



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء لا عضوية ١

المحاضرة : الرابعة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960





جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 1

القسم النظري

لطلاب السنة الثانية

قسم الكيمياء

المحاضرة الرابعة

أستاذ المقرر

للعام الدراسي 2024-2025

د. تمارة شهرلي

البنية الجزيئية - الرابطة المشتركة

الرابطة الجزيئية وبنية الجزيئات

مقدمة: كما نعلم أن اتحاد العناصر (الذرات) مع بعضها البعض لا يتم بصورة عشوائية وإنما تتفاعل بنسب معينة، وقد وضعت قوانين خاصة لاتحاد العناصر، حيث سمحت معرفة بنية الذرة بفهم الدور الأساسي الذي تلعبه الالكترونات لتشكيل الجزيئات بدءاً من الذرات، وهذا ما أدى إلى تقدم دراسة الروابط الكيميائية. فكما نعرف بأن كل الكترون من الكترونات الذرة المعزولة يقع تحت تأثير النواة والالكترونات الموجودة في الذرة إلا أنه عند اقتراب ذرتين من بعضهما البعض فإنه تدخل قوى أخرى مثل الالكترونات مع بعضها البعض من جهة ومع الأنوية من جهة أخرى، والأنوية أيضاً فيما بينها، لذلك هناك عوامل عديدة تؤثر على الطريقة التي تتحد فيها ذرتان أو أكثر وعلى طبيعة هذه الرابطة وأهمها شحن الأنوية وتوزيع الالكترونات في مختلف الطبقات وأنصاف الأقطار الذرية.

إن السبب الذي يجعل الذرات تتحد مع بعضها لتشكيل نتيجة تلك المركبات الكيميائية يعود إلى أن طاقة الجملة الجديدة (المؤلفة من الذرات مجتمعة) تنخفض عندما تقترب من بعضها البعض وتصبح طاقتها (طاقة الجزيء) أقل من طاقة الذرات وهي منفصلة وهذا ما يؤدي إلى استقرار الجملة الجديدة، لذلك تلعب دراسة الروابط الكيميائية دوراً كبيراً في الكيمياء الحديثة إذ أنه بدون معرفة طبيعة الرابطة الكيميائية الناتجة من تفاعل الذرات لا يمكن فهم سبب تشكل المركبات الكيميائية ولا آليتها وبنيتها أيضاً.

تعتبر الرابطة الكيميائية ذات منشأ كهربائي حيث أنها تتشكل نتيجة التأثير المتبادل بين الالكترونات من جهة وبين الالكترونات والأنوية من جهة أخرى،

فإن الإلكترونات التي تشارك في عملية الارتباط وتشكيل الرابطة الكيميائية هي الإلكترونات التكافؤية ، وبالتالي تعرف الرابطة الكيميائية بأنها التأثير المتبادل بين الذرات والذي يؤدي إلى تشكيل الجزيئات والبلورات.

يمكن أن نميز عدة أنواع من الروابط وذلك حسب نوع التأثير المتبادل الناشئ بين الدقائق المختلفة سواء كانت (ذرات - شوارد - جزيئات ...)

— روابط مشتركة

— روابط شاردية

— روابط معدنية

— الروابط بين الجزيئات

سنتعرف على هذه الأنواع من الروابط كل على حدة :

الرابطة المشتركة:

لدراسة البنية الجزيئية كما هو الحال في دراسة البنية الذرية نلجأ أيضاً إلى حل معادلة شرودينغر ولكن لتعذر حل هذه المعادلة في الجزيئات (وذلك لان الجملة في هذه الحالة أكثر تعقيداً منه في حالة الذرات) لذلك نلجأ الى دراسة الحلول التقريبية وهي طريقة رابطة التكافؤ أو طريقة المدارات الجزيئية.

كلتا الطريقتين تقريبيتان إلا أنه قد يكون تطبيق إحدى الطريقتين في حل مسألة أكثر سهولة من الأخرى وسنتعرض إلى الطريقتين:

1-طريقة المدارات الجزيئية : Molecular- orbital method

في عام 1923 عالج العالمان مليكان (Mulliken) ولينارد جونز (Lenard-Jones) وتلاميذهما المسألة من وجهة نظر معينة أطلق عليها طريقة المدارات الجزيئية وهي أحدث من طريقة رابطة التكافؤ وهي تعتبر الأسهل لسهولة تطبيقها وبسهولة مفاهيمها.

تتطلب هذه الطريقة من اعتبار أن الجزيئة هي وحدة متكاملة كالذرة وبهذا يتم توزيع الإلكترونات على مدارات جزيئية تشبه في كثير من النواحي المدارات الذرية إلا أنها تحوي أكثر من نواة ويمكن أن نعبر عن الإلكترونات بتتابع موجيه تابعة لجميع النوى ويمكن أن نلخص هذه الطريقة بما يلي:

1- يوجد كل الكترون في سوية طاقةية جزيئية أي في مدار جزيئي محدد باعداد كوانتية ويخص هذا المدار الجزيئي جميع نوى الجزيء وبالتالي التابع الموجي الممثل لمدار جزيئي يحتفظ بنفس المعنى الذي صادفناه في المدارات الذرية والذي نرمز له بـ ψ ويكون المقدار $\psi^* \psi dv$ يمثل احتمال تواجد الالكترون في الحجم dv .

