

## دیگرام اوربیتال مولکولی گونه های $A_2$ عناصر دوره دوم جدول تناوبی

برای نشان دادن روش بناگذاری در اوربیتالهای مولکولی، مولکولهای دو اتمی جور هسته عناصر تناوب دوم را (مولکولهایی که از دو اتم یک عنصر تناوب دوم تشکیل شده‌اند) در نظر می‌گیریم. برای این مولکولها، دو ترتیب پرشدن اوربیتالی وجود دارد.

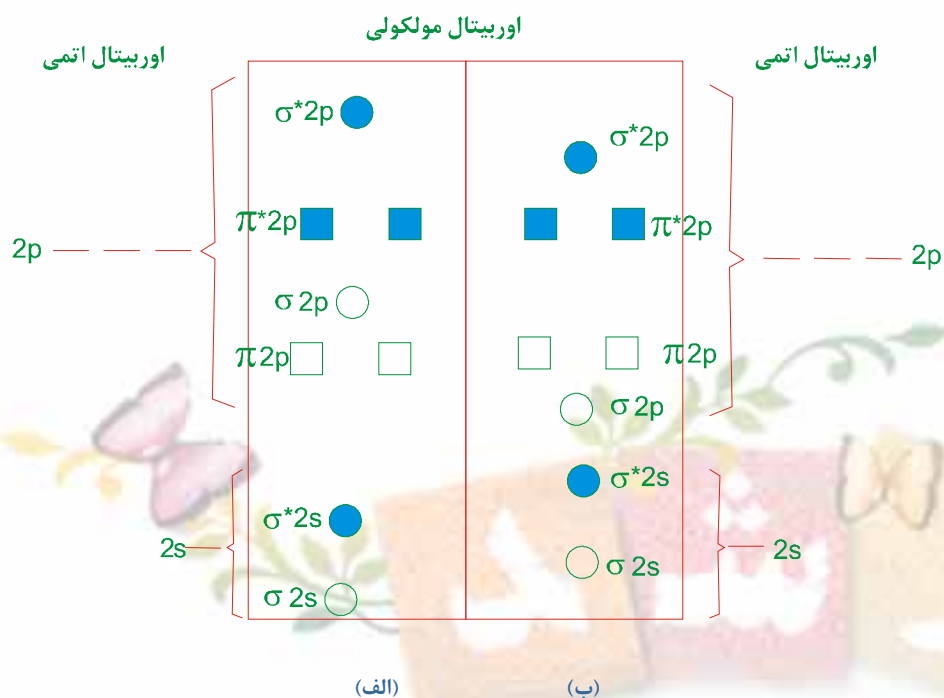
ترتیب اول (الف) مربوط به مولکولهایی از  $Li_2$  تا  $N_2$  و

ترتیب دوم (ب) برای مولکولهای  $F_2, O_2$ .

درک ترتیب (ب) آسانتر است.

پایه و اساس ترتیب بناگذاری، انرژیهای اوربیتالی است. انرژی یک اوربیتال مولکولی به انرژی اوربیتالهای اتمی تشکیل دهنده آن و نیز به میزان و نوع همپوشانی اوربیتالهای اتمی، در هنگام تشکیل آن، بستگی دارد. از آنجا که اوربیتالهای  $2s$  انرژی کمتری از اوربیتالهای  $2p$  دارند، انرژی اوربیتالهای مولکولی حاصل از  $2s$  از انرژی هر نوع اوربیتال مولکولی که از  $2p$  به وجود آید، کمتر است. از سوی دیگر چون میزان همپوشانی اوربیتالهای  $2p$  در تشکیل اوربیتال مولکولی  $2p$  بیشتر از همپوشانی آنها برای به وجود آوردن اوربیتال مولکولی  $2p$  است، اوربیتال  $2p$  انرژی کمتری از دو اوربیتال مولکولی هم تراز  $2p$  دارد. اوربیتالهای ضدپیوندی از هر نوع، نماینده همان قدر افزایش انرژی سیستم است که اوربیتال پیوندی از همان نوع، از انرژی سیستم می‌کاهد. اعتقاد بر این است که این ترتیب پر شدن اوربیتالی تنها از سوی  $F_2, O_2$  تبعیت می‌شود.

