



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الاولى

المادة : كيمياء عامة ١

المحاضرة : السابعة / نظري /

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

16

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

الفصل السابع

نظرية رابطة التكافؤ- المدارات الجزيئية

مقدمة:

كانت الآراء التي قدمتها العلامة لويس عن الربط المشترك منعطفاً هاماً في دراسة الجزيئات وخاصةً ما يتعلق بالرابطة المشتركة وتكونها من زوج من الإلكترونات تقدمها ذرتين. وكان ذلك مدخلاً لدراسات أكثر عمقا اعتمدت على تقدم تقني كبير. وقد تم في الفصل الرابع وصف للذرات اعتمد على الطبيعة الموجبة للمادة . وسنوسع هذه الدراسة لتشمل الجزيئات أيضاً .

وفي عام 1920 اخذ التطور اتجاهين متناقسين هما :

- (1) نظرية رابطة التكافؤ (VB)
- (2) نظرية المدار الجزيئي (MO).

لقد كانت نظرية ربط التكافؤ (VB) أكثر نجاحاً في البداية وبلغ تأثير مداها في الاربعينيات . ثم برزت حديثاً نظرية المدار الجزيئي (MO) لتستحوذ على الاهتمام الأكبر.

ان الدراسة التفصيلية لهاتين النظريتين عن تكون الرابطة المشترك وتطبيقاتها يتطلب معرفة كافية لميكانيكا الكم ويتطلب معالجة رياضية يقع مجالها في المراجع، المتخصصة وليس في هذا الكتاب ولذلك فسوف نكتفي بمناقشة بعض الافكار التي قدمتها النظريتين وذلك لكي نزيد فهما عن الروابط الكيميائية .

وسنوجه اهتمامنا خلال هذا الفصل الي كل من النظريتين لانهما اثبتا نجاحهما في تفسير البنية والخواص لجزيئات كثيرة مشتركة . وسنرى ان كلتا النظريتين تعرضتا للتطوير والتغير كلما ظهرت اكتشافات جديدة. وكان كلما ظهر مفهوم جديد يؤدي الى تطور احدهما، فان النظرية الاخرى تتطور تلقائياً . بحيث يعطيان دائماً نتائج متطابقة، ويلاحظ ان نظرية (VB) تتبع فكرة لويس الخاصة بالشارك الإلكترونات في الرابطة . ونعرض في الجزء الاول من هذا الفصل تطبيقات لهذا المفهوم عن الرابطة ، وسيكرس الجزء الاخير من الفصل لمناقشة مختصرة عن نظرية(MO).

1-7 نظرية رابطة التكافؤ

1-1-7 مقدمة عن نظرية رابطة التكافؤ

سوف نأخذ تكون الجزيء الثنائي الذرة ، ولتقريب مفهوم رابطة التكافؤ نشرح على الترتيب ما يأتي :

اولاً : المدارات الذرية في ذرتين منفصلتين بدرجة واسعة بحيث انهما لا يتفاعلا، ونفترض ان لكل من هاتين الذرتين مداراً واحداً أو أكثر نصف ممتلئ، بالإلكترونات .

ثانياً : نتصور تحرك الذرتين واحدة باتجاه الاخرى حتى يحدث تداخل بين المدارات نصف المليئة في كل من الذرتين . وتكون النتيجة ان يحتل الالكترونات (واحد من كل ذرة)مدارين متداخلين في الذرتين وهذا التدخل للمدارات الذرية هو رابطة مشتركة تربط الذرتين لإعطاء الجزيء .

وتحتّم قاعدة باولي ضرورة دوران الإلكترونين في اتجاهين متعاكستين (14) لأنهما يحتلان المدار كشرط لوجود الرابطة المشتركة . وقد وصفت هذه الإلكترونات بأنها متزاوجة، 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. وللتبسيط اعتبرت أية إلكترونات ليست في مدارات متداخلة بأنها في مدارات ذرية منجنية لنواة ذرتها . وفي إمكاننا رؤية التشابه بين نظرية رابطة التكافؤ وفكرة لويس القديمة عن تزاوج الإلكترونات.

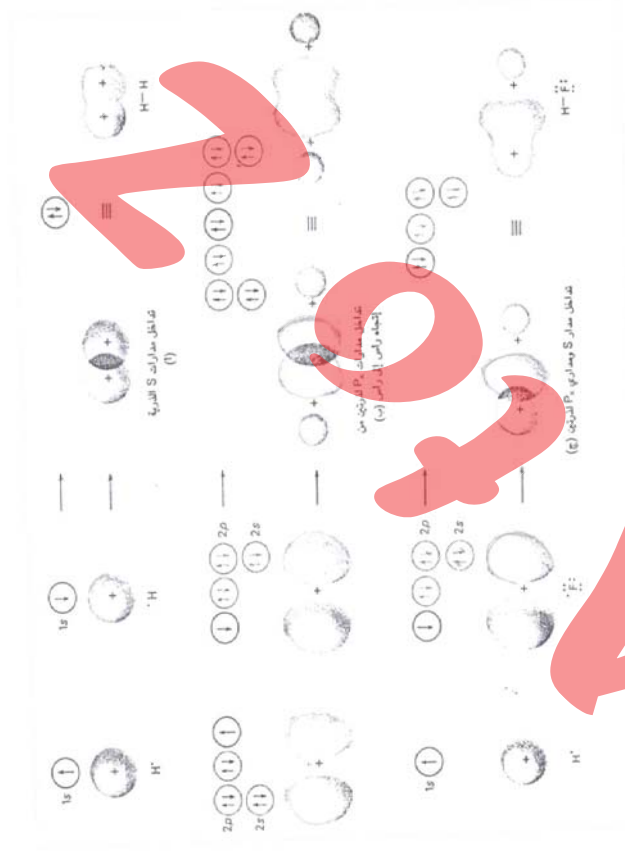
7-1-2 روابط سيجما

يبين شكل (1.7) ثلاثة أمثلة لتكون جزيئات ثنائية الذرة بطريقة رابطة التكافؤ. ففي جزء (أ) من هذا الشكل يتداخل زوج من المدارات الذرية s للذرات الهيدروجين لإعطاء المدار الجزيئي لجزيء H_2 ويتضمن المدار الجزيئي الناتج كلا من إلكترونات المدار s والنواتين .

وبين جزء (ب) تكون المدار الجزيئي لجزيء F_2 حيث تشير الصيغة الإلكترونية لذرة الفلور المعزولة $2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$ عن وجود مدار p واحد مملوء نصفه.

هذا وقد رسمت مدارات p نصف المليئة لذرتي F واعتبر أن كلا من المدارين (المملوئين لنصفهما) على محور X وفي وضع الصدام المعروف بتصادم الرأسين (مع العلم بأن بقية المدارات الذرية لكلا الذرتين مليئة بالإلكترونات تدور في اتجاهين مضادين) وكنتيجة لتداخل هذين المدارين يتكون مدار جزيئي منفرد يتضمن إلكترونين مدار p والنواتين .

ويمثل الجزء (ج) توضيحاً "لتكون مدار جزيئي لجزيء HF كنتيجة لتداخل المدار الذري 1s الخاص بذرة الهيدروجين (المملوء إلى النصف) ومدار 2p لذرة الفلور (المملوء إلى النصف أيضاً)".



الشكل 1.7
تداخل المدارات الذرية عند اقتراب أنصافها المليئة من بعضها

فدري تكون جزيئات (أ) H_2 . (ب) F_2 . (ج) HF حيث يتكون مدار كل حالة تزداد فيه كثافة زوج الإلكترونات المشارك في المدار بين نوى الذرتين. ونرى في الحالات الثلاثة الاتجاه تكون الرابطة بتزاوج الإلكترونات لا إعطاء مدار جزيئي. كما تظهر الإلكترونات التكافؤ محددة بأشكال الدائرة والسهم أما التي لا تشكل مدارات ربط فقط رسمت مظلة.

ويطلق لفظ مدارات سيجما على المدارات الجزيئية المتكونة من H_2 و F_2 و HF ان مدار سيجما (σ) هو مدار جزيئي منظم حول الخط الذي يمر خلال النواتين يطلق على الرابطة اسم رابطة سيجما ويلاحظ من رسم الجزيئات F_2 و HF المبنية بالشكل (1.7) انها لا تتضمن مداري $2S$, $2P$ المليون لذرات الفلور.

فقد حذفت هذه المدارات بالقرائن انها لا تدخل في عملية الربط ومن الطبيعي ان تساهم ازواج الاكترونات غير المشتركة في الربط في تحديد الحجم الكلي للجزيئات. ولكي يمكننا وصف البنية الجزيئية لا بد ان نأخذ في اعتبارنا الكثافة المحتملة للإكترونات الذرات المرتبطة.

ففي الامكان مثلاً رسم خط بياني يحدد "90 % من كثافة السحابة بالنسبة لأحد الذرات. ونظرًا لصعوبة المعالجة الرياضية فقد كان من العسير بناء نموذج ملائم للبنية الجزيئية يمكنه شرح نظم الاكترونات والنوات، ويوضح الشكل (2.7) اشكالاً تبين المراحل المتعددة لتكون جزيء H_2 . في الخطوة (1) ذرتي هيدروجين منفصلتين ويعقب ذلك تحرك الذرة اليمنى تريجياً نحو الذرة اليسرى. ونظرًا لعدم وجود قوى جذب أو تنافر بين الذرتين عندما تكونا منفصلتين فإن الطاقة الكامنة تبلغ صفراً لكل منهما. وفي الخطوة (2) تبدأ كل نواة هيدروجين في جذب الكترون، النواة الأخرى حيث تبدأ عملية تكون الرابطة التساهمية.

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

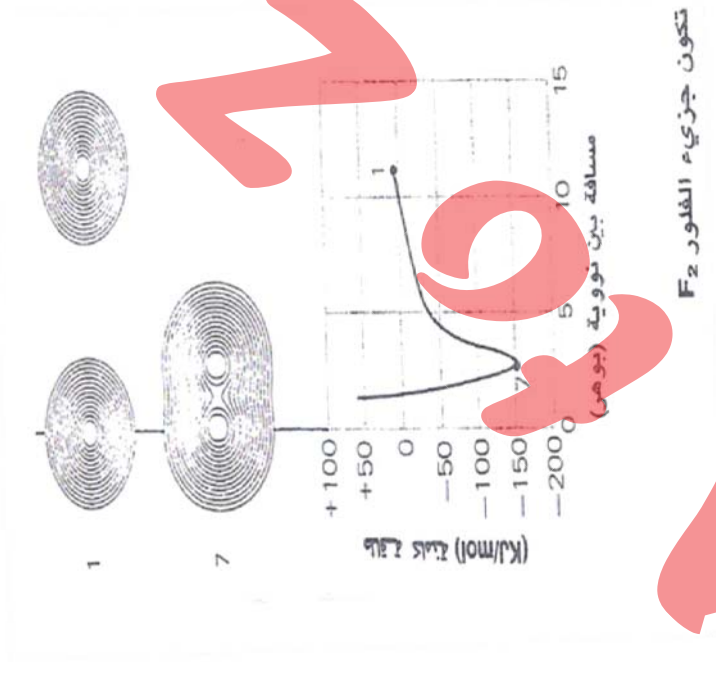
وتوضح كل خطوة تالية انكماش كامل لسحابة الكثافة الإلكترونية وبناء كثافة شحنة تدريجياً بين النواتين وذلك باستمرار تكون الرابطة.

وتصل مسافة الربط في الخطوة (7) إلى أدنى قيمة للطاقة الكامنة، وتبلغ هذه المسافة 0.74 \AA . وهي تعتبر مثالية لربط نواتي ذرتي الهيدروجين في الجزيء. وتتطابق الطاقة الأدنى عند نقطة تزيد فيها قوة الجذب على قوى التنافر بين البروتون- بروتون- والاكترون- الكترون بأكبر قدر.

وإذا نقصت المسافة بين النواتين تحدث زيادة سريعة في الطاقة بعد الخطوة (7) وتستمر في الخطوات (8) و (9) نتيجة لازدياد التنافر بين شحنتي النواتين الموجبتين لزيادة اقترابهما. ويتضح من هذا الخط الشكل (2.7) نقص الحجم الذي تحتله الاكترونات عندما يتكون الجزيء.

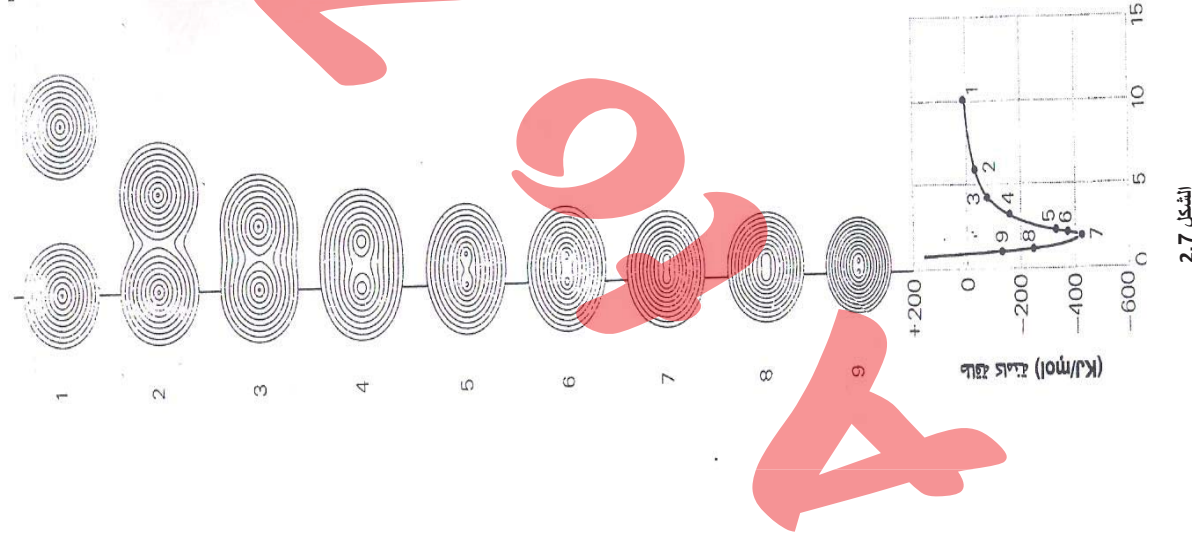
ومن الواضح أن تمثيل لويس للإلكترونات بين نواتي ذرتي الهيدروجين مبالغ في بساطته، ذلك لأن الشحنة المركزة بين النواتين هي في الواقع نسبة مئوية صغيرة فقط من الشحنة الكلية للإلكترونات في جزيء الهيدروجين.

وبين الشكل (3.7) خطوتين لتكون جزيء F_2 من ذرتي F.



الشكل 3.7

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



الشكل 2.7

ولقد سبق الإشارة الى التركيب المدارى لذرة الفلور نشأت نتيجة دمج كثافة الشحنة الالكترونية لمدارات $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. ويوضح خط تغير الطاقة مع تغير المسافة بين النواتين لجزيء F_2 أن المسافة المثلى للربط تبلغ 1.42 \AA بين النواتين عند الحد الأدنى للطاقة الكامنة. ويتضح من الخطوط التي تمثل الجزيء H_2 والمبنية في الشكل (2.7) تطابق الخط الثامن باتجاه خارج النواة مع نصف قطر

فان دير فالس وتبلغ قيمته 1.20 \AA وفي حالة جزيء الفلور F_2 يقترب الخط العاشر من نصف قطر فاندير فالس (شكل 3.7) وتبلغ قيمته 1.74 \AA .

وعندما تتجاوز هذه الخطوط تبقى نسبة مئوية صغيرة من الشحنة الالكترونية الكافية. ويمثل نصف قطر فان دير فالس لأحد الذرات خطأ له حد يبلغ 98% من السحابة الالكترونية. وتعتبر الأشكال من النوع المبين في شكل 1.7 كافية لتصوير لنا روابط سيجما وتكونها.



نماذج ذات مقياس رسم لجزيئات تساهمية.