2- لكل مدار جزيئي مجموعة أعداد كوانتية تعين وضعه في الفراغ وطاقته ومجموع طاقات الالكترونات في المدارات الجزيئية تمثل الطاقة الكلية للجزيء.

3- كما هي الحال في الذرة أيضاً تملأ المدارات الجزيئية بالالكترونات واحداً بعد الآخر ابتداءً من أخفض المدارات طاقة ولكل الكترون لف ذاتي. وتبعاً لمبدأ الاستبعاد كل مدار جزيئي لا يتسع لأكثر من الكترونين متزاوجين.

وللدخول إلى طريقة المدارات الجزيئية لا بد من التعرض إلى طريقة التغير التي تساعد في الحصول على حلول تقريبية لمعادلة شرودينغر.

معادلة الموجة لشرودينغر:

أدى تطور فكرة بور إلى نشوء الميكانيك (الكوانتي) الموجي على يد العالمين شرودينغر و هايزنبرغ عام 1927 م
إن المعادلة الأساسية في الميكانيك الكوانتي هي :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$\hat{H}$: مؤثر الطاقة (المؤثر الهاملتوني)

ψ : تابع الموجة.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{O}$$

كذلك حسب الميكانيك الكوانتي نكتب:

$\hat{T}$: مؤثر الطاقة الحركية.

$\hat{O}$: مؤثر الطاقة الكامنة.

بأخذ جسيمة في فراغ ثلاثي الأبعاد نكتب:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

m : كتلة الجسيمة.

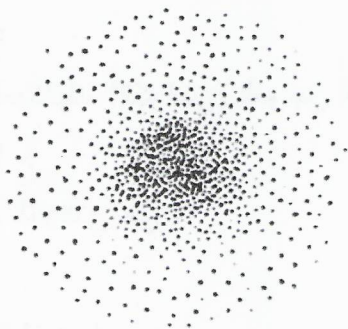
∇ : مؤثر لابلاس.

معنى التابع الموجي ψ :

إن ψ ليس له معنى فيزيائي. التابع $\psi(x, y, z)$ الذي يظهر في المعادلة الموجية للإلكترون هو تابع مكافئ تماماً للتابع $f(x)$ الذي يظهر في معادلة الحركة الموجية والذي يمثل السعة الاهتزازية لوتر مشدود أي ψ يمثل تابع سعة ولما كان ليس بمقدورنا أن نحدد مكان الإلكترون بشكل دقيق فإن التابع $\psi^2(x, y, z)$ يمثل احتمال وجود الإلكترون في عنصر الحجم $d v$ أي :

$$\psi^2 d_x d_y d_z = \psi^2 d v$$

يقيس المقدار $\psi^2 d v$ احتمال إيجاد الإلكترون في عنصر الحجم $d v$ المحيط بالنقطة التي إحداثياتها (x, y, z) ولكن الصعوبة التي تواجهنا هو كيف يمكن الكلام عن الكثافة الالكترونية في ذرة الهيدروجين (تحتوي على إلكترون واحد) . لنفرض أننا نستطيع أخذ صور فوتوغرافية (ملايين الصور) وأتينا نضع هذه الصور فوق بعضها البعض لحصلنا على الشكل التالي:



الغمامة الالكترونية لذرة الهيدروجين

نجد من الشكل مناطق تتركز فيها النقاط دالة على المواضع التي يكون فيها احتمال وجود الالكترون كبيراً. ومناطق تقل فيها النقاط دالة على المواضع التي يكون احتمال وجود الالكترون فيها ضعيفاً. وهكذا يمكن تحديد منطقة يكون احتمال وجود الالكترون فيها كبيراً جداً مثلاً 95%.

طريقة التغير:

تستخدم هذه الطريقة للبحث عن التابع الذي يعطي أخفض طاقة ممكنة للجزيء ولذلك سنلجأ لحساب الطاقة.
نكتب معادلة شرودينغر بدلالة المؤثر أو العامل الهاميلتوني:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - u) \psi = 0$$

نقسم طرفي العلاقة على $\frac{8\pi^2 m}{h^2}$ ونجري عملية إصلاح $\Leftarrow$

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + u \right) \psi = E \psi$$

تمثل الحدود الموجودة ضمن قوسين عملية رياضية على التابع ψ نرمز لها بـ $\hat{H} \Leftarrow$

$$\hat{H}\psi = E\psi \dots\dots\dots (1)$$

(حيث يعرف المؤثر الهاميلتوني $\hat{H}$ مؤثر الطاقة الكلية وذلك لأنه يمثل عملية رياضية خاصة إذا أجريت على ψ تعطي طاقة الجملة).

