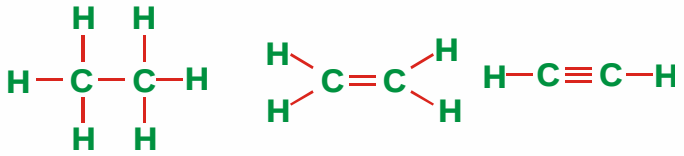
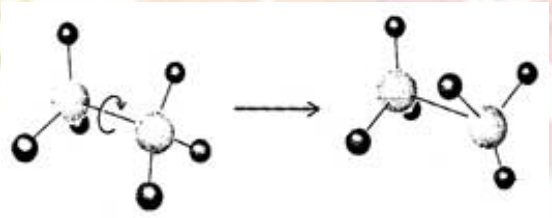
اوربیتال های مولکولی نامستقر

برای مولکول‌هایی که بیش از دو اتم دارند، مانند NH_3, H_2O، نیز می‌توان اوربیتال‌های مولکولی به دست آورد. در هر مورد، تعداد اوربیتالهای مولکولی به دست آمده با تعداد اوربیتالهای اتمی مورد استفاده برای این کار برابر است و این اوربیتالهای مولکولی، سراسر مولکول را در بر می‌گیرند. در موارد زیادی، در نظر گرفتن اوربیتالهای مولکولی که بین دو اتم مستقرند، فهم مطالب را آسانتر می‌کند. ترکیبات زیر را در نظر بگیرید:



اتان　　اتیلن　　استیلن

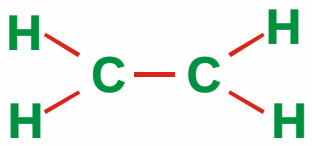
هر اتم C در اتان، اوربیتالهای هیبریدی sp^3 را برای تشکیل پیوند s با اتم دیگر کربن و سه اتم H، مورد استفاده قرار می‌دهد. به این ترتیب همه زوایای پیوندی، باید زاویه چهاروجهی، $109^0 28'$ باشند. چون اوربیتالهای پیوندی s، نسبت به محور بین دو هسته متقارن‌اند، چرخش آزاد هر پیوند s امکانپذیر است. چرخش به دور پیوند C-C، باعث تغییر در آرایش اتمی می‌شود (شکل)



شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

شکل: چرخش به دور پیوند C-C در اتان

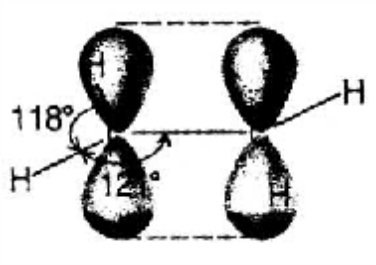
چگونگی حالت پیوندی در مولکولی که یک یا چند پیوند دو گانه یا سه‌گانه دارد با استفاده از یک چارچوب متشکل از اتمهایی که توسط پیوند ساده، به هم متصل‌اند، به دست می‌آید. چارچوب پیوندی s برای اتیلن عبارت است از:



مولکول اتیلن مسطح است و پیوندهای s، دور هر اتم C، به طرز مثلثی مسطح قرار گرفته‌اند (طرحی که بر پایه نظریه دافعه جفت الکترونی، قابل پیش‌بینی است). زوایای پیوندی H-C-H، 118^0 و زوایای پیوندی H-C-C، 121^0 هستند، این مقادیر به زاویه 120^0 ساختار مثلثی مسطح نزدیک است.

اگر بپذیریم که هر اتم کربن، از سه اوربیتال sp^2 برای تشکیل چارچوب پیوندی s استفاده کرده است، شکل هندسی مولکول قابل توجیه است. در هر اتم کربن، یکی از اوربیتالهای $2p$ در تشکیل اوربیتالهای هیبریدی sp^2 شرکت نمی‌کند. این دو اوربیتال $2p$ (یک اوربیتال در هر اتم کربن) که بر صفحه مولکولی (صفحه چارچوب پیوندی s) عمودند از پهلو با یکدیگر همپوشانی می‌کنند و یک اوربیتال پیوندی p به وجود می‌آورند. چگالی الکترونی پیوند p در بالا و پایین صفحه مولکول قرار دارد. چرخش آزاد به دور پیوند C=C بدون شکستن این پیوند p ناممکن است.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

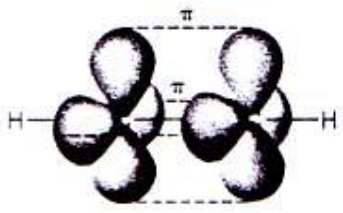


شکل آرایش هندسی اتیلن. (شکل اوربیتالهای p که برای تشکیل p، همپوشانی می‌کنند ساده شده است، پیوندهای s با خط نشان داده شده‌اند.)