در به وجود آوردن ترتیب (ب)، فرض شده است که دو اوربیتال  $2s$  تنها با یکدیگر و دو اوربیتال  $2p$  برای تشکیل  $2p$  و  $S^*2p$  تنها با یکدیگر همپوشانی می کنند. این فرض هنگامی که اختلاف انرژی اوربیتالهای  $2s$  و  $2p$  زیاد باشد (همان طوری که در  $O$  و  $F$  هستند)، تقریباً معتبر است. اگر انرژی اوربیتالهای  $2s$  و  $2p$  نزدیک به یکدیگر باشد، برهم کنش  $s-p$  نیز باید در نظر گرفته شود نتیجه این برهم کنش اضافی، آن است که دو اوربیتال مولکولی  $S^*, S$  ناشی از اوربیتالهای اتمی  $2s$  پایدارتر می شوند (با انرژی کمتر) و اوربیتالهای  $S^*, S$  ناشی از اوربیتالهای اتمی  $2p$  ناپایدارتر می شوند (با انرژی بیشتر). این اثر، ترتیب بناگذاری را که در شکل الف نشان داده شده است به وجود می آورد. اختلاف عمده بین شکل‌های الف و ب در این است که در (الف) ترازو اوربیتال  $2p$  که زیر دو اوربیتال هم انرژی قرار داشت به بالاتر از آن دو، منتقل می شود. مولکولهای از  $Li_2$  تا  $N_2$  از ترتیب (الف) پیروی می کنند.



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



لیتیم، عضو گروه  $IA$  است و هر اتم  $Li$  یک الکترون والانس دارد. بنابراین مولکول  $Li_2$ ، دو

الکترون با اسپین مخالف در اوربیتال مولکولی دارای کمترین انرژی، یعنی اوربیتال  $s2s$  دارد. مرتبه

$$\text{پیوند } Li_2, \frac{1}{2}(2-0) = 1 \text{ است.}$$

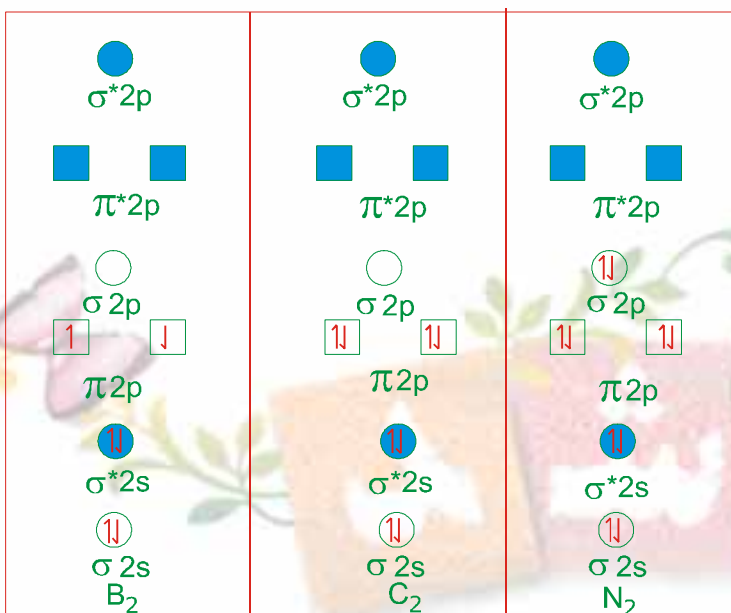
اگر برای به وجود آوردن مولکول  $Be_2$  تلاش کنیم، باید چهار الکترون را در اوربیتالهای مولکولی

جای دهیم، زیرا هر اتم  $Be$ ، دو الکترون والانس دارد. اوربیتال  $s2s$  با دو الکترون پر می شود. دو

الکترون دیگر در اوربیتال  $s^*2s$  قرار می گیرند. براینده اثر دو الکترون پیوندی و دو الکترون

ضدپیوندی، عدم تشکیل پیوند است. مرتبه پیوند،  $\frac{1}{2}(2-2) = 0$  است. بدین ترتیب مولکول

$Be_2$  نمی تواند به وجود آید.



شکل: نمودارهای تراز انرژی اوربیتال مولکولی برای  $C_2, B_2$  و  $N_2$ .

نمودار تراز انرژی مولکولهای  $C_2, B_2$  و  $N_2$  در شکل نشان داده شده‌اند. اوربیتالها به ترتیب (الف) از پایین به بالا نظم داده شده‌اند. هر نمودار با قرار دادن تعداد صحیح الکترون یکی پس از دیگری، به ترتیب در پایینترین اوربیتالی مولکولی خالی، به دست آمده است. به هنگام پر کردن اوربیتالها قاعده هوند رعایت می‌شود. دو اوربیتال  $p2p$ ، انرژی یکسان دارند و پیش از آنکه در یک اوربیتال، جفت شدن الکترون صورت گیرد، ابتدا در هر کدام به طور جداگانه یک الکترون جای می‌گیرد.

در مورد  $B_2$ ، مولکول دارای شش الکترون والانس است (سه الکترون از هر اتم  $B$ ، زیرا  $B$  عنصر گروه III A است). دو الکترون اول در یک اوربیتال  $s2s$  و دو الکترون دوم در  $s^*2s$  قرار می‌گیرند. دو الکترون باقیمانده هر یک در یکی از دو اوربیتال  $p2p$ ، به طور جداگانه قرار می‌گیرند. در نتیجه مولکول  $B_2$ ، دو الکترون جفت نشده دارد و پارامغناطیس است. پارامغناطیس بودن مولکول  $B_2$ ، تایید می‌کند که این مولکول از ترتیب (الف) پیروی می‌کند. اگر از ترتیب (ب) پیروی می‌شد، دو الکترون باقیمانده با اسپین جفت شده در اوربیتال  $s2p$  قرار می‌گرفت و مولکول دیامغناطیس می‌بود. مرتبه پیوند مولکول  $B_2$ ،  $1 = \frac{1}{2}(4-2)$  است.

نمودار  $C_2, N_2$  با افزودن به ترتیب هشت و ده الکترون به نمودار  $B_2$  به دست می‌آیند. توجه

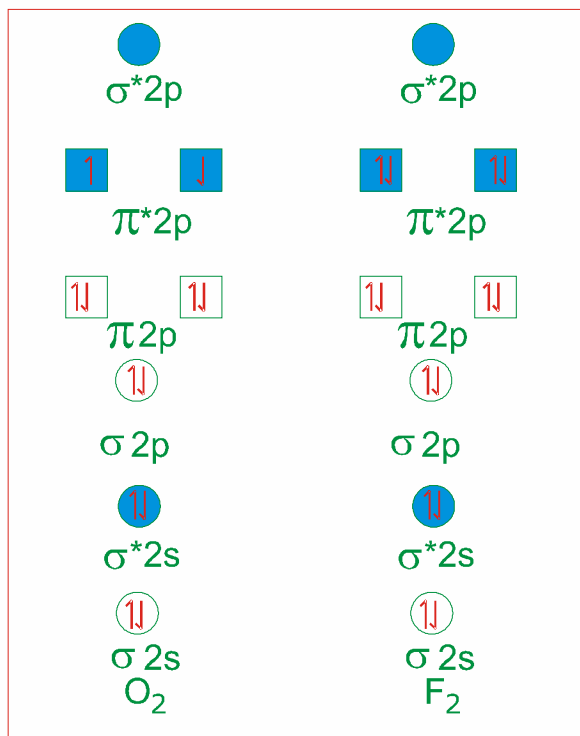
کنید که مرتبه پیوند در  $C_2$ ، 2 و در  $N_2$ ، 3 است و هیچیک الکترونهای جفت نشده ندارند.

حال مولکول دو اتمی  $F_2$  را که بررسی می‌کنیم، آرایش الکترونی اتم فلئور بصورت

$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$  است. وابستگی پوسته داخلی  $(1s)^2$  به هسته بیشتر از آن است که

بتواند در تشکیل پیوند شرکت کند. به این ترتیب اوربیتال‌های مولکولی حاصل از ترکیب اوربیتال‌های

اتمی  $2s$  و  $2p$  دو اتم، طبق نمودار شکل زیر خواهد بود.



شکل نمودار تراز انرژی اوربیتال‌های مولکولی برای  $F_2, O_2$ .

تعداد الکترون‌های این اوربیتال‌های اتمی برای هم اتم فلئور برابر هفت است. بنابراین تعداد کل

الکترون‌های دو اتم چهارده می‌شود. این الکترون‌ها باید اوربیتال‌های مولکولی مولکول فلئور ( $F_2$ ) را

پر کنند. حال اگر این الکترون‌ها را به ترتیب بر حسب افزایش انرژی، در ترازهای انرژی قرار دهیم،

نمودار زیر حاصل می‌شود. آنچه را که این نمودار نشان می‌دهد، می‌توان به صورت معادله زیر خلاصه کرد

(در این معادله،  $F$  در برگیرنده الکترون‌های داخلی  $1s^2$  نیز هست):

$$2F(2s)^2(2p)^5 = F_2(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_p)^2(\pi_p)^4(\pi_p^*)^4$$

در این معادله اعداد بالای هر پراتنز تعداد الکترون‌هایی را که در یک اوربیتال مولکولی یا دو

اوربیتال مولکولی هم انرژی پیوندی و ضدپیوندی وجود دارد می‌نمایاند.

همچنین این شکل نشان می‌دهد که در مولکول فلئوئر هشت الکترون در اوربیتال‌های پیوندی

(اوربیتال  $s_s$ ، اوربیتال  $s_p$  و دو اوربیتال هم‌انرژی  $p_p$ ) و شش الکترون در اوربیتال‌های ضدپیوندی

(اوربیتال  $s_s^*$  و دو اوربیتال هم‌انرژی  $p_p^*$ ) قرار دارند. اگر تعداد الکترون‌های ضدپیوندی را از

الکترون‌های پیوندی کم کنیم، دو الکترون پیوندی اضافی خواهد بود که این دو الکترون دلیل وجود

همان یک پیوند ساده موجود در مولکول فلئوئر است. به بیان دیگر درجه پیوند مولکول فلئوئر 1 است.

بررسی مولکول اکسیژن به نحو مشخصی مزیت استفاده از روش اوربیتال مولکولی را آشکار

می‌سازد. براساس تئوری ساختمان هشت‌تایی مولکول اکسیژن دارای پیوند دوگانه است و به صورت



این ساختمان الکترونی، مبین جفت بودن تمام الکترون‌ها در مولکول اکسیژن است. ولی تجربه

نشان داده است که مولکول اکسیژن دارای دو الکترون جفت نشده است. این خاصیت براساس تئوری

ساختمان هشت‌تایی قابل توضیح نیست. اما تئوری اوربیتال مولکولی این خاصیت را توجیه می‌کند.

ساختمان الکترونی پوسته خارجی اتم اکسیژن بصورت  $(2p)^4 (2s)^2$  است که نشان می‌دهد،

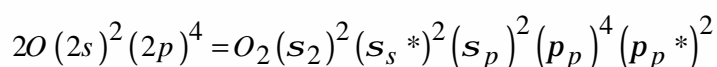
مولکول اکسیژن دو الکترون کمتر از مولکول فلئوئر دارد. واضح است که این دو الکترون باید از بالاترین

تراز انرژی دارای الکترون، یعنی دو اوربیتال ضد پیوندی  $p_p^*$  برداشته شود. و در نتیجه تنها 2

الکترون ضد پیوندی در این دو اوربیتال باقی خواهند ماند. در حقیقت طبق قانون هوند، این دو الکترون

باقیمانده در دو اوربیتال هم انرژی بطور منفرد با اسپین موازی قرار می‌گیرند. به این ترتیب مولکول اکسیژن دارای دو الکترون جفت نشده می‌شود.

با توجه به شکل مشاهده می‌کنیم که تعداد هشت الکترون در اوربیتال‌های پیوندی و 4 الکترون در اوربیتال‌های ضد پیوندی موجود است. به این ترتیب در مقایسه با الکترون‌های ضد پیوندی، تعداد الکترون‌های پیوندی به اندازه 4 الکترون بیشتر است که مربوط به پیوند دوگانه مولکول اکسیژن است. معادله زیر چگونگی تشکیل مولکول اکسیژن از دو اتم اکسیژن و نیز ساختمان الکترونی آنرا نشان می‌دهد.



این مثال نشان می‌دهد که تئوری اوربیتال مولکولی و نیز تئوری جفت الکترونی (V.B.)، درجه پیوندی مشابهی برای مولکول پیش‌بینی می‌کنند. فرق بین دو تئوری را پارامغناطیسی بودن اکسیژن مولکولی که نتیجه وجود دو الکترون جفت نشده است آشکار می‌کند.

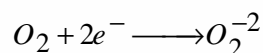
تئوری جفت الکترونی (V.B.)، جفت شدن همه الکترون‌های اکسیژن را پیش‌بینی می‌کند. این اولین موردی است که تاکید روی جفت شدن الکترون‌ها توسط تئوری V.B. ما را به نتیجه مطلوب نمی‌رساند. در حالی که در تئوری اوربیتال مولکولی، جفت شدن الکترون‌ها الزامی نیست و این تئوری تعداد الکترون‌های پیوندی را از طریق تفاضل الکترون ضد پیوندی از پیوندی به دست می‌دهد. تجربه پارامغناطیسی بودن مولکول اکسیژن را تایید می‌کند و ارجحیت تئوری اوربیتال مولکولی (M.O.) را در این مورد اثبات می‌نماید.

یکی دیگر از مزایای تئوری اوربیتال مولکولی در بررسی طول پیوندهای مولکول اکسیژن و

یون‌های مولکولی  $O_2^{+1}, O_2^{-1}, O_2^{-2}$  آشکار می‌شود. همانطور که بحث شد مولکول  $O_2$  دارای یک

پیوند دو گانه است. طول پیوند در این مولکول  $121pm$  است. افزایش دو الکترون به این مولکول منجر

به تشکیل یون پراکسید  $O_2^{-2}$  می‌شود.



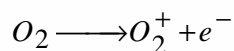
طبق شکل این دو الکترون در اوربیتال‌های  $p^*$  وارد می‌شوند و درجه پیوند را به یک تقلیل

می‌دهند. در نتیجه انرژی پیوند کاهش و فاصله بین دو اتم افزایش می‌یابد. اگر به مولکول اکسیژن فقط

یک الکترون اضافه کنیم، یون سوپراکسید  $O_2^-$ ، نتیجه می‌شود. چون در مقایسه با یون  $O_2^{-2}$  این یون

الکترون ضدپیوندی کمتر دارد، درجه پیوند آن  $1\frac{1}{2}$  و طول پیوند آن  $126pm$  است. کاهش طول پیوند

هنگام یونیزه شدن  $O_2$  به  $O_2^+$  مشاهده می‌شود:



در این مورد طول پیوند نسبت به طول پیوند در مولکول اکسیژن به مقدار بیشتری کاهش می‌یابد

( $112pm$ )، زیرا الکترونی که طبق واکنش فوق جدا می‌شود. یک الکترون ضدپیوندی است. بنابراین

درجه پیوند این یون  $2\frac{1}{2}$  است.



مقایسه انرژیهای یونیزاسیون مولکولهای اکسیژن و ازت با انرژی یونیزاسیون اتمهای اکسیژن و ازت نیز مفید بودن تئوری اوربیتال مولکولی را تایید می‌کند. انرژی یونیزاسیون مولکول ازت ( $15/56 eV$ ) بیشتر از ازت اتمی ( $14/53 eV$ ) است. با توجه به نمودار تراز انرژی متوجه می‌شویم که در مورد مولکول ازت یک الکترون پیوندی (و در نتیجه پایدارتر) جدا شده است. بالعکس انرژی یونیزاسیون مولکول اکسیژن ( $12/21 eV$ ) کمتر از اکسیژن اتمی ( $13/61 eV$ ) است. در این مورد الکترون از اوربیتال ضدپیوندی، که انرژی کمتری می‌خواهد، برداشته شده است.

برای آنکه مولکول فرضی  $Ne_2$  وجود داشته باشد، باید دو الکترون دیگر به ساختمان الکترونی فلئور اضافه شود. در این صورت این دو الکترون وارد اوربیتال ضدپیوندی  $s * p$ ، که بالاترین تراز انرژی است، می‌شود. در این حال تعداد الکترونهای پیوندی، با تعداد الکترونهای ضدپیوندی، برابر و مساوی 8 است. می‌بینیم که به این ترتیب هیچ الکترون پیوندی باقی نمی‌ماند تا در مولکول پیوندی به وجود آورد. تجربه هم نشان می‌دهد که نئون بصورت گاز یک اتمی در طبیعت یافت می‌شود.

خلاصه‌ای از وضعیت پیوندی مولکولهای دو اتمی جور هسته عناصر تناوب دوم، در جدول زیر گردآوری شده است. به موازات افزایش مرتبه پیوند، طول پیوند کوتاه می‌شود و پیوند مستحکم‌تر می‌گردد. مستحکم‌ترین پیوند در مولکول  $N_2$  مشاهده می‌شود که دارای پیوند سه گانه است. مولکولهایی که مرتبه پیوندشان صفر است ( $Ne_2, Be_2$ ) به وجود نمی‌آیند.

همینطور خوب است که بدانیم برخلاف اتمها که در اثر گرفتن الکترون و تشکیل آنیون همواره با افزایش حجم و یا با از دست دادن الکترون و تشکیل کاتیون با کاهش حجم مواجه می‌شویم، در مولکولها گرفتن یا از دست دادن الکترون می‌تواند موجب افزایش یا کاهش طول پیوند و در نتیجه اندازه مولکول

دو اتمی گردد. چگونگی تغییر آن به ماهیت اوربیتال مولکول بستگی دارد که الکترون می‌گیرد یا از

دست می‌دهد. برای مثال در  $CN^-$  چون الکترون به اوربیتال مولکولی ( $\sigma_{p_z}$ ) اضافه شده مرتبه

پیوندی افزایش و طول پیوند کاهش می‌یابد. ولی در  $O_2^-$  الکترون به اوربیتال ضدپیوندی  $p^*$  وارد

می‌شود لذا موجب کاهش مرتبه پیوندی و افزایش طول پیوندی می‌شود.

جدول : خواص پیوندی مولکولهای دو اتمی عناصر تناوب دوم

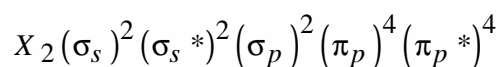
تعداد الکترونها در اوربیتالهای مولکولی .										
مولکول	$s2s$	$s^*2s$	$p2p$	$s2p$	$p^*2p$	$s^*2p$	مرتبه پیوند	طول پیوند (pm)	انرژی پیوند (kJ/mol)	الکترونها
										جفت‌نشده
$Li_2$ الف	2						1	267	106	0
$Be_2$ ب	2	2					0	-	-	0
$B_2$ الف	2	2	2				1	159	289	2
$C_2$ الف	2	2	4				2	131	627	0
$N_2$	2	2	4	2			3	110	941	0
				$s2p$	$p^*2p$	$s^*2p$				
$O_2$	2	2	2	4	2	2	2	121	494	2
$F_2$	2	2	2	4	4	4	1	142	155	0
$Ne_2$ ب	2	2	2	4	4	4	0	-	-	0

الف. تنها در حالت گازی در دمای بالا وجود دارد. ب. وجود ندارد.

همچنین روش اوربیتال مولکولی در مورد مولکولهایی که پوسته‌های ظرفیتی اتمهای تشکیل

دهنده آنها دارای عدد کوانتومی ( $n$ ) بالاتر از 2 است نیز بکار می‌رود. به عنوان مثال ساختمان الکترونی

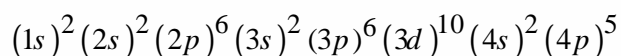
مولکول هالوژنهای دیگر درست مانند فلوئور است:



در اینجا علامت  $X$  نشان‌دهنده تمام پوسته‌های الکترونی غیرظرفیتی داخلی است که تحت تأثیر

جاذبه هسته باقیمانده و در تشکیل پیوند، نقشی را ایفا نمی‌کنند. به عنوان مثال، برای برم با ساختمان

الکترونی:



اوربیتالهای مولکولی از اوربیتالهای  $4s$  و  $4p$  ساخته می‌شود و تمام پوسته‌های داخلی (اولین،

دومین و سومین پوسته) توسط نیروی جاذبه هسته اتم نگهداشته شده و نقشی در تشکیل پیوند بازی

نمی‌کنند.