إذا ضربنا طرفي المعادلة (1) بـ ψ^* وكاملنا بالنسبة لجميع الإحداثيات ذات العلاقة نحصل على

$$\Leftrightarrow \int \psi^* \hat{H} \psi dv = E \int \psi \psi^* dv$$

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dv}{\int \psi \psi^* dv} \dots\dots\dots (2)$$

- بفرض أننا نعلم ψ وأيضاً $\hat{H}$ وبفرض أننا نستطيع إجراء التكامل السابق عندها يمكن استعمال العلاقة (2) في حساب طاقة الجملة.

طبعاً يندر معرفة ψ الممثل للجملة وهنا تفيد طريقة التغير في الحصول على تابع موجي تقريبي حيث نبدأ باقتراح تابع موجي ثم نحسب E الموافقة فإذا كان هذا التابع هو التابع الصحيح كان به وإن لم يكن عندها نقترح تابعاً آخر، بفرض أن التابع المطلوب هو ψ_0 والذي يعطي الطاقة E_0 فإن أي تابع آخر سيعطي الطاقة E_1 وتكون أكبر من E_0 .

في أغلب الحالات يعبر عن التابع الموجي الذي نبحث عنه بتركيب خطي لمجموعة من التوابع فإذا كانت هذه التوابع منظمة أمكن كتابة:

$$\psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 + \dots\dots + a_n \psi_n$$

حيث $a_1, a_2, \dots\dots, a_n$ معاملات اختيارية يمكن تغييرها بحيث تعطي قيمة أصغرى للطاقة. وتحسب E بدلالة هذه المعاملات بالاعتماد على العلاقة (2) ثم تعين المعاملات من العلاقات:

$$\frac{\partial E}{\partial a_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial a_2} = 0 \dots\dots$$

بعد معرفة a_n يمكن معرفة E التي تمثل أصغر قيمة للطاقة.

تبعاً لهذه الطريقة (طريقة المدارات الجزيئية) فإن التابع الموجي الممثل لحركة الإلكترون يسمى المدار الجزيئي وحيد الإلكترون.

فإذا وجدنا رابطة مشتركة بسيطة مؤلفة من الكترونين فيعبر عن حركة كل منهما بتابع موجي لمدار جزيئي وحيد الالكترون ψ_1, ψ_2 ويبرهن أن التابع الموجي الجزيئي ψ_{Mo} للالكترونين معاً يعطى بالتابع التالي:

$$\psi_{Mo} = \psi_1 \cdot \psi_2$$

وفي حالة n الكترون فإن التابع الموجي الجزيئي يكون:

$$\psi_{Mo} = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \dots \dots \psi_n$$

حيث تمثل $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ توابع موجية جزيئية ممثلة لحركة الالكترونات على مدارات جزيئية وحيدة الالكترون.

يمكن معرفة توابع المدارات الجزيئية الوحيدة الالكترون $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ باستعمال طريقة تدعى (التركيب الخطي للمدارات الذرية LCAO).

طريقة التركيب الخطي للمدارات الذرية (Mo.LCAO):

لندرس كمثال جزيئاً يتألف من ذرتين متماثلتين مرتبطتين بزواج الكتروني مثل (H_2, F_2 ..) عندها يتحدد عملنا في إيجاد تابع موجي ممثل لمدار جزيئي يحوي الكترونين ونرمز بـ A للذرة الأولى و B للذرة الثانية والجزيء $A-B$.

لنبحث عن شكل التابع الرياضي الممثل لحركة الكترون واحد في مدار جزيئي متماثل الذرتين، ففي الجزيء $A-B$ يمكن أن نفترض أن هذا الالكترون وهو بجوار النواة A وبعيداً عن B سوف يتأثر بـ A فقط والالكترونات التابعة لها عندها سيكون التابع الموجي ϕ_A ممثل لحركة هذا الالكترون وهو المدار الذري الذي نحصل عليه للذرة A وهي معزولة. بطريقة مشابهة أيضاً يمكن تمثيل حركة هذا الالكترون عندما يكون قريباً من النواة B أيضاً بالتابع الموجي ϕ_B .

لكن هذا الافتراض مبالغ فيه وذلك لأن الالكترون سيكون واقعاً تحت تأثير النواتين A, B بنفس الوقت ولذلك يمكن الافتراض بصورة تقريبية أن المدار الجزيئي للالكترون الوحيد يمثل بالتركيب الخطي للمدارين الذريين ϕ_A و ϕ_B بالشكل التالي:

$$\psi = C_1 \phi_A + C_2 \phi_B$$

حيث C_1 , C_2 وسيطين يعطيان المعادلة شكلاً عاماً وتبين قيمة كل منهما مدى مشاركة التابع الموجي المرافق له بالمدار الجزيئي.
يمكن كتابة المعادلة السابقة بالشكل:

$$\psi = N(a_1 \phi_A + a_2 \phi_B) \dots \dots \dots (3)$$

حيث N ثابت التنظيم و a_1 , a_2 وسيطين يُحددان بحيث تكون طاقة ψ أصغرية وحسب مبدأ التغيير فإن أقرب تابع إلى الحقيقي هو ذلك الذي يعطي أخفض قيمة للطاقة.

تحسب طاقة المدار بالعلاقة (3) ومن العلاقة (2).

لكي تكون E أصغرية بالنسبة لـ a_1 , a_2 ينبغي أن يكون :

$$\frac{\partial E}{\partial a_2} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial a_1} = 0$$

بحل المعادلتين يمكن معرفة a_1 , a_2 وبتعويض a_1 , a_2 في عبارة الطاقة نحصل على قيمة E_0 التي تمثل أصغر قيمة للطاقة من أجل التركيب الخطي.

ولقد وجد أن للمعادلة التي تعطي E جذرين أحدهما ينتج عندما يكون $a_1 = a_2$ والآخر عندما $a_1 = -a_2$ وهذا يقتضي وجود شكلين من التركيب الخطي أي وجود مدارين جزيئيين .

$$\psi_+ = N a_1 (\phi_A + \phi_B)$$

$$\psi_- = N a_1 (\phi_A - \phi_B)$$

ψ_+ يعطي هذا التابع كثافة الكترونية ψ_+^2 بين النواتين أكبر من المجموع $\phi_A^2 + \phi_B^2$ (حيث يمثل هذا المجموع الكثافتين الالكترونيتين الذريتين للذرتين المعزولتين) مما يؤدي إلى حجب فعال بين النواتين يؤدي بدوره إلى تشكل الرابطة وتكون طاقة هذا المدار الجزيئي أصغر من طاقة أي من المدارين الذريين ϕ_A , ϕ_B وهكذا يمثل ψ_+ الرابطة المشتركة بين الذرتين A , B ويدعى بالمدار الجزيئي الرابط (Bonding).

وقد بينت الدراسات لعلاقة الطاقة العائدة لـ ψ أن التركيب الخطي يكون فعالاً بين التابعين ϕ_A, ϕ_B إذا تحققت الشروط:

1- أن يمثل التابعان اللذان يحصل بينهما تركيب خطي سويتي طاقة متماثلة أو متقاربة.

2- أن يحدث بينهما تغطية متبادلة بمقدار كبير.

3- أن يكون لهما نفس التناظر بالنسبة لمحور الجزيء A-B.

أما المدار ψ فيدعى المدار المعاكس للربط (Anti-Bonding) وذلك لأنه يمثل سوية طاقة مرتفعة أما السبب فهو أن الكثافة الالكترونية ψ^2 بين النواتين تكون أصغر من المجموع $\phi_A^2 + \phi_B^2$ مما يؤدي إلى انزياح الكثافة الالكترونية في المجال بين النواتين وانكشاف كل نواة على الأخرى ويزداد بذلك التنافر بينهما.

أما التابع الموجي لمدار جزيئي يحوي الكترونين فيكون ناتجاً من جداء تابعين موجبيين. أحدهما ψ_1 تابع موجي لمدار جزيئي يحوي الالكترون الأول ويكون:

$$\psi_1 = a_1 \phi_A(1) + a_2 \phi_B(1)$$

ψ_2 تابع موجي لمدار جزيئي يحوي الالكترون الثاني:

$$\psi_2 = a_3 \phi_A(2) + a_4 \phi_B(2)$$

عندها يكون التابع الموجي للمدار الجزيئي الحاوي على الالكترونين

$$\psi_{Mo} = \psi_1 \cdot \psi_2 = [a_1 \phi_A(1) + a_2 \phi_B(1)][a_3 \phi_A(2) + a_4 \phi_B(2)]$$

في حالة جزيئات متماثلة الذرات تكون القيم المطلقة لجميع الوسطاء $a_1, a_2, \dots$ متساوية.

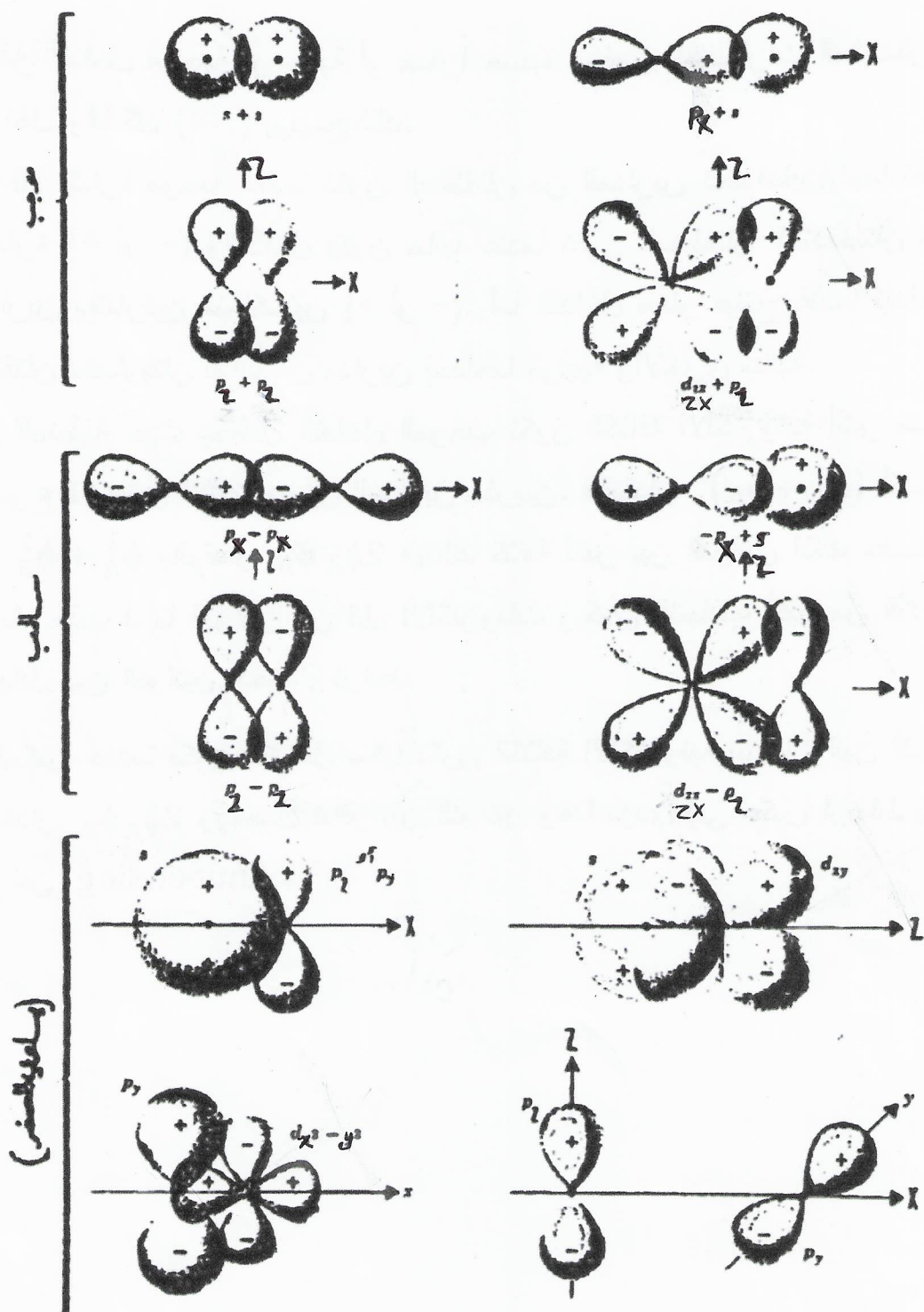
★ إن تداخل المدارات مع بعضها البعض يلعب الدور الأكبر في تشكل الروابط فإذا اقتربت ذرتان من بعضهما بشكل كاف لكي يكون لمدار واحد من كل ذرة منطقة من الفراغ مشتركة بين كلتا الذرتين فنقول إن المدارين تداخلًا، وقد تكون

منطقة التداخل موجبة أو سالبة أو صفراً حسب خواص المدارات المشتركة بالتداخل والشكل (1-4) يوضح ذلك.

للتداخل إشارة موجبة عندما تكون المنطقتان من المدارين المتداخلين لهما نفس الإشارة (+ أو -) والتداخل يكون سالباً عندما تكون المنطقتان المتداخلتان من المدارين بإشارتين متعاكستين (+ أو -). أما التداخل صفر فينتج عندما تتداخل منطقتان متساويتان تماماً من مدارين إحداهما موجبة والأخرى سالبة.

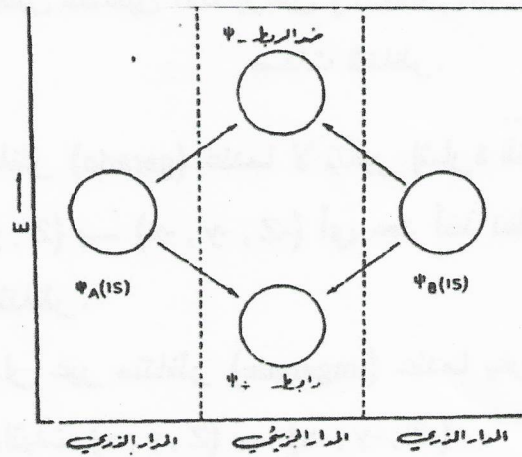
ففي المنطقة حيث يحصل التداخل الموجب تكون الكثافة الالكترونية أكبر من مجموع الكثافتين الالكترونيتين للمدارين الذريين. فالمقدار $(\phi_A + \phi_B)^2$ أكبر من $\phi_A^2 + \phi_B^2$ بالمقدار $2\phi_A \phi_B$ فهناك كثافة أكبر بين النواتين لذلك عندها يحدث جذب لكلتا النواتين من قبل الالكترونات ويكون التجاذب أكبر من التدافع المتبادل بين النواتين فيحصل ترابط.

وبالعكس عندما يكون التداخل سالباً تكون الكثافة الالكترونية بين النواتين أقل بالمقدار $2\phi_A \phi_B$ ويحصل تنافر بين النواتين وهذا يؤدي إلى عكس ارتباط بين الذرتين Antibonding.



بعض النماذج للتداخل الموجب والتداخل السالب والتداخل صفر بين المدارات

والمدار الجزيئي الرابط أكثر ثباتاً (طاقته أخفض) من كل من المدارين الذريين،
والمدار الجزيئي ضد الربط أقل ثباتاً منهما (طاقته أعلى من كل من المدارين
الذريين). كما هو مبين في الشكل (2-4)



الشكل (2-4)

طاقة المدارين الجزيئيين الناتجين من المدارين الذريين (1s)

ستظهر أهمية هذه الحقيقة عند معالجة الجزيئات الأكثر تعقيداً التي تحوي
الكترونات في المدارات الرابطة والمدارات ضد الربط.
فوجود الكترون في المدار ضد الربط يشكل عاملاً يعاكس تشكل الجزيء.
وعندما يكون التداخل صفراً لا تحصل عندئذ زيادة ولا نقصان في الكثافة
الإلكترونية بين النواتين ولا ينتج ترابط ولا تنافر ويقال إنه حصل لا ترابط
Nonbonding.

إن الكترونات المدارات الداخلية المكتملة في الذرات لا تتأثر بالنوى المجاورة
ولذلك فهي الكترونات لا رابطة (غير رابطة) والمدارات التي ليس لها نفس
التناظر بالنسبة لمحور الجزيء مثل (P_y, S) تكون أيضاً لا رابطة.

المدارات الجزيئية σ, π في جزيء متماثل الذرتين:

يمكن أن يكتب التابعان ψ_+, ψ_- أيضاً بالشكل ψ_g, ψ_u حيث g, u اختصاراً من كلمتين ألمانييتين:

المقابلتين للكلمتين الانكليزيتين (Odd, even) اللتين تدلان على صفات التناظر.

gerade : g	{	المقابلتين للكلمتين الانكليزيتين (Odd, even) اللتين تدلان على صفات التناظر.
ungerade : u		

- يقال عن المدار إنه متناظر (gerade) عندما لا تتغير إشارة التابع الموجي عند تبديل الإحداثيات (Z, y, x) بـ $(-Z, -y, -x)$ أي عند أخذ نظير كل نقطة في المدار بالنسبة لمركز التناظر.

- وبالعكس يقال عن المدار غير متناظر (ungerade) عندما يغير التابع الموجي إشارته عند تبديل الإحداثيات (Z, y, x) بـ $(-Z, -y, -x)$.

نرمز للمدارات الجزيئية المتشكلة من التركيب الخطي للمدارات الذرية ($1s$)

بالرمز ($\sigma 1s$) فيكتب المدار الرابط $\sigma 1s$ والمعاكس للربط $\sigma^* 1s$.

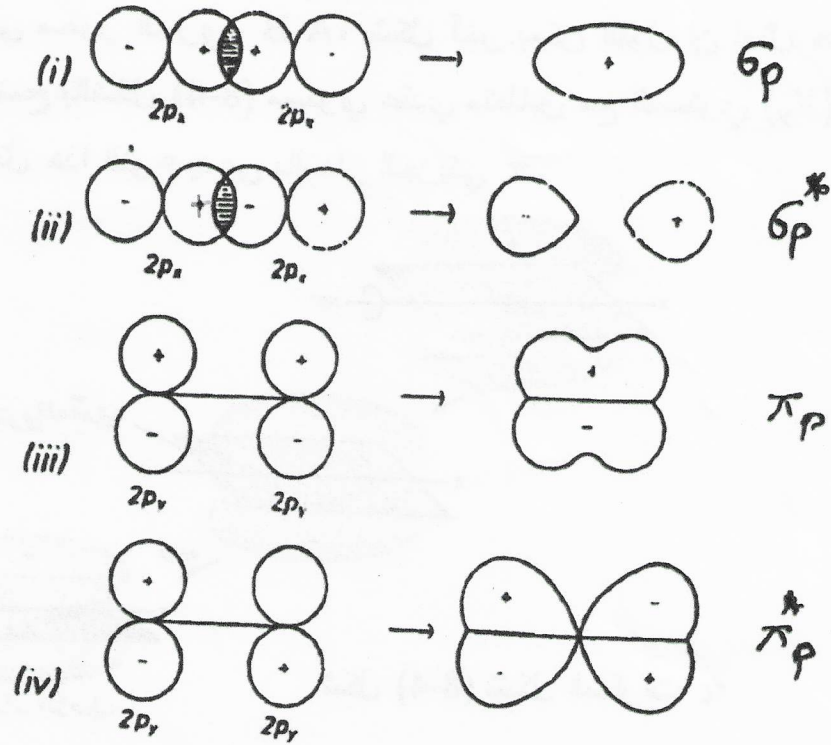
أيضاً عند ارتباط مدارين من النوع $2s$ يؤدي إلى تشكيل مدارين جزيئيين $\sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*$ ولهما طاقة أعلى من طاقتي المدارين $\sigma 1s, \sigma^* 1s$ ، وهذا النوع من المدارات ($\sigma^* 1s, \sigma 1s, \sigma_{2s}^*, \sigma_{2s}, \dots$) متناظرة بالنسبة لمحور الجزيء A-B وهي صفة مميزة للمدارات σ .

عند دراسة المدارات من النوع P فإنه تنشأ بعض الصعوبات وذلك لسببين:

السبب الأول: إنه يوجد ثلاثة مدارات ذرية متكافئة ومتعامدة من نوع

P_z, P_y, P_x واقعة على المحاور الإحداثية z, y, x

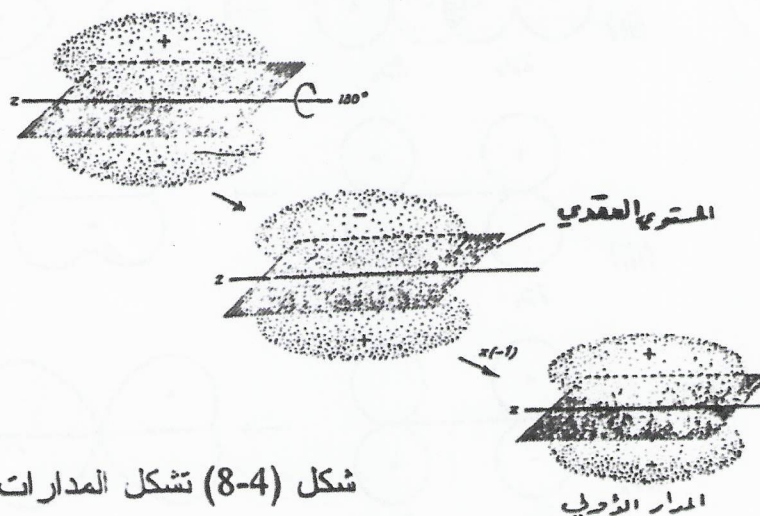
السبب الثاني: إن لكل مدار منها انتفاخين متعاكسين بالإشارة

شكل (7-4) تشكل المدارات σ

عند التداخل بين مداري P_x ينتج مداران جزيئيان أحدهما رابط والآخر معاكس للربط وهما شبيهان بالمدارين σ_s ، σ_s^* وهما متناظران بالنسبة للمحور A-B ونرمز لهما σ_p ، σ_p^* كما هو مبين بالشكل (7-4).

- أما بقية المدارات P وهي (P_z, P_y) فهي لا تملك تناظراً محورياً بالنسبة للمحور x لذلك فإن اتحاد مثل هذه المدارات الذرية يؤدي إلى تشكيل مدارات جزيئية من نوع آخر وذلك بسبب تداخل هذه المدارات بشكل جانبي كما هو موضح بالشكل (7-4)، حيث يتم تداخل الانتفاخ الموجب والسالب مع مثيلاتها بشكل جانبي وليس بشكل رأسي كما رأينا في المدارات (P_x) . لذلك يتألف عندها المدار الجزيئي من غمامتين الكترونييتين متمركزتين حول محور الجزيء واحدة فوق المستوي (موجبة) والأخرى تحت المستوي (سالبة) وهي

عمودية على محور الجزيء A-B، بشكل آخر يمكن القول إن لمثل هذا المدار كما هو واضح بالشكل (8-4) مستوي عقدي متطابق مع المستوي (Xy) والمدار الجزيئي لمثل هذا النوع يدعى بالمدار الجزيئي π .



شكل (8-4) تشكل المدارات π

إذاً كما رأينا أن المدارات $2p_z, 2p_y$ لا تملك تناظراً محورياً حول المحور x لذلك أثناء التغطية تتشكل مدارات π, π^* حيث تكون المستويات العقدية على التوالي xy, xz.

إذاً نتيجة ذلك يتشكل مداران أحدهما رابط (π_z, π_y) والآخر معاكس للربط (π_z^*, π_y^*) وطبعاً تتميز المدارات الرابطة (π_z, π_y) بأنها أكثر استقراراً وأقل طاقة من المدارات الجزيئية (π_z^*, π_y^*).

إن شكل المدار ضد الربط يوضح انسحاب الغمامة

الالكترونية من المجال الواقع بين النواتين ولذلك تكون قوى التدافع كبيرة بين النواتين وتكون بذلك طاقة المدار ضد الربط أعلى من طاقة المدار الرابط. أيضاً المدارات الناشئة من تداخل المدارات الذرية p_z مشابهة لـ p_y أي:

$$2\pi_y^* \equiv 2\pi_z^* \quad , \quad 2\pi_y \equiv 2\pi_z$$

وتكون المدارات π_{2p_z}, π_{2p_y} متوالدة أو ثنائية التوالد وذلك لأن لها نفس الطاقة.

