دو اوربیتال اتمی، هر کدام با یک الکترون جفت شده، فرض می‌کند.

Valence-shell-electron-pair repulsion دافعهٔ زوج الکترون لایهٔ ظرفیتی (بخش 9 - 2). نظریه‌ای که پیش‌بینی شکل یک مولکول یا یون کووالانسی را بر اساس دافعهٔ بین زوج الکترون‌های پیوندی و ناپیوندی موجود در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی را امکان‌پذیر می‌کند.

مسائل *

نظریهٔ VSEPR؛ اوربیتال‌های هیبریدی

زیر را پیش‌بینی کنید. تمام پیوندها ساده‌اند. فرض کنید که هر هالوژن برای تشکیل پیوند، یک الکترون در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی به اشتراک می‌گذارد. (الف) TeF_4 ؛ (ب) ClF_3 ؛ (ج) $ClOCl_2$ ؛ (د) ICl_2 ؛ (ه) SCl_2 ؛ (و) GaI_3 ؛ (ز) BBr_3 ؛ (ح) SeF_6 ؛ (ط) XeF_6 ؛ (ی) $SbCl_5$.

۹ - ۷. با استفاده از نظریهٔ VSEPR شکل هندسی مولکول‌ها و پیوندهای زیر را پیش‌بینی کنید. تمام پیوندها ساده‌اند. فرض کنید که هر هالوژن برای تشکیل پیوند، یک الکترون در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی به اشتراک می‌گذارد. (الف) $BeCl_2$ ؛ (ب) BeF_2 ؛ (ج) BF_3 ؛ (د) SF_6 ؛ (ه) XeF_6 ؛ (و) AsH_3 ؛ (ز) XeF_4 ؛ (ح) SiF_4 ؛ (ط) SeF_6 ؛ (ی) CH_4 .

۹ - ۸. با استفاده از نظریهٔ VSEPR شکل هندسی مولکول‌ها و پیوندهای زیر را پیش‌بینی کنید. تمام پیوندها ساده‌اند. فرض کنید که هر هالوژن برای تشکیل پیوند، یک الکترون در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی به اشتراک می‌گذارد. (الف) AB_2Cl_3 ؛ (ب) GeF_4 ؛ (ج) $SeBr_4$ ؛ (د) ClF_3 ؛ (ه) BrF_3 ؛ (و) SiF_6^{2-} ؛ (ز) ICl_4 ؛ (ح) ICl_2 ؛ (ط) $SbCl_5$ ؛ (ی) BiI_3 .

۹ - ۹. در هر یک از اجزای فهرست شده در مسئله ۹ - ۵ اتم مرکزی از چه نوع اوربیتال هیبریدی استفاده می‌کند؟

۹ - ۱۰. در هر یک از اجزای فهرست شده در مسئله ۹ - ۶ اتم مرکزی از چه نوع اوربیتال هیبریدی استفاده می‌کند؟

* مسائل مشکل‌تر یا * مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرود در پیوست آخر کتاب آمده است.

۹ - ۱. پیوند، نه در NO و نه در PCl_5 از قاعدهٔ هشتایی پیروی نمی‌کند. این انحراف چگونه به وجود آمده است؟ چرا این امر در مولکول‌هایی که اتم مرکزی آنها N است هرگز دیده نمی‌شود؟

۹ - ۲. چرا فرض هیبرید شدن اوربیتال‌های C برای تبیین تشکیل پیوند در مولکول CH_4 از طریق همپوشانی اوربیتال‌های اتمی ضروری است؟

۹ - ۳. A را اتم مرکزی فرض کنید. B نمایانگر اتمی است که به وسیلهٔ یک زوج الکترون با A پیوند دارد، و E نشان‌دهندهٔ یک زوج الکترون غیر پیوندی بر روی A است. براساس نظریهٔ VSEPR برای مولکول‌های زیر چه اشکالی را پیش‌بینی می‌کنید؟ AB_2E ، AB_3E ، AB_3E_2 ، AB_4E ، AB_4E_2 ، AB_5E ، AB_5E_2 ، AB_6E ، AB_6E_2 ، AB_6E_3 ، AB_6E_4 ، AB_6E_5 ، AB_6E_6 .

۹ - ۴. نشان‌دهندهٔ اتم مرکزی، B نمایانگر اتمی است که به وسیلهٔ یک زوج الکترون با A پیوند دارد. زوایای پیوندی در مولکول‌های زیر چقدر است؟ AB_2 ، AB_3 ، AB_4 ، AB_5 ، AB_6 .

۹ - ۵. با استفاده از نظریهٔ VSEPR شکل هندسی مولکول‌ها و پیوندهای زیر را پیش‌بینی کنید. تمام پیوندها ساده‌اند. فرض کنید که هر هالوژن برای تشکیل پیوند یک الکترون در لایهٔ ظرفیتی اتم مرکزی به اشتراک می‌گذارد. (الف) AsF_5 ؛ (ب) TeF_6 ؛ (ج) SnH_4 ؛ (د) $CuBr_2$ ؛ (ه) IF_5 ؛ (و) AsF_6^- ؛ (ز) BF_3 ؛ (ح) $AsCl_4^+$ ؛ (ط) AsF_6^- ؛ (ی) GeF_4 .

۹ - ۶. با استفاده از نظریهٔ VSEPR شکل هندسی مولکول‌ها و پیوندهای

یک از اجزای زیر تعیین کنید: (الف) BF_3 ؛ (ب) CF_4 ؛ (ج) SiF_6^{2-} ؛ (د) PF_6^- ؛ (ه) NH_4^+ .

اوربیتال‌های مولکولی، پیوند π - π

۹- ۲۹ روش پیوند ظرفیتی و روش اوربیتال مولکولی را در مولکول N_2 باهم مقایسه کنید.

۹- ۳۰ براساس توزیع الکترونی و انرژی چه تفاوتی بین اوربیتال مولکولی پیوندی و ضد پیوندی وجود دارد؟

۹- ۳۱ نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی را رسم کرده و درجه پیوند را در هر یک از اجزای زیر تعیین کنید: (الف) H_2 ؛ (ب) H_2^+ ؛ (ج) $HHHe$ ؛ (د) He_2^+ ؛ (ه) He_2 .

۹- ۳۲ با استفاده از نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی، پیوند مولکول‌های دو اتمی جو هستند عناصر شتاب دوم را توصیف کنید. درجه پیوند هر مولکول را تعیین کنید و بگویید مولکول پارامغناطیسی است یا دیامغناطیسی؟

۹- ۳۳ آتورن کلسیم کارباید، CaC_2 ، باید به صورت صحیح یون استیلید، C_2^{2-} ، نامیده شود. (الف) نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی را برای C_2 و C_2^{2-} رسم کنید. (ب) درجه پیوند را در C_2 و C_2^{2-} تعیین کنید. (ج) C_2^{2-} یا کدام مولکول خنثی هم الکترون است؟

۹- ۳۴ اکسیدن ترکیبایی شامل یون دی اکسید نیتریل، O_2^+ (برای مثال $O_2^+PtF_6^-$)، یون سوپرکسید، O_2^- (برای مثال KO_2)، و یون پروکسید، O_2^{2-} (برای مثال Na_2O_2) تشکیل می‌دهد. (الف) نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی را برای هر یک رسم کنید. (ب) درجه پیوند را برای هر جزء تعیین کنید. (ج) کدامیک از این چهار جزء پارامغناطیسی‌اند؟ در هر یک از اجزای اوربیتال مولکولی شمار الکترون‌های زوج شده را تعیین کنید.

۹- ۳۵ طول پیوند در N_2 ، 109 pm ، در N_2^+ ، 112 pm ، و در O_2^+ ، 112 pm ، است. نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی این چهار جزء را رسم کرده و توضیح دهید چرا طول پیوند این اجزاء با هم متفاوت است؟

۹- ۳۶ نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی را برای CO و NO رسم کنید. (ب) با استفاده از این نمودار درجه پیوند CO ، CO^+ ، CO^- ، NO ، و NO^+ را تعیین کنید. (ج) کدامیک از این اجزاء پارامغناطیسی‌اند. شمار الکترون‌های زوج شده را در هر یک از اجزای پارامغناطیسی تعیین کنید.

۹- ۳۷ در یون SiO_3^{2-} طول پیوند $Si-O$ برابر 163 pm است. طول $Si-O$ در روی شمع‌های اتمی 176 pm محاسبه شده است. این تفاوت را تبیین کنید.