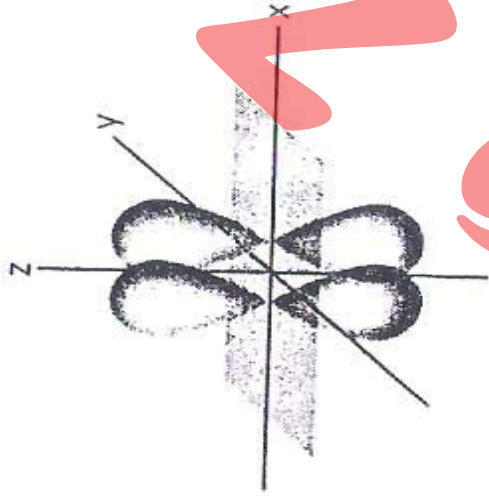
الشكل 4.7

ومن المفيد تقادي التعقيد عند تمثيل السحابات الممتلئة لمدار الالكترون وذلك باستخدام نماذج فراغية مبسطة تصور لنا البنية الجزيئية وبين شكل (4.7) نماذج لاربعة جزيئات وفي كل منها ذرة موضحة بكرة ملونة ذات حجم مناسب ومتصلة بكرة أخرى عند زاوية مناسبة تقريباً.

2-7 روابط باي

يحدث تداخلات المدارات $2p$ عند تكون مدار للربط بين ذرتي فلور في نظام تصادم الرأسين (انظر شكل 1.7) وهناك طريق بديل يمكن أن تتداخل به مدارات p نصف المليئة لذرتين مختلفتين لتكوين مدار الربط. فإذا وضع مداري p بحيث يكونان متعامدين على الخط الذي يمر خلال النواتين فسوف يحدث تداخل لفصوص مدارات p بحيث يكون انتشار السحابة الالكترونية جانبياً "وبحيث تقع أعلى وأسفل النواتين. كما في الشكل (5.7) ويطلق على المدار الجزيبي الناتج من هذا التداخل الجانبي اسم المدار باي (π).

تسمى هذه الرابطة التساهمية رابطة باي. وتوجد الروابط باي في جزيئات بها ذرتين متحدتين بروابط مزدوجة وثلاثية مثل الروابط الموجودة في الأيثيلين C_2H_4 وثاني أكسيد الكربون CO_2 والأسيتيلين C_2H_2 والنيتروجين N_2 ، إضافة الى ذلك ترتبط أيضاً الذرات في هذه المركبات برابطة سيجما. ومن المعروف أن التداخل المداري لرابطة سيجما أكبر من التداخل في رابطة باي كما أن رابطة سيجما أقوى من رابطة باي.



الشكل 5.7

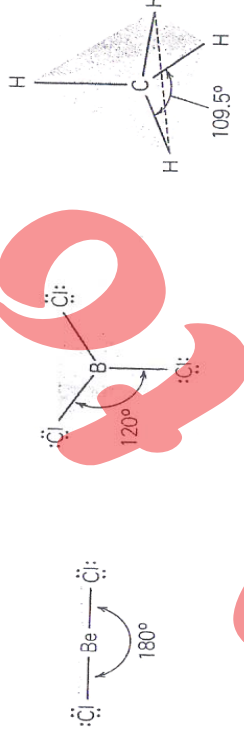
3-7 المدارات الهجينة

1-3-7 في الجزيئات ذات الروابط المنفردة

تشير الصيغ الإلكترونية لحالة الطاقة الدنيا في البريليوم ($1s^2 2s^2$) والبورون ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)، والكريون ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)، وكما نذكر الصيغة الإلكترونية لذرة البريليوم ($1s^2 2s^2$) نجد أن جميع الإلكترونات مزدوجة في الدومة ومن ثم لا تستطيع الاتحاد بالإلكترونات ذرات أخرى لتشكل روابط.

وبالرغم من ذلك تدلنا التجارب على أن هذه العناصر يمكنها عمل روابط تساهمية كما نرى في الجدول التالي :

البريليوم Be	البورون B	الكربون C
(1) يشكل رابطتين تساهميتين ومثال ذلك $BeCl_2$	(1) يشكل ثلاثة روابط تساهمية ومثال ذلك BCl_3	(1) يشكل أربعة روابط تساهمية ومثال ذلك CH_4
(2) تكون الرابطة متساويتين في $BeCl_2$ أو في المركبات المشابهة له.	(2) تكون جميع الروابط متساوية في BCl_3 أو في المركبات المشابهة له.	(2) تكون جميع الروابط متساوية في CH_4 أو في المركبات المشابهة له.
(3) تكون زاوية الربط بين رابطتين 180° وبنية الجزيء مسطح ثلاثي الزاوية	(3) تكون زاوية الربط بين رابطتين 120° وبنية الجزيء هندسية خطية	(3) تكون زاوية الربط بين رابطتين 109° أو 109.5° وبنية هندسية رباعية السطوح



