باسمه تعالی

گروه شیمی دبیرستان الغدیر بابل

موضوع مقاله :

الف) ساختار مولکول ها

ب)آفت کش ها

به نام خدا

شیمی شاخه‌ای از علم است که هم دربارهٔ مباحث نظری و هم دربارهٔ مباحث عملی می‌توان، مفاهیم مختلفی را با آن بررسی و آنالیز کرد.

در بیشتر این مباحث از ریاضیات برای محاسبات کمّی و از فیزیک در بحث مباحث نظری و کاربردی و همچنین ارتباط زیست با شیمی تحت عنوان بیوشیمی استفاده خواهد شد.

گروه شیمی دبیرستان الغدیر تصمیم دارد تا مطالب گوناگون را با عناوین مختلف در اختیار دانش‌آموزان و دانش‌پژوهان قرار دهد تا عزیزان بتوانند اطلاعات فراوانی از شاخه‌های مختلف شیمی کسب نمایند.

در اینجا می‌خواهیم دو تا مبحث یکی کاربرد نظری شیمی در رابطه با ساختار مولکولها می‌باشد و دیگری کاربرد عملی شیمی در زندگی. در رابطه با آفت‌کشها و خطرات آنها را در اختیار دوستان و دانش‌آموزان عزیز قرار دهیم و این روند را در آینده برای دیگر مباحث نظری و عملی در شیمی ادامه خواهیم داد.

ساختار مولکولها

پیوندهای شیمیایی اتمها را در یک مولکول کنار یکدیگر نگاه می‌دارد. پیوندها را بسته به اینکه الکترونها تا چه اندازه به هریک از اتمهای پیوند تعلق دارند، معمولاً به دو دستهٔ یونی و کووالانسی طبقه‌بندی می‌کنند. مثلاً، در مولکول H_2، هر اتم H الکترون $1s$ خود را برای تشکیل پیوند به اشتراک می‌گذارد و این الکترون به‌طور مساوی به دو اتم H تعلق دارد یا بین آن دو تقسیم می‌شود. این پیوند یک پیوند کووالانسی است. از سوی دیگر، در مولکولی مانند CsF، اتم Cs الکترون $6s$ و فلوئور الکترون $2p$ خود را برای تشکیل پیوند به اشتراک می‌گذارند، اما جفت الکترون پیوند به‌طور عمده متعلق به فلوئور است. این پیوند، یونی است. بیشتر پیوندهای شیمیایی بین این دو حد قرار دارند و آنها را بر اساس طبیعت اتمهای شرکت‌کننده در پیوند و مشاهدات خواص شیمیایی، به دو دستهٔ یونی و کووالانسی طبقه‌بندی می‌کنند.

پیوندهای شیمیایی که بیشتر با آنها سروکار داریم، پیوندهای کووالانسی هستند. برای سادگی، پیوندهای کووالانسی را می‌توان به دو دستهٔ قطبی و غیرقطبی طبقه‌بندی کرد. در پیوندهای غیرقطبی، هر دو اتم به‌طور مساوی یا تقریباً به یک اندازه در الکترونهای پیوند سهیم هستند. مثلاً مولکولهای دو اتمی جورهسته مانند Cl_2، F_2 و N_2 دارای پیوندهای غیرقطبی هستند و پیوندهای بین C و H یا C و C غیرقطبی است. در بیشتر پیوندهای کووالانسی، سهم یکی از اتمها در الکترونهای پیوندی به‌طور آشکار بیشتر از اتم دیگر است. این پیوندها را پیوندهای قطبی می‌نامند؛ مثالهای متداول عبارتند از پیوندهای O—H، N—H و H—هالوژن.

نوع پیوند را می‌توان با استفاده از یک خاصیت بنیادی اتم به‌نام الکترونگاتیوی پیشبینی کرد. الکترونگاتیوی هر اتم معیاری از میزان توانایی نسبی آن اتم در جذب الکترونهای پیوندی است. هرچه تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم شرکت‌کننده در پیوند بیشتر باشد، قطبیت پیوند بیشتر است؛ هرچه تفاوت

در الکترونگاتیوی کمتر باشد، پیوند غیرقطبیتر است. الکترونگاتیوی یک اتم را می‌توان به موقعیت آن اتم در جدول تناوبی ارتباط داد؛ الکترونگاتیوی از چپ به راست و از پایین به بالای جدول افزایش می‌یابد. بنابر این، فلوئور و بعد از آن اکسیژن، نیتروژن و کلر دارای بیشترین الکترونگاتیوی هستند، درحالی‌که سزیم و بعد از آن روبیدیم، پتاسیم و باریم کمترین الکترونگاتیوی را دارند. یک قاعده کمّی تقریبی به این شرح است: هرگاه تفاوت بین الکترونگاتیوی دو اتم شرکت‌کننده در پیوند بیشتر از ۱٫۷ باشد، پیوند یونی است؛ هرگاه این تفاوت کمتر از ۱٫۷ باشد، پیوند کووالانسی و قطبی و هرگاه این تفاوت کمتر از ۰٫۵ باشد، پیوند غیرقطبی است. مقادیر الکترونگاتیوی در جدول ۹ پیوست آمده است.

بسیاری از جنبه‌های تشکیل پیوند را می‌توان با توجه به الکترونهای والانس اتمهای شرکت‌کننده در پیوند درک کرد. این الکترونها، الکترونهای اضافه‌بر لایهٔ کامل شدهٔ گاز نجیب هستند به‌استثنای الکترونهای لایه‌های کامل شدهٔ d و f. به‌طورکلی، الکترونهای والانس با بزرگترین عدد کوانتومی اصلی یا گاهی دومین مقدار بعد از بزرگترین عدد کوانتومی اصلی هستند.