چارچوب پیوند s استیلن به صورت زیراست:

$$H\text{-}C\text{-}C\text{-}H$$

همان‌گونه که بر پایه نظریه دافعه جفت الکترونی می‌توان پیش‌بینی کرد، مولکول خطی است. هر اتم کربن با استفاده از دو اوربیتال هیبرید sp، دو پیوند s تشکیل می‌دهد. دو اوربیتال $2p$ از هر اتم در تشکیل اوربیتالهای sp شرکت نمی‌کنند. این اوربیتالهای $2p$ از پهلو همپوشانی می‌کنند و دو اوربیتال مولکولی پیوندی p به وجود می‌آورند. توجه کنید که هر اوربیتال p، دو مرکز تراکم بار، در دو سوی محور چارچوب پیوندی s دارد.



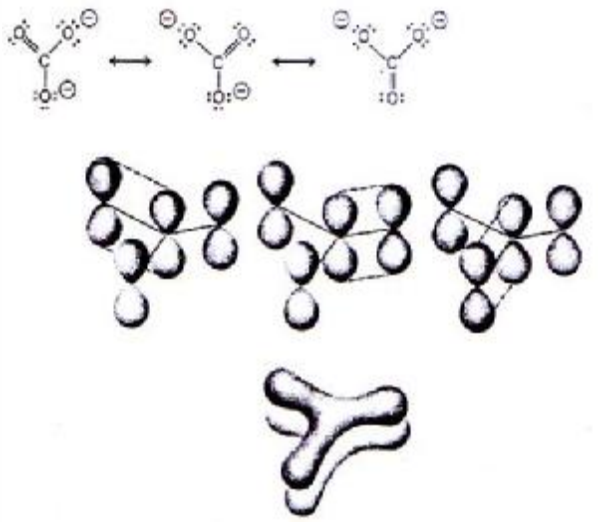
شکل تشکیل پیوندهای p در استیلن (شکلهای اوربیتالی ساده شده‌اند. پیوندهای s با خط توپر نشان داده شده‌اند.)

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir

پیوندهای چندگانه در اتیلن و استیلن بین دو اتم کربن مستقرند. در برخی از مولکولها و یونهای چنداتمی، پیوند چندمرکزی (یا نامستقر) دیده می‌شود که در آنها، برخی الکترونهای پیوندی بیش از دو اتم را به هم پیوند می‌دهند. توصیف این گونه‌ها از دیدگاه پیوندوالانس، مستلزم استفاده از ساختارهای رزونانس است.

مثالی از حالت پیوندی نامستقر، در یون کربنات ملاحظه می‌شود. این یون مثلثی مسطح است و هر زاویه پیوندی $O\text{-}C\text{-}O$، 120^{0} است. می‌توان پذیرفت که اتم C از سه اوربیتال sp^2 برای تشکیل چارچوب پیوندی s استفاده می‌کند. یک اوربیتال $2p$ در مجموعه sp^2 به کار گرفته نشده است. این اوربیتال عمود بر صفحه یون قرار می‌گیرد و با اوربیتالهای مشابه در اتمهای O همپوشانی می‌کند. اگر تصور کنیم که در هر زمان اوربیتال $2p$ کربن با اوربیتال $2p$ یکی از اتمهای اکسیژن همپوشانی کند، ساختارهای رزونانسی یون را به دست می‌آوریم. اما، اوربیتال $2p$ اتم کربن می‌تواند همزمان با سه اوربیتال $2p$ هر سه اتم O همپوشانی کند. نتیجه، یک سیستم اوربیتال مولکولی p است که روی تمام اتمهای یون را می‌پوشاند. ساختار گوگرد تریوکسید، SO_3، و یون نیترات، NO_3^-، به همین صورت است

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir



شکل: سیستم پیوندی چند مرکزی p در یون کربنات و ارتباط آن با ساختارهای رزونانسی

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir