

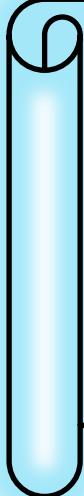
كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الاولى



١



المادة : كيمياء عامة ١

المحاضرة : السابعة/نظري/

{{{ A to Z مكتبة }}}}

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

١٦

## الفصل السادس

### نظريّة رابطّة التكافُؤ - المدارّات الجزرية

#### مقدمة:

وسرّجّه اهتماماً خلال هذا الفصل إلى كل من النظريّتين لأنّهما أثبتا نجاحهما في تقدّير النّيّنة والخواص لجزيئات كثيرة مشتركة. وسُنرى أن كلاًّ النظريّتين تعرّضنا للتطوّر والتغيير كلما ظهرت اكتشافات جديدة. وكان كلما ظهر مفهوم جديد يؤدي إلى تطور أحدهما، فإن النّظرية الأخرى تتتطور تلقائياً. بحيث يعطيان دلائلاً تدالياً مترافقّة، ويلاحظ أن نظرية (VB) تتبع فكره لويس الخاصّة باشتراك الاكترونات في الرابطة. ونعرض في الجزء الأول من هذا الفصل تقدّيقات لهذا المفهوم عن الرابطة، وسيكّرس الجزء الآخر من الفصل لمناقشته مختصرة عن نظرية (MO).

كانت الآراء التي قدمتها العالمة لويس عن الرابط المشترك منتعلاً هاماً في دراسة الجزريات وخاصة ما تعلق بالرابطة المشتركة وتكونها من زوج من الاكترونات تقدّمها ذرّتين. وكان ذلك مدخلاً لدراسات أكثر عمّقاً اعتمدت على تقدّم تقدّي كثيرة. وقد تم في

الفصل الرابع وصف المدارّات اعتمد على الطبيعة الموجيّة للمادّة. وسنوسّع هذه الدراسة لتشتمل الجزريات أيضًا .

وفي عام 1920 أخذ النّظور التجاهلين متناقفين هما:

(1) نظرية ربطة التكافُؤ (VB)

(2) نظرية المدار الجزرّي (MO) .

#### نظريّة رابطّة التكافُؤ

##### 1-1-7 مقدمة عن نظرية رابطّة التكافُؤ

سوف نأخذ نكون الجزيء الثنائي الذرّة، ولتقرّيب مفهوم رابطّة التكافُؤ نشرح على الترتيب ما يأتي :

أولاً : المدارّات الذريّة في ذرّتين منفصلتين بدرجّة واسعة بحيث انّهما لا يقعاًلا، ونفترض ان لكل من هاتين الذرّتين مداراً واحداً أو أكثر نصف ممتدّ بالاكترونات .

ثانياً : نتصوّر تحرك الذرّتين واحدة باتجاه الآخر حتى يحدث تداخل بين المدارّات نصف المليّنة في كل من الذرّتين . وتكون النّتيجة أن يدخل الاكترونات ( واحد من كل ذرّة ) مدارين متداخلين في الذرّتين وهذا التدخل للمدارّات الذريّة هو رابطة مسّتركة تربط الذرّتين لإعطاء الجزيء .

وتحتم قاعدة باولي ضرورة دوران الألكترونات في اتجاهين متعاكفين (↑↓) لأنها يحتلان المدار كشرط لوجود الرابطة المشتركة . وقد وصفت هذه الألكترونات ب أنها متوازجة، أما إذا اقتصر التداخل المداري على مدار واحد فقط فإن ذلك يؤدي إلى وجود رابطة منفردة، أما إذا تداخلت مدارات إضافية بين الذرتين نتج عن ذلك روابط متعددة، ولتبسيط اعتبرت أية الألكترونات ليست في مدارات متداخلة ب أنها في مدارات ذرية منزينة لدوازتها . وفي إمكاننا رؤية الشابه بين نظرية رابطة التكافؤ وفكرة لويس الفيقيمة عن تزامن الألكترونات.

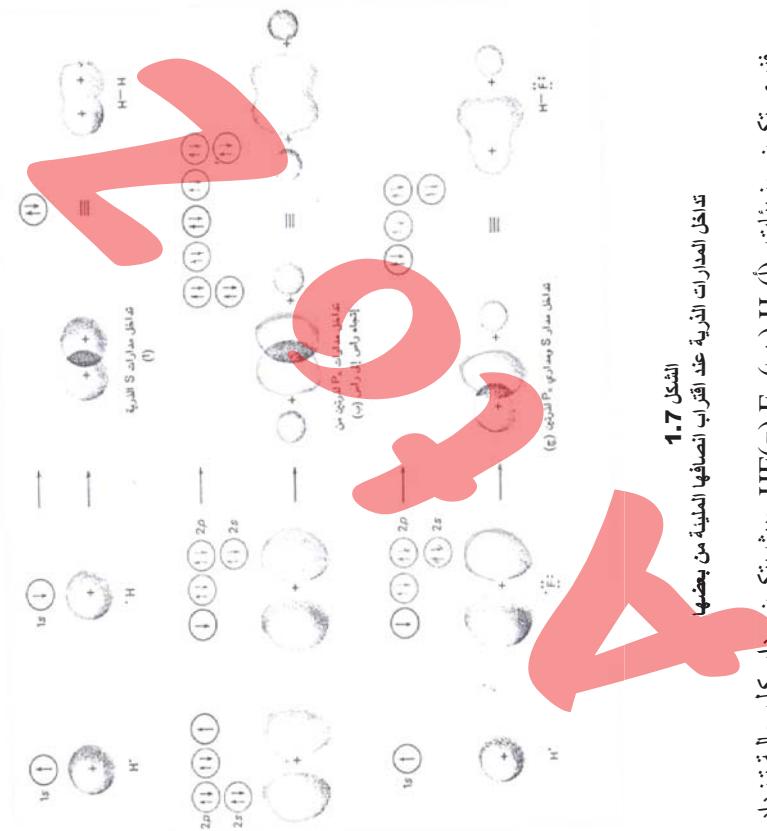
## 2 - 1 - 7 روابط سيمغا

يبين شكل ( 1.7 ) ثلاثة أمثلة لتكوين جزيئات ثالثية الذرة بطريقة رابطة التكافؤ . ففي جزء (أ) من هذا الشكل ينداخل رزوج من المدارات الذرية  $\text{H}_2$  [الذرات الهيدروجين] لإعطاء المدار الجزيئي لجزيء  $\text{H}_2$  ويتضمن المدار الجزيئي الناتج كلاً من الكترونات المدار  $\text{D}$  والذرتين .

ويبيين جزء (ب) تكون المدار الجزيئي لجزيء  $\text{F}_2$  حيث تشير الصيغة الألكترونية لذرة الفلور المعزولة  $1s^2 2s^2 2p^2$  عن وجود مدار  $\text{D}$  واحد مملوء نصفه.

هذا وقد رسمت مدارات  $\text{p}$  نصف الميلية لذرتين  $\text{F}$  واعتبر أن كلاً من المدارين (المملوئين لنصفهما) على محور  $\text{X}$  وفي وضع الصدام المعروف بتصاليم الرأسين (مع العلم بأن بقية المدارات الذرية لكتنا الذرتين ميلية بالإلكترونات تدور في اتجاهين مضادين) وكتيجة لتناخل هنفين المدارين يتكون مدار جزيئي منفرد يتضمن الكتروني مدار  $\text{D}$  والذرتين .

ويمثل الجزء (ج) "توضيحاً" لكون مدار جزيئي لجزيء  $\text{HF}$  كتبيبة لتناخل المدار الذري  $\text{D}$  الخاص بذرة الهيدروجين ( المملوء إلى النصف ) ومدار  $\text{p}$  لذرة الفلور ( المملوء إلى النصف أيضًا ) .



1.7 الشكل تداخل المدارات الذرية عند اتقرب انصافها الميلية من بعضها

فهي تكون جزيئات (أ)  $\text{H}_2$  (ب)  $\text{F}_2$  (ج)  $\text{HF}$  حيث يتكون مدار كل حالة تزداد قيـه كثافة زوج الألكترونات المشارك في المدار بين ذرتين . ونرى في الحالات الثلاثية الاتجاه تكون الرابطة بـ تزامن الألكترونات لا عطاء مدار جزيئي . كما تـ ظهر الألكترونات الكافية محددة بـ شكل الدائرة و السهم اما التي لا تـ شكل مدارات رـ بـ قـ طـ فقط .

رسمت مظلة .

ويطلق لفظ مدارات سبجا على المدارات الجزئية المكونة من  $H_2$  و  $F_2$  و  $HF$

وتوضح كل خلواتالية انكماش كامل لسحلية الاكتروني وبناء كلافة شحنة

تنجها بين النواتين وذلك باستمرار تكون الرابطة.

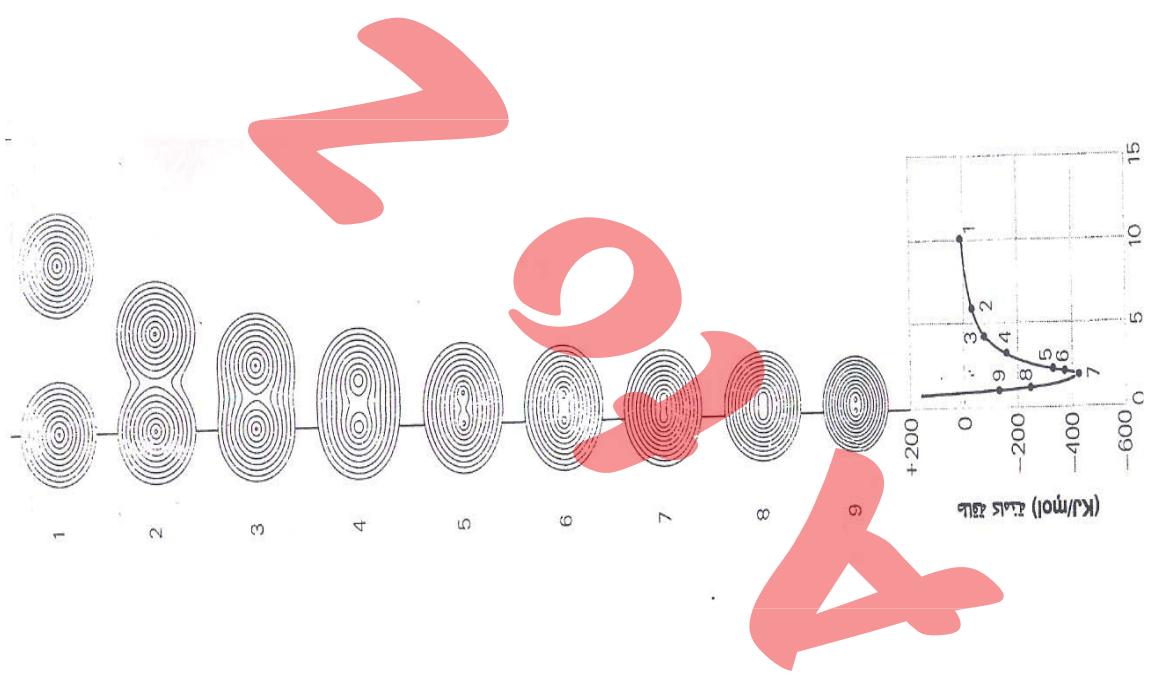
ان مدار سبجا (5) هو مدار جزئي منتظم حول الخط الذي يمر خلال النواتين يطلق على الرابطة اسم رابطة سبجا ويلاحظ من رسم الجزيئات  $F_2$  و  $HF$  المبينة بالشكل (1.7)

فقد حذف هذه المدارات باقتراض انها لا تدخل في عملية الربط ومن الطبيعي ان تساهم ازواج الاكترونات غير المشتركة في الربط في تحديد الحجم الكلي للجزئين ولكي يمكننا وصف البنية الجزئية لا بد ان نأخذ في اعتبارنا الكثافة المحتملة للاكترونات النزدات المرتبطة.

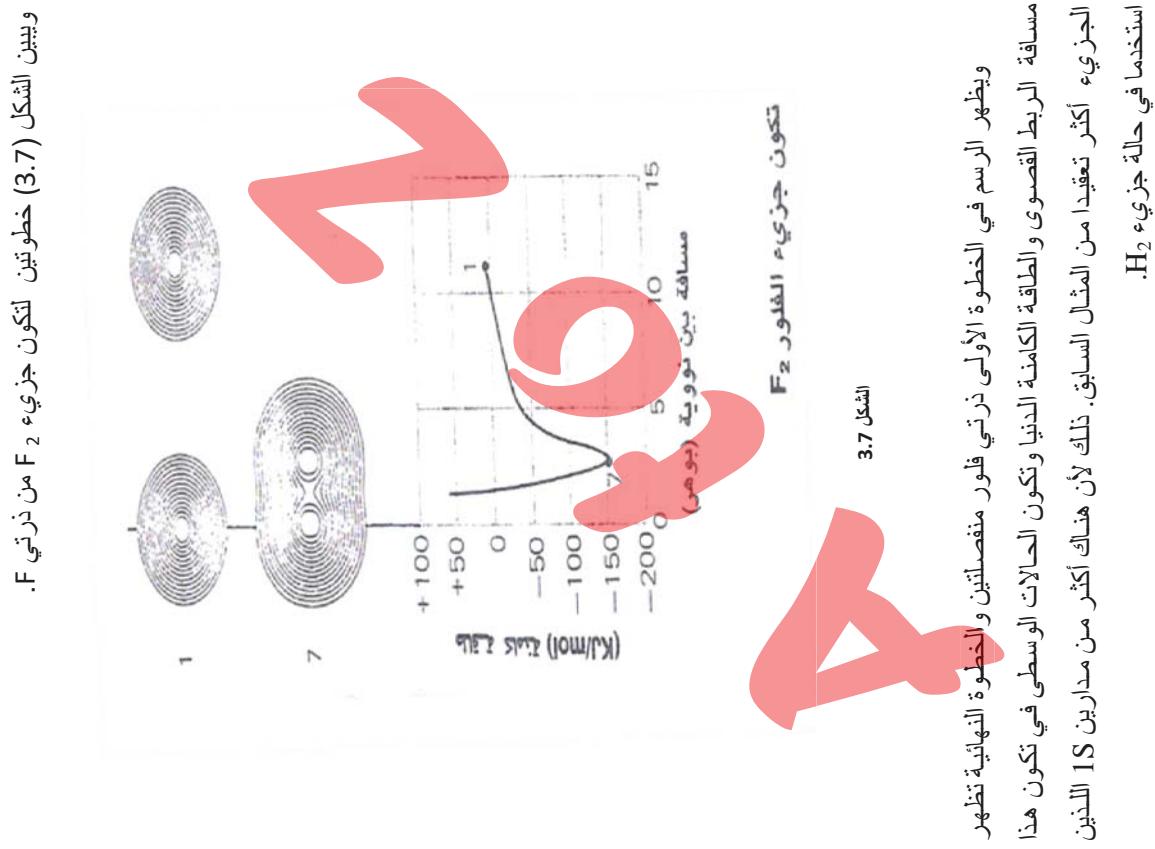
ففي الامكان مثلاً رسم خط بيني يبعد 90% من كلافة السحابة بالنسبة للأحد الذرات . ونظراً لصعوبة المعالجة الرياضية فقد كان من العسير بناء نموذج ملائم للبنية الجزئية يمكنه شرح نظم الاكترونات والنيويات . ويوضح الشكل (2.7) اشكالاً تبين المراحل المتعددة لتكوين جزيء  $H$ .  
في الخطوة (1) ذرتسي هيبروجيني منفصلتين ويعقب ذلك تحرك الذرة الييني تدريجيا نحو الذرة اليبرسي . ونظراً لعدم وجود قوى جذب أو تناول بين الذرتين عندما تكونا منفصلتين فإن الطاقة الكلامية تبلغ صفراء لكل منها .  
وفي الخطوة (2) تبدأ كل نواة هيبروجين في جذب الكترون **نواة الأخرى** حيث تبدأ عملية تكون الرابطة الشاهمية.