تشکیل پیوند را اغلب می‌توان با درنظر گرفتن اینکه یک پیوند شیمیایی بازتابی از پایداری پیکربندی الکترونی ns^2np^6 گازهای نجیب است، درک کرد. یعنی، اگر یک اتم با از دست دادن، گرفتن یا به اشتراک گذاشتن الکترون بتواند پیوند تشکیل دهد و به این پیکربندی الکترونی برسد، پایدار خواهد شد. این قاعده را قاعدهٔ هشتایی می‌نامند و در مورد عناصر سبکتر و گروههای IA، IIA، VA، VIA و VIIA جدول تناوبی به‌استثنای هیدروژن و هلیم که می‌توانند تنها دو الکترون والانس بپذیرند، صادق است. با وجود اینکه تشکیل تعداد زیادی از پیوندها از قاعدهٔ هشتایی پیروی نمی‌کند، اما این قاعده غالباً نقطهٔ شروع خوبی برای تعبیر پیوند در مولکولهاست.

متداولترین علامتگذاری که شیمیدانها برای نشان‌دادن پیوند در مولکولهای کووالانسی از آن استفاده می‌کنند، تصویر الکترون نقطه‌ای است که اولین بار توسط جی. ان. لوویس ابداع شد. این علامتگذاری بر پایهٔ قواعد زیر استوار است:

۱. تنها الکترونهای والانس نشان داده می‌شود.
۲. جفت الکترون پیوندی با یک خط‌تیره بین دو اتمی که الکترونها را به اشتراک گذاشته‌اند نشان داده می‌شود. بنابر این، هنگامی‌که دو اتم یک جفت الکترون به اشتراک می‌گذارند با یک خط‌تیره که پیوند یگانه نام دارد، هنگامی‌که دو جفت الکترون به اشتراک می‌گذارند با دو خط‌تیره که پیوند دوگانه نام دارد و هنگامی‌که سه جفت الکترون به اشتراک می‌گذارند با سه خط‌تیره که پیوند سه‌گانه نام دارد، به یکدیگر متصل می‌شوند.
۳. جفت الکترون غیرمشترک یا غیرپیوندی با یک جفت نقطه درکنار اتمی که به آن تعلق دارد، نوشته می‌شود.
۴. همهٔ الکترونهای والانس هر اتم با نقطه یا خط‌تیره نشان داده می‌شوند.

برخی خواص الکترونی عناصر که در نوشتن ساختار لوویس به ما کمک می‌کنند، عبارتند از:

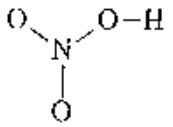
۱. هیدروژن نمی‌تواند بیش از دو الکترون بپذیرد.
۲. C، N، O و F در ترکیبات پایدار هرگز با بیش از هشت الکترون احاطه نمی‌شوند (قاعدهٔ هشتایی) و تنها در موارد معدودی N با تعداد الکترون کمتر احاطه می‌شود.
۳. ترکیبات بیشتر عناصر دیگر در اطراف همهٔ اتمها غالباً هشتاییهایی دارند. البته استثناهای زیادی در میان عناصر سنگینتر بعد از سیلیسیم وجود دارد.
۴. عناصر گروه IIIA غالباً هشتاییهای ناقص دارند.
۵. ترکیباتی که تعداد الکترونهای والانس آنها فرد است، حداقل یک اتم دارند که از قاعدهٔ هشتایی پیروی نمی‌کند.

در بسیاری از موارد، شما می‌توانید با پیروی از سلسله مراحل زیر به ساختار لوویس صحیح یک ترکیب برسید. این روش را برای نیتریک اسید، HNO_3، شرح می‌دهیم.

مرحلهٔ ۱: تعداد کل الکترونهای والانس را با جمع کردن تعداد الکترونهای والانس هر یک از اتمهای مولکول تعیین کنید. تعداد الکترونهای والانس یک اتم در گروه A جدول تناوبی برابر با شمارهٔ آن گروه است. بنابر این، عناصر گروه IA یک الکترون والانس و عناصر گروه IIA دو الکترون والانس دارند و به همین ترتیب، الکترونهای والانس عناصر گروه VIIA برابر با هفت است. چنین ارتباط ساده‌ای را نمی‌توان برای عناصر گروههای B جدول تناوبی به‌کار برد. تعداد الکترونهای والانس در HNO_3 برابر است با $۱ + ۵ + (۶ \times ۳) = ۲۴$.

مرحلهٔ ۲: با قرار دادن یک خط تیره (یک جفت الکترون) بین دو اتم، همهٔ اتمهای مولکول را به یکدیگر متصل کنید. ممکن است که برای اتصال صحیح اتمها به اطلاعات خاصی نیاز داشته باشید.

الف) هیدروژن می‌تواند تنها یک جفت الکترون و بنابر این، تنها یک پیوند داشته باشد.
ب) پیوند اکسیژن-اکسیژن را نمی‌توان به‌طور طبیعی یافت. به‌استثنای پروکسیدها که در آنها دو اتم اکسیژن با یکدیگر پیوند برقرار کرده‌اند.
ج) گاهی اوقات مشاهدهٔ تجربی لازم است. مثلاً، در N_2O، اتصال پیوندها به‌صورت N—N—O است و نه N—O—N.
د) در بیشتر اکسی‌اسیدهای قوی H به اکسیژن متصل است. بنابر این، در مورد HNO_3 می‌نویسیم



زیرا می‌دانیم نیتریک اسید، اسیدی قوی است.

توجه: قاعدهٔ هشتایی اتصال بیش از چهار اتم به یک اتم مرکزی را منع می‌کند. اتصال اتمها دشوارترین بخش نوشتن ساختارهاست. اما با درک حقایق بیشتر، این قسمت آسان می‌شود.

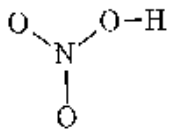
مرحلهٔ ۳: تعداد الکترونهای به‌کار رفته در خط پیوندی (دو الکترون به‌ازای یک خط تیره) را بشمارید و از تعداد کل الکترونهای در دسترس کم کنید تا معلوم شود چند الکترون باقی مانده است.

در مورد HNO_3 داریم:

۸ الکترون = ۲ الکترون × ۴ خط تیره مورد استفاده

تعداد الکترونهای باقیمانده ۱۶ = ۸ − ۲۴

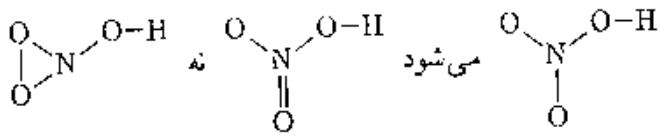
مرحلهٔ ۴: اتمهایی را که هنوز هشتایی کامل ندارند، تعیین کنید. تعداد الکترونهای لازم برای کامل شدن هر هشتایی را محاسبه و این اعداد را با یکدیگر جمع کنید. برای



دو اکسیژن هر یک به شش الکترون، یک اکسیژن دیگر به چهار الکترون و N به دو الکترون نیاز دارد تا هشتایی آنها کامل شود. H کامل است.