۹- ۳۸ شعاع اتمی F ، 72 pm ؛ O ، 64 pm ؛ P ، 110 pm است. در PH_3 ، طول پیوند $H-P$ ، 142 pm ؛ و طول پیوند $P-F$ در PF_3 برابر 155 pm است. طول پیوند را در PH_3 و PF_3 با مقادیر مورد انتظار از روی شعاع اتمی مقایسه کنید. برای این تفاوت چه عللی می‌توانید بیان کنید؟

مسائل طبقه‌بندی‌نشده

۹- ۳۹ با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی مولکول‌ها و یون‌های زیر را پیش‌بینی کنید. تمام پیوندها ساده‌اند. (الف) IF_3^+ ؛ (ب) IF_4^+ ؛ (ج) IF_5 ؛ (د) IF_6^+ ؛ (ه) ClF_3 ؛ (و) ClF_4^+ ؛ (ز) ClF_5 ؛ (ح) ClF_6^+ .

۹- ۴۰ در هر یک از اجزای فهرست شده در مسئله ۹- ۳۹ اوربیتال‌های هیبریدی اتم مرکزی از چه نوعی است؟

۹- ۴۱ ساختارهای لوویس مولکول‌ها و یون‌های زیر را رسم کرده و شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) H_2CCH_3 ؛ (ب) H_2CCH_2 ؛ (ج) H_2N_2 ؛ (د) $HCCN$ ؛ (ه) $HCCN$ ؛ (و) ClO_4^- ؛ (ز) $PClO_3^-$ ؛ (ح) PF_6^+ ؛ (ط) XeF_4^+ .

۹- ۴۲ ساختار NO_2^+ را براساس رزونانس و براساس پیوند π غیرمستقر بررسی کنید.

۹- ۱۱ در هر یک از اجزای فهرست شده در مسئله ۹- ۷ اتم مرکزی از چه نوع اوربیتال هیبریدی استفاده می‌کند؟

۹- ۱۲ در هر یک از اجزای فهرست شده در مسئله ۹- ۸ اتم مرکزی از چه نوع اوربیتال هیبریدی استفاده می‌کند؟

۹- ۱۳ ساختار لوویس هر یک از مولکول‌های زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) H_2CO ؛ (ب) O_3 ؛ (ج) HCN ؛ (د) XeO_4 ؛ (ه) PO_4^{3-} .

۹- ۱۴ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $ClOClO$ ؛ (ب) $ClOClO^-$ ؛ (ج) ClO_2^+ ؛ (د) $N_2O_4^+$ ؛ (ه) CO_3^{2-} .

۹- ۱۵ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $OSCl_2$ ؛ (ب) $OPCl_2$ ؛ (ج) SeO_4 ؛ (د) SF_6 ؛ (ه) $OSbCl_3$.

۹- ۱۶ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $ONCl$ ؛ (ب) $ONCl_2$ ؛ (ج) ONC_2 ؛ (د) $OSCl_2$ ؛ (ه) H_2O .

۹- ۱۷ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) NO_2^+ ؛ (ب) NO_2 ؛ (ج) NO_3^- ؛ (د) NO_3^+ ؛ (ه) NH_4^+ ؛ (و) NO_2^+ .

۹- ۱۸ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) SO_2 ؛ (ب) SO_3 ؛ (ج) SO_3^{2-} ؛ (د) SO_4^{2-} ؛ (ه) SO_4^{+} .

۹- ۱۹ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) $HNNH$ ؛ (ب) $HONO$ ؛ (ج) $FNNF$ ؛ (د) $ONNO$ ؛ (ه) H_2CNN .

۹- ۲۰ ساختار لوویس هر یک از اجزای زیر را رسم کرده و با استفاده از نظریه VSEPR شکل هندسی آنها را پیش‌بینی کنید: (الف) ClO_2ClO ؛ (ب) $(O_2SOO_2)_2$ ؛ (ج) $ClSSCl$ ؛ (د) $SHOOSO_2$ ؛ (ه) H_2NOH .

۹- ۲۱ ساختار قطعی مولکول‌ها و یون‌های زیر را که در آنها اتم مرکزی زاویه هشتایی تبعیت نمی‌کند (گرچه سایر اتم‌ها تبعیت کنند) رسم کنید. شکل هندسی هر یک را پیش‌بینی کنید: (الف) $(HO)_2IO$ ؛ (ب) XeO_3^+ ؛ (ج) O_3F_2 ؛ (د) O_3ClF_2 ؛ (ه) O_3IF_2 .

۹- ۲۲ ساختار قطعی مولکول‌ها و یون‌های زیر را که در آنها اتم مرکزی زاویه هشتایی تبعیت نمی‌کند (گرچه سایر اتم‌ها تبعیت کنند) رسم کنید. شکل هندسی هر یک را پیش‌بینی کنید: (الف) $FOSF_3$ ؛ (ب) OSF_3 ؛ (ج) XeO_3 ؛ (د) ClO_2 ؛ (ه) ClF_3 ؛ (و) ClF_4^+ .

۹- ۲۳ چنین فرض می‌شود که حجم مؤثر یک زوج پیوندی با افزایش الکترونگاتیوی از اتم متصل به اتم مرکزی کاهش پیدا می‌کند. در پرتو این تعمیم، آیا انتظار دارید اتم‌های Cl مولکول هرمس مثلث‌القاعده PCl_2F_3 مکان‌های محوری را اشغال کنند یا استوایی؟

۹- ۲۴ با توجه به جمله اول مسئله ۹- ۲۲، پیش‌بینی کنید کدامیک از مولکول‌های PX_3 (که در آنها X می‌تواند F ، Cl ، Br ، یا I باشد) کوچک‌ترین زاویه پیوندی $X-P-X$ را دارد؟

۹- ۲۵ ترکیبات زیر را براساس کاهش زاویه پیوندی مرتب کنید: (الف) Cl_2O ؛ (ب) CCl_2 ؛ (ج) NO_2 .

۹- ۲۶ ذوبایی پیوندی مولکول‌های زیر را با حداکثر دقت ممکن تعیین کنید: (الف) SF_6 ؛ (ب) SF_4 ؛ (ج) SF_2 .

۹- ۲۷ ذوبایی پیوندی و نوع اوربیتال‌های هیبریدی اتم مرکزی را در هر یک از اجزای زیر رسم تعیین کنید: (الف) BeF_2 ؛ (ب) BeF_3^- ؛ (ج) BF_3 ؛ (د) PF_5 ؛ (ه) IF_5 .

۹- ۲۸ ذوبایی پیوندی و نوع اوربیتال‌های هیبریدی اتم مرکزی را در هر

۱۴۸ pm است. توضیح دهید.

۹ - ۴۴ با توجه به جدول ۹ - ۳ به موارد زیر پاسخ دهید: (الف) درجه پیوند هر یک از مولکول‌های موجود در این جدول؛ (ب) درجه پیوند هر جزئی که یک الکترون از آن حذف شده باشد؛ و (ج) درجه پیوند هر جزئی که یک الکترون به آن اضافه شده باشد (صرف‌نظر از Ne_p).

۹ - ۴۳ فرم‌های رزونانسی را برای مولکول اوزون، O_3 ، و مولکول گوگرد دی‌اکسید، SO_2 ، رسم کنید. طول پیوند $\text{O}-\text{O}$ در O_3 برابر 127 pm است که حد فاصلی طول پیوند ساده $\text{O}-\text{O}$ ، 148 pm و طول پیوند دوگانه آن، 110 pm می‌باشد. از سوی دیگر، طول پیوند $\text{S}-\text{O}$ در SO_2 برابر 143 pm است که کوتاه‌تر از طول پیوند ساده $\text{S}-\text{O}$ ، 170 pm ، یا طول پیوند دوگانه آن،

$\frac{P}{\rho} = \frac{v^2}{2}$ SI = Pa = $\frac{N}{m^2}$
 $1.0 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg} = 760 \text{ torr}$

$\left(\frac{v}{T}\right)_P = \text{const}$

$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}$

$\frac{PV}{T} = \text{const} = nR$

گازها

$1 \text{ mol} = \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{mol}}} = \frac{29 \times 10^{-3} \text{ kg}}{29 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} = 1 \text{ mol}$

$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

گاز، مجموعه‌ای از مولکول‌های بسیار دور از یکدیگرند که در حرکت سریع هستند. دو یا چند نوع گاز را با هر نسبتی می‌توان آمیخت و مخلوطی یکنواخت به دست آورده؛ در مورد مایعات، نمی‌توان چنین تمیمی را مطرح ساخت. چون فاصله بین مولکول‌های یک گاز، نسبتاً زیاد است، قرار گرفتن مولکول‌های یک گاز در بین مولکول‌های گاز دیگر، امری آسان و بیهی به نظر می‌رسد. این الگوی مولکولی را برای تبیین سهولت تراکم‌پذیری گازها نیز می‌توان به کار برد. عمل تراکم، نزدیک شدن مولکول‌های گاز به یکدیگر است.