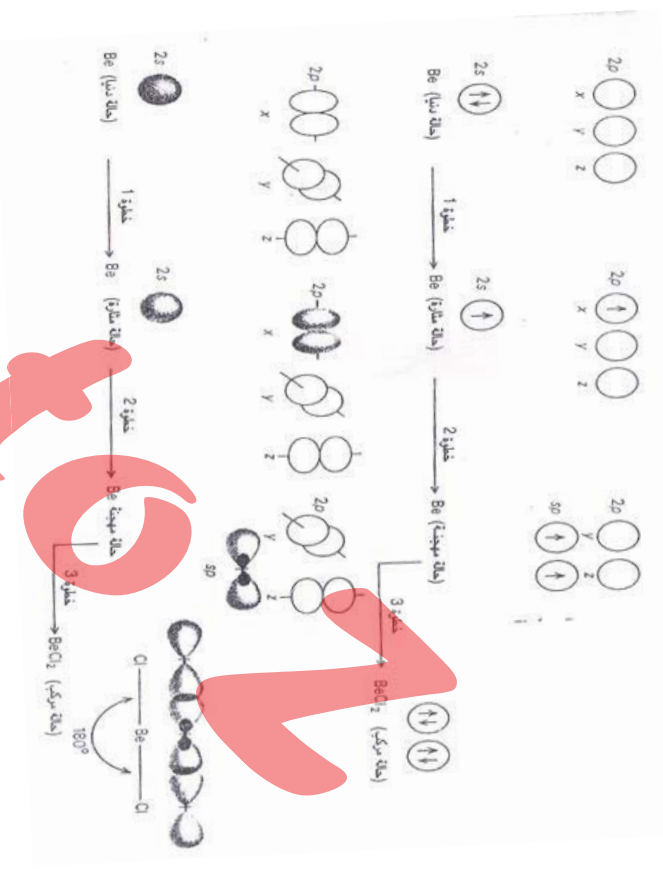
ولكي نوفق بين هذه الحقائق المأخوذة من التجربة وبين نظرية الرابطة التساهمية فإنه يتحتم علينا أن ندرك أن البنية الإلكترونية لهذه العناصر في المركبات تختلف عن البنية الإلكترونية للعناصر نفسها في ذراتها التي لم تتفاعل (المنفصلة) فمن البديهي :
أولاً: أن يحتوي البريليوم في هذه المركبات على رابطتين والبورون على ثلاثة والكربون على أربعة روابط وأن تحتوي كل رابطة على إلكترون واحد فقط يمنح بواسطة الذرة المركزية.

وثانياً : لكل مركب مدارات للربط تنتج من تداخل المدارات الذرية من ذرتين مختلفتين وهي متشابهة كما في Be و Cl أو B و Cl أو C و H وتكون مدارات الربط من نوع روابط سيجما كما شرحناها في شكل (1.7) للجزيئات H_2 , F_2 , HF . وتعرض الرسوم في الأشكال (6.7) و (7.7) و (8.7) تصوراً لعمليات تكون الروابط في هذه المركبات من ثلاثة خطوات رئيسية. وتتضمن الخطوة (1) رفع طاقة الإلكترون من مدار $2S$ المليء الى مدار $2P$ الحالي ويتم انتقال هذا الإلكترون من حالة أدنى طاقة للذرة الى حالة الاثارة للطاقة العليا، ويحتاج ذلك الى طاقة اضافية.

وتتضمن الخطوة (2) خلطاً لمدارات $2S$ مع كل مدارات $2P$ المشتركة في عملية الخلط هي واحد للبريليوم واثنين للورون وثلاثة للكلورون .

وبعد أن تختلط المدارات لن يكون لمدارات S الشكل الكروي أو يكون لمدار P شكل البالون وتكون أشكالها حينئذ ذات خواص جزيئية من S وجزيئية من P ، وقد سميت عملية خلط المدارات المتكونة لنفس الذرة لتكوين مدارات متكافئة بالتهجين وسميت المدارات المتكونة بالمدارات المهجنة.

فالمدارات المهجنة في حالة البريليوم هي خليط من مدار واحد من نوع $2S$ ومداراً واحد من نوع $2P$ ويطلق عليها مدارات SP المهجنة. ونظراً الى أنه تم خلط مدارين لتكوينهما. لذلك فمن المحتمل وجود مدارين SP مهجينين ويبين شكل (6.7) توضيحاً لشكل مداري SP .



الشكل 6.7

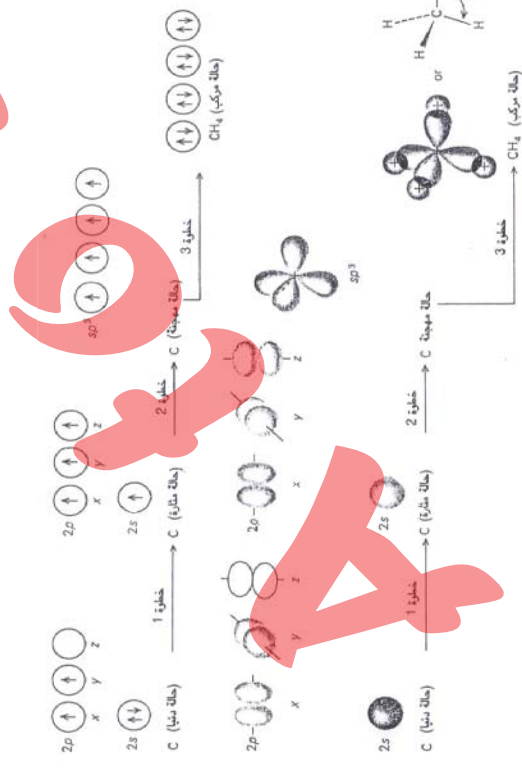
طريقة تكون رابطتين $Be-Cl$ في $BeCl_2$ (و لا تظهر مدارات $1S$ غير المشتركة في الربط) وقد رسمت مدارات P لذرة الكلور والمدارات المهجنة بطريقة مبسطة. ويوضح السهم ذي الاتجاه ل. في المدار \uparrow الإلكترون الذي تملأه ذرة الكلور.