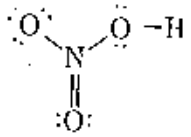
تعداد کل الکترونهای مورد نیاز برای کامل‌شدن هشتایی هر یک از عناصر در نیتریک اسید عبارت است از ۱۸ = (۲ × ۱) + (۴ × ۱) + (۶ × ۲).

مرحلهٔ ۵: اعداد به‌دست آمده از مراحل ۳ و ۴ را با یکدیگر مقایسه کنید. اگر این اعداد یکسان بودند، هشتاییها را با نقطه‌های دوتایی به‌طوری‌که هر اتم با هشت الکترون احاطه شود، تکمیل کنید. اگر این اعداد یکسان نبودند، آنگاه نتیجهٔ مرحلهٔ ۳ ممکن است کمتر از نتیجهٔ مرحلهٔ ۴ باشد و تقریباً همیشه تفاوت نتایج این دو مرحله یک عدد زوج است. این عدد را بر دو تقسیم کنید. نتیجهٔ به‌دست آمده تعداد خطوط تیرهٔ اضافی یا پیوندهای مورد نیاز را بیان می‌کند. این خطوط تیره را بین دو اتمی که هشتایی ناقص دارند، قرار دهید و سپس نقطه‌هایی برای کامل‌شدن تمام هشتاییها اضافه کنید. به‌طورکلی، یک یا دو خط تیره به جایی اضافه می‌شود که پیش از آن یک خط تیره در آنجا وجود داشت، یعنی، ساختارهای حلقوی مورد استفاده قرار نمی‌گیرند، مگر اینکه بعضی اطلاعات ویژه که نشان‌دهندهٔ ساختار حلقوی است، در دسترس باشد. بنابر این،



وجود دو یا سه خط تیره (دو یا سه جفت الکترون) بین دو اتم معمول است که در این‌صورت، پیوند به‌ترتیب دوگانه و سه‌گانه نامیده می‌شود.

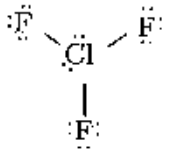
مرحلهٔ ۶ : با استفاده از نقطه، از الکترونهای باقیمانده برای کامل کردن هشتاییهای عناصر دیگر استفاده کنید.



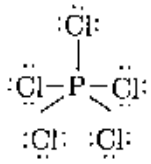
مرحلهٔ ۷ : تعداد صحیح الکترونهایی را که استفاده کرده‌اید، مورد بررسی قرار دهید.

مرحلهٔ ۸ : اگر عدد به‌دست آمده از مرحلهٔ ۳ کمتر از عدد به‌دست آمده از مرحلهٔ ۴ باشد و اتمها طوری باشند که نتوان هیچ خط تیره‌ای اضافه کرد، آنگاه یک یا تعداد بیشتری از اتمها دارای هشتایی ناقص هستند. مثلاً، در BF_3، بور (عنصر گروه IIIA) یک هشتایی ناقص دارد، زیرا فلوئور می‌تواند تنها یک پیوند تشکیل دهد.

مرحلهٔ ۹ : اگر عدد به‌دست آمده از مرحلهٔ ۳ بزرگتر از عدد به‌دست آمده از مرحلهٔ ۴ باشد، آنگاه یک یا تعداد بیشتری از اتمها با بیش از هشت الکترون احاطه شده‌اند. چنین اتمی دارای یک هشتایی توسعه یافته است. در بیشتر مولکولها، تنها یک اتم مجاز است که هشتایی خود را توسعه دهد. مثلاً، در ClF_3، این اتم باید Cl باشد، زیرا F نمی‌تواند هشتایی خود را توسعه دهد. ساختار این مولکول به‌صورت زیر است



در سایر مولکولها، امکان توسعهٔ هشتایی برای بیش از یک اتم وجود خواهد داشت. اغلب، هشتایی اتمی که کمترین الکترونگاتیوی را دارد، توسعه می‌یابد. مثلاً، اتم P در مولکول PCl_5 دارای هشتایی توسعه‌یافته است. ساختار این مولکول به‌صورت زیر است



مرحلهٔ ۱۰ : اصل خنثا شدن غالباً در رسیدن به بهترین ساختار لوویس، به‌ویژه در مورد ترکیبات C، N و O مفید است. به‌طور طبیعی، C چهار پیوند تشکیل می‌دهد، N سه پیوند تشکیل می‌دهد و یک جفت الکترون غیرپیوندی دارد و O دو پیوند تشکیل می‌دهد و دو جفت الکترون غیرپیوندی دارد.

در نوشتن یک ساختار لوویس، اغلب درمی‌یابیم که این کامل شدن طبیعی پیوندها به‌دست نمی‌آید. تعداد غیرعادی پیوندها می‌تواند موجب ناپایداری و در نتیجه، ایجاد بارهای قراردادی شود. بنابر این، هنگامی‌که یک اتم با هشتایی کامل، یک پیوند بیشتر از حالت طبیعی تشکیل می‌دهد (مثلاً، اکسیژن با سه پیوند یا نیتروژن با چهار پیوند)، می‌توان تصور کرد که آن اتم بار قراردادی ۱+ را حمل می‌کند. هنگامی‌که یک اتم با هشتایی کامل، یک پیوند کمتر از حالت طبیعی تشکیل می‌دهد (مثلاً، کربن با سه پیوند یا اکسیژن با یک پیوند)، می‌توان تصور کرد که آن اتم بار قراردادی ۱− را حمل می‌کند. حاصل‌جمع همهٔ بارهای قراردادی در ترکیبات خنثا باید برابر صفر باشد. دانستن این مطلب که وجود بارهای قراردادی موجب ناپایداری ترکیبات می‌شود، غالباً برای رسیدن به بهترین ساختار لوویس یک ترکیب مفید است. مثلاً، دو ساختار لوویس برای HCN وجود دارد $H-C\equiv N:$ و $:\overset{(-)}{C}\equiv\overset{(+)}{N}-H$؛ ساختار اول که در آن از بارهای قراردادی موجود در ساختار دوم اجتناب شده است، صحیح است.

مسائل

۱ ترکیبات زیر را به‌ترتیب افزایش خصلت یونی پیوند مرتب کنید:

الف) NH_3 ب) H_2O ج) HF

د) CH_4 ه) H_2

راهنمایی: هرچه تفاوت بین الکترونگاتیوی دو اتم بیشتر باشد، خصلت یونی پیوند بین دو اتم بیشتر است. از جدول تناوبی یا جدول ۹ پیوست استفاده کنید.

۲ ترکیبات زیر را به‌ترتیب افزایش خصلت یونی پیوند مرتب کنید:

الف) HI ب) I_2 ج) CsI د) CsF

ه) NaI و) HF ز) NCl_3

۳ بدون مراجعه به جدول تناوبی، یک یا چند عنصر که با هر یک از توصیفهای زیر سازگار است، نام ببرید:

الف) الکترونگاتیوترین عنصر دورهٔ اول (Li تا Ne)

ب) الکتروپوزیتیوترین عنصر دورهٔ سوم

ج) الکترونگاتیوترین عنصر از میان عناصری که اعداد اتمی آنها ۳، ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۳۵ است.

د) دو عنصر از عناصر دورهٔ دوم و سوم جدول تناوبی که چهار الکترون والانس دارند.

ه) عنصری که عدد اتمی آن به عدد اتمی Te(۵۲) نزدیک است و پیکربندی الکترونی لایهٔ والانس آن تنها در عدد کوانتومی اصلی با پیکربندی الکترونی لایهٔ والانس Te تفاوت دارد.

و) عنصری از میان عناصری که اعداد اتمی آنها ۷، ۸، ۱۵ و ۱۷ است و پیوندی با کمترین قطبیت با H تشکیل می‌دهد.

ز) در عنصر با کوچکترین اعداد اتمی که غالباً هشتایی آنها توسعه می‌یابد.

ح) عنصری در بین عناصر ۱۶، ۱۷، ۳۳، ۳۴ و ۳۵ که یونیترین ترکیب را با لیتیم تشکیل می‌دهد.

۴ چه ارتباطی بین پیکربندی الکترون-والانس عناصری که اعداد اتمی آنها بین ۳ تا ۹ است و تعداد طبیعی پیوندهایی که تشکیل می‌دهند، وجود دارد؟

۵ کدام‌یک از مولکولهای زیر نمی‌تواند به‌طور کامل از قاعدهٔ هشتایی پیروی کند؟

الف) N_2O ب) NO ج) N_2O_3 د) NO_2

ه) N_2O_4 و) Cl_2O ز) N_2O_5

۶ کدام‌یک از مولکولهای زیر نمی‌تواند یک هشتایی توسعه‌یافته داشته باشد؟

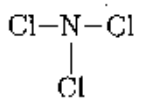
الف) H_2SO_4 ب) H_3PO_4 ج) OF_2

د) $HClO_4$ ه) HNO_3

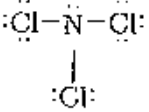
۷ ساختارهای لوویس مولکولهای زیر را رسم کنید:

الف) NCl_3 ب) NF_3 ج) OF_2 د) N_2

حل: الف) چون پنج الکترون والانس روی اتم نیتروژن و هفت الکترون والانس روی اتم کلر وجود دارد، مولکول NCl_3، ۲۶ = (۷ × ۳) + ۵ الکترون والانس دارد. یک ساختار صحیح باید همهٔ الکترونها را نشان دهد. اتمها در این مولکول تنها به یک صورت می‌توانند به یکدیگر متصل شوند، زیرا Cl نمی‌تواند بیش از یک پیوند با N تشکیل دهد:



در این ساختار بنیادی، ۶ = ۲ × ۳ الکترون به‌کار می‌رود. ۲۰ = ۶ − ۲۶ الکترون برای کامل کردن هشتاییها باقی می‌ماند. هر اتم Cl به شش الکترون و اتم N به دو الکترون نیاز دارد تا هشتایی خود را کامل کند. تعداد کل الکترونهای مورد نیاز برابر است با ۲۰ = ۲ + (۶ × ۳). چون تعداد کل الکترونهای مورد نیاز و باقیمانده یکسان است، هشتایی اطراف هر اتم را با استفاده از نقطه‌های دوتایی که جفت الکترونهای غیرپیوندی را نشان می‌دهند، کامل می‌کنیم:



صحت این ساختار را می‌توان با شمارش نهایی الکترونهای موجود در ساختار کامل شده مجدداً مورد بررسی قرار داد.

۸ ساختار لوویس هر یک از ترکیبات زیر را رسم کنید:

الف) HNO_2 ب) N_2O_3 (پیوند N—N وجود ندارد.)

ج) C_2H_2 د) C_2H_4

حل: الف) ۱۸ = (۲ × ۶) + ۵ + ۱ الکترون والانس در HNO_2 وجود دارد. چون HNO_2 (نیترواسید) یک اکسی‌اسید است، پس محتملترین ساختار بنیادی برای آن به‌صورت زیر است:

H−O−N→O

در این ساختار، ۶ = ۲ × ۳ الکترون به‌کار می‌رود. ۱۲ = ۶ − ۱۸ الکترون باقی می‌ماند. اولین O به چهار الکترون، N به چهار الکترون و دومین O به شش الکترون نیاز دارد تا هشتایی خود را کامل کند. بنابراین، ۱۴ الکترون مورد نیاز است، درحالی‌که تنها ۱۲ الکترون باقی‌مانده است. جفت الکترون دیگر باید بین دو اتم به اشتراک گذاشته شود. این جفت الکترون بین N و دومین O به اشتراک گذاشته می‌شود و ساختار H—O—N=O به‌دست می‌آید. این ساختار به ۱۰ الکترون نیاز دارد تا همهٔ هشتاییهای آن کامل شود. چون ۱۰ الکترون باقی‌مانده است، می‌توان به تعداد مورد نیاز جفت الکترون غیرپیوندی قرار داد. بدین ترتیب، ساختار زیر به‌دست می‌آید:

H−Ö −N̈=Ö

صحت این ساختار را می‌توان با شمارش نهایی الکترونهای موجود در ساختار کامل شده مجدداً مورد بررسی قرار داد.

۹ الف) ساختار لوویس متیل الکل، CH_4O، را رسم کنید.

ب) رفتار اتیل الکل، C_2H_6O، بسیار شبیه متیل الکل است. ساختار لوویس اتیل الکل را با توجه به ساختار متیل الکل رسم کنید.

ج) دی متیل اتر نیز ترکیبی است که فرمول مولکولی آن C_2H_6O است. ساختار لوویس این ترکیب را رسم کنید.

۱۰ ساختارهای لوویس مولکولهای زیر را با هشتاییهای ناقص رسم کنید:

الف) BF_3 ب) $AlCl_3$ ج) NO

۱۱ ساختارهای لوویس مولکولهای زیر را رسم کنید. درصورت نیاز از هشتاییهای توسعه‌یافته استفاده کنید:

الف) H_3PO_4 ب) $HClO_3$ ج) ICl_5

۱۲ ساختارهای لوویس یونهای زیر را رسم کنید:

الف) CH_3^+ ب) NH_4^+ ج) ClO^- د) I_3^-

۱۳ ساختارهای لوویس ترکیبات صفحهٔ بعد را با استفاده از اصل الکتروخنثایی رسم کنید:

الف) CNBr ب) HClO

۱۴* ساختار لوویس P_4 را بر اساس این واقعیت که هیچ هشتایی توسعه‌یافته و هیچ پیوند دوگانه‌ای در این ترکیب وجود ندارد و اتمهای P هم‌ارزند، رسم کنید.

۱۵ دو ساختار لوویس ممکن برای HNO_3 رسم و پیشبینی کنید که کدام ساختار پایداری بیشتری نشان می‌دهد؟

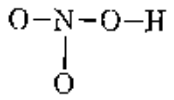
۱۶ ساختارهای لوویس ترکیبات زیر را رسم کنید:

الف) $SiCl_4$ ب) PCl_5 ج) SCl_4 د) $BrCl_5$

پیکربندی الکترونی کدام‌یک از این ترکیبات شبیه پیکربندی کلرایدهای عناصر دورهٔ اول است؟

رزونانس

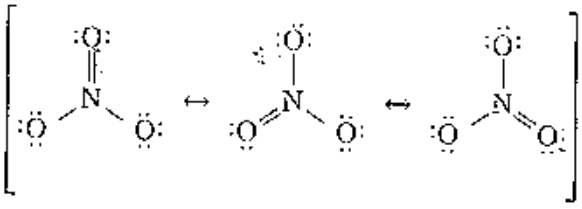
در رسم ساختارهای لوویس اغلب درمی‌یابید که برای محل پیوند چندگانه حق انتخابی وجود دارد. مثلاً، ساختار بنیادی HNO_3 به بیش از یک جفت الکترون پیوندی نیاز دارد. مثلاً برای ساختار زیر



می‌توان نوشت

همچنین، هنگامی‌که ساختار لوویس N_2O را می‌نویسیم، باید دو پیوند چندگانه در N—N—O بگذاریم، می‌توانیم بنویسیم: N=N=O، N≡N−O یا N−N≡O.

در چنین وضعیتی، ساختار صحیح مولکول را نمی‌توان تنها با یک ساختار لوویس نشان داد و هر ساختار لوویس منفردی که می‌توان نوشت به گونه‌ای واقعی مربوط نیست. ساختار صحیح مولکول مخلوطی از دو یا چند ساختار لوویس «فرضی» است. این ساختارها را ساختارهای سهیم و مولکول را یک هیبرید رزونانسی می‌نامند و می‌گویند که پایداری رزونانسی وجود دارد. توجه کنید که هیچ‌یک از ساختارهای سهیم وجود ندارند؛ اما این ساختارها برای توصیف ساختار واقعی که مخلوطی از آنهاست، مفیدند. مثلاً، مدارک تجربی نشان می‌دهد که یون NO_3^- (یون نیترات) تنها یک نوع اکسیژن و یک نوع پیوند نیتروژن-اکسیژن دارد. این مدارک یون نیترات را به‌عنوان مخلوطی مساوی از سه ساختار زیر توصیف می‌کند:



پیکانهای دوطرفه‌ای که ساختارهای سهیم را از یکدیگر جدا می‌کنند، نباید با پیکانهایی که در معادلات شیمیایی به‌کار می‌رود، اشتباه شوند. هرگز موقعیت اتمها در ساختارهای سهیم تغییر نمی‌کند؛ تنها چگونگی توزیع جفت الکترونهای اضافی مورد نیاز برای ایجاد پیوند چندگانه تغییر می‌کند.

مسائل

۱۷ ساختارهای سهیم هر یک از ترکیبات زیر را که اهمیت بیشتری دارند، رسم کنید:

الف) N_2O_4 ب) O_3 ج) CH_3NO_2 (پیوند C—N)

۱۸ ساختارهای سهیم هر یک از یونهای زیر را که اهمیت بیشتری دارند، رسم کنید:

الف) CO_3^{2-} ب) SO_4^{2-} ج) NO_2^-

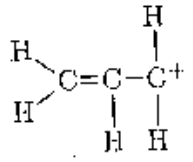
۱۹ ساختارهای سهیم هر یک از مولکولهای زیر را که اهمیت بیشتری دارند، رسم کنید. این مولکولها الکترون منفرد دارند.

الف) NO ب) NO_2

حل: چون N و O می‌توانند الکترون منفرد و هشتایی ناقص داشته باشند بنابر این، ساختارهای سهیم اضافی به‌وجود می‌آورند.

۲۰ دو ساختار سهیم برای مولکولی با خواص زیر رسم کنید: فرمول C_4H_6، یک نوع C، یک نوع H، یک نوع پیوند کربن ـ کربن حدواسط بین پیوند یگانه و دوگانه و ساختار حلقوی.