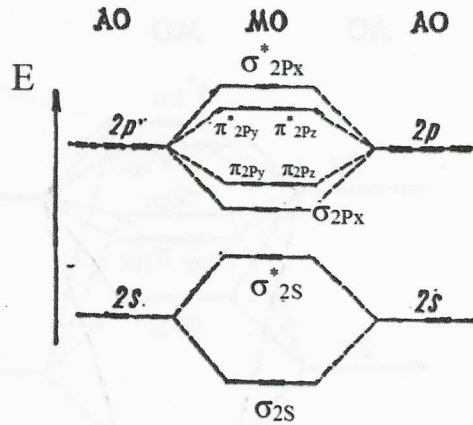
من الشكل (7-4) نلاحظ أن إشارات إحداثيات أي نقطة من المدار π_{2p_y} تتغير بأخذ نظيرتها ولهذا يكتب التابع بالشكل ψ_u أي مدار غير متناظر. أما المدار الجزيئي المعاكس للربط $\psi_{2p_y}^*$ فهو متناظر لأن التابع لا يغير إشارته عند تبديل الإحداثيات $(Z, Y, X) \rightarrow (-Z, -Y, -X)$ كذلك نكتب ψ_g إن لصفات التناظر أهمية كبيرة إذ أن انتقال الإلكترونات من مدار إلى آخر لا يتم إلا إذا كان أحد المدارين متناظراً و الآخر غير متناظر. أي أن انتقال الإلكترونات يحدث بين مدارين مختلفي التناظر ولا تنتقل بين مدارين من نوع g أو مدارين من نوع u.

بشكل عام يمكن ترتيب المدارات الجزيئية حسب تزايد سوية طاقتها كما يلي:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} \equiv \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* \equiv \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

$z > y$

بما أن التغطية من النوع π أقل فعالية من التغطية من نوع σ فإن طاقة كل من π_{2p_y} , π_{2p_z} أعلى من σ_{2p_x} وتبعاً لذلك فإن طاقة $\pi_{2p_z}^*$, $\pi_{2p_y}^*$ لا ترتفع بمقدار ما ترتفع إليه طاقة σ_{2p}^* ويمكن تمثيلها بالشكل (10-4):



شكل (10-4) المخطط الطاقي في الجزيئات الثنائية المتجانسة الانتقال من الأزوت

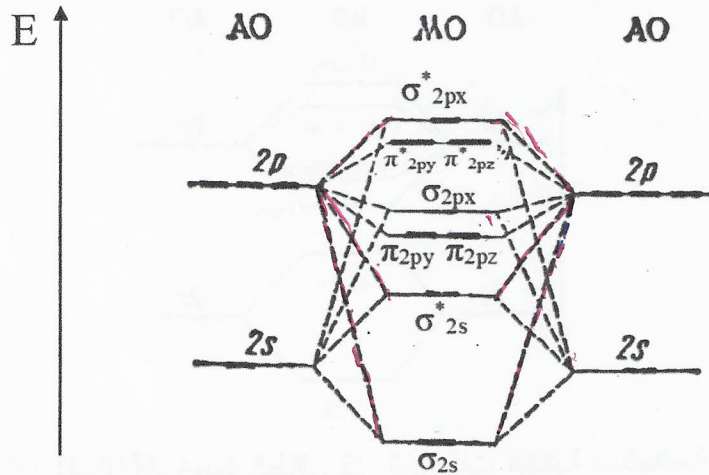
إلا أن هذا التمثيل السابق ليس صحيحاً دوماً وذلك لأنه قد افترضنا حتى الآن أن مداري S يؤثران ببعضهما البعض فقط وكذلك مدارات 2P ترتبط مع مثيلاتها من الذرات الثانية إلا أن هذا غير ممكن دائماً وذلك لأنه قد يحدث تأثير متبادل بين مدارين ليسا من نفس النوع أي 2S من ذرة مع 2P_x من ذرة أخرى وفي هذه الحالة يطرأ تغير على ترتيب مستويات الطاقة الجزيئية.

ففي بعض الذرات وهي الأخف من الآزوت يكون فرق الطاقة بين المدارات 2S و 2P_x قليلاً جداً مما يسمح للمدارات 2P_x المشاركة في تشكيل σ_{2s} وبالتالي يؤدي ذلك إلى ضياع قسم منه، فعند تشكيل σ_{2p_x} لهذه الذرة فإن قسماً منها يكون قد فقد أثناء تشكل σ_{2s} ، هذا مما يؤدي إلى رفع سوية طاقته فيصبح بذلك ترتيبه في مستويات الطاقة أعلى من السويات π_{2p_y} و π_{2p_z} فيصبح بذلك ترتيب مستويات الطاقة

$$\geq 7$$

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2s} < \pi_{2p_y} \equiv \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* \equiv \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

أما في الذرات الأثقل من الآزوت فإن البعد بين السوية 2S ، 2P كبير مما لا يسمح في اشتراك 2S أو 2P_x في تشكيل المدارات σ_{2s} أو σ_{2p_x} مما يجعل الترتيب كما هو في الحالة العادية.



الشكل (4-11) المخطط الطاقي في الذرات الأخف من الآزوت والأكزوت

انتهت المحاضرة



مكتبة
A to Z