وفي حالة البورون تكون المدارات المهجنة خليطاً" من مدار 2S ومداري 2P.

ويطلق عليها مدارات sp^2 المهجنة (وتتعلق p-s اثنين).

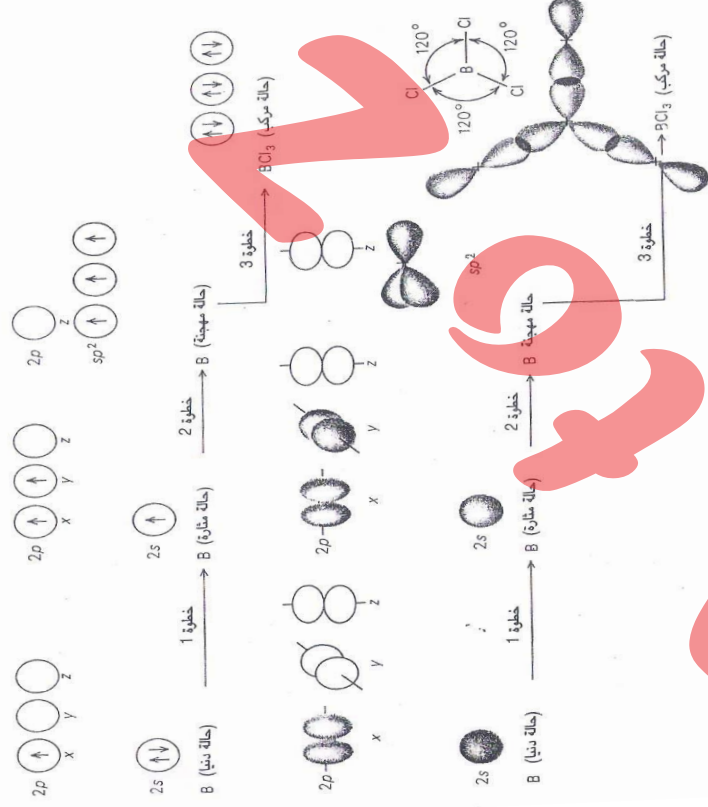
وهي مؤلفة من ثلاثة sp^2 من هذه المدارات المهجنة، ونظراً إلى أن هذه المدارات بها من خواص p أكثر مما بها من خواص s في بنيتها، لذلك فإنها تختلف إلى حد ما عن مدارات SP المهجنة، وبين شكل (7.7) توضيحاً لشكل مدارات sp^2 الثلاثة.

وفي حالة الكربون تكون المدارات المهجنة خليطاً" من مدار واحد 2S وثلاثة مدارات 2p ويطلق عليها مدارات sp^3 المهجنة (وتتعلق p-s ثلاثة) وتتكون أربعة من هذه المدارات. وهذه المدارات من خواص p أكثر من sp^2 ولذا فهي تختلف عن خواص sp أو sp^2 كما يختلف شكلها الهندسي عنهما (شكل 8.7)



شكل 8.7

و بينين الشكل (8.7) طريقة تكون اربع روابط C-H في CH_4 تقارن بالشكلين



الشكل 7.7

طريقة تكون ثلاثة روابط B-Cl في جزيء BCl_3 (يقارن من الشكل 6.7) في الخطوة (3) استداريات مدارات sp^2 للبورون 90 حتى تدخلت مع مدارات ذرة الكلور بحيث تكون نوى B و Cl في مستوى الورقة ورسمت المدارات ببساطة للتوضيح بحيث حذف الفصوص الصغيرة من sp^2 ، والسهم المتجه $\uparrow\downarrow$ هو الممنوح من ذرة الكلور

(6.6) و (7.6) رسمت المدارات المهجنة بصورة مبسطة حيث حذف

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

الالكترون الذي تمحه ذرة الهيدروجين، ويوضح الرسم بجانب المدار النهائي الاتجاه الثلاثي الأبعاد للروابط وتشير الخطوط الكاملة إلى روابط في مستوى الورقة. أما الخطوط المنقطعة فهي في مستوى خلف الورقة والأوتاد لروابط أمام الورقة.

وتتضمن الخطوة (3) تداخل المدارات المهجنة لذرات Be و B و C بالمدارات الذرية لذرات CL و Cl و H على التوالي. فيتداخل كلا من مداري SP المهجنين للبريليوم بمدار $3P$ (نصف المليء) لذرة الكلور مع تكوين مدارين من نوع سيجما الجزئي. وتتداخل كلا من مدارات SP^2 الثلاثة المهجنة للبرورون بمدار $3P$ (نصف المليء) لذرة الكلور مع تكوين ثلاثة روابط سيجما، وتنتج أربع روابط سيجما في CH_4 من تداخل كل من مدارات SP^3 الأربعة المهجنة للكربون مع مدار $1S$ لذرة الهيدروجين.

إن الطاقة المكتسبة من تكون الرابطتين الإضافيتين في الخطوة (3) تفوق الطاقة المطلوبة لدفع الكترولونات $2S$ إلى مستويات أعلى، فبالرغم من اعتبارنا أن الخطوة (2) منفصلة عن الخطوة (3) في هذه العمليات الافتراضية لتكون الرابطة، إلا أن هذه الخطوات لا تكون مستقلة عن بعضها بعضاً فالتجهين وتكون الرابطة يعتبران عمليتين تلقائيتين ومتلازمتين .

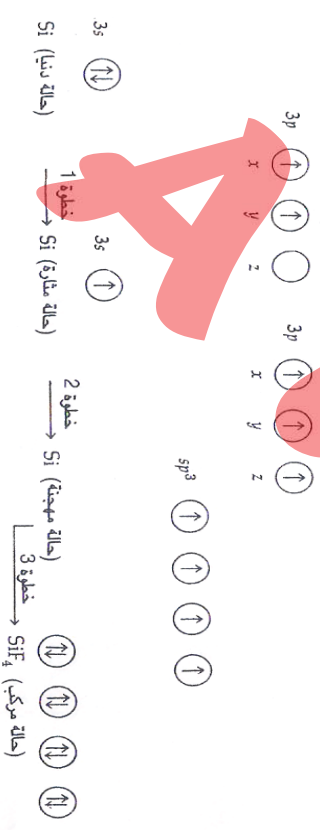
ويمكن القول بأن تهجن المدارات يحدث عند اقتراب المدارات الذرية نصف المليئة للذرات الأخرى. ويتم التجهين في هذه المركبات في الذرة المركزية لأن المدارات المهجنة تستطيع أن تتداخل بسهولة ويسر مع المدارات الذرية للذرات الأخرى، كما أن البنية الهندسية الجزيئية في وضع أبعد ما يمكن عن بعضها، مما يجعل التنافر في حده الأدنى بين أزواج الكترولونات الرابط. ويؤدي الجمع بين تداخل المدارات وانخفاض التنافر

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

1.7 مثال

يتكون مركب السليكون الغازي SiF_4 عندما يتفاعل فلور الهيدروجين مع الزجاج استخدام طريقة رسم الدائرة والسهم لتصوير العملية الافتراضية لتكوين الرابطة في جزيء SiF_4 كما هي مبينة في الأشكال (6.7) و (7.7) و (8.7)

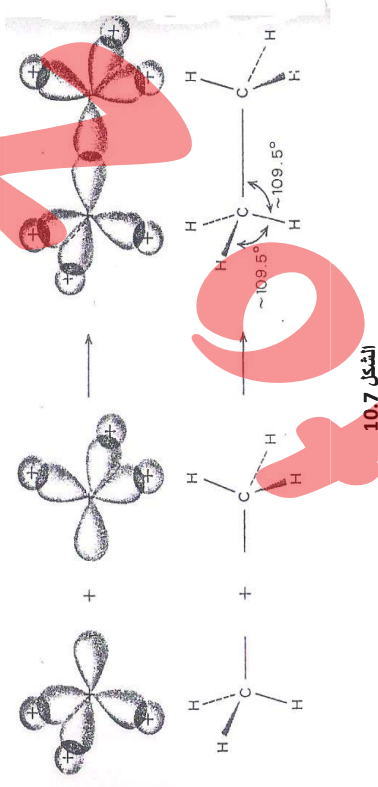
الصيغة الإلكترونية للسليكون في حالة الدنيا هي $3p^1 3p^1 3p^1 3s^2$ (Si) ونظرًا إلى أن الصيغة الإلكترونية لمستوى الطاقة الخارجي $n P^2 n S^2$ يكون مماثلًا للكربون فإننا نتوقع أن يشكل السليكون بنية مشابهة لمركبات الكربون. ونكتب رسمًا توضيحيًا مشابهًا لذلك المبين للمركب CH_4 في شكل (9.7).



الشكل 9.7

وهناك صيغ أخرى لاتحاد المدارات المهجنة مع مدارات ذرية عديدة وكمثال لذلك نذكر تداخل كلا من مدارات SP^3 الأربعة المهجنة لذرة الكربون بمدار $3P$ نصف المليء لذرة الكلور ليعطي أربع روابط سيجما في CCl_4 .

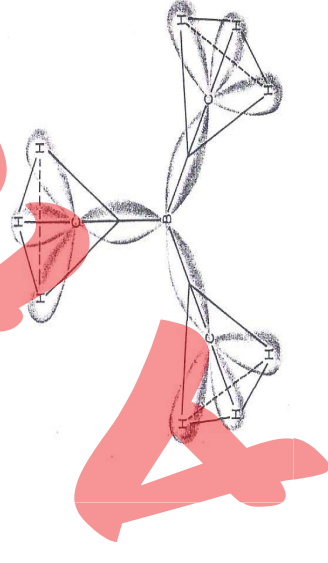
كما أن اتحاد مدارين مهجنين يكون معروف أيضا. مثال ذلك إنتاج رابطة سيجما بين ذرتي كربون للإيثان C_2H_6 من تداخل مداري SP^3 مهجنين كما مبين في شكل (10.7)



الشكل 10.7

يعتمد الشكل أو البنية الهندسية لجزيء بسيط على عدد وتوزيع مدارات الربط المركزية. وقد قدمنا في شرحنا المطول عن المدارات المهجنة ثلاثة أنواع من البنية الهندسية الجزيئية. ففي أي جزء تكون فيه الذرة المركزية ذات تهجين SP ، كما في حالة $BeCl_2$ ، نجد أن بنية الهندسية تكون خطأ حول الذرة المركزية ذات تهجين SP^2 كما في BCl_3 ، نجد أن المدارات الثلاثة تتجه من الذرة المركزية نحو أركان مثلث متساوي الأضلاع، بحيث تقع الذرات الاضلاع، بحيث تقع الذرات الأربعة في نفس المستوى.