۲۱ کاتیون آلیل



از کاتیون مشابهی که پیوند دوگانه ندارد، پایدارتر است. چرا؟

هیبرید شدن

این تصور که پیوندها از ترکیب اوربیتالهای اتمی به‌وجود می‌آیند، رهیافت دیگری برای توصیف ساختار مولکولی است. مثلاً، پیوند مولکول H_2 را می‌توان به‌عنوان یک اوربیتال مولکولی که دو الکترون پیوند را در خود جای می‌دهد، در نظر گرفت. این اوربیتال مولکولی از ترکیب اوربیتال ۱s هر یک از اتمهای هیدروژن تشکیل می‌شود. بنابر این، برای شروع، در نظر گرفتن منشاء هر یک از دو الکترون پیوند و مشخص‌کردن اوربیتال پیوند به‌عنوان ترکیبی از دو اوربیتال (یک اوربیتال به‌ازای هر اتم) که در اصل الکترون را نگاه می‌دارد، مفید است.

آزمایشها نشان می‌دهند که این تصویر ساده به اصلاحاتی نیاز دارد. مثلاً، دو پیوند O—H موجود در آب باید از یک اوربیتال $2p_x$ و یک اوربیتال $2p_y$ که هر یک با اوربیتال ۱s هیدروژن همپوشانی

کرده‌اند، تشکیل شده باشد. چون $2p_x$ و $2p_y$ بر یکدیگر عمود هستند، پیشبینی می‌کنیم که زاویهٔ پیوند در $H-O-H$ برابر با ۹۰° باشد. دریافته‌اند که این زاویه ۱۰۴٫۵° است.

تعداد زیادی از این مشاهدات را می‌توان با فرض وجود هیبرید شدن یا مخلوط شدن اوربیتالهای اتمی توجیه کرد. یک اوربیتال‌هیبریدی را می‌توان به‌عنوان مخلوطی از اوربیتالهای اتمی توصیف کرد. بنابر این، اگر اوربیتال $2s$ و $2p$ یک اتم با یکدیگر مخلوط شوند، دو اوربیتال هیبریدی جدید تشکیل می‌شود، هر اوربیتال هیبریدی یک جزء از اوربیتال $2s$ و یک جزء از اوربیتال $2p$ دارد. چنین اوربیتالی را اوربیتال $2sp$ می‌نامند. اگر یک اوربیتال $2s$ و دو اوربیتال $2p$ از یک اتم با یکدیگر مخلوط شوند، سه اوربیتال هیبریدی جدید تشکیل می‌شود، هر اوربیتال هیبریدی یک جزء از اوربیتال $2s$ و دو جزء از اوربیتال $2p$ دارد. چنین اوربیتالی را اوربیتال $2sp^2$ می‌نامند. همچنین، یک اوربیتال $2s$ و سه اوربیتال $2p$ چهار اوربیتال هیبریدی $2sp^3$ تشکیل می‌دهند.

اغلب، تصور هیبرید شدن یک مولکول به درک ساختار و خواص مولکولی کمک می‌کند، زیرا اوربیتالهای هیبریدی را می‌توان برای توجیه زوایای پیوندی مشاهده شده به‌کار برد. برای هر اتم مستقل در مولکول باید یک هیبرید شدن در نظر بگیریم. برای تعیین نوع هیبرید شدن یک اتم، باید تعداد اتمهایی که با آن پیوند داده‌اند و تعداد جفت الکترونهای غیرپیوندی که آن را احاطه کرده‌اند، بشماریم. مثلاً C در CH_4 با چهار اتم پیوند داده است؛ N در NH_3: با سه اتم پیوند داده و دارای یک جفت الکترون غیرپیوندی است؛ O در $H_2\ddot{O}$: با دو اتم پیوند داده و دارای دو جفت الکترون غیرپیوندی است. چون چهار اوربیتال هیبریدی $2sp^3$ از چهار اوربیتال اتمی تشکیل می‌شود بنابراین، هیبرید C، N و O در این ترکیبات $2sp^3$ است. به‌طورکلی، اگر تعداد اتمها و جفت الکترونهای والانس غیرپیوندی برابر با چهار باشد، هیبرید sp^3 خواهد بود.

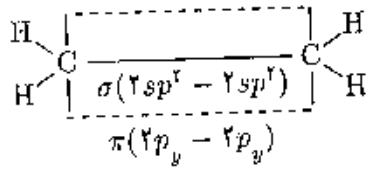
در ترکیبات BF_3 و $H_2C=CH_2$، هیبرید B و C را $2sp^2$ درنظر می‌گیریم، زیرا تعداد اتمها و جفت الکترونهای والانس غیرپیوندی اطراف این اتمها سه است. کربن در ترکیباتی مانند $H-C\equiv C-H$ و $H-C\equiv N$ با دو اتم پیوند داده است و جفت الکترون والانس غیرپیوندی ندارد. هیبرید C در این ترکیبات $2sp$ است.

در اتمهایی که هشتاییهای توسعه‌یافته دارند، مخلوط اوربیتالهای d با اوربیتالهای s و p به هیبریدهای پیچیده‌تر منجر می‌شود. اگر تعداد اتمها و جفت الکترونهای والانس غیرپیوندی که یک اتم منفرد را احاطه می‌کند، پنج باشد، هیبرید اتم sp^3d خواهد بود. اگر تعداد اتمها و جفت الکترونهای والانس غیرپیوندی که یک اتم منفرد را احاطه می‌کند، شش باشد، هیبرید اتم sp^3d^2 خواهد بود.

هیبرید شدن به فهم تشکیل پیوندهای دوگانه و سه‌گانه کمک می‌کند. هنگامی‌که یک اتم سه اوربیتال هیبریدی sp^2 تشکیل می‌دهد، یک اوربیتال p هیبریدنشده باقی‌می‌ماند. این اوربیتال با اوربیتال p هیبریدنشدهٔ اتم دیگر که هیبرید آن sp^2 است، همپوشانی کرده، یک اوربیتال پیوندی دیگر

تشکیل می‌دهد و دومین جفت الکترونها را برای پیوند دوگانه در خود جای می‌دهد.

