كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء لا عضوية١

المحاضرة : **الخامسة** /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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 الخامسة

للعام الدراسي 2023-2024

أستاذ المقرر
د. تمارة شهرلي

الرابطة المشتركة- بنية الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة

مفاهيم عامة

_ رتبة الرابطة:

نعرف رتبة الرابطة بأنها الفرق بين عدد الأزواج الالكترونية على المدارات الرابطة مطروحاً منها عدد الأزواج الالكترونية الموجودة على المدارات المعاكسة للربط أو بشكل آخر.

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{\text{عدد الكترونات المدارات الرابطة} - \text{عدد الكترونات المدارات المعاكسة للربط}}{2}$$

فإن وجود الكترون على مدار جزيئي معاكس للربط ينقص من استقرار الجزيئة بنفس تلك القيمة التي يزيدها وجود الكترون على المدار الجزيئي الرابط.

_ أطوال الروابط:

طول الرابطة هو القيمة المحددة تجريبياً والتي تصف البنية الالكترونية للجزيئة وفي حال ذرتين يكون الطول المعياري للرابطة هو تلك المسافة بين النوى المتوازنة. ونعبر عن طول الرابطة بالانغستروم A°

- طاقات الروابط:

هي الصفة الثانية التي تعكس البنية الالكترونية للجزيئة وهي طاقة تفكك الرابطة أي الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة بين ذرتين وهي تقاس بالكيلو حريرة / مول.

Kcal\mol

- الصفات المغناطيسية للجزيئات:

يمكن أن تقسم المركبات حسب سلوكها في الحقل المغناطيسي إلى نوعين:

بارا مغناطيسية:

فالمركب البارامغناطيسي ينجذب إلى الحقل المغناطيسي وبالتالي فإن الجزيئات التي تملك الكترونات فردية أي $S \neq 0$ فإنها تتمتع بصفات بارا مغناطيسية.

ديا مغناطيسية:

وهي المركبات التي لا تحوي الكترونات فردية أي كلها متزاوج $S = 0$.

بنية بعض الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة:

- **شاردة جزيء الهيدروجين H_2^+:**

فهذه الجزيئة كما نعلم تحوي نواتين والكتروناً واحداً وبالتالي فإن الكترونها الوحيد يحتل المدار σ_{1S} وبالتالي بنيتها تكون بالشكل $(\sigma_{1S})^1$

- **جزيء الهيدروجين H_2:**

يوجد فيه الكترونان يحتلان المدار σ_{1S} عندما يكون الجزيء في سويته الطبيعية وتكتب $(\sigma_{1S})^2$.

إذاً نجد أن هناك الكترونين رابطين يتوضعان في أخفض سوية طاقية ولذا فإن الرابطة في H_2 تكون أقوى وأقصر منها في (H_2^+) .

رتبة الرابطة = 2-0 \ 2 = 1

- **شاردة جزيء الهيليوم:**

كشف عن هذه الشاردة طيفياً حيث يمكن اعتبارها مؤلفة من ارتباط ذرة هيليوم وشاردة هيليوم وتكتب بنيتها:

$(\sigma_{1S})^2 (\sigma^*_{1S})^1$ فهنا يوجد الكترون يتوضع على المدار المعاكس للربط وبالتالي سوف يؤدي إلى إضعاف الرابطة لذا فإن الرابطة في He_2^+ أضعف حتى من رابطة بالكترون وحيد.

- جزيئة الهيليوم He_2:

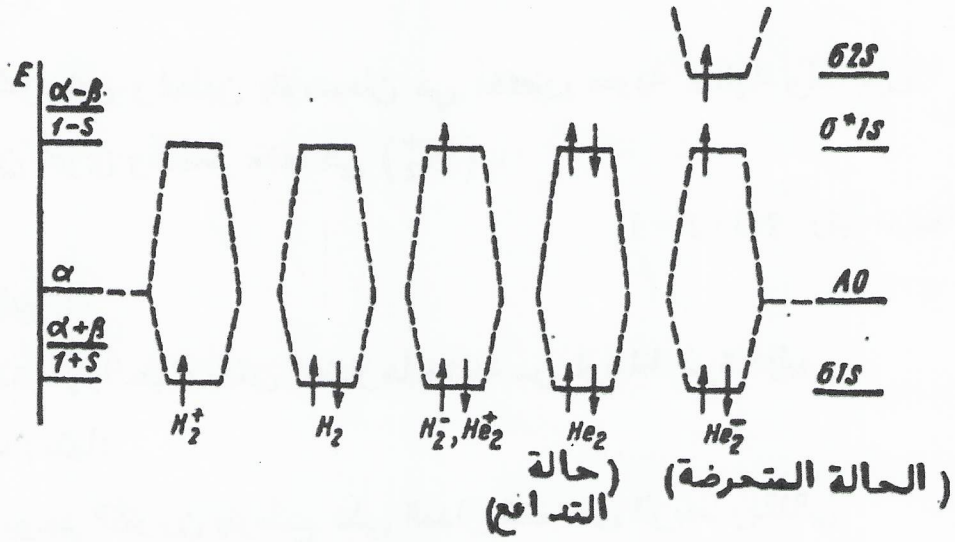
يوجد في كل ذرة هيليوم الكترونين $1S^2$ وبالتالي فإن الالكترونات الأربعة ستتوزع بالشكل التالي:

$(\sigma_{1S})^2 (\sigma^*_{1S})^2$ وبالتالي فنلاحظ هنا امتلاء مدار جزيئي رابط وآخر معاكس للربط مما يؤدي إلى عدم تشكل رابطة وذلك لأن رتبة الرابطة = 0 ، هذا يعني أن جزيئة الهيليوم لا يمكن أن تتواجد في الشروط النظامية، لكن على الرغم من ذلك فقط كشف عن وجودها في أنابيب الانفراغ فكيف يمكن تفسير ذلك. يمكن فهم ذلك فقط إذا اعتبرنا أن ذرتي الهيليوم موجودتان في حالة مهيجة (متحرضتان) اتحدتا وشكلتا جزيء He_2 له البنية:

$(\sigma_{1S})^2 (\sigma_{2S})^2$ حيث تحتل الالكترونات الأربعة مدارات رابطة على اعتبار أن بنية الذرة المهيجة $He^* \ (1S^1)(2S)^1$

وطاقة هذه الجزيئة أعلى من طاقة ذرتي هيليوم عاديتين وغير متحدتين ولكن أقل من طاقتي ذرتين منفصلتين ومهيجتين.

الرابطة معدومة لان الهيليوم غاز خامل 0 = 2 \ 2-2 =رتبة الرابطة



المدارات الجزيئية للجزيئات المتشكلة من ذرات الدور الأول

- جزيء البيربليوم Be_2:

تملك ذرة البيربليوم البنية الالكترونية

$$Be: 1S^2\, 2S^2$$

وبالتالي تتوزع هذه الالكترونات على المدارات الجزيئية بالشكل التالي:

$$Be_2 : \left|KK(\sigma_{2S})^2 (\sigma^*_{2S})^2\right|$$

فمن الواضح أن عدد الالكترونات الموجودة على المدارات المعاكسة للربط يساوي عدد الالكترونات على المدارات الرابطة أي أن:

رتبة الرابطة $= n_b - n_a \backslash 2 = 0$

وبالتالي لا يمكن لجزيء Be_2 أن يتواجد في الحالة الطبيعية. ويمكن أن يتشكل بالحالة المحرضة.

ملاحظة:

كما أشرنا سابقاً فإن المدارات التي تشارك في التركيب الخطي هي المدارات التكافؤية للطبقة الثانية أما المدارات (1S) فهي لا تشارك في التداخل وبالتالي فهي مدارات غير رابطة ولذلك نرمز لها بـ (KK).