أي بمعنى أن بنيته الهندسية تكون ثلاثية الزاوية في مسطح⁽²⁾، وإذا كانت الذرة المركزية ذات تهجين SP^3 كما في CH_4 و CCl_4 نجد أن المدارات الأربعة تتجه اتجاه أركان الرباعي السطوح أي بمعنى أن بنيته الهندسية تكون رباعية سطوح. وتكون زوايا الرابطة المتصلة بهذه الجزيئات التي بها الرابطة المركزية مهجنة SP ، SP^2 ، SP^3 قيما "تساوي" 180° و 120° و 109.5° على التوالي. ولقد وجد أن كلاً من زوايا الرابطة $H-C-H$ و $H-C-C$ في مركب الإيثان C_2H_6 متساوية تقريبا وتبلغ 109.5° . أما الجزيئات المعقدة فتشمل بنيتها تجمعا لأكثر من بنية واحدة للأشكال الهندسية. ومثال لذلك ما نجده في ثلاث ميثيل البورون (شكل 11.7) حيث تبلغ زوايا الرابطة 120° و $C-B-C$ ، بينما تساوي زوايا الرابطة في $H-C-H$ ، $H-C-B$ ، $H-C-H$ تقريباً 109° وتنتجه المدارات الثلاثة المهجنة نحو أركان مثلث متساوي الاضلاع (بحيث يكون الكربون في الأركان) وتنتجه المدارات الأربعة المهجنة في ذرة الكربون نحو أركان رباعي السطوح (الهيدروجين في ثلاثة أركان والبورون في الركن الرابع)



الشكل (11.7)

(2) الشكل الهندسي لمدارات Sp^2 المهجنة يكون عادة شكل هندسي مسطح ثلاثي ويترافق مصطلحا المسطح الثلاثي والزاوي المسطح مع بعضها بعضاً

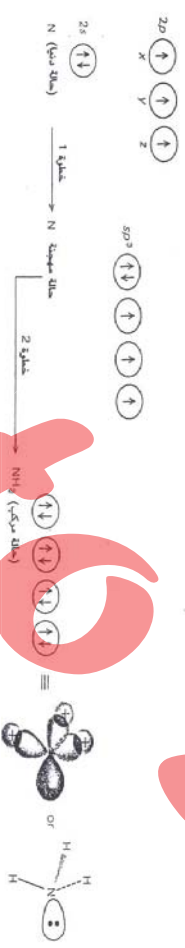
تهجين SP^3 في جزيئي NH_3 و H_2O . ان تكون روابط تساهمية بواسطة كل من البريليوم والورون والكرون تزايد عدداً عما يمكن ان تتنبأ به من الصيغة الالكترونية. الحالة الطاقة الذرية لهذه المركبات تظهر لنا حقيقة علمية هامة. فحينما توضع نظرية علمية ولكنها تفتقر للإثبات والدليل العلمي ، فعندما يبنى الفرد التنبؤات المعتمدة على النظرية الكيميائية الموجودة حول خواص الجزيئات كالترتيب الجزيئي والتي وجد مؤخرأ أنها غير مدعومة بالحقائق التجريبية حتى اصبح من الضروري تغيير النظرية وتطبيق هذه الحقائق عليها حيث انه من الصعب المجادلة ضد حقيقة النتائج التجريبية. وحينئذ لابد ان تخضع النظرية للتطبيق فأما ان تتغير فرضيتها او ان نستبدل بنظرية اخرى تتفق مع الحقائق العلمية. وتصور بنية كل من الماء H_2O والنشادر NH_3 هذا المبدأ .

فصيغة النروجين الاكترونية لحالة اقل طاقة ($1S^2 2S^2 2P_x^1 2P_y^1 2P_z^1$) تمل على ان روابط سيجما الثلاثة في NH_3 التي تربط ذرات الهيدروجين الثلاثة بذرة النروجين تنتج من تلاق $2P$ الثلاثة نصف المليئة للنروجين وبتدات $1s$ لذرات الهيدروجين . وانطلاقاً من توجيه مدارات P على زوايا قائمة بالنسبة لبعضها فان التنبؤ المتوقع هو ان الزوايا بين الروابط $N-H$ لا بد ان يكون 90° . وكذلك فان الصيغة الالكترونية لحالة الطاقة الدنيا لذرة الاوكسجين ($1S^2 2S^2 2P_x^2 2P_y^1 2P_z^1$) يجملنا نتوقع وجود زوايا قيمتها 90° بين روابط سيجما $H - O$ - O الاثنين في الماء H_2O والتي تنتج من تداخل مداري P نصف المليئين لذرة الاوكسجين بمداري $1s$ لذرات الهيدروجين .

ومع ذلك فقد وجد بالتجربة ان زوايا الربط هي 107.3° في النشادر ، و 104.5° في الماء ، والطريقة لتفسير هذه الزوايا الكبيرة يكون بفرض حدوث تنافر بين نوى الشحنة الموجبة للهيدروجين يؤدي الى زيادة المسافة بينها معطية زاوية اكبر من الروابط .

وهناك تفسير اخر أكثر قولا ويعتمد على تهجين SP^3 نتيجة تكون اربعة مدارات بواسطة الذرة المركزية متجهة نحو الاركان الاربعة لرباعي السطوح المنتظم. وسنرى لاحقاً ان زوايا الرباعي السطوح المنتظم 109° اقل انحراف بسبب وجود مدارات لم تشترك في الربط . و يبين الشكلان (12.7) و (13.7) خطوطاً توضح وجود مدارات SP^3 في جزيئات النشادر والماء .