در پیوندهای یگانه، دو اوربیتال اتمی که پیوند تشکیل می‌دهند، در مقابل یکدیگر و در امتداد خط بین هسته‌ای قرار می‌گیرند، درحالی‌که در پیوندهای دوگانه، اوربیتالهای p هیبرید نشده عمود بر خط بین هسته‌ای و موازی یکدیگرند. این دو نوع پیوند را به‌ترتیب پیوندهای σ و π می‌نامند. همان‌طور که برای $H_2C=CH_2$ نشان داده شده است، این پیوندها را می‌توان به‌صورت زیر نمایش داد:



یک پیوند سه‌گانه را می‌توان به‌عنوان یک پیوند σ که از همپوشانی اوربیتالهای sp و دو پیوند π که از همپوشانی دو جفت اوربیتال p هیبریدنشدهٔ عمود برهم تشکیل شده‌اند درنظر گرفت.

مسائل

۲۲ هیبرید اتمهای نشاندار شده در هر یک از ترکیبات زیر چیست؟

الف) $\overset{*}{C}H_2Cl_2$ ب) $\overset{*}{Al}Cl_3$ ج) $Br-\overset{*}{C}\equiv N$

د) $\overset{*}{C}O_2$ ه) $H\overset{*}{N}O_3$ و) $H_2\overset{*}{O}_2$

۲۳ در جملات زیر جاهای خالی را برای هر یک از ترکیبات زیر جداگانه پر کنید:

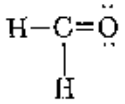
الف) $H-C\equiv N:$ ب) $H_2C=\ddot{N}-H$ ج) H_2C-NO_2 د) $H_2C-\overset{*}{C}\equiv N$

۱. در ترکیب ... هیبرید C ..... است.

۲. در ترکیب ... هیبرید N ..... است.

۲۴ پیوندهای موجود در CH_2O را نشان دهید و نوع پیوند و اوربیتالهای اتمی را که برای تشکیل پیوند با یکدیگر همپوشانی می‌کنند، مشخص کنید.

حل: قبل از آنکه جزئیات تشکیل پیوند در مولکول را در نظر بگیرید، باید ساختار لوویس را رسم کنید:



هیبرید اتم C، sp^2 است، زیرا این اتم با سه اتم دیگر پیوند داده، فاقد جفت الکترون والانس غیرپیوندی است. هر پیوند یگانه C—H یک پیوند σ است. اوربیتالهایی که برای تشکیل این پیوند همپوشانی می‌کنند، اوربیتال ۱s هیدروژن و یک اوربیتال sp^2 کربن است. پیوند بین کربن و اکسیژن در C=O متشکل از یک پیوند σ و یک پیوند π است. پیوند σ از همپوشانی اوربیتال sp^2 کربن با یکی از اوربیتالهای $2p$ اکسیژن (احتمالاً اوربیتال $2p_z$) و

پیوند π از همپوشانی اوربیتال $2p$ کربن با یک اوربیتال $2p$ اکسیژن تشکیل می‌شود. چون برای تشکیل پیوندهای π، اوربیتالهای p باید موازی باشند پس، جهت دو اوربیتالی که پیوند π تشکیل می‌دهند یکسان است و با جهت اوربیتال $2p$ که پیوند σ تشکیل می‌دهد، تفاوت دارد. می‌توان گفت که پیوند π از همپوشانی اوربیتال $2p_y$ کربن با اوربیتال $2p_y$ اکسیژن تشکیل می‌شود.

۲۵ برای هر یک از پیوندهای موجود در مولکولهای زیر، نوع پیوند (σ یا π) و اوربیتالهای اتمی را که برای تشکیل پیوند با یکدیگر همپوشانی می‌کنند، مشخص کنید:

الف) CH_2Cl ب) C_2H_2 ج) HCN د) NH_2OH

۲۶ نوع پیوندهای موجود در مولکول CO_2 و اوربیتالهایی را که برای تشکیل پیوند با یکدیگر همپوشانی می‌کنند، مشخص کنید.

۲۷ نوع پیوندهای موجود در دو ساختار سهیم متداول N_2O و اوربیتالهایی را که برای تشکیل پیوند با یکدیگر همپوشانی می‌کنند، مشخص کنید.

۲۸ اگر هیبرید هر یک از اتمهای یون NO_3^- را $2sp^2$ فرض کنیم، یک تصویر همپوشانی و سه ساختار لوویس سهیم برای توصیف NO_3^- رسم کنید.

هندسهٔ مولکولی

اگر پیوندها را به‌عنوان خطوطی مستقیم بین اتمها تصور کنیم، آنگاه هر دو پیوند از یک اتم تمایل به تشکیل یک زاویهٔ پیوند دارد. هندسهٔ مولکولی را می‌توان با تعیین این زوایای پیوند توصیف کرد. در موارد ساده، هندسهٔ مولکولی را می‌توان با مشخص‌کردن آرایش کلی تعدادی از اتمها یا همهٔ اتمها توصیف کرد. مثلاً، اگر اتمهای یک مولکول در یک امتداد قرار گیرند، مولکول خطی است؛ اگر اتمها در یک صفحه قرار گیرند، مولکول مسطح است؛ اگر چهار اتم به یک اتم مرکزی متصل شوند و در گوشه‌های یک شکل فضایی به‌نام چهاروجهی قرار گیرند، مولکول چهاروجهی است.

هندسهٔ مولکولی را می‌توان با استفاده از مدلهای مختلف یا تصویرهای ساده‌ای از ساختار مولکولی درک و پیشبینی کرد. همان‌گونه که در جدول زیر نشان داده شده است، در مدل هیبریدشدن می‌توان شکل هندسی ایده‌آل همراه با هر نوع هیبرید را محاسبه کرد.

هیبرید	شکل هندسی ایده‌آل	زوایای پیوند
sp	خطی	۱۸۰°
sp^2	مسطح	۱۲۰°
sp^3	چهاروجهی	۱۰۹°۲۸′
sp^3d	دو هرمی مثلث‌القاعده	
sp^3d^2	هشت‌وجهی	

مدل دیگری که می‌توان به‌کار برد، بر اساس این تفکر استوار است که الکترونهای لایهٔ والانس هر یک از اتمهای یک مولکول طوری آرایش می‌گیرند که کمترین دافعه بین آنها وجود داشته باشد. این مدل را مدل دافعهٔ جفت الکترون لایهٔ والانس یا مدل VSEPR می‌نامند. برای به‌کار بردن این روش، تعداد جفت الکترونهای موجود در پیوندهای σ و جفت الکترونهای لایهٔ والانس غیرپیوندی اطراف یک اتم را با یکدیگر جمع می‌کنیم. (تعداد الکترونهای موجود در پیوندهای π را درنظر نمی‌گیریم.) همان‌طور که در جدول زیر نشان داده شده است، تعداد کل الکترونها با زوایای پیوندی و شکل هندسی ایده‌آل که کمترین دافعه را بین جفت الکترونهای لایهٔ والانس دارد، ارتباط مستقیم خواهد داشت.

