چند سخن پیرامون بند شیمیایی

۲

نوشته‌ی

دکتر فرخ فرحان

استاد دانشکدهٔ فنی

دربخش دوم این مقاله گفتگوی خود را با دانشجویان گرامی دنبال میکنیم وچند نکته دربارهٔ بند شیمیایی را به‌زبانی ساده وطبق نگرش‌های امروزین یادآور میشویم.

خواص عمومی اربیتال‌های ملکولی

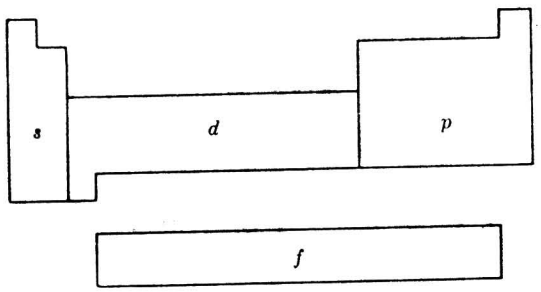
بطوریکه دیدیم اربیتال اتمی یا لانهٔ الکترن در آتم را باختصار با AO و اربیتال ملکولی را که از درهم رفتن اربیتال‌های آتمی بهنگام ایجاد ملکول درست میشود با MO نمایش میدهیم. فرق اساسی‌میان این دوگونه اربیتال دراینست که در MO الکترن زیر اثر جاذبهٔ همهٔ هسته‌های موجود در ملکول میباشد درحالیکه درون AO تنها یک هستهٔ مثبت برالکترن اثر میکند.

از اربیتالهای ملکولی که درشیمی مورد گفتگو است سه‌نوع مهمتر است یکی MOی سیگما (σ) که ازهمه پایدارتر است ودیگر MOی پی (π) و MOی دلتا (δ) که ضعیف‌ترند. هر MO که سبب ایجادبند شیمیائی شود اربیتال بندی (bonding orbital) خوانده میشود.

در اینجا بهتر است معلوم کنیم که MO های سیگما، پی یا دلتا در ترکیبات کدام عنصرها دیده میشود. میدانیم که اگر جدول دوره‌ای عنصرها (جدول مندلیف) را بصورت دراز (long form) بنویسیم بطور طبیعی چهار بخش مهم درجدول تشکیل خواهد شد (شکل ۱).

بخش s شامل‌عناصری است که درآنها قشربیرونی‌آتم فقط اربیتال s دراختیار دارد (فلزها). بخش p از عنصرهائی درست شده که درآنها تنها الکترن‌های p سبب ایجاد ترکیبات میشود (نافلزها). بخش d عنصرهایی‌را شامل‌است که درآنها لایهٔبیرونی ین فقط الکترن‌های d دراختیار دارد ودرآتم آنها ازیک عنصر

به‌عنصربعدی یک‌الکترن d افزوده‌میشود. اینها را عناصرواسطه یا عناصرمیانه گویند (transition elements) زیرا میان دوبخش s و p جای گزیده‌اند ورفتار آنها بین فلزها ونافلزها میباشد. سرانجام بخش f که شامل خاکهای کمیاب و عنصرهای رادیو آکتیف است و فرق اینها با یکدیگر فقط درتعداد الکترن‌های f است. عناصر بخش f را عنصرهای واسطهٔ درونی نیز گویند.



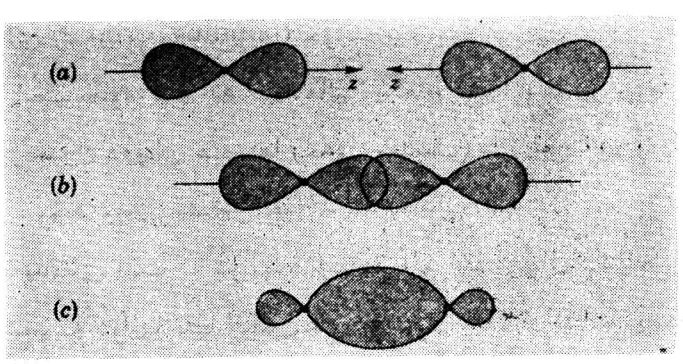
شکل ۱- تقسیم جدول دوره‌ای عناصربه‌چهار بخش ازروی نوع الکترنهای آخرین لایه.

MO های σ از الکترونهای s و MO های پی‌فقط با عنصرهای بخش p واربیتال‌های دلتا منحصراً با عنصرهای بخش d حاصل میشوند.

ونیزدیدیم که اربیتال p ابری‌به‌شکل دوگلابی‌است که‌برمحور x یا y یا z قرار دارد وهرAOی p دارای دولبه است که میان آندو یک صفحهٔ گرهی عمود بر محورقابل تصور است ودر همهٔ نقاط صفحهٔ گرهی چگالی الکترن صفر است. (گاهی ازخود میپرسیم که چگونه دراربیتال p الکترن دولبه را با احتمال‌مساوی اشغال‌میکند وچگونه الکترن ازیک لبه به‌لبهٔ دیگری رفته از صفحه‌ای باچگالی صفر میگذرد. جواب‌اینست که صفحهٔ گرهی یک سطح ریاضی بوده ضخامت آن صفر است پس توقف ذره درچنین صفحه‌ای‌معنی‌ندارد). برای اربیتال p_z صفحهٔ گرهی صفحهٔ xy است، برای اربیتال p_x صفحهٔ گرهی صفحهٔ yzاست وبرای اربیتال p_y صفحهٔ گرهی صفحهٔ xz است. آشکار است که انتخاب محورهای x و y و z کاملاً اختیاری است.

درهم رفتن دوتا p_z به‌دوصورت میتواند انجام گیرد:

نخست دو اربیتال p_z را در دوآتم مختلف درنظر میآوریم که‌مطابق شکل ۲ روی محور z از روبرو بهم نزدیک میشوند.

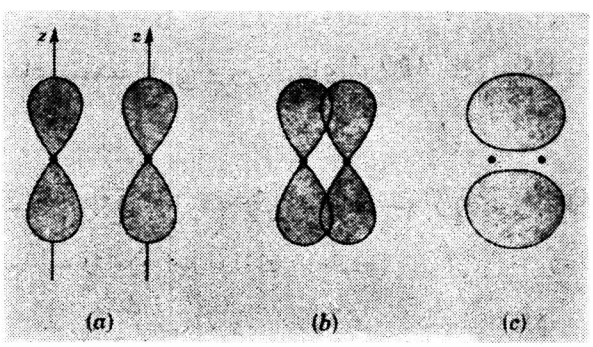


شکل ۲- تشکیل اربیتال ملکولی سیگما ازدوتا اربیتال آتمی p

دیده میشود که در منحنی مرزی مربوط به MOی حاصل ، چگالی الکترن در نقاط میان دو هسته افزایش یافته و در نتیجه از چگالی الکترن درلبه‌های بیرونی کاسته‌شده است. دراین MO دو صفحهٔ گرهی عمود برمحور مار برهسته‌ها موجود است ولی دراینحالت صفحهٔ گرهی شامل هسته‌ها وجود ندارد.

شرط اخیر اربیتال ملکولی σ را از MOهای پی ودلتا متمایزمیکند. ونیز در بخش یکم این مقاله دیدیم که MOی حاصل ازدوتا s یعنی σ_{1s}^2 فاقد چنین صفحهٔ گرهی بود. هنگامیکه MOی شکل ۲ رادوتا الکترن اشغال میکند گوییم دوآتم بوسیلهٔ بند σ_{2p_z} بهم پیوسته‌است. بطوریکه گفتیم بندهای سیگما نیرومندترین بندهای کووالانسی (اشتراکی) هستند زیرا انرژی تفکیک یعنی انرژی لازم برای گسستن بند درآنها بیشتر است ازبندهای پی ودلتا. میتوان اربیتال ملکولی شکل ۲ را کوتاه‌تربا σ_z نیز نمایش‌داد زیرا به‌این‌ترتیب ابهامی پیش نخواهد آمد.

اکنون فرض میکنیم که دو اربیتال p_z در دو اتم مختلف ازپهلو وبموازات هم به یکدیگر نزدیک شوند (شکل ۳).

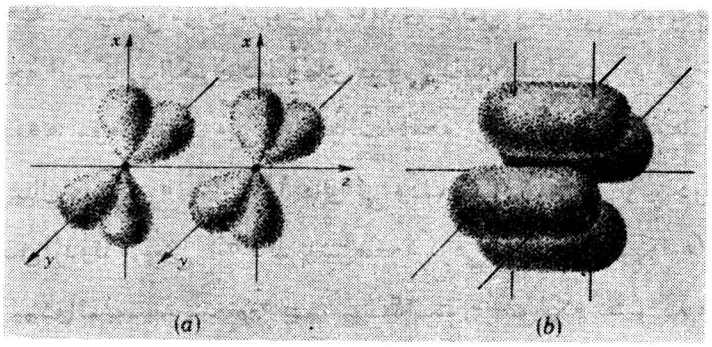


شکل ۳- تشکیل اربیتال ملکول پی ازدوتا اربیتال‌آتمی p

در (b) دو تا اربیتال p از پهلو درهم رفته‌اند و (c) منحنی مرزی را پس از یکی شدن آنها نشان میدهد. دراینجا نیز چگالی الکترن درنقاط صفحهٔ عمود برمیان خط واصل بین دوهسته بیشتر شده است‌ولی در MOی حاصل یک صفحهٔ گرهی شامل دو هسته دیده میشود. چنین اربیتال ملکولی را یک MOی پی مینامند. همه اربیتال‌های پی‌دارای صفحهٔ گرهی شامل دو هسته‌میباشند. هر MOی پی دارای دو قسمت به‌شکل مقطع سوسیسون است. اربیتال اتمی p_z نیز دو لبه روی محور z دارد. اگر یک MOی پی را دو الکترن پر کند یک بند میان دواتم درست میشود. بندهای پی بطور کلی ضعیف‌تر ازبندهای سیگما هستند.

حال‌باید دید اربیتال ملکولی دلتا چگونه بوجود میآید. بطوریکه درشکل ٤ نمایان است‌هنگامی که دوتا اربیتال آتمی $d_{x^2-y^2}$ از پهلو وبسانیکه چهارلبه به‌موازات یکدیگر باشد بهم نزدیک میشوندپس‌از درهم رفتن ویکی شدن، چهارتا ابر به‌پیکر سوسیون درست میشود که هرچهار قسمت متعلق به یک MOی دلتا است.

ظاهراً اربیتال ملکولی دلتا بمانند دوتا اربیتال پی است که برهمدیگر عمودند. اما میدانیم که‌دو



شکل ٤- درست شدن اربیتال ملکول دلتا ازدوتا اربیتال آتمی $d_{x^2-y^2}$

اربیتال پی میتواند چهارالکترن p درخود جای دهد ولی اربیتال دلتا با چهارابرمجزا فقط دوالکترن d در خود جای‌خواهدداد. همچنین ملاحظه میشود که درهراربیتال دلتا دوصفحهٔ گرهی موجود است که هردومحتوی دوهسته هستند. درشکل ٤ صفحه های گرهی هردو اربیتال دلتا صفحه های xz و yz میباشد.

پس میتوان گفت که اربیتال های سیگما، پی ودلتا هرکدام دارای صفر، یک یا دو صفحهٔ گرهی شامل هسته ها هستند. و نیز دیده میشود که از اربیتالهای s فقط MOی سیگما بدست میآید در حالی که اربیتال های p میتواند MO های سیگما یا پی واربیتال های d MO های سیگما یا پی یا دلتا بوجود آورد.

ملکول آزت

اکنون ملکول آزت‌را که بزرگتر از ملکول هیدرژن‌است از روی تعریفهای گفته شده بررسی‌میکنیم. نخست ساختمان الکترنی آتم آزت را درحالت بنیادی مینگریم:

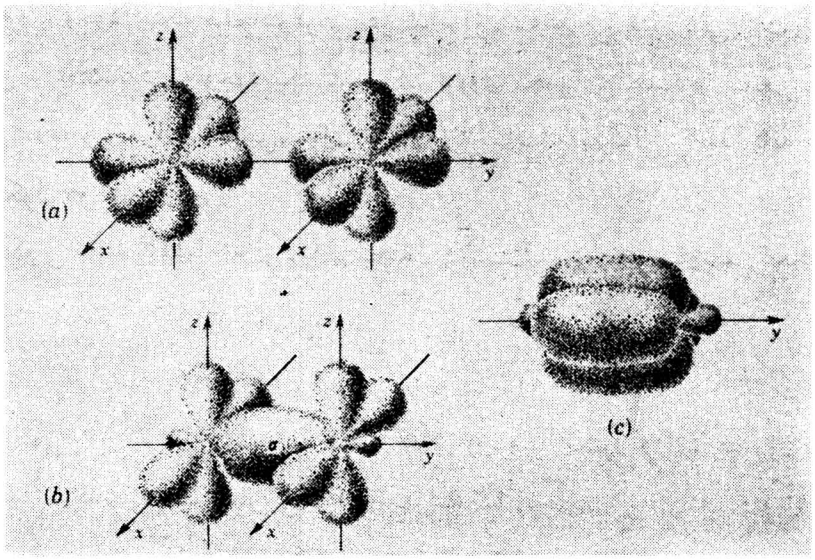
$$N(Z=7) : 1s^2 , 2s^2 , 2p_x^1 , 2p_y^1 , 2p_z^1$$

ساختمان بالا سازگار است با قاعدهٔ Hund که میگوید الکترن ترجیح میدهد اربیتال های جدید وجداگانه را پر کرده ازجفت شدن سپین ها جلوگیری کند به‌شرطیکه انرژی آن اجازه دهد، ازاینرو سه‌الکترن p درسه اربیتال مجزا جای گزیده‌اند.

میتوان بطور ساده چنین پذیرفت که چون هریک از اربیتالهای 1S و 2S را یک جفت الکترن‌اشغال کرده است این ها درتشکیل MO وبند شیمیایی نقشی نخواهند داشت. با این تقریب این چهار الکترن را الکترن های‌درونی‌ویاالکترن های غیربندی(نابند*) nonbonding انگاشته فرض کرده‌ایم که‌اینهادرنزدیکی هسته های خودشان خواهند ماند وفقط الکترن های $2p$ درپیرامون آنها با هم ترکیب خواهد شد.

اگر دو آتم آزت طوری درفضا متوجه باشند که دو الکترن $2p_y$ در دو آتم روی یک محور روبروی هم قرارگیرند (شکل ٥) درآنصورت ازدرهم رفتن ویکی شدن آندو یک بند سیگما بوجود خواهدآمد که دو الکترن p_y درون آن جای میگیرد.

* واژه پیشنهادی «نابند» را از امر مفرد حاضر فعل بستن با افزودن پیشاوند نفی کننده «نا» به شیوهٔ قیاسی ساخته‌ایم. مثالهای این قاعده ناساز، نایاب، نادان، ناتوان، ناشکیب وچندتای دیگر است.



شکل ۵ـ اربیتال‌های ملکولی درملکول آزت،

(*a*) سه اربیتال p دردوآتم آزت،

(*b*) درهم رفتن درطول محور y با تشکیل اربیتال ملکولی σ،

(*c*) ابرهای دواربیتال ملکولی π حاصل ازدرهم رفتن پهلویی.

ازسوی دیگر ودرهمان حال دوتا p_x ودوتا p_z در دوآتم جداگانه ازپهلوبا هم متحد شده دوMOی پی بوجود میآورند، یعنی چهار ابربه‌شکل‌سوسیون دراطراف‌بند سیگما مطابق شکل ۵ درست‌میشود. هرکدام ازاین MO های پی دوالکترن درخود جای میدهد واز شش الکترن $2p$ موجود در دوآتم آزت پس از ایجاد ملکول دوعدد دربند σ وچهار عدد در دوبند π خواهند ماند.

توأم شدن یک بند سیگما با دوبند پی برابر است بایک اتصال سه‌گانه میان دوآتم. پس‌درنمایش معمولی ملکول آزت $N\equiv N$ یکی از سه خط بند سیگما ودوتای دیگر دوبند پی را نشان میدهد.