- جزيء البور B_2:

تمتلك ذرة البور البنية الالكترونية الذرية:

$$B: 1S^2, 2S^2, 2P^1$$

فتتوزع هذه الالكترونات على المدارات الجزيئية بالشكل:

$$B_2 : \left|KK\,(\sigma_{2S})^2 (\sigma^*_{2S})^2 \left(\pi^1_{2P_y} = \pi^1_{2Pz}\right)\right.$$

نلاحظ أن الالكترونين الأخيرين يدخلان المدارين المتكافئين π_{2Pz} , π_{2Py} ويكون لفهما الذاتي متوازيان في الجزيء مما يفسر امتلاك جزيء B_2 صفات مغناطيسية طردية (بارا مغناطيسية).

رتبة الرابطة $n_b - n_a \backslash 2 = 1$ أي أن الرابطة أحادية.

- جزيء الكربون C_2:

تمتلك ذرة الكربون البنية الالكترونية:

$$C_6 : 1S^2\ 2S^2\ 2P^2$$

تتوزع هذه الالكترونات بالشكل :

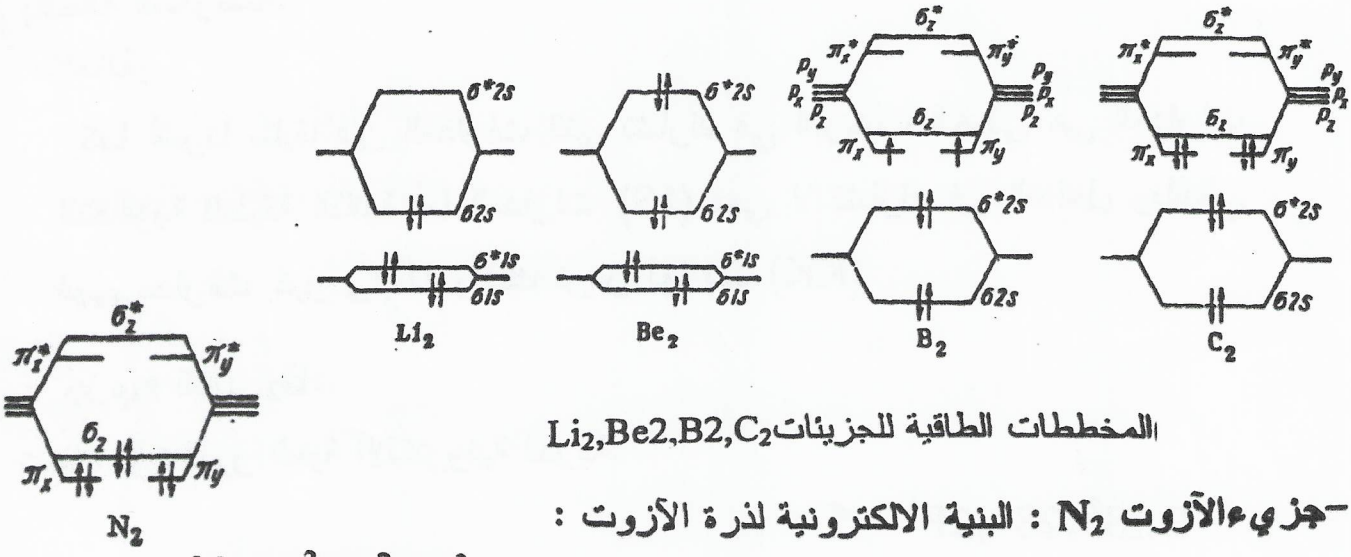
$$C_2 : \left[KK(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi_{2Pz}=\pi_{2Py})^4\right]$$

فجزيء الكربون يتمتع بمغناطيسية عكسية وذلك لأن جميع الكتروناته متزاوجة

ورتبة الرابطة $n_b - n_a = 2$

لذلك تكون الرابطة فيه أقصر وطاقتها أكبر مما هي عليه في حالة البور.

رابطة ثنائية 2 = 2 \ 0-4 =رتبة الرابطة



المخططات الطاقية للجزيئات Li_2,Be2,B2,C_2

-جزيءالآزوت N_2 : البنية الالكترونية لذرة الآزوت :

$$N=1S^2\ 2S^2\ 2P^3$$

تتوزع الالكترونات على البنية الالكترونية الجزيئية بالشكل:

$$N_2 : KK(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\sigma_{2Px})^2(\pi_{2Py}\equiv\pi_{2Pz})^4$$

فهنا نلاحظ أن رتبة الرابطة 3 = - 2 \ $n_b - n_a$ بالتالي فالرابطة هنا ثلاثية رابطة من النوع σ ورابطتين من النوع π.

N≡N وهذه الرابطة الثلاثية تكون متناظرة حول محور الجزئي وتبدو الغمامة الالكترونية على شكل أسطوانة حول محور الرابطة.

يتمتع جزيء الآزوت بمغناطيسية عكسية (ديا) لأن الكتروناته كلها متزاوجة.

-جزيء الأكسجين O_2:

تمتلك ذرة الأكسجين البنية الالكترونية التالية:

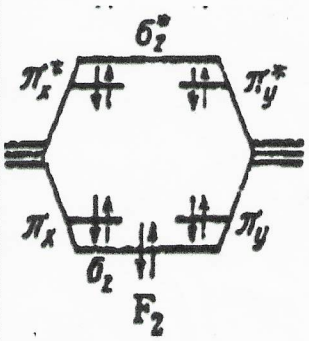
$$O: 1S^2\ 2S^2\ 2P^4$$

وتتوزع هذه الالكترونات على المدارات الجزيئية بالشكل :

$$O_2 : \left[KK(\sigma_{2S})^2 (\sigma^*_{2S})^2 (\sigma_{2Px})^2 (\pi_{2Py} = \pi_{2Pz})^4 (\pi^{*\ 1}_{2Py} = \pi^{*\ 1}_{2Pz})\right]$$

نلاحظ أن جزيء الأكسجين يحوي الكترونين زيادة عن جزيء الآزوت ولكن يدخلان في المدارين المعاكسين للربط π^{*1}_{2Py} , π^{*1}_{2Pz} لذا فإن الرابطة هنا تصبح ثنائية ويكون هذان الالكترونان متوازيين في المدارين وهذا ما يفسر تمتع جزيء الأكسجين بمغناطيسية طردية (بارا مغناطيسية) وأيضاً جزيء (S_2) يتمتع بنفس الخواص المغناطيسية ويعدّ هذا إنجازاً من إنجازات نظرية المدارات الجزيئية حيث يمكننا تفسير الخواص المغناطيسية لبعض الجزيئات.

رتبة الرابطة هنا $n_b - n_a \backslash 2 = 2$ أي أن الرابطة ثنائية .



-جزيئـــــة F_2:

لذرة الفلور البنية الالكترونية التالية:

$$2F: (1S^2\ 2S^2\ 2P^5)$$

وبالتالي تتوزع الالكترونات على المدارات الجزيئية بالشكل:

$$F_2 : \left[KK(\sigma_{2S})^2 (\sigma^*_{2S})^2 (\sigma_{2Px})^2 (\pi_{2Py} = \pi_{2Pz})^4 (\pi^*_{2Py} = \pi^*_{2Py})^4\right]$$

إن عدد الالكترونات الزائدة على المدارات الرابطة زوج الكتروني واحد وبالتالي فالرابطة احادية وهذه الجزيئة تتمتع بمغناطيسية عكسية وذلك لعدم وجود الكترونات عازبة فيها أي أن: $n_b - n_a \backslash 2 = 1$ ولبنية الهالوجينات I_2 , Br_2, Cl_2 بنية مشابهة إلا أنها تعود لطبقات الكترونية أعلى.