جفت الکترونها	شکل هندسی ایده‌آل	زوایای پیوند
۲	خطی	۱۸۰°
۳	مسطح	۱۲۰°
۴	چهاروجهی	۱۰۹°۲۸′
۵	دو هرمی مثلث‌القاعده	
۶	هشت‌وجهی	

همان‌گونه که دیدیم، شکل هندسی یک مولکول را می‌توان با تعیین زوایای پیوند یا با به‌دست آوردن شکل هندسی کلی یا شکل مولکول توصیف کرد. در مولکولهایی که جفت الکترونهای والانس غیرپیوندی دارند، این جفت الکترونها بر زوایای پیوند تأثیر می‌گذارند، اما هنگام تعیین شکل کلی مولکول به‌حساب نمی‌آیند. مثلاً CH_4، NH_3: و $H_2\ddot{O}$: همگی زاویهٔ پیوندی نزدیک به ۱۰۹°۲۸′ دارند، اما تنها CH_4 را به‌عنوان چهاروجهی توصیف می‌کنیم (با چهار اتم که در چهار گوشهٔ چهاروجهی قرار می‌گیرند). مولکول NH_3 هرمی است، N و سه اتم H در چهارگوشهٔ یک هرم قرار می‌گیرند، درحالی‌که مولکول H_2O خمیده است؛ سه اتم روی خط مستقیم قرار نمی‌گیرند.

در بیشتر موارد، شکل هندسی واقعی یک مولکول تنها توسط مقدار پیشبینی شده از هیبرید آن یا مدل VSEPR تخمین زده می‌شود.[2] علاوه بر این، اثرات دیگری وجود دارد که در به حداقل رساندن دافعه‌های الکترونی مؤثر است. بنابر این، زوایای پیوند H—N—H در NH_3 قدری کمتر از ۱۰۹° است، زیرا یک جفت الکترون غیرپیوندی فضای بیشتری نسبت به یک جفت الکترون پیوندی اشغال می‌کند. جفت الکترون غیرپیوندی تمایل دارد تا بر جفت الکترون پیوندی فشار آورد و از این‌رو، زاویهٔ پیوند کمتر می‌شود. زاویهٔ H—O—H در آب باز هم کمتر است، زیرا دو جفت الکترون غیرپیوندی به پیوندها فشار می‌آورند. عوامل دیگری از این نوع عمل می‌کنند. پیشبینی می‌کنیم که در $H_2C{=}O$ زاویهٔ $H{-}C{-}H$ برابر با ۱۲۰° باشد. دریافته‌اند که این زاویه برابر با ۱۲۵° است. اکسیژن الکترونگاتیو الکترونها را در C = O نسبتاً محکم نگاه می‌دارد، به‌طوری‌که دافعهٔ بین این الکترونها و الکترونهای موجود در پیوندهای C—H آن‌قدر زیاد نیست. این امر باعث می‌شود تا الکترونهای پیوندی C—H

بیشتر از یکدیگر فاصله بگیرند و زاویه گسترش یابد. اثر مشابهی در CH_2Cl دیده می‌شود، به‌طوری‌که زاویهٔ $H-C-Cl$ قدری کمتر از ۱۰۹° و زوایای $H-C-H$ قدری بیشتر از این مقدار است.

مسائل

۲۹ محتملترین شکل هندسی هر یک از گونه‌های زیر را پیشبینی کنید:

الف) N_2O ب) AlF_3 ج) $SiCl_2$ د) H_2S

۳۰ محتملترین شکل هندسی هر یک از گونه‌های زیر را پیشبینی کنید:

الف) SiF_4 ب) PCl_3 ج) H_2S د) NH_2^-

۳۱ محتملترین شکل هندسی هر یک از گونه‌های زیر را پیشبینی کنید:

الف) CH_3^+ ب) NO_3^- ج) $NOCl$ د) NO_2^-

۳۲ دریافته‌اند که شکل هندسی ترکیب C_3O_2 خطی است و بار قراردادی ندارد. بر اساس شکل هندسی مشاهده شده، یک ساختار لوویس قابل‌قبول رسم کنید.

۳۳ پیشبینی کنید که کدام‌یک از مولکولهای زیر ساختار خطی دارد:

الف) $BeBr_2$ ب) $HOBr$ ج) $HgBr_2$

د) $PbBr_2$ ه) Cl_2O

۳۴ محتملترین شکل هندسی هر یک از یونهای زیر چیست؟

الف) NO_3^- ب) CO_3^{2-} ج) CH_3^- د) NH_4^+

۳۵ محتملترین شکل هندسی هر یک از گونه‌های زیر چیست؟

الف) PCl_5 ب) SF_6 ج) H_5IO_6 د) SO_4^{2-}

۳۶* شکل هندسی گونه‌های زیر را تنها با در نظر گرفتن موقعیت اتمها، پیشبینی کنید. کدام گونه هشتایی توسعه‌یافته و کدام گونه جفت الکترونهای غیرپیوندی دارد؟

الف) $BrCl_3$ ب) $BrCl_5$ ج) I_3^- د) SCl_4

حل: شکل هندسی مورد انتظار را رسم کنید و سپس بهترین محل اتمها و جفت الکترونهای غیرپیوندی را در موقعیتهای در دسترس درنظر بگیرید. Br در $BrCl_3$ با سه اتم و دو جفت الکترون غیرپیوندی (در مجموع پنج الکترون) احاطه می‌شود که به هرمی مثلث‌القاعده مربوط است. دریافته‌اند که دو جفت الکترون غیرپیوندی در سطح استوایی و سه اتم Cl در گوشه‌های یک T واپیچیده قرار می‌گیرند.