ازآنچه که گفته شد میتوان ساختمان الکترنی ملکول آزت را به‌صورت زیر نوشت:

$$N_2 : 1s_a^2 , 1s_b^2 , 2s_a^2 , 2s_b^2 , \sigma_y^2 , \pi_x^2 , \pi_z^2$$

که درآن مثلاً π_{2p_x} را به π_x خلاصه کرده‌ایم.

دربررسی دقیق‌تری باید تأکید کنیم که سطوح‌مرزی‌اربیتالهای یاد شده سدهایی برای عبورالکترن نیستند بلکه در بیرون این سطوح نیز الکترن میتواند با احتمال کمتری (مثلاً کمتر از ۹۵٪) پراکنده باشد پس یک‌الکترن π_x میتواند با احتمال کوچک ولی‌معینی در ابرهای π_z وحتی σ نیز اندرآید. ازاینروابرهای پی که اطراف بند سیگما را درشکل ۵ فراگرفته است دارای برجستگی وفرو رفتگی بارز مطابق شکل نخواهد بود. آزمایش نشان میدهد که ملکول‌آزت دارای تقارن استوانه‌ای‌است وناظری که درپیکان y نشسته است ملکول را بصورت ابری گرد ومدور خواهد دید زیرا همهٔ مقاطع عمود برمحور y دایره خواهد بود. یعنی از تودرتو رفتن دو MOی پی، که از دوجفت الکترن p عمود برهم حاصل شده، یک ابر پیوسته پیرامون‌محور

درست خواهد شد؛ با وجود اینکه صفحات گرهی هر کدام از بندهای پی هنوز باقی است.

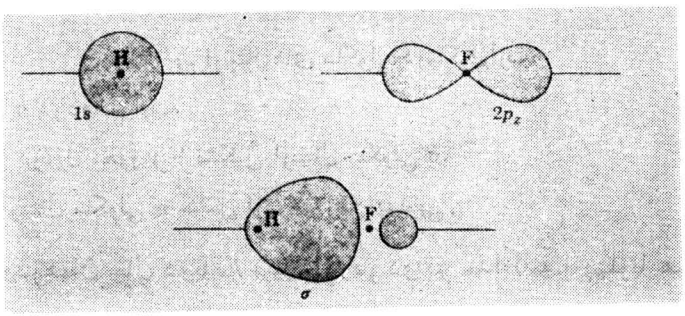
همچنین دیده میشود که وجود یک بند سیگما برروی محور بین هسته‌ها مانعی برای ایجاد دو تا MOی پی دراطراف محور نمیباشد. پس‌میتوان هریک ازاربیتالهای ملکولی را جداگانه ومستقل پنداشت.

چند ملکول دوآتمی

حال ملکولی مانند HFرا که از دوآتم مختلف درست شده در نظر میآوریم. حالت بنیادی آتم F به‌صورت زیر است:

$$F(\mathcal{Z}=۹) : ۱s^۲ , ۲s^۲ , ۲p_x^۲ , ۲p_y^۲ \; ۲p_z^۱$$

اربیتال اتمی $۲p_z$ که نیم پر میباشد هنگامیکه از روبرو با الکترن ۱sاتم هیدرژن متحد میشود یک اربیتال سیگما درست میکند که منظرهٔ تقریبی آنرا درشکل ٦ نمایانده‌ایم.



شکل ٦- درست شدن ملکول HF

الکترن ۱s هیدرژن با الکترن $۲p_z$ فلوئور که سپین‌های مخالف دارند با هم جفت شده یک بند سیگما به‌وجود آورده‌اند ویک صفحهٔ گرهی عمود برخط واصل میان هسته‌ها درآن دیده میشود. الکترن‌های دیگرفلوئوررا نابند (غیربندی) nonbonding فرض کرده‌ایم. ازمیان الکترنهای نابند جفت‌های بیرونی‌ترا جفت تنها lone pair خوانند وبطوریکه بعداً شرح خواهیم داد جفت‌های تنها اثر زیادی در شکل هندسی ملکول دارند. درملکول HF جفت‌های تنها (lp) عبارتند از دوالکترن $۲p_x$ و دوالکترن $۲p_x$. الکترن‌های ۱s و ۲s را الکترنهای درونی (core electrons) گرفته‌ایم.