ونظرًا إلى أن قوى الجذب بين الذرتين تكون حيثد أكبر من قوى التناول الكولومبية لذات الاكترون - الكترون ، والبروتون - بروتون عند هذه النقطة ، لذلك فإن الطاقة الكلامية للنظام في الخطوة (2) تكون أقل منها في الخطوة (1) .

ويبين الشكل (3.7) خطوتين لتكون جزيء  $F_2$  من ذرتين  $F$ .



الشكل 2.7



الشكل 3.7

تكون جزيء المفلور  $F_2$

ويظهر الرسم في الخطوة الأولى ذرتين فلور منفصلتين والخطوة النهائية تظهر مسافة الربط القصوى والطاقة الكامنة الدنيا وتكون الحالات الوسطى في تكون هذا الجزيء أكثر تعقيداً من المثال السابق. ذلك لأن هناك أكثر من مدارين 1S اللذين استخدما في حالة جزيء  $H_2$ .

ولقد سبق الإشارة إلى التركيب المدارى لذرة الفلور تتأتى التبتجة دمسج كلافية

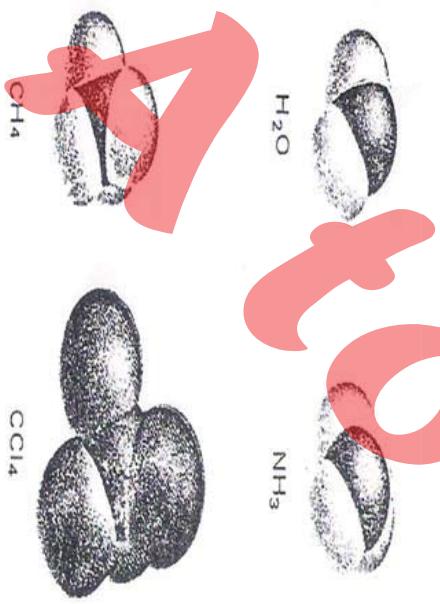
الشحنة الالكترونية لمدار ا<sub>1s</sub> 2s, 2p<sub>x, y, z</sub>. ويوضح خط تغير المدقة مع

تغير المسافة بين النواتين لجزيء F<sub>2</sub> أن المسافة المثلثى للربط تبلغ 1.42 Å بین النواتين عند الحد الأدنى للطاقة الكامنة. ويوضح من الخطوط التى تمثل الجزئ H<sub>2</sub> والمدبة فى جزيئات وفي كل منها ذرة موضحة بكرة ملؤنة ذات حجم مناسب ومتصلة بكرة أخرى عند زاوية مناسبة تقريريا.

الشكل (2.7) تطلق الخط الثامن باتجاه خارج النواة مع نصف قطر فان دير فالس وتبغ قيمته 1.20 Å وفى حالة جزئ الفلور يقترب الخط العاشر من

نصف قطر فان دير فالس (شكل 3.7) وتبلغ قيمته 0.74 Å .

و عندما تتجاوز هذه الخطوط تبقى نسبة مؤوية صغيرة من الشحنة الالكترونية الكلية. ويتمثل نصف قطر فان دير فالس لأحد النواتين خط له دليل 98% من السباحة الالكترونية. وتعتبر الأشكال من النوع العاين في شكل 1.7 كافية لتصور لنا روابط سبجا و تكونها.



تمامًا ذات مقياس دسم الجزيئات تسامي.

الشكل 4.7

ومن المفيد تقادى التعقى عند تمثيل السحبات الممثلة لمدار الالكترون و ذلك

بسخدام فراوغة مبسطة تصور لنا البنية الجزيئية ويبين شكل (4.7) نتاج لأربعة جزيئات وفي كل منها ذرة موضحة بكرة ملؤنة ذات حجم مناسب ومتصلة بكرة أخرى عند زاوية مناسبة تقريريا.

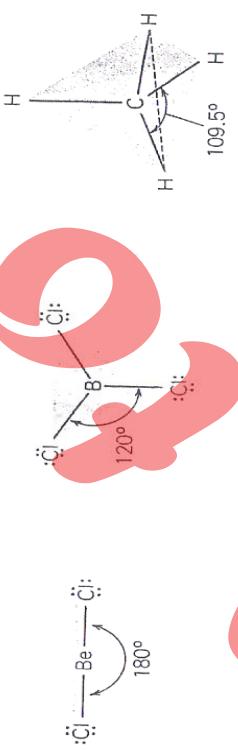
## 2-7 روابط باي

يحدث تداخلات المدارات 2P عند تكون مدار للرابط بين ذرتى فلور في نظام تصادم الرأسين (اظطر شكل 1.7) **وهذا** طريق بدبل يمكن أن تتدخل به مدارات P نصف المدبة لذرتين مختلفتين لذرتين مدار الرابط. فإذا وضع مداري p بحيث يكونان متلاعدين على الخط الذى يمر خلال النواتين فسوف يحدث تداخل لفصول مدارات p بحيث يكون انتشار السباحة الالكترونية جلبياً وبحيث تقع أعلى وأسفل النواتين. كما في الشكل ( 5.7 ) ويطلق على المدار الجزيئي الثالث من هذا التداخل الجانبي أسم المدار باي (π) .

تسمى هذه الرابطة الشاهمية رابطة باي . وترجع الرابط باي في جزيئات بها ذرتين مختلفتين بروابط مزدوجة وثلاثية مثل الروابط الموجودة في الایثيلين H<sub>4</sub>C<sub>2</sub> وثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> والأسيتين H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> والنتروجين N<sub>2</sub> ، اضافة إلى ذلك ترتبط أيضًا الذرتان في هذه المركبات بروابطه سبجا. ومن المعروف أن التداخل المداري لرابطة سبجا أكبر من التداخل في رابطة باي كما أن رابطة سبجا أقوى من رابطة باي.

وبالرغم من ذلك تدل التجارب على أن هذه العناصر يمكنها عمل روابط تساهمية

B البريليوم	B المورون	C الكريبون
1) يشكّل رابطين تساهميّتين ومثال $\text{BeCl}_2$	1) يشكّل ثلاثيّة رابط $\text{BCl}_3$	1) يشكّل أربطة رابط $\text{CH}_4$
2) تكون الابطان متشابهتين في $\text{BeCl}_2$ أو في المركبات المشابهة لها	2) تكون جميع الابط $\text{BCl}_3$ متشابهة في المركبات المشابهة لها	2) تكون جميع الابط $\text{CH}_4$ متشابهة في المركبات المشابهة لها
3) تكون زاوية الرابط بين رابطتين 180° وبنية الزاوية	3) تكون زاوية الرابط بين رابطتين 120° وبنية الجزيء هندسية خطيّة	3) تكون زاوية الرابط بين رابطتين 109° أو 105° وبنية الجزيء هندسية السطوح



ولكي نوقن بين هذه المخلفات المأخوذة من التجزير وبين نظرية الرابطة الشاهمية  
الاكترونية للعناصر نفسها في ذراتها التي لم تتفاعل (المضافة) فمن الديهي :  
أولاً: أن يحتوي البريلوم في هذه المركبات على رابطتين والبورون على ثلاثة  
يكون على أربعة روابط وأن تحتوي كل رابطة على الكترون واحد فقط يمنع  
طة الذرة المركزية .

## 3-7 المدارات المجهضة

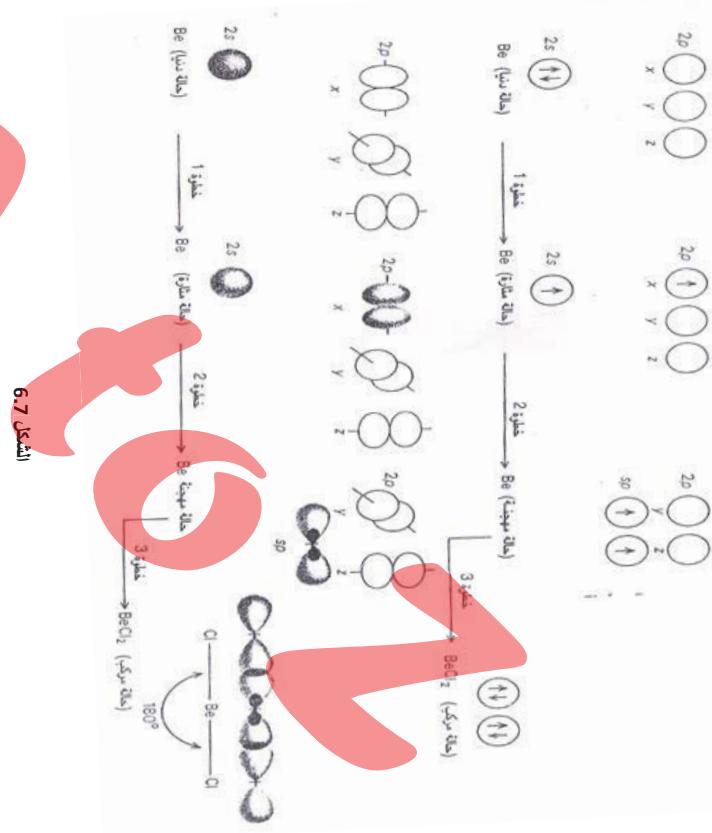
وثلاثياً : لكل مركب مدارات للربط تنتج من تداخل المدارات الذرية من ذرتين مختلفتين وهي متstabية كما في  $\text{BeCl}_2$  و  $\text{Cl}$  أو  $\text{B}$  و  $\text{Cl}$  أو  $\text{C}$  و  $\text{H}$  وتكون مدارات الربط من نوع روابط سبجاً كما شرحتها في شكل (1.7) و  $\text{H}_2$  و  $\text{F}_2$  و  $\text{HF}$ .

وتعرض الرسوم في الأشكال (6.7) و (7.7) و (8.7) تصوراً لمعلميات تكون الرابطة في هذه المركبات من ثلاثة خطوات رئيسية. وتتضمن الخطوة (1) رفع طاقة الكترون من مدار  $2S$  المليء إلى مدار  $2P$  الحالى ويتناول هذا الاكترون من لذرة إلى حالة الإثارة للطاقة العليا، ويحتاج ذلك إلى طاقة إضافية.

وتتضمن الخطوة (2) خلط مدارات  $2S$  مع كل مدارات  $2P$  المشتركة في عملية الخلط هي واحد للبريليوم وأثنين للبورون وثلاثة للكلريون.

وبعد أن تختلط المدارات لمن يكون المدارات  $S$  الشكل الكروي أو يكون لمدار  $P$  شكل البالون وتكون أشكالها حينئذ ذات خواص جزئية من  $S$  وجزئية من  $P$ ، وقد سميت عملية خلط المدارات المذكورة لذرة لذرين مدارات متكافئة بالتهجين وسميت المدارات المذكورة بالمدارات المبهجنة.

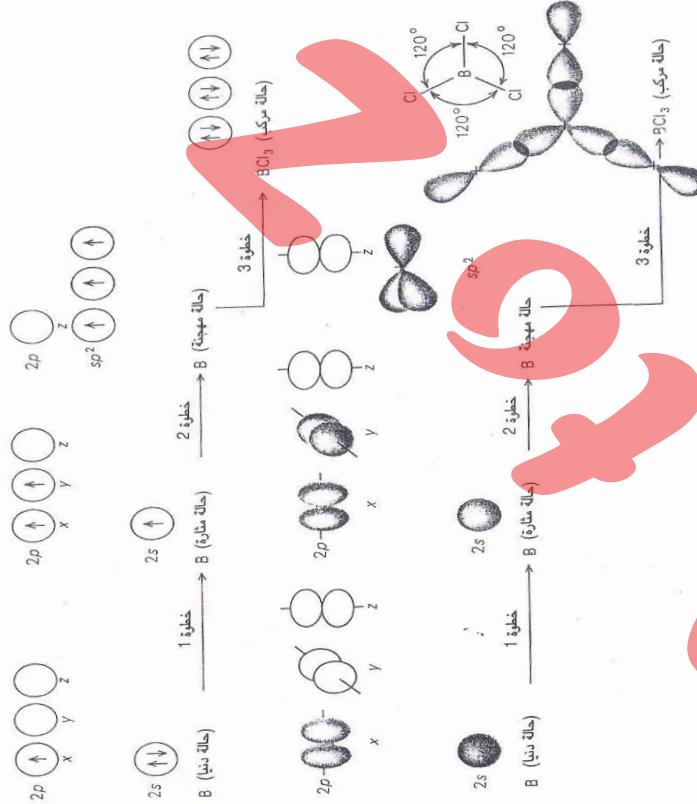
فالمدارات المبهجنة في حالة البريليوم هي خليط من مدار واحد من نوع  $2S$  ومداراً واحد من نوع  $2P$  ويطلق علىها مدارات  $\text{SP}$  المبهجنة. ونظراً إلى أنه تم خلط مدارين لذكيهما لذلك فمن الممكن وجود مدارين  $\text{SP}$  مهجهجين وبين شكل (6.7) توضيحاً لشكل مداري  $\text{SP}$ .



طريقية تكون رابطتين  $\text{BeCl}_2$  في  $\text{Be}-\text{Cl}$  في شكل (1.7) غير المشتركة في الربط) وقد رسماً مدارات  $\text{P}$  لذرة الكلور والمدارات المجهجنة بطريقة مبسطة ويوضح السهم ذي الاتجاه لـ . في المدار  $\uparrow$  الالكترون الذي تمنجه ذرة الكلور.

ويطلق عليها مدارات  $SP^2$  المهجنة (وتتنطق  $p$ - $S$  الثثنين). وهي مؤلفة من ثلاثة  $SP^2$  من هذه المدارات المهجنة، ونظرًا إلى أن هذه المدارات مدارات  $SP$  أكثر مما بها من خواص  $S$  في بنيتها، لذلك فإنها تختلف إلى حد ما عن مدارات  $SP^2$  المهجنة، وبينن شكل (7.7) توضيحاً لشكل المدارات  $SP^2$  الثالثة.

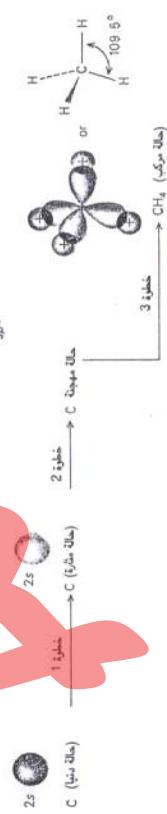
وفي حالة الكربون تكون المدارات المهجنة خليطاً من مدار واحد  $2S$  وثلاثة مدارات  $2p$  ويتطلب عليها مدارات  $SP^3$  المهجنة (وتتنطق  $p$ - $S$  ثلاثة) وتكون أربعة من هذه المدارات. وهذه المدارات من خواص  $p$  أكثر من  $SP^2$  ولذلك فهي تختلف عن خواص  $SP^2$  كما يختلف شكلها الهندسي عنهم (شكل 8.7)



الشكل 7.7

طريقة تكون ثلاثة روابط  $B-Cl$  في جزيء  $(BCl_3)$  يقارن من الشكل 6.7 (في الخطوة 3) استنادياً إلى تمايز مدارات ذرة الكلور بحيث تكون نوى  $B$  و  $Cl$  في مستوى الورقة ورسمت المدارات ببساطة التوضيـح بحيث حذفت الفصوص الصغيرة من  $SP^2$  والسمعيـة المتجـه لـ في  $\downarrow$  هو المـمـوـح من ذرة الكـلـور

شكل 8.7



وبيـن الشـكـل (8.7) طـرـيـقة تكون أربع رـوابـط C-H في  $CH_4$  تـقارـن بالـشـكـلـين

(6.6) و (7.6) رسمت المدارات المهمبة بصورة مبسطة حيث حدفت

الفصوص الصغيرة في  $SP^3$  وبين السهم في المدار  $\uparrow$  .

بين أزواج الكترونات الرابط إلى حده الأدنى إلى جعل الجزيء في حده الأدنى من المكافحة وذلك حينما تستهجن مدارات الذرة المركزية.

الإلكترون الذي تمنه ذرة الهيدروجين، ويوضح الرسم بجانب المدار النهائي الاتجاه الثلاثي الأربعاد للروابط الخطوط الكمالية إلى روابط في مستوى الورقة. أما

## مثلاً 1.7

الخطوط المقطعة فهي في مستوى خلف الورقة والواتد لروابط أمام الورقة.

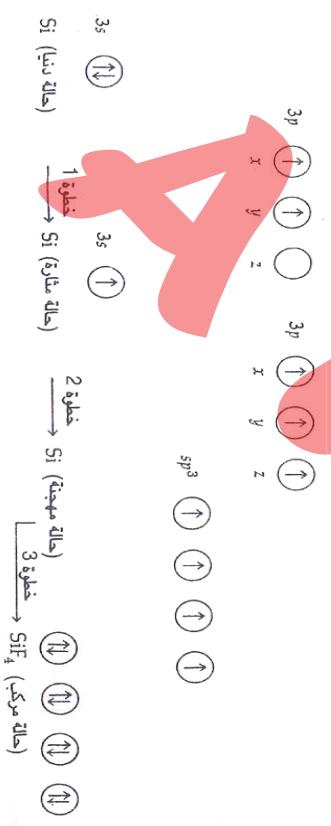
وتتضمن الخطوة (3) تداخل المدارات المهمبة للذرات Be و B و C بالمدارات الذريه للذرات CL و H على التوالي. فيتدخل كلاً من مداري SP والمهجنبين للهيلبيوم  $3P$  (نصف المليء) لذرة الكلور مع تكون مدارين من نوع سبجاً الجزيئي.

بعدar  $3P$  وتدخل كلاً من مدارات  $SP^2$  للثانية المهمبة للبورون بمدار  $3P$  (نصف المليء) لذرة الكلور مع تكون ثلاثة روابط سبجاً، وتنشأ أربع روابط سبجاً في  $CH_4$ . من تداخل كل من مدارات  $SP^3$  الأربعه المهمبة للكربون مع مدار  $1S$  لذرة الهيدروجين.

ان المكافحة المكتسبة من تكون الرابطتين الاصفتيتين في الخطوة (3) تتفوق المكافحة المطلوبة لدفع الكترونات  $2S$  إلى مستوىيات أعلى ، فيدخلن من اعتبارنا ان الخطوة (2) منفصلة عن الخطوة (3) في هذه العمليات الاقتراضية لتكون الرابطية، إلا أن هذه الخطوات لا تكون مستقلة عن بعضها بعضًا" فالتجرين وتكون الرابطية يعتبران عمليتين تلقائيتين ومتلازمتين .

يتكون مركب السيلكون العازي  $SiF_4$  عندما يتفاعل فلور الهيدروجين مع الزجاج الصيغة الإلكترونية للسيلكون في حالة الدنيا هي  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  ( Si )  $SiF_4$  كما هي مبينة في الأشكال (6.7) و (7.7) و (8.7) .

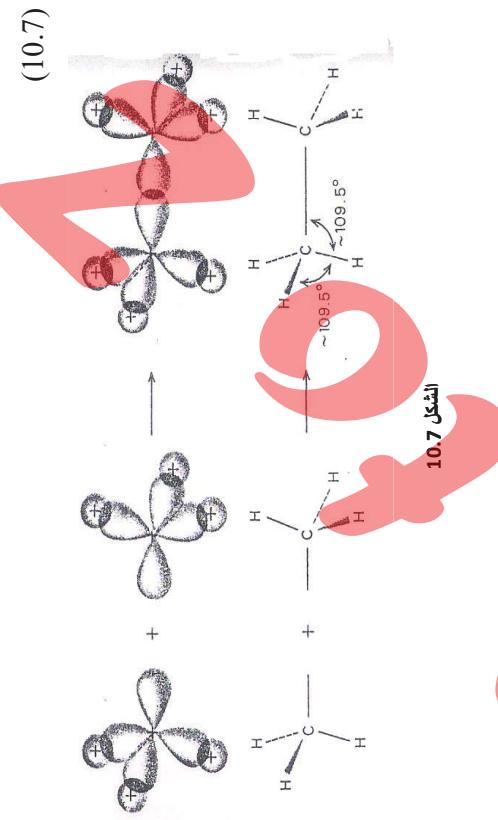
ونظرًا إلى أن الصيغة الإلكترone ونسبة مستوى الطاقة الخارجي  $nP^2$  يكون  $nS^2$  مماثلاً للكربون فإننا نتوقع أن يشكل السيلكون بنية مشابهة لمركبات الكربون . ونكتب رسماً توضيحيًاً لذلك المذكور  $SiF_4$  في شكل (9.7) .



شكل 9.7

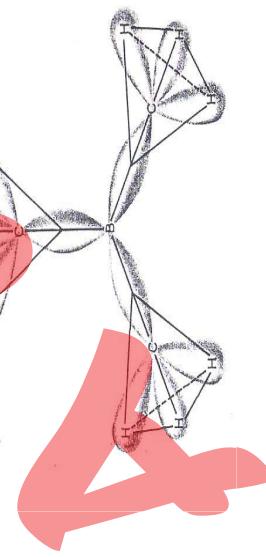
ويتمكن القول بأن تهجن المدارات يحدث عند اقتراب المدارات الذريه نصف المليئة للذرات الأخرى. وتنتمي التجرين في هذه المركبات في الذرة المركزية لأن المدارات المهمبة تستطيع أن تتدخل بسهولة ويسر مع المدارات الذريه للذرات الأخرى، كما أن البنية الهندسية للجزيء في وضعه أبعد ما يمكن عن بعضهما ، مما يجعل التناقض في حده الأدنى بين أزواج الكترونات الربط. ويرد في الجميع بين تداخل المدارات والخلافات التناقض

و هناك صيغ اخرى لاتحاد المدارات المهجنة مع مدارات ذرية عديمة وكمثال لذالك نذكر تداخل كلا من مدارات  $SP^3$  الاربعة المهجنة لذرة الكربون بمدار  $3P$  نصف المليء  $CCl_4$ .  
لذرة الكلور اليعطي أربع روابط سبسبجاما في  $CCl_4$ .  
كما أن اتحاد مدارين مهجنين يكون معروف أيضاً. مثال ذلك انتاج رابطة سبسبجاما بين ذرتي كربون للبيتان  $C_2H_6$  من تداخل مداري  $SP^3$  مهجنين كما مبين في شكل



يعتمد الشكل أو البنية الهندسية لجزيء بسيط على عدد وتوزيع مدارات الرابط للزرة المركزية. وقد قمنا في شرحنا المطول عن المدارات المهمبة ثلاثة أنواع من البنية الهندسية المجزئية. ففي أي جزء تكون فيه الزرة المركزية ذات تهجين  $SP$ ، كما في حالة  $BeCl_2$ ، نجد أن بنية الهندسية تكون خطأ حول الزرة المركزية ذات تهجين  $SP^2$  كما في  $BCl_3$ ، نجد أن المدارات الثلاثة تتجه من الزرة المركزية نحو أركان مثلث متوازي الأضلاع، بحيث تقع الذرات الأضلاع، بحيث تقع الذرات الأربعة في نفس المستوى.

أي بمعنى أن بنية الهندسية تكون ثلاثية الزاوية في مسطح<sup>(2)</sup>، وإذا كانت النزرة المركزية ذات تهجين SP<sup>3</sup> كما في  $\text{CH}_4$  و  $\text{CH}_4$  ضد أن المدارات الأربع تتجه اتجاه أركان الرباعي السطوح أي بمعنى أن بنية الهندسية تكون رباعية سطوح . وتكون زوايا الرابطة المتصلة بهذه الجزيئات التي بها الرابطة المركزية مهجنة SP<sup>2</sup>، SP<sup>2</sup>، SP<sup>3</sup>، SP<sup>3</sup>، SP<sup>2</sup>، SP<sup>2</sup> في مركب الإيتان  $\text{H}_6$  ،  $\text{C}_2$  متسلوية تقريباً وتبلغ 109.109 على التوالي . . وقد وجد أن كلاً من زوايا الرابطة H-C-H و H-C-C- H على التوالي . . وقد وجد أن كلاً من زوايا الرابطة المعدنة تتضمن بنيتها تجمعاً لأكثر من بنية واحدة للأشكال الهندسية . . ومثال لذلك ما نجده في ثالث مينيل البيرون (شكل 11.7) حيث تبلغ زوايا الرابطة في  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  ،  $\text{H}-\text{C}-\text{B}$  ،  $\text{C}-\text{B}-\text{C}$  ، بينما تبلغ زوايا الرابطة في  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  ،  $\text{H}-\text{C}-\text{B}$  ،  $\text{C}-\text{B}-\text{C}$  . . وتجه المدارات الثلاثة المهجنة نحو أركان مثلث متسلوي الأضلاع ( حيث يكون الكربون في الأركان ) وتجه المدارات الأربع المهجنة في ذرة الكربون نحو أركان رباعي السطوح ( الهرجين في ثلاثة أركان والورون في الركن الرابع )



١١٧

(2) الشكل الهندسي المدار  $S^2$  الموجبة يكون عادة شكل هندسي مسطح ثالثي ويتراصف محظياً بالمسطح الثالثي والثلاثي الراوي المسطح مع بعضها وبعضاً

تهجين  $SP^3$  في جزيئي  $NH_3$  و  $H_2O$ . ان تكون روابط شاهمية بواسطه كل من البريليوم والبورون والكربون تزيد عدأً عما يمكن ان تنتبه له من الصيغة الالكترونية.

الحالة المدافية الذرية لهذه المركبات تظهر لها حقيقة علمية هامة. فحينما توضع نظرية علمية ولكنها تتفق للاثباتات والدليل العلمي ، فعندما يبني الفرد النتائج المعتقدة على النظرية الكيبيانية الموجودة حول خواص الجزيئات كالترتيب الجزيئي والتي وجد مؤخرًا أنها غير معدمة بالحائق التجريبية حتى أصبح من الضروري تغيير النظرية وتطبيق هذه الحقائق عليها حيث انه من الصعب المجادلة ضد حقيقة الدلائل التجريبية. وحيثنة لا بد ان تخضع النظرية للتطبيق فاما ان تتغير فرضيتها او ان تستبدل بنظرية اخرى تتفق مع الحقائق العلمية. وتصور بنية كل من الماء  $H_2O$  والشادر  $NH_3$  هذا

المبدأ .

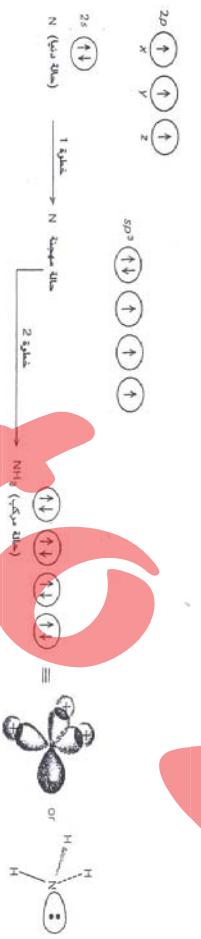
فصيغة النتروجين الالكترونيه لحاله قل طاقة (  $1S^2 2P^1 2P^1_x 2P^1_y 2P^1_z$  )  $1S^2 2S^2$  تدل

على ان روابط سيجما الثلاثة في  $NH_3$  التي تربط ذرات الهدرجين الثالثة بذرة النتروجين تنتج من تطاق  $2P$  الثلاثة لصيغة المائية للنتروجين بمدارات  $1S$  الذرات الهدرجين . وانطلاقاً من توجيهه مدارات  $P$  على زوايا قائمه بالنسبة لبعضها فان التبؤ المتفق هو ان الزوايا بين الروابط  $H-N-H$  لا بد ان يكون  $90^\circ$  وكذلك فالصيغة الالكترونيه لحاله الطاقة الدنيا لذرة الاوكسجين  $(1S^2 2P^1_x 2P^1_y 2P^1_z)$  يجعلنا نتوقع وجود زوايا قيمتها  $90^\circ$  بين روابط سيجما  $H-O$  - الاتنين في الماء  $H_2O$  والتي تنتج من تداخل مداري  $P$  نصف الميلين لذرة الاوكسجين بمداري  $1S$  لذرات الهدرجين .

وسمح ذلك فقد وجد بالتجربة ان زوايا الرابط هي  $107.3^\circ$  في الشادر ، و  $104.5^\circ$  في الماء. وطريقة لتقسيم هذه الزوايا الكبيرة يكون بفرض حدوث تتفاف بين نوى الشحناء الموجبة للهدرجين يؤدي الى زيادة المسافة بينها معطية لها زاوية اكبر من الروابط .