گازها در هر طرفی که وارد شوند، آن را پر می‌کنند. گاز معطری که در اتاقی رها شود، به زودی در تمام قسمت‌های آن اتاق قابل تشخیص است. پخش شدن گازها، با توجه به حرکت سریع و دائمی آنها، قابل توضیح است. علاوه بر این مولکول‌های گاز ضمن حرکت نامنظم خود به دیواره ظرف برخورد می‌کنند و این برخوردهای بی‌شمار بیانگر این واقعیت تجربی‌اند که گازها بر دیواره ظرف خود فشار وارد می‌کنند.

۱-۱۰ فشار

فشار به صورت نیرو بر واحد سطح تعریف می‌شود. فشار یک گاز برابر با نیرویی است که گاز بر واحد سطح دیواره خود وارد می‌کند:

$\text{فشار} = \frac{\text{نیرو}}{\text{واحد سطح}}$

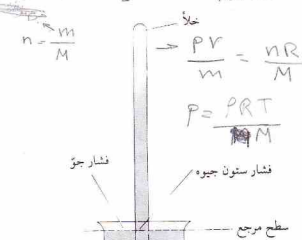
واحد SI برای فشار، پاسکال (به صورت Pa خلاصه می‌شود) است که به عنوان فشار یک نیوتون ($1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$) بر متر مربع تعریف می‌شود:

$$1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2}{1 \text{ m}^2} = 1 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2$$

ولی، شیمی‌دانان معمولاً فشار گاز را در ارتباط با فشار جو اندازه‌گیری می‌کنند. برای اندازه‌گیری فشار جو از یک هواسنج^۱ استفاده می‌شود. این دستگاه در سدهٔ هفدهم میلادی توسط اوانجلیستا توریکلی^۲ شاگرد گالیله^۳ اختراع شد. برای ساختن این دستگاه، لوله‌ای به طول تقریبی ۸۵۰ mm که یک سر آن بسته است با جیوه پر می‌شود و به طور واژگون بر روی یک ظرف جیوه قرار می‌گیرد (شکل ۱-۱۰). جیوه در لوله پایین می‌آید ولی کاملاً از آن خارج نمی‌شود. فشار جو بر سطح جیوه داخل بشقاب، ستون جیوه را در داخل لوله نگه می‌دارد.

$P \propto \left(\frac{1}{V}\right)_{T, n}$ $(P \cdot V)_T = \text{const}$

$R = 191 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$



شکل ۱-۱۰ هواسنج

فضای بالای جیوه داخل لوله، تقریباً خلأ کامل است. چون در دمای اتاق، جیوه چندان فرار نیست، فقط مقدار ناچیزی از بخار جیوه این فضا را اشغال کرده است. به این ترتیب، عملاً فشاری بر روی سطح جیوه داخل ستون وارد نمی‌شود. فشار داخل لوله در سطح مرجع در شکل ۱-۱۰ نتیجهٔ وزن ستون جیوه است. این فشار، برابر با فشار جو بیرون لوله در سطح مرجع است.

ارتفاع جیوه درون لوله، بیانگر فشار جو است. افزایش فشار جو باعث بالا رفتن جیوه درون لوله می‌شود. توجه کنید که فشار برابر با نیرو بر واحد سطح است. سطح مقطع لوله، خواه بزرگ و خواه کوچک باشد، یک فشار جو معین، جیوه درون لوله را در یک ارتفاع نگه می‌دارد. فشار جو از روزی تا روز دیگر و از محلی تا محلی دیگر تغییر می‌کند. میانگین فشار در کنار دریا و در 0°C ، ارتفاع جیوه را به ۷۶۰ mm می‌رساند؛ این مقدار را ۱ جو (به صورت atm خلاصه می‌شود) نامند. اما، تعریف جو استاندارد، بر حسب پاسکال بیان می‌شود:

$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa}$

فشار هم‌ارز با ارتفاع ۱ mm جیوه را ۱ تور (torr) از نام توریکلی گرفته شده؛ نامند؛ به این ترتیب،

1. Barometer
2. Evangelista Torricelli
3. Galileo