پس ساختمان الکترنی HF بصورت زیرین نوشته میشود:

$$HF : ۱s_F^۲ , ۲s_F^۲ , ۲p_{x,F}^۲ , ۲p_{y,F}^۲ , \sigma_{s,z}^۲$$

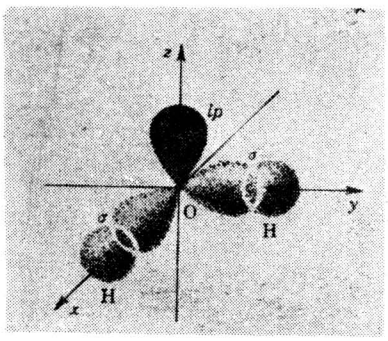
اکنون ملکول بزرگتری مانند $H_۲O$ را بررسی میکنیم.

میدانیم که ساختمان الکترنی آتم اکسیژن بدین سان است:

$$O(\mathcal{Z}=۸) : ۱s^۲ , ۲s^۲ , ۲p_x^۱ , ۲p_y^۱ \; ۲p_z^۲$$

بازهم الکترن‌های ۱s و ۲s درونی هستند و در شکل ۷ اینها را نشان نداده‌ایم وبرای سادگی فقط یکی از لبه‌های اربیتال‌های $۲p$ را نمایانده‌ایم.

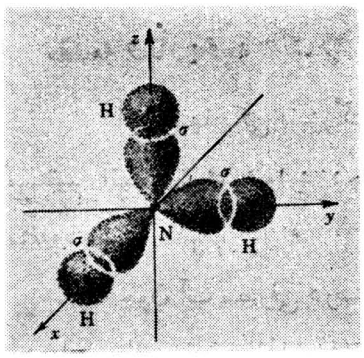
چون اربیتال $2p_z$ که درشکل ۷ سایه‌دار میباشد توسط دوالکترن یا یک جفت تنها اشغال‌شده‌است درتشکیل بند نقشی ندارد . اگر دوآتم هیدرژن با سپین های مناسب از روبرو به‌اربیتالهای p_x و p_y نزدیک‌شود دوبند سیگما با منظره‌ای‌شبیه به HF پدیدار خواهد شد . پس پیش‌بینی میکنیم که ملکول‌آب‌خطی نخواهد بود ودو بند باهم زاویهٔ ۹۰° تشکیل خواهند داد زیرا p_xبرp_y عمود است . آزمایش نشان میدهد که زاویهٔ $H\diagup^{O}\diagdown H$ درملکول آب ۱۰۵° است که با استدلال بالا سازگار است زیرا نیروی رانش‌بین دوهستهٔ مثبت هیدرژن سبب باز شدن زاویه به‌اندازهٔ ۱۵° شده‌است .



شکل ۷- ملکول‌آب برطبق‌مدل p^2

ملکول آمونیاك را نیز بطور همانند بررسی میکنیم : آتم آزت یک الکترن کمتر از اکسیژن دارد واربیتال های $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ هر کدام دارای یک الکترن هستند . بطوریکه‌درشکل ۸ نمایان است‌به‌هنگام نزدیک شدن سه آتم هیدرژن به‌این سه‌اربیتال از روبرو ، سرانجام سه بند سیگما درست میشود که‌برهمدیگر عمودند .

پس چهار آتم درملکول آمونیاك روی یک صفحه‌نیستندبلکه هرمی تشکیل‌میدهند که N در رأس آنست . آزمایش‌نشان میدهد که زاویهٔ $H\diagup^{N}\diagdown H$ برابر است با ۱۰۶° واز مقدارپیش بینی شده ۱۰۹°۲۸ بزرگتر است . در این مورد نیز میتوان نیروی رانش میان هسته‌های هیدرژن را علت گشوده شدن زاویه دانست . همچنین شکل سه بعدی ملکول با مدل p^3 سازگار است .



شکل ۸- ملکول‌آمونیاك‌مطابق‌مدل p^3

درگفتار دیگری شرح خواهیم داد که با قبول دو رگه شدن hybridation اربیتال ها درملکولهای‌آب وآمونیاك فرمولهای‌فضائی بدست‌آمده سازش بیشتری باحقیقت‌دارد .

مانده درشمارهٔ بعد