وهذا تقدير اخر أكثر قيولاً ويعتمد على تهجين  $SP^3$  نتيجة تكون اربعه مدارات بواسطه الذرة المركزية متوجه نحو الاركان الاربعة لباقي المسطوح المنظم ومسرى لاحقاً ان زوايا الرباعي المسطوح المنظم  $109^\circ$  اخذ انحراف بسبب وجود مدارات لم تنشر في الريطي . و ببيان الشكلان (  $12.7$  ) (  $13.7$  ) خطوطاً توضح وجود مدارات  $SP^3$  في جزيئات الشادر والماء .

وتشبيه هذه الرسم تلك المبنية للميدين  $CH_4$  مع اختلاف واحد هو عدم الحاجة الى انتقال الالكترون من حالة الطاقة الدنيا الى الحالة المثارة.

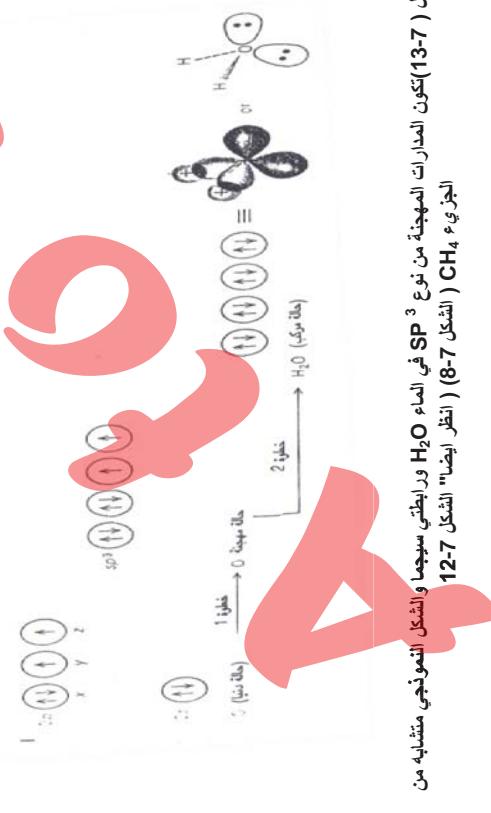


شكل 12.7 طريقة تهجين المدارات الموجبة من نوع  $SP^3$  في اللوشان  $NH_3$  وروابط سيجما الثلاثة والشكل

الشونج متشابه مع الجزيء  $CH_4$  في الشكل ( 8.7 )

## 2-3-7 في الجزيئات ذات الروابط المتعددة

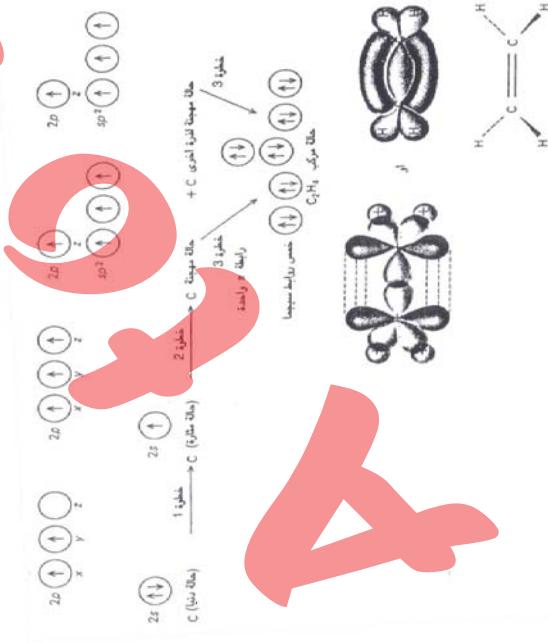
أشرنا في قدرة 3.7 إلى وجود روابط سبجها ورابطة باي في الجزيئات التي تحتوي على ذرتين متصالبتين بروابط ثنائية أو ثلاثية. وقد ساعدت نظرية المدارات المهجنة في اعطاء تفسير منطقى للربط في مثل هذه الجزيئات. ويمكننا استخدام اشكال مشابهة تلك المستخدمة سابقاً في تصور الطريقة التي تتكون بها الروابط  $\text{Cl}_3$  و  $\text{BeCl}_3$  و  $\text{CH}_4$  بهدف شرح الرابط في الأثيلين  $\text{C}_2\text{H}_4$  والأسينيلين  $\text{C}_2\text{H}_2$  وجزيئات أخرى متعددة الروابط.



الشكل (13-7) ت تكون المدارات المهجنة من نوع  $SP^3$  في الماء  $\text{H}_2\text{O}$  وروابط سبجها والشكل النووي مشابه من الجزيئ  $\text{C}_2\text{H}_2$  (الشكل 8-7) (انظر أيضًا الشكل 12-7).

## الأثيلين $\text{C}_2\text{H}_4$

بصور لنا الشكل (14-7) رسمًا يبين تكون الأثيلين على خطوات : (1) وهي انتقال الإلكترون ويشبه تماماً الخطوة الأولى في تكون روابط الميثان فيما عدا أن ذرتى كربون تتشتت كان بدلاً من ذرة كربون واحدة. وتحتفل الخطوة (2) إلى حد ما لأن تهجين ذرة الكربون يحدث المدار واحد  $2S$  ولمدارين من  $2P$  كما حدث للبورون في تكوين ذرة كربون في مدار  $2P$ . شكل (7-7) ليعطى ثلاث مدارات  $SP^2$  مهجنة ولها نفس الطاقة. وبقى الكترون واحد على كل ذرة كربون في مدار  $2P$ . وتنحسن الخطوة (3) تداخل المدار الذري  $SP^2$  المهجن على كل ذرة كربون لتكوين مدار  $C-C$  سبجها.



شكل (14-7) طريقة تكون روابط سبجها ورابطة باي في جزيء الأثيلين  $\text{C}_2\text{H}_4$ ، وفى ثالث مدارات  $SP^2$  الثاني تشكل روابط باي (باتلتون الرمادي)

ثم تتدخل كلاً من مدارات  $SP^2$  المتبقية للكريون بمدارات  $S$  الأذرات المهيروجين

لتكون معها رابطتي سبجاً اضافتين على كل ذرة كريون ويتداخل مداري  $P$  جانبياً في

مدار بائي ، وعليه تكون هناك ستة مدارات ربط جزئية في الائتين منها خمسة مدارات من نوع سبجاً ومداراً واحداً ثالثاً من نوع بائي وتقع كل روابط سبجاً الخامسة في نفس المستوى.

### الإسيتين $C_2 H_2$

الإسيتين  $C_2 H_2$  لا ينتمي إلى الأسيتينين  $H_2 C=CH_2$  المرسوم في الشكل (7) مع

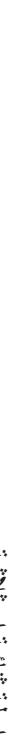
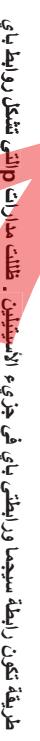
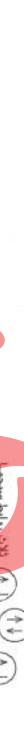
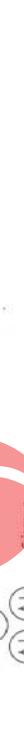
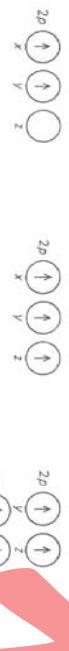
الخطوة الخاصة بالأسيتينين في شكل (1) لا تتضمن الخطوة (2) لكل ذرة كريون تهجين مدار  $2S$  واحد بمدار  $2P$  واحد فقط (كما هو مبين للريليوم في تكون  $BeCl_2$  في شكل

(7) لتعصي مداري  $SP$  مهجنين وبطاقة متساوية، ويتبقى بعد ذلك الكترونين لكل ذرة كريون في مدارات  $2P$  وتتضمن الخطوة (3) تداخل المدار الذري  $SP$  المهيمن على كل ذرة كريون لتشكل مدار سبجاً للرابطة  $C=C$ .

تتشابه الخطوة (1) لتكوين الأسيتينين  $H_2 C=CH_2$  المرسوم في الشكل (7) مع

الخطوة الخاصة بالأسيتينين في شكل (1) لا تتضمن الخطوة (2) لكل ذرة كريون تهجين مدار  $2S$  واحد بمدار  $2P$  واحد فقط (كما هو مبين للريليوم في تكون  $BeCl_2$  في شكل

(7) لتعصي مداري  $SP$  مهجنين وبطاقة متساوية، ويتبقى بعد ذلك الكترونين لكل ذرة كريون في مدارات  $2P$  وتتضمن الخطوة (3) تداخل المدار الذري  $SP$  المهيمن على كل ذرة كريون لتشكل مدار سبجاً للرابطة  $C=C$ .



وتأخذ مجموعنا مدارات  $P$  المتطابقة لإعطاء روابط باي ، منحي زوايا قائمة بالنسبة لبعضها البعض ويكون المداران باي متشابهين من جميع النواحي . ويكون تصور سلبياتي الألكترون لمداري وقد تم دمجهما لإعطاء سلبياتي الكترون مجوفة أسطوانية غلوبية الدائنة ملتفة حول مدار سبجاً الموصل لذري الكريون .

شكل 15.7 طريقة تكون رابطة سبجاً ورابطي باي في جزيء الإسيتين . تلقت مدارات  $P$  التي شكل روابط باي بيون رمادي .

ويتغير طول الروابط حسب نوعها فججد أن طول الرابطة المفتردة  $C-C$  يختلف من طول الرابطة ثنائية  $C=C$  وهذه من جانبياً أطول من الرابطة الثلاثية  $C \equiv C$  حيث من طول الرابطة المفتردة  $C-C$  جدول ( 1-7 ) ويلاحظ أيضاً من طول الرابطة  $C-H$  يزداد قسرًا إذا كان  $C \equiv C$  مجازاً " الرابطة ثنائية أو ثلاثية .

## جدول (1-7) اطوال الرابطة في الايثان والائيين والاستيлен

الجزيء	طول رابطة A <sup>0</sup>	طول رابطة A <sup>0</sup> طول رابطة كربون - هدرجين	طول رابطة كربون - كربون	نوع رابطة كربون - كربون
استيлен	1.090	1.54	C-C	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
ائيين	1.07	1.34	C=C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
ايثان	1.06	1.20	C≡C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

## مثال 7.2

إذا اخذنا جزيء ثانوي اكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  كمثال للدراسة .  
فما هو اقط سيجما ورابط باي في الجزيء  
وإذا كانت بنية الهندسية يمثلها خط مستقيم فما هي الحالة المهجنة للكربون ؟  
ويبين روابط سيجما التي تربط الذرات بخطوط مستقيمة ، ثم اضف الى ذلك تداخل مدارات P

بياناته جزيء الترويجين العنصري  $\text{N} \equiv \text{N}$  مع جزيء الأسيتيلين فكل منها رابط سيجما واحد ورابطين باي ، وكما هو الحال في الأسيتيلين فان رابط سيجما تنتجه من تداخل المدارات الذرية بطريقة الصدم الراسي ، في حين ان الرابط باي تنشأ من التداخل الجانبي لمدارات  $\text{p}_{z}$  و  $\text{p}_{z}$  نصف الميلية لكل ذرة ترويجين .

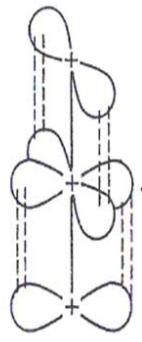
ويعتبر الفورم الدهيد  $\text{H}_2\text{CO}$  مثلا اخر لكل من الرابطين سيجما وباي فهو يحتوي على ثلاثة رابط سيجما ورابط باي واحدة في كل جزيء حيث ينتج الشأن من رابط سيجما الثلاثة من تداخل الشرين من مدارات  $\text{SP}^2$  الثلاثة المهجنة للكربون بمدارات  $\text{S}$  لذرات الهدرجين .

وتنشأ رابطة سيجما الثالثة من تداخل مدار  $\text{SP}^2$  المتعجن وهو المتبقي لذرة الكربون بالدار الذي نصف المليء للأكسجين وتنتج الرابطة باي من التداخل لمدارات  $\text{P}$  لذري الكربون والأكسجين .

الحل :  
نكتب بنية لوليس لجزيء ثانوي اكسيد الكربون :  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  : ونلاحظ ان كل رابطة مزدوجة تتكون من رابطة سيجما ورابطة باي ، وبذلك سيكون هناك رابطتان سيجما ورابطتان باي

نفترض ان ذرة الكربون ذات تهجين  $\text{SP}$  لان الجزيء يكون خطيا حول ذرة الكربون المركبة .

إذا كان تهجين الكربون من نوع  $\text{SP}$  لان الجزيء فان مداري  $\text{P}$  نصف الميلين بين زاوية قائمة بالنسبة لبعضها . عليه تكون "الثدائل" الجانبية للمدارات بين الكربون والأكسجين عند زوايا قائمة بالنسبة لبعضها . ويدركنا اتباع تشابه الشكل 7.15 الرسم هذا المدارات ( انظر اسفل الصفحة )



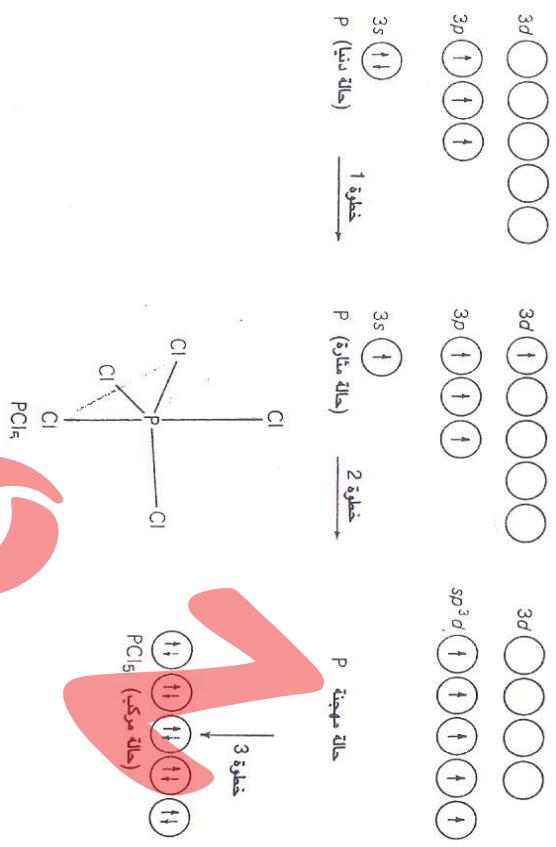
### 3- 3- 3- التهجين المتضمن لمدارات d

تعرضنا فيما سبق لبعض الحالات التي شهدت عن قاعدة الثنائيات للمركيبات الشاهمية وتضمن ذلك المركيبين  $PCl_5$  و  $SF_6$  لأن لهما عشرة واثني عشر الكتروناً على التوالي في مستوي الطاقة الخارجية للذررة المركزية . ونلاحظ هنا أنه حينما تتحوّلجزئيات على ذرات مركزية لها أكثر من ثمانية الكترونات في مستويات التكاليف . فإنه يتم الانتفاع بالمدارات  $P$  .  $S$  .  $d$  . لهذه الذرات المركزية في عمليات الرابط .

ويوضح الرسم في الاشكال (17.7) و (16.7) تصوّرًا لعمليات تكون الرابط في كل من  $SF_6$   $PCl_5$  على التوالي، ويتضمن الخطوة الأولى في كلا المركيبين تكون عدد من المدارات نصف الميلية بحيث تتساوى فيه مع عدد من روابط الذرة المركزية التي ستكون في المركب .

وتشتمل الخطوة الثانية تهجين هذه المدارات نصف الميلية للذررة المركزية في حالة  $PCl_5$  الذي يشكّل فيه الفسفور خمس روابط مع الكلور ، يتّجهن مدار واحد وثلاث مدارات  $3P$  للفسفور ومدار واحد  $3d$  لعمل خمسة مدارات ربط مهجنة نوع  $d^3$  .

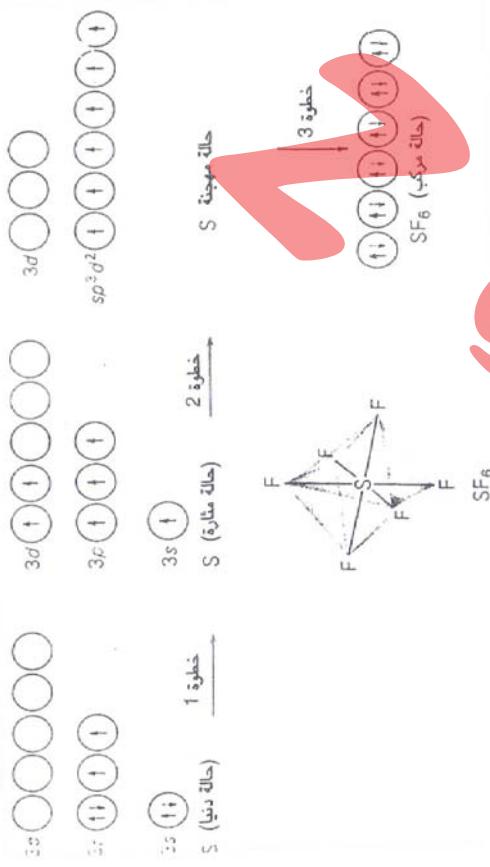
وفي حالة  $SF_6$  تتشكل ست روابط بعد تهجين مدارات  $3S$  و  $3P$  بمداري  $3d$  لذريين ستة مدارات ربط مهجنة من نوع  $d^2$  .  $SP^3d^2$  .



الشكل 16.7 طريقة تكون المدارات المهجنة من نوع  $SP^3d^2$  في جزيء  $PCl_5$  وكذلك روابط سبعة في جزيء  $SF_6$  ووضح كذلك شكل الجزيء

ويبيّن الشكلان (15.7) و (16.7) ببيّنة الرابطة المهجنة للجزيئين  $PCl_5$  و  $SF_6$  على التوالي يلاحظ توجّه المدارات الخمسة المهجنة (d)  $(SP^3d^2)$  نحو الأرkan الخمسة لهرم شلّائي يقابعه ثلاثة مشتركة . وفي  $SF_6$  تتجه المدارات الستة المهجنة  $(SP^3d^2)$  نحو الأرkan الستة لجسم ثانوي السطوح .

ويحدث مبدأ تناقض التناقض بين ازواج الكترونات مدار التناقض في الروابط إلى التناقض بين ازواج الكترونات مدارات الربط والزواج الموجودة في المدارات غير المشتركة في الرابط ونلاحظ عند النظر إلى بنية الجزيئات الثلاثة المبينة في شكل (18-7) تنساوى مدارات الربط الاربعة في جزء  $\text{CH}_4$  وبذلك يتساوى التناقض بين ازواج



شكل 17.7 طريقة تكون المدارات المجهزة في جزيء  $SP^3$  من توسيع  $SP^3$  في الموجي ووضاحت تكاليف بشكل الجزيء جزيء  $SP^3$  و  $SF$  وذلت روابط سبيها

في، مدار التكافؤ، (VSEPR) نموذج لبنية الجزيء الهندسية الناشئ من تناقض زوج الاكترونات 4-7

يسbib توزيع الروابط حول الذرة المركزية في الجزيئات البسيطة مثل  $_{2}BeCl_3$  و  $CH_4$  في ظلور بنية هندسية منتظمة لجزيئات وبنية **الشكل** (7.6) (و 7.7) (و 8.7) (بنية) هذه لجزيئات ويلاحظ فيها الكترونات مدارات الرابط تقع بعيدة عن بعضها يقدر الاستطاعة بحيث يصل التناول بين ازواج الالكترونات إلى حده الادنى، مما يضمن ثباتاً واستقراراً للجزيء. ولقد اطلق على هذا الاتجاه الشرح البنية الهندسية لجزيئات **اسيم: نموذج تناور نوج الكترونات مدار التكافؤ (VSEPR)**

الربط وبين زوج الاكترونات المشاركة في مدارات **الربط** يكون أكبير من التلاقي بين الأزواج المشاركة في مداري الربط. ينتج عن ذلك دفع الروابط  $H-N-H$  نحو بعضها بعضًا حتى تبلغ زوايا الربط  $H-N-H$  مقداراً يبلغ  $3^\circ$ . وهي أقل من زاوية رباعي **السطو**  $-$  المنشطة  $-$  الذي ينتجه عن تسامي  $\gamma$  التناقض بين مدارات الربط الأربع

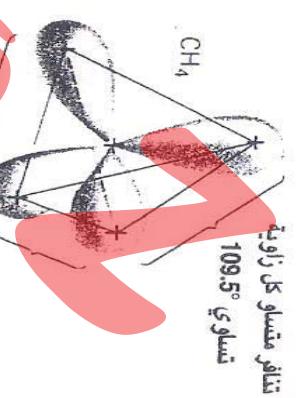
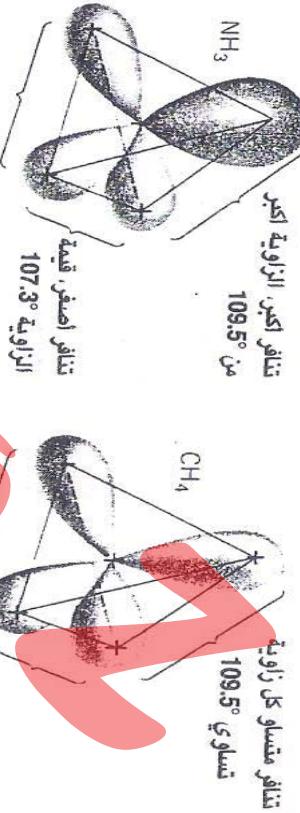
ويوجد في جزيء  $\text{H}_2\text{O}$  زوجان من الألكترونات في مدارات الرابط وزوجان من

الألكترونات المفتردة في مدارات لا تتشتت في الرابط . ويزيد التناfork بين زوجي

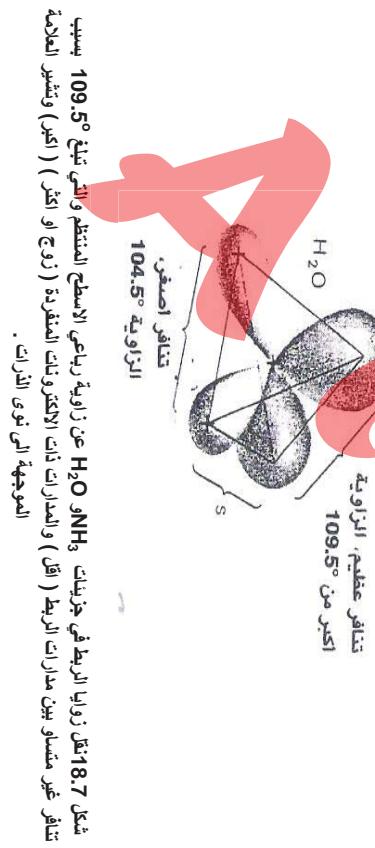
الألكترونات المفتردة مدار الزاوية بينهما إلى أكثر من  $109.5^\circ$  .

وفي نفس الوقت يؤدي التناfork بين الألكترونات المفتردة والألكترونات المشتركة في الرابط إلى دفع مدارات الرابط للأقرب من بعضها البعض" وبالتالي تتنقص الازاوية H – O – H عن القيمة السابقة لرابعى السطوح لتصل إلى  $104.5^\circ$  وبذلك تأثير زوجي الألكترونات المفتردة في  $\text{H}_2\text{O}$  أكبر من تأثير زوج الألكترونات المفتردة

في  $\text{NH}_3$



تناfork أصغر قيمة  
الزاوية  $107.3^\circ$



ويوضح الشكل ( 19.7 ) البنية الهندسية في غلاف تكافؤ الذرة المركزية في الجزيئات المختلفة . وعندما تشير إلى الشكل الجزيئات فإننا تتجاهل زوايا الألكترونات المفتردة ونأخذ في اعتبارنا مواضع الذرات فقط فجزيء الشلادر  $\text{NH}_3$  له شكل هرمي تحتل ذرة الشلورجين فيه قمة الهرم وتوجد ذرات الهدرجين في قاعدته المثلثية . أما جزيء الماء  $\text{H}_2\text{O}$  فله شكل الزاوية وتحت ذرة الأوكسجين وسطها ( أو في قمة الزاوية ) واعتماداً على نموذج VSEPR يمكننا التنبؤ بترتيب ازواج الألكترونات الهندسية" في مدار تكافؤ الذرة المركزية A لجزيئات من نوع  $\text{AB}_n$  وذلك من عدد ازواج

الكترونات الربط وأزواج الاكترونات المنفردة حول A ويحتوي الشكل (18-7) على

بعض الأمثلة الافتراضية.

وتعتمد تنبؤات البنية الهندسية على الافتراضات التالية:

1- إذا لم توجد أزواج الكترونات منفردة في مدار تكافؤ ذرة مركزية فإن البنية الهندسية لأزواج الاكترونات في مدار التكافؤ تتطابق مع البنية الهندسية للجزيء نفسه.

2- إذا وجدت أزواج منفردة فإنه يمكن عادة التنبؤ بالبنية الحقيقة للجزيء إذا اخذنا في اعتبارنا قروق ملائكت التكافؤ بين الأزواج المنفردة.

3- عندما يوجد أكثر من ثمانيه الكترونات في مدار التكافؤ للذرة المركزية واحد أو أكثر من الأزواج المنفردة فإن هذه الأزواج المنفردة تخذل اوضاعاً تتخلل بها التأثير المتبادل الزاوية  $90^0$ .

يوضح الشكل 3.7 تطبيقاً للفرضيات الثالثة وسادسة علينا تطبيقات مشابهة للمواد VSEPR في حساب خواص المركبات في فصول قادمة.

### مثال 3.7

لتأخذ جزيء رابع فلوريد الكبريت  $SF_4$  مثال للدراسة:

(أ) كم عدد أزواج الربط وأزواج المنفردة للاكترونات التي تجد في مدار التكافؤ لجزيء الكبريت؟

اعتماداً على نموذج VSEPR تنبأ بالبنية الهندسية التقويبة لأزواج الكترونات مدار التكافؤ.

الكترونات الربط وأزواج الاكترونات المنفردة حول A ويحتوي الشكل (18-7) على بعض الأمثلة الافتراضية.	الكترونات مدار التكافؤ	عدد أزواج المنفرد	عدد أزواج الإلزاج	عدد أزواج الربط	الكترونات	الكترونات مدار التكافؤ	عدد أزواج الإلزاج	عدد أزواج المنفرد	الكترونات	الكترونات مدار التكافؤ	عدد أزواج الإلزاج	عدد أزواج الربط	الكترونات
$AB_3$	3	0	3	3			3	3			3	3	
$AB_2$	2	1	3	3			3	3			3	3	
$AB_4$	4	0	4	4			4	4			4	4	
$AB_3$	3	1	4	4			4	4			4	4	
$AB_2$	2	2	2	4			4	4			4	4	
$AB_6$	6	0	6	6			6	6			6	6	
$AB_5$	5	1	6	6			6	6			6	6	
$AB_4$	4	2	6	6			6	6			6	6	

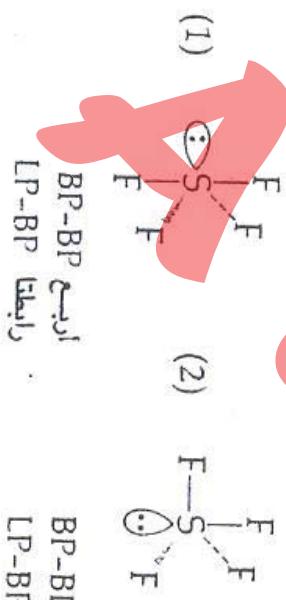
شكل 19-7 علاقات الترتيب الهندسي لأزواج الكترونات مدار التكافؤ وبنية الجزيء الهندسية وقد اعتمد في ذلك على نظرية VSEPR وشhir الخطوط الغامقة إلى الأزواج المنفردة للأكترونات

(ب) ارسم اندماط البنيّة لأزواج الاربطة والازواج المترفرفة التي تتطابق ترتيب البنية الهندسية التي تتأتّب بها في الجزء (أ) ورتّب الأزواج المترفرفة عندما تكون الزوجياً مساوية تقريباً لـ  $90^\circ$  ومتّمّ تتبّأ بالبنية الصديقة الجزيئية . (اقترض ان التناfar عند زوايا اكبر من  $90^\circ$  له تأثير اقل بكثير من التناfar عن  $90^\circ$  .)

### الحل

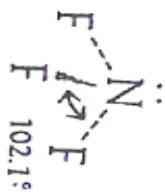
(أ) للذرة الكبريت سنتة الالكترونات تكافو اربعة منها تكون متصلة ببلروابط المشتركة لذرات الالكترونات الباقيان غير مشاركين وعليه يكون الجزيئ  $\text{SF}_4$  اربعية ازواج ربط وزروج واحد متفرد في مدار تكافو الكريت . ويمكننا التنبؤ بتشابه ترتيب ازواج الالكترونات في مدارات التكافو الخاصة مع جزيئ  $\text{PCl}_5$  الذي يوجد به ايضاً ازواج ازواج حول الذرة المركزية وعليه تكون البنية الهندسية هرم ثانوي ذو قاعدة ثلاثية خمسة ازواج حول الذرة المركزية وعليه تكون البنية الهندسية هرم ثانوي ذو قاعدة ثلاثية

(ب) هناك طريقتان يمكن ان ترتّب بها المدارات الخاصة بحيث تتجه نحو خمسة ازواج حول الذرة المركزية وعليه تكون البنية الهندسية هرم ثانوي ذو قاعدة ازواجيّة  $90^\circ$  اarkan الهرم الثنائي ذو القاعدة الثلاثية ويوجد يسفل كل رسم اندماط التناfar للزاوية  $90^\circ$



ويُمكن تطبيق نظرية VSEPR على الشوارد كما على الجزيئات فجذب ان تحول الجزيئ  $\text{NH}_3$  الى ايون النورشادر  $\text{NH}_3^+$  يعطي انواع ليس بها ازواج مترفردة وتشابه فيها جميع مدارات الربط وبناء على ذلك تكون البنية الهندسية للأيون  $\text{NH}_4^+$  مترفرفة.. مع جزيء الميثان  $\text{CH}_4$  يزويها الراباعية ومقدارها  $109.5^\circ$  وسطو حها المنتظمة..

وفي حالتي  $\text{NH}_3$  .  $\text{H}_2\text{O}$  تتجه جميع الروابط من الذرة المركزية نحو ذرات الهدروجين وعند مقارنة ذرات اخرى غير المهدروجين ولكنها متصلة بالذرة المركزية قد تختلف قيمها زوايا الربطة ومتلاً" لذلك نشير الى زوايا الربطة في ثلاثي فلوريد المتنزجين  $\text{NF}_3$  حيث تكون قيمتها  $102.1^\circ$  وبالمقارنة بزوايا الربط في جزيء  $\text{NH}_3$  وقيمتها  $107.3^\circ$ . حيث أن كهرباء سلبية الفلور العالية تجعل ذراته قادرة على جذب الالكترونات بقوّة تجعل مدار الربط (في  $\text{NF}_3$ ) يأخذ "فراغاً" اقل من مدار الربط  $\text{H}-\text{N}$  (في  $\text{NH}_3$ ) ومن ثم يدفع تناfar الزوج المترفرد مدارات الربط  $\text{N}-\text{F}$  للتقارب من بعضها بعضًا" .

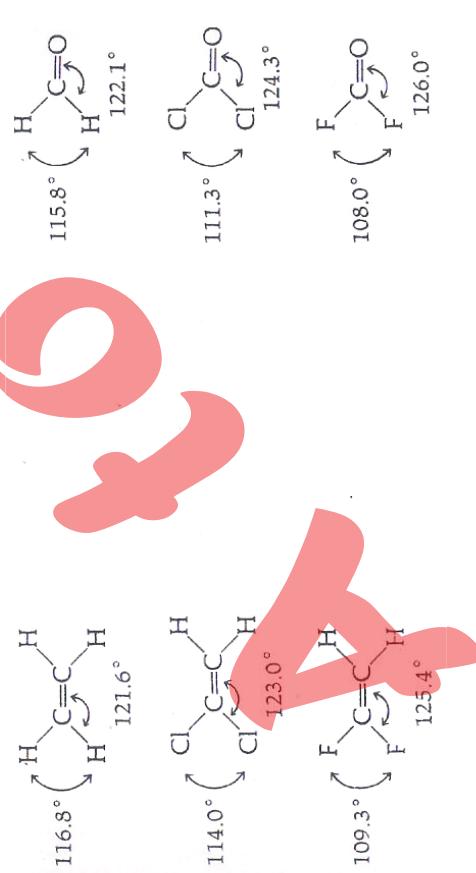


## 1.4.7 VSEPR حدود النظرية

ويوجد في رابطة متعددة مثل  $C=C$  أو  $C=O$  أكثر من زوج واحد من الألكترونات ولذلك فيها تحمل فراغات أكبر من زوج الكترونات المفردة.

ويوضح جدول 2.7 أثر الجموم الكبيرة للرابط المتعددة على زوايا الرابط ، فيبينا تكون زوايا الرابط  $X-C-X$  هي  $X$  (Cl) أو  $F$  (Cl) للمركبات المسجلة أقل من  $120^\circ$  لمدارات  $SP^2$  المهيمنة المكانة ، نجد أن زوايا الرابط المزدوجة في  $X-C=C$  و  $X-C-X-C=C$  تزيد قيمتها عن  $120^\circ$  . ونلاحظ أيضاً أن زوايا الرابطة  $X-C-X$  تتفصق قيمتها كلما أزدادت كهرسلية  $X$  و هو مالاحظناه في المركبين  $NH_3$  و  $NF_3$

### جدول 2.7 زوايا الرابط في بعض المركبات المتعددة على الرابطة المزدوجة



ليبن هناك شكل ان مقارنة زوايا الرابط في عائلات المركبات يعتبر موضوعاً "هاما" و مفيدة . ونجد مثل هذه المقارنات موجودة بالجدول 3.7 لمركبات الهمدروجين مع عناصر مجموعتي  $VIA$  و  $VA$  . وباستثناء الماء والشادر نجد أن التهجين من نوع  $SP^3$  غير موجود في المركبات الأخرى الواردة بالجدول .

ويتضىح من القراب زوايا الرابط من  $90^\circ$  أن المدارات الكبيرة تستخدم مدارات  $P$   $PH_3$  بظاهر أن روابط سيفجها الثلاثة تتكون بداخل مدارات  $S$  بمدارات  $SP^3$  المهيمنة للفوسفور . ودليلنا على ذلك أن نمذوج VSEPR يطبق فقط على مركبات الهمدروجين مع درات صغيرة نسبياً مثل التتروجين و الأكسجين <sup>(3)</sup> . وننال مركبات أخرى يعجز فيها تفسير نظرياً زوايا الرابط.

### جدول 3.7 زوايا الرابطة في بعض مركبات الهمدروجين لعنصر

عنصر	$V_A$	$VIA$
هيدروجين	$104.5^\circ$	$107.3^\circ$
هالوجين	$93.3^\circ$	$93.3^\circ$
سلفاجين	$91.0^\circ$	$91.8^\circ$
سيلوجين	$89.5^\circ$	$91.3^\circ$
تلوراجين		

(3) يمكن رؤية الدليل على عدم تطبيق نظرية VSEPR بمقابلة زوايا الرابطة ( $93.3^\circ$ ) بتلك (القيمة لجزيء  $PF_3$  و ليس "قيمة الجزيء  $NH_3$  ( $107.3^\circ$ ) مع الجزيء  $NF_3$  ( $97.8^\circ$ ) .

## الرنين 5 – 7

جدول 4.7 صيغ لويس وبعض خواص الجزيئات

الوحدة	خواص محددة
جزيء ثانوي أكسيد الكبريت	صيغة لويس متحمة واحدة يكون الجزيء متتاظراً ورابطتي $O-S-O$ لها نفس الطول $1.43\text{ \AA}$ وهذا أقصر قليلاً من الرابطة المغفرة ولكنها أطول من الرابطة المزدوجة
الأوزون النترات	يكون الأيون $O_3^-$ ورابطي $O-O$ لها نفس الطول

الذرات عن بعضها في بنية الجزيئات. وقد نتتج عن هذا التطور عجز واضح لصيغة بنية لويس التي استندت إلى قاعدة الثمانية التي سبق الإشارة إليها . ويسوّض الأمثلة التالية عدم الاتفاق بين صيغ بنية لويس وخصوص بعض المركبات مثل أكسيد الكبريت  $SO_3$  و الأوزون  $O_3$  و شوارد الــ  $NO_2^-$  والــ  $NO_3^-$  والــ  $CO_3^{2-}$  وثالث أكسيد الكبريت  $SO_3$ .

توضح بنية لويس للثلاثة تمثّل لمواد رصّدت في جدول 3.7 وجود كلاً من الروابط الأحادية والمزدوجة في كل منها . وينظر من الترتّاب الواردة بالجدول أن الروابط الأحادية أكثر طولاً من الروابط المزدوجة .

ومع ذلك ففي الحالات الثالثة المسجّلة بجدول 3.7 كانت الجزيئات أو الأيونات والروابط متسلالية في الطول بالقدر الذي سمح به قياسها بالتجربة . غير أن هناك خطأ شائعاً في الصيغ التي تكتّبها يمين في وضع روابط محددة من أنواع مختلفة يبعد معها وصف بنية الجزيء بطرقه وأضجه .

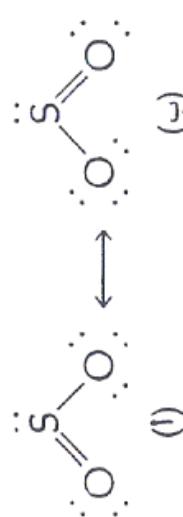
وهنالك أكثر من اسلوب لكتّابة بنية لويس للمركبات . ففي صيغة ثالثي أكسيد الكبريت (3.7) وضعت الرابطة المزدوجة بين الكبريت والأكسجين على جهة اليسار وكان من الممكن أن تكتّبها مرة أخرى إلى جهة اليمين . ومن المندقي الفول بأنه إذا كان ممكناً كتابة أكثر من رمز لبنية لويس للمركب نفسه فإن كل الصيغتين لا تمثل البنية الحقيقية لهذا الجزيء أو الشاردة ذلك أن البنية الحقيقية ستكون هجينًا من البندين (أو أكثر) التي يعتقد أنها تمثل مركبًا واحدًا .

ولذلك يطلق على كل بنية تمثل المركب بالذها بنية رنين يه وتكون البنية الحقيقية وتكون البنية الحقيقية وسطاً بينها . فكتّب في حالة ثالثي أكسيد الكبريت .

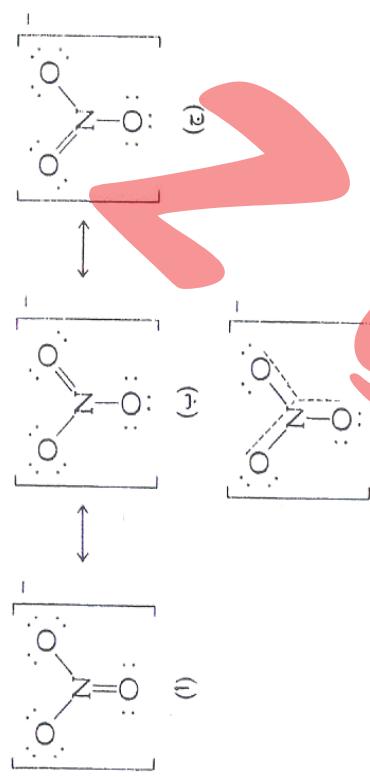
رنين مهجن من البنين المختلفة

وتشير إلى أنيون التترات كمثل آخر لبيات الرينين الثالثة (أ) و (ب) و (ج) كما يierzها

الشكل التالي:



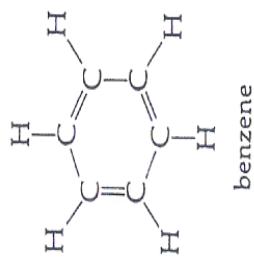
ويتبرر هذا التصور على شيء من الخطأ وذلك لأن تصور الجزيء بالبياتين (أ) و (ب) يدل على أن البنية تتبدل حيثية وذهاباً من واحدة إلى أخرى. كما أن المدلول الديناميكي للسهم ذو الرأسين لا معنى له. فهو يدل فقط على امكانية تمثيل الجزيء بأكثر من بنية واحدة<sup>(4)</sup>. ومن المفيد وضع بنية الأخرى لتمثيل البنية الحقيقة للجزيء تبين الخطوط المقطعة للألكترونية الأربع في البنية الموجنة.



### وتوضيح الخطوط المقطعة في البنية الموجنة ستة الكترونات

ومثال آخر للرينين وهو المدينين بواسطة جزيء الرينين  $C_6H_6$  حيث يوجد فيه ست ذرات متصلة ببعضها في شكل حلقة سداسية، وترتبط ذرة هيدروجين بكل ذرة كربون، وقد نظر الكيميائي الألماني كيكيرلي F.A.Kekulé (1865) أن كل ذرة كربون ترتبط بأربع روابط وأقتصر تبادل الروابط المفردة والمزدوجة في حلقة الرينين.

ويدلنا ذلك على أن هناك بنية موجنة بنية موجنة ومسقترة ذات شكل متواز، وأن رابطتي  $O-S-O$  فيها لها نفس الطول في الجزيء وأن البنية الألكترونية تمثل ربضاً بين البياتين التسبيقي الإشارة اليهما.

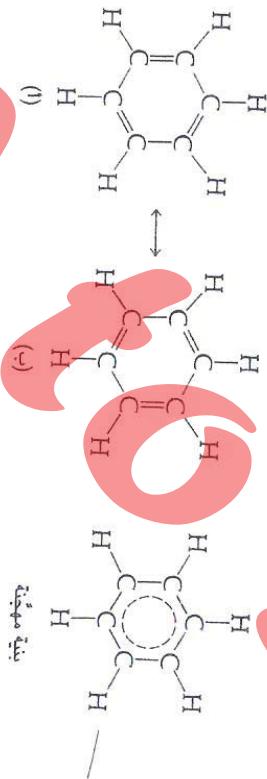


(4) لابد أن يغرق المدر بمرخص عن المدر → الذي بين التفاصيل الكيميائي المذكور

إن وجود ثلاثة روابط مزدوجة في صيغة كثولي ين خواص البنزين تتشابه مع

خواص الهميدوكريونات في الحقيقة، إلا أن النتائج كان مختلفاً عنها في الحقيقة كذلك

المسافة بين ذرتي كربون متجاورتين في جزيئات الالكتنات  $(A^0)$  وبين ذرتي جزيئات الالكتنات  $(A^0)$  وقد ظهر من دراسة انبعاث اشعة X بان طول الرابط متضال على طول الحلقة ويبلغ  $1.39A^0$  لأن الذرتين الموجنتين من زرين ينبعي  $(A)$  و  $(B)$  ويمثل الخط المقاطع في البنية الموجنة بين الزاويتين مسطحة وإن الزاويتين بين الرابط تبلغ  $120^\circ$ . وتفق هذه النتائج مع بنية جزيء البتررين مسطحة وإن الزاويتين بين الرابط تبلغ  $120^\circ$ . وبذلك ينبع أن المسافة بين ذرتي كربون متجاورتين في جزيئات الالكتنات  $(A^0)$  وبين ذرتي



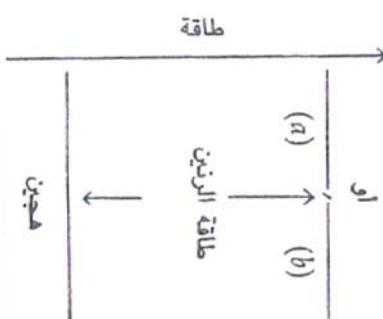
الصيغ المختلفة لبنيية الجزيء التي لا تحتوي على زينتين». ويمثل الشكل التالي علاقته

الطاقة بين نبیة (أ) و(ب) والبنية المهجنة للرتبین يلهجزیه البنزین . ویین الفرق فی  
الطاقة ما یطردالجزء من طاقة ما یطردالجزء من طاقة حراریة لتجعل من الجزیه  
المهجن اکثر ثباتاً من البنیات المختلفة . ویطلق علی هذه الطاقة الاسم طاقة الرتبین .

## مثال 4.7

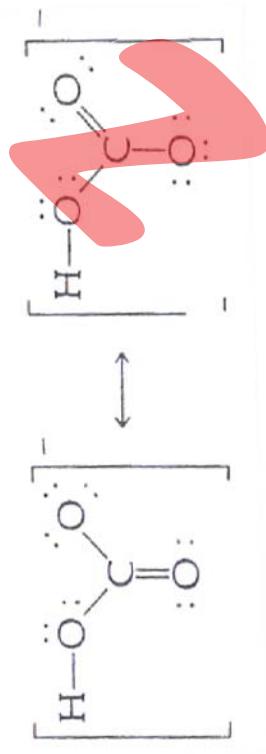
أكتب صيغة بنية ل وليس لتشيل بنيات رئيسيّة لأبيون الليكربونات  $\text{HCO}_3^-$  وإبوريان  $\text{CO}_3^{2-}$  ولأبوي من هالتين الشاردين تنتبا بعلاقة رنين أكبر؟

البنيات الجزئية ازدادت معه طاقة الرنين وكان الجزيء أكثر ثباتاً . ومكثال لذلك ثالث الكربونات  $SO_3$  الذي له مدارات متملبة لا تغير التترات وثلاث بنيات رئيسيّة بالمقارنة مع ثاني أكسيد للكربون الذي له بنيتين فقط . ولذلك كانت الطاقة الرنين لثالث أكسيد الكربون  $SO_3$  أكبر من طاقة الرنين لثنائي أكسيد الكربون .  $SO_2$

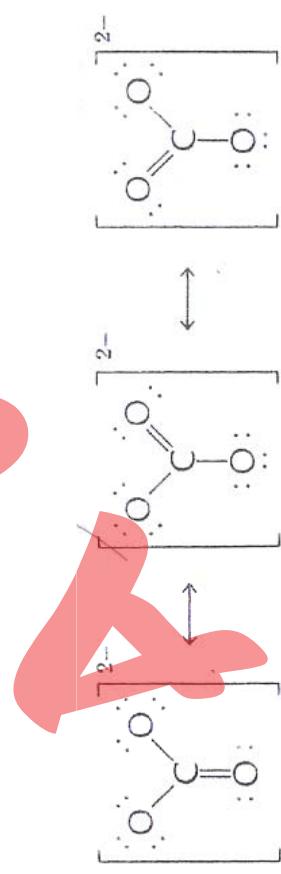


## 1.5.7 التفسير المداري للرنين

يوجد لأيون الكربونات ثلاثة بنيات (سيتات، سيتوني، سيتاتين) :



وحيث أن أيون الكربونات يحتوي على بنية رباعية زائدة عن البيكربونات لذلك فإنه من المحتل أن تكون طاقته النشطة أكثـر.



يمكنا وضع مفهوم البنين في منظور آخر باستخدام المفاهيم الحديثة لمدارات سيجما وبائي. وإذا عدنا لمثال البنرين مرة أخرى. نجد أن البنيات البنينية (أ) و(ب) تشير إلى وضع ثابت الكلام من الروابط المغيرة والروابط المزدوجة. وقد انتقض فيما بعد أثناء مناقشة بنية البنرين أن الروابط متساوية ولا توجد روابط مغيرة أو مزدوجة . ويظهر من شكل 20.7 وجود روابط متكافئة في صورة مدارات مهجنة. ويدل وجود زوايا ربط بمقدار  $120^\circ$  في الشكل (أ) 20.7، على وجود تهيجين من نوع  $sp^2$  لذرة الكربون متشابهاً مع التهيجين في جزء الأثيلين كما أن الروابط الثلاثة لكل ذرة كربون كانت من نوع سيجما شكل (ب) 20.7 بسبب تداخل ثلاثة مدارات  $SP^2$  كربون مع مدارات  $SP^2$  لذرات

الكتابون المجاورة وأيضاً" مع مداري لزرة **الهبيروجين** أيضاً.



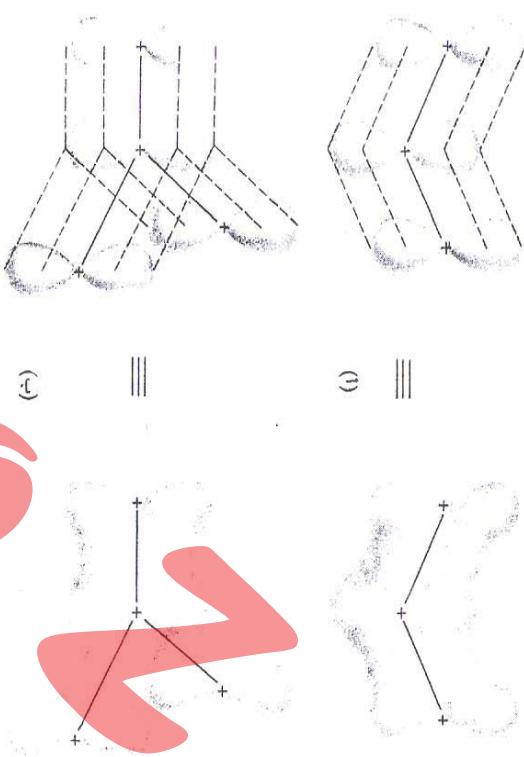
شكل 2.7 جدرى  $\text{C}_6\text{H}_6$  زواياً الربط وأوضاع نوى الكربون والهيدروجين في الفراغ. (أ) روابط سبورة متضمنة مدارات  $\text{p}^2$  (ج) لا تتضمن مدارات  $\text{p}$  في روابط سبورة (أ) مستوى حلقة البنزين في وضع عمودي على سطح المورقة. (أ) تضليل مدارات  $\text{p}$  أعدل روابط على أعلى وأسفل حلقة البنزين. (ب) وضع الشكل السادس (القمة، و أسطة سبورة).

وكان الحال في الأثيلين فإن الكترون التكافؤ الرابع لكل ذرية كربون في البنزين يمكن لاعتقاد بأنه يحتل مبدئياً مدار  $m$  الذي يقع أعلى وأسفل المستوى المحتوي على ذرات الكربون كما هو مبين في شكل 20.7. وبسبب وجود سنتة ذرات من الكربون في الحلقة، فهناك سنتة من هذه المدارات وجميعها موازية لبعضها البعض " وبعضاً " ومتغيرة بقدرة كافية للداخل الجانبي لتكوين الرابطة بائي.

من ناحية ثانية يدخل كل مدار من  $m$  مع مداري  $m$  متجلزرين، وتنتج عن هذه التداخلات سحبتنا الكترون تشبه كلاً منها المعمكة (دونات) وتنبع أحدي الكمعكتين أعلى مستوى ذرات الكربون والثانية أسلفه. انظر (د) في الشكل 20.7 وتنتعال الكترونات المدار  $m$  في البنزين بأكثر من نوائي ذرتيين وذلك فهي تشتراك في تكربن أكثر من رابطة واحدة وقد وصفت هذه الالكترونات بأنها غير متمركزة . ويؤدي عدم تمركز الالكترونات إلى نقص في العلاقة يفوق النقص الشائع عن تمركز الالكترونات . ويطلق على هذا النقص طاقة عدم الترتكز . ويعتبر كل من طاقة الرنين وطاقة عدم الترتكز مصطلجين متكافئين لشرح ظاهرة واحدة ، وهي :

تحتوي البنية على طاقة أقل إذا انتفى الالكترون في المدارات الجزيئية إلى أكثر من نوائي ذرتيين .

ويبين شكل (21.7) شكل مدارية مكافئة لبنيات ثالثي الأكسيد الكربونيت والجزئيات أيونات أخرى . ويوجد في كل هذه البنيات روابط سبعة ونادل لالمدارات  $m$  الريبتة للذرات . ويتضمن نظام الرابط بائي الدائج (الكترونا) غير متترك لأكثر من ذرتين



شكل 21.7 غير التمركز في بعض الجزيئات والابوتات المعروفة (أ)  $SO_2$  و  $O_3$  و  $NO_2$  و (ب) وقد كبر المسارات بين مدارات  $m$  للتوضيح وحدت روابط سبعة بين مدارات  $m$  و  $NO_3$  و  $CO_3$

## 6-7 نظرية المدار الجزيئي

### مقدمة عن نظرية المدار الجزيئي

عندما قدمنا نظرية التكافؤ (VB) لوصف الرابط بين ذرتين كان المدخل إليها هو البنية الالكترونية للذرات المنسصلة ، ثم جعلنا الذرتين تقدمان نحو بعضها حتى تم التدخل بين مدارتهما نصف الميلية لتشكيل مدارات جزيئية .

اما في نظرية (MO) فإن المدخل إليها يبدأ بترتيب معين للذرات في الجزيئ  $MO$  بعد معرفة الاطوال بين النوى وموضع تلك النوى من الفيلسات الطيفية والتجارب الأخرى.

وإذا كان الجزيء ثانوي النزيرية ، فإننا نبدأ ببنواثنين عاربيتين تبعاد عن بعضهما مسافة تبلغ طول الرابطة ثم يتم حساب عدد من المعاملات الموجبة أو المدارات الجزيئية التي تحتلها الأكترونات في حالة انبعاثها معاً "نحو النواثنين" . وبحدد عدد الأكترونات المساوي العدد الكلي المرتبط بالذرتين المفتردين لميرتبط بمعاملات الموجبة أو المدارات الجزيئية كلها . ونطبق قواعد اضافة الأكترونات الى المدارات الجزيئية بصورة مشابهة لقواعد اضافة الأكترونات للمدارات النزيرية . وهذه القواعد هي مبدأً أوّف با وقادعة هوند و مبدأً باولي للالستثناء .

وتحتاج نظرية ( MO ) تصويراً مثاليّاً لحركة جميع الأكترونات الجزيئيّة الثانية في مجال النواثنين ، الأكترون من ان تكون مقيمة الشوارى واحدة من النواثنين . ومع ذلك فأننا نجد ان الأكترونات عاليّة الطاقة هي التي تتناقض مع النواثنين بدرجة واسعة . أما الأكترونات ذات الطاقة المنخفضة فنقط على نفسها الكترونات عدم الربط ويكون اتصالها بذرة واحدة فقط ولا تتأثر بالذرة الأخرى .

## ٧ - ٧ مدارات سيمجا و باي الجزيئية

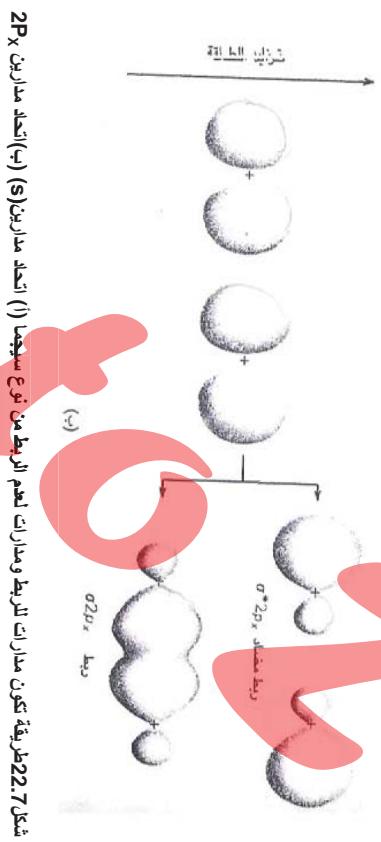
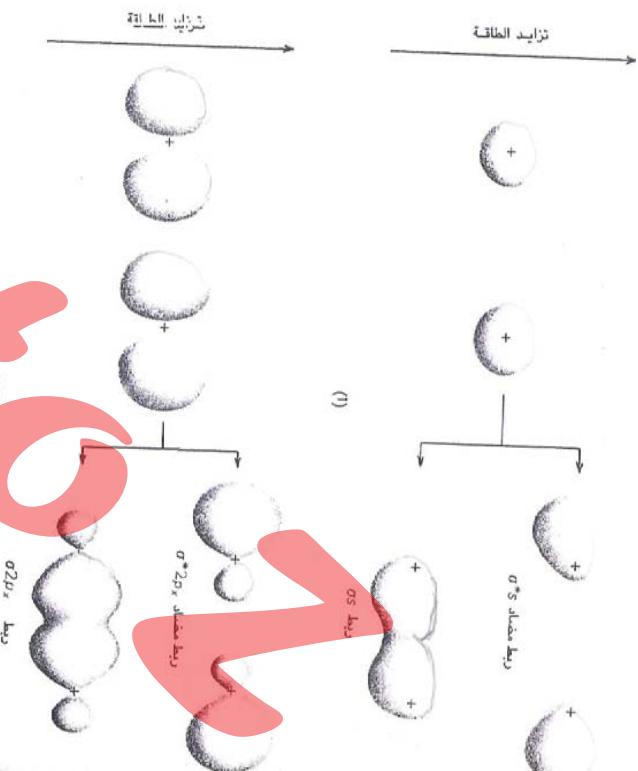
في حين تفترض نظرية ( VB ) ان مداراً "جزيئي" واحداً يكون نتيجة تناقض مدارين نواثنين نجد ان نظرية ( MO ) تفترض ان مدارين جزيئين ينبعجان من اتحاد مدارين نواثرين . وإذا استخدمنا لغة الرياضيات فيمكنا القول ان المدارين الجزيئين ينبعجان من اضافة وطرح المدارات النزيرية التي تتناقض . ونطلق لفظة مدار الربط على المدار الجزيئي الناتج من اضافة المدارات النزيرية التي تتناقض مع بعضها (انظر  $\sigma$  و  $\sigma_{2P}$  في الشكل ( 22.7 ) و  $2P_{z^2}$   $\pi$  في الشكل ( 23.7 ) .

ونظراً الى كثافة الاكترون تفترز بين النواثنين في مدار عدم الربط الجزيئي فان طاقة النظام تتخفض بالمقارنة مع طاقة المدارات النزيرية المنخفضة .

ويطلق لفظ مدار عدم الربط على المدار الناتج من طرح المدارات النزيرية التي تتناقض ( انظر  $\sigma$  و  $\sigma_{2P}$  في الشكل ( 22.7 ) و  $2P_{z^2}$   $\pi$  في الشكل ( 23.7 )

وتنظر كثافة الاكترونات في مدار عدم الربط الجزيئي بعيداً عن المنطقة الموجودة بين النواثنين . ويكون الناتج النهائي لاحتواء كثافة الكترون منخفضة بين النواثنين للذل فان النواثنين تناقضان وتزداد طاقة مدار عدم الربط بالمقارنة بمدارات النزارات المنخفضة .

ويطلق لفظ مدارات سيمجا (  $\sigma$  ) الجزيئية على المدارات الناتجة من اتحاد مداري  $\sigma$  لإعطاء المدارات الجزيئية ( شكل 22.7 ) . وكماربها في نظرية ( VB ) تجد ان مدار  $\sigma$  يكون متنتظراً " حول الخط الذي يمر عبر النواثنين : ويزمز مدار سيمجا الرابط بـ  $\sigma$  " . كما يليج ايسا " مداري  $\sigma$  " . ولمدار سيمجا العبر رابطاً المضاد للربط بـ (  $\sigma^*$  ) . كاما يليج ايسا " مداري  $\sigma^*$  " . ويدار سيمجا عند اتحاد مداري  $P$  بطريقة تصادم الراس على امتداد محور  $-X - \sigma$  . سيمجا جزيئين عند اتحاد مدارات الربط و عدم الربط بالمرتين : ( شكل 22.7 ) ( ب ) . ويدمر الى مدارات الربط و عدم الربط بالمرتين :

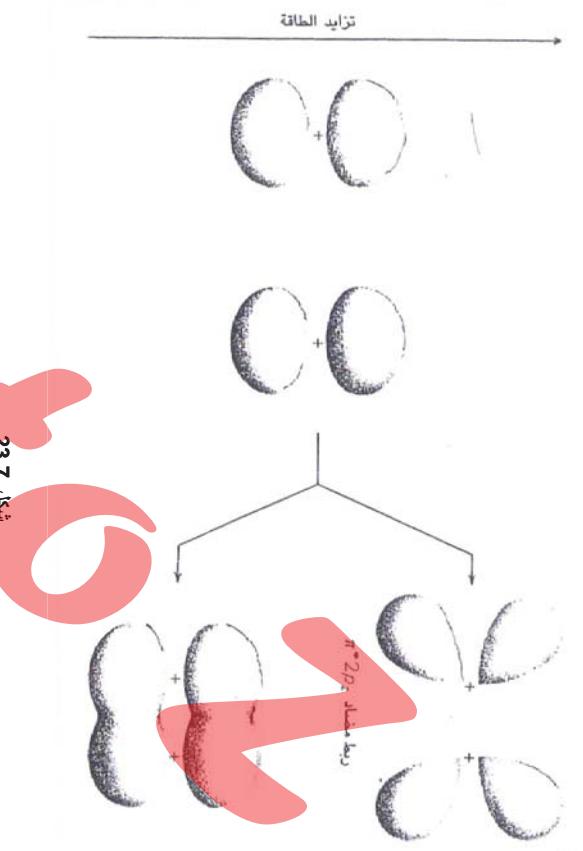


وبالإضافة لروابط سیجما الجزئية التي تنتجه من تداخل المدارات بطریقہ صدام الراس على امتداد محور  $-X$  ، فإنه يمكن اتحاد مداري  $P$  بترتیب جانبي لإعطاء مدارات جزئية من نوع بای (انظر الشکل 23.7) وعندما تكون هناك مجموعتين مدارات بای بیزاویة قائلة مع بعضها بعض " فإنه يرمز لمدارات الربط ب  $\sigma P_Z$  و يطلق على هذه المدارات بالمدارات متسلولية الطاقة ، اي ان لها نفس الطاقة ويرمز لمدارات عدم الربط ب  $\pi P_Y$  و  $\pi^* P_Z$  وهي ایضاً متسلولية الطاقة .

ومن الملاحظة كما في حالة مدارات سیجما فان طقاتات مدارات الرابط تكون عادة أقل من طلاقة عدم الربط للنوع بای .

**1-7-1 ملء المدارات الجزئية لجزئيات ثالثية الذرية ومتجلسة نوروا**

يمکنا تطبيق نظرية (MO) على الجزيئات البسيطة الثنائية الذرية والمتجلسة (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)، وهي جزيئات مكونة من ذرتين من عنصر واحد . فکما ذكرنا سابقاً في الترتیب الإلكتروني للذرات وفقاً لمبادئ البناء الإلكتروني . نجد أن أضفاف الإلكترونات إلى المدارات تحدث وفق تدرج ازيداد الطاقة . ويبين الشکل (24.7) (وضع الإلكترونات في المدارات الذرية للذرتين A و A المتفصلين والمتجلسين نوروا) ، ثم ظهور المدارات الجزئية في الجزيئ  $A_2$  .



وَجِئْنَاهَا تَكُونُ (نَّ) الْمُتَّنَاهُ صَفَّهُ (اً) فَإِنَّ الْجَنَّةَ (يُوَكِّهُنَّ) غَيْرُ ثَانِتٍ كَمَا هُوَ الْحَالُ فِي (نَّ)

الجذريات الافتراضية مثل  $\text{He}_2$  و  $\text{Ne}_2$  :

## جدول 5.7 تبعية المدارات الجزيئية

تمثل  $k$  المنسوب النسبي 1 وتمثل  $k_{12}$  المركبات في كلتا التربتين التي تشتمل المدارين 15 ، والمجموع الثاني هو أربعة الكتلة ونوات . وتحاصل هذه الكتلة ونوات على برهان وقوعها ، ببيانات زئيرية منفصلة ينبع منها التالية لها

لقد سبق وشرحنا في الفقرة تهديد طلاقات الرابط الإلكتروني في النزارات بولاسطة طيفي الضوئي الإلكتروني . وتعتبر دراسة الرابط وتعين طلاقتها الاستخدام الثنائي

لطاقة الربط لكل الكترون.

وأنطلاقاً من قيم هذه المطاقات وبيان ملائكة الربط 5.7 لملائكة الربط يمكننا استئناف الالكترونات المشاركة في مدارات الربط والأخرى المشاركة في مدارات عدم الربط والالكترونات التي لا تتشتت في الربط وبيان الطيف الضوء الالكتروني

لجزيء التتروجين  $N_2$  وجود خمس قمم تحدد منها طلاقات الرابط التالية:

رتبة الرابطة =  $\frac{1}{2}$  (عدد الكترونات الرابط - e) - عدد الكترونات عدم الرابط - e).

354

ويوجد بالجول 5.7 رصد لاكترونات المدارات الجزيئية MO لستة جزيئات ثنائية الذرية متجانسة نوّياً". ويلاقى لفظية الرابطة على عدد الروابط النهائية في الجزيء ونحسب بالمعادلة التالية:

Molecular orbital diagram for the  $H_2$  molecule. The diagram shows two hydrogen atoms on the left and right, each with a  $1s$  orbital. These  $1s$  orbitals overlap to form a bonding  $\sigma$  molecular orbital and an antibonding  $\sigma^*$  molecular orbital. The  $1s$  orbitals also form a bonding  $\sigma$  bonding molecular orbital. The  $1s$  orbitals are labeled  $1s$ . The bonding  $\sigma$  orbital is labeled  $\sigma 1s$ . The antibonding  $\sigma^*$  orbital is labeled  $\sigma^* 1s$ . The bonding  $\sigma$  bonding molecular orbital is labeled  $\sigma 1s$ . The diagram also shows  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ , and  $2p_z$  atomic orbitals, and bonding/antibonding  $\sigma$  and  $\pi$  molecular orbitals.

$$\frac{(\sigma 1s)^2}{(\sigma 2s)^2} \frac{(\sigma * 2s)^2}{(\sigma * 2p_{\text{V}})^2} \frac{(\sigma 2p_{\text{V}})^2}{(\sigma 2p_{\text{Z}})^2} \frac{(\sigma 2p_{\text{X}})^2}{(\sigma 2p_{\text{Y}})^2}$$

$$409.9 \quad 37.3 \quad 18.6 \quad 16.8 \quad 15.5$$

وقد تتوقع من الشكل (24.7) وجود فرق في الطاقة بين مداري  $1S$  و  $1S^*$  ولكن المعلومات الناتجة عن الجزيء  $N_2$  تدلنا على ان الاكترونات في هذه المدارات لها طافات متشابهة لأربعة ارقام دالة.

اما القيمة "العلمية نسبياً" وهي  $409.9\text{eV}$  فتبين الاكترونات المستوى الداخلي الاربعة تكون مرتبطه بقوة اكثر من الاكترونات الاخرى وانه من المنطقى اعتبارها بأنها الاكترونات لا تشارك في الرابط لأنها منذبة بقوه بواسطه نوياتها المقابلة.

وتبيين المتأرجح ان مداري  $2p_x$  و  $2p_y$   $\pi$  و  $2p_z$   $\pi$  مشابهان في الطاقة وتنتفق نتيجة البحث

مع الرسم المبين في شكل (23.6) حالة الجزيء  $O_2$ . في المراحل الاولى لتطور نظرى (VB) و (MO) كانت **البنية الاكتترونية لجزيء الاوكسجين**  $O_2$  من احد الامور الفاهمة في ذلك الوقت . وكان من المعتاد كتابة رموز لوييس كال التالي

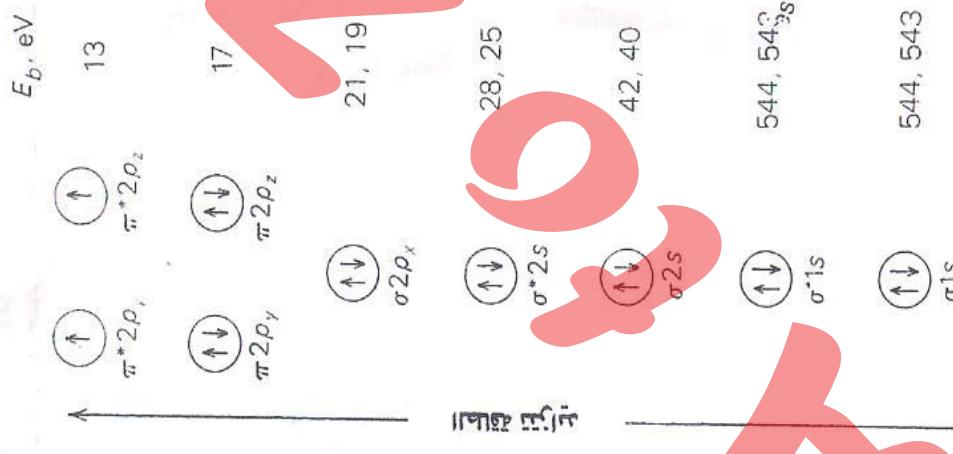
وتترجم صيغة (MO) المبينة في جدول 5.7 لجزيء  $O_2$  والمواضحة في الشكل (24.7) بتوعدنا وجود سبع قسم في طيف الضوء الاكترونى  $O_2$  او سنت قسم حينما تطبيق مدارات  $1s \cdot 1s^* \cdot 1s \cdot 1s^*$  كما هو الحال في جزيء  $O_2$  . ويبيين طيف  $O_2$  المحققي عشرة قيم وقد تسببت القيم الاضافية الى اثرب دوران الاكترون المفرد في مدارات  $\pi$  على الاكترونات الاخرى المتشابهة في دورانها .

وتتمدد طاقات ربط الاكترونات في المدارات الاخرى جزيئات على طبيعة دورانها وهل هو مشابه او معاكس لدوران الاكترونات في مدار  $\pi$  (ان الفرق في طاقة الرابط نتيجة دوران الاكترونات يكون كبيرا بدرجة كافية لكشفه في جميع المدارات باستثناء مدارات  $\pi$  ويوضح الشكل (25.7) طاقات الرابط العشرة في الجزيء . وجود الاكترونين متفردين في الجزيء وثبت ايضاً تأثير الاوكسجين ب مجال مغناطيسي وأنه بارا ( مساير ) مغناطيسي موكدا بذلك وجود الاكترونات متفردة في الجزيء .

وكانت الاوجلة على التساؤلات الخاصة بجزيء الاوكسجين "لبللا" اكيداً على

نهاج نظرية (MO) فيما افلتت نظرية (VB) فاتناء تعبئة المدارات الجزئية بترتيب ازيداد المدقة فيها على ضوء نظرية (MO) (شكل (24.7) يوضع الاكترون واحد منفرد في كل مداري  $\pi$  لهما طاقة متساوية وذلك قبل تعبية اي من المدارين بالاكترون معالكس (قادعه هوند ) وبيين الشكل تطبيقاً لهذه الخطوات في جزيء  $O_2$  وتسبيب الاكترونات المغفردة في مداري  $2p_x$  و  $2p_y$  في خاصية بارا مغناطيسيه لجزيء  $O_2$  كما تبيين نظرية (MO) لمواد دبها ( مغافرة ) مغناطيسيه مثل  $H_2$  و  $N_2$  و  $N$  ان جميع الاكترونات بها تكون متراوحة .

## أسئلة وتمارين الفصل السابع



1- ما هو عدد روابط سينغما و عدد روابط باءi الموجدة في جزيء من كل من المركبات التالية :

- أتبين  $C_2H_4$   
استيلين  $C_2H_2$   
هيدرازين  $N_2H_4$   
سيانيد الهيدروجين  $HCN$   
است الدهيد  $CH_3CHO$

2- ما هو الأساس الذي تقوم عليه نظرية التهجين ؟ هل هناك علاقة بين التهجين و عدد الأكترونات التكافؤة المركبة ؟ كيف توزع المدارات المهجينة فرعاً ؟

3- ما هو التهجين الذي تبنته الذرة المركبة في الجزيئات التالية :  $CH_4$  ،  $NH_3$  ،  $CH_3$  ،  $H_2O$  .

وماهي البنى الهندسية لها ؟ هل تعتقد أن الروابط واحدة في البنى الثالث، على ذلك .

4- يشغل الأكسجين مركبات تحتوي على الشوارد التالية :  $O_2^+$  ،  $O_2^-$  ،  $O_2$  .

ما هو التركيب الإلكتروني لذرة الشوارد ؟

ما هي رتبة الرابطة في كل منها ؟  
أي من هذه الأنواع لها خواص بارزة معنطية ؟

شكل 25.7 المدارات الجزيئية للأكسجين  $O_2$  وبها عشر قيم لطاقة الرابط اختلفت من طيف الضوء الإلكتروني للجزيء  $O$  وقد اختلافت القيمة قليلاً في خمسة مدارات بسبب التأثير المعاكس على الكترون له دوران غير منتظم بالمقارنة بالكترون له دوران منتظم

5 — تغيير الشاردة  $N^3$  خطبية ومتناظرة. اكتب الصيغة الخطبية لهذه الشاردة .

٩ = يعتد حذريه ، ثالثاً حداً حكمها وإن طول (سلطته قصيرة بينما يكون اليمطي

ضعيافاً نسبياً ، ولا يتكون جزيئه  $Ne_2$  ، ووضح ذلك حسب نظرية MO.

•  $\text{H}_2\text{S}$  •  $\text{PH}_3$   $\xrightarrow{\text{dc}}$

14- باستخدم نظرية VB بين أن ترکيب  $\text{AlCl}_3$  مستوى له ثلاثة روابط متكافئة و زوايا رابطة  $120^\circ$ .

• ١٢٠ ایا زو متکافنة

٦ - ما هو الترتيب الالكترونى من CN, CO, HF.

رسم التمثيل التخطيطي لمدار راتها الجزئية، استناداً من التمثيل السابق في تعريف رتبة الرابطة لكل من:

HF, CN<sup>-</sup>, CN<sup>+</sup>, CO<sup>-</sup>, CO<sup>+</sup>, CO

وأي من هذه الأنواع له خواص بارا مغناطيسية؟  
10- ماهي أوجه الاختلاف والتشابه بين المدرات الجزئية ٥ و  $\pi$  ؟ أيهما أمتنا ؟

•-11 قارن بين تراكيب لويس ، ( VB ) ، ( MO ) ، ( O<sub>2</sub> ) ، N<sub>2</sub> .

ابحث ميزات كل منها على ضوء طول الروابط والخواص المغناطيسية لكل من  $O_2$  ،

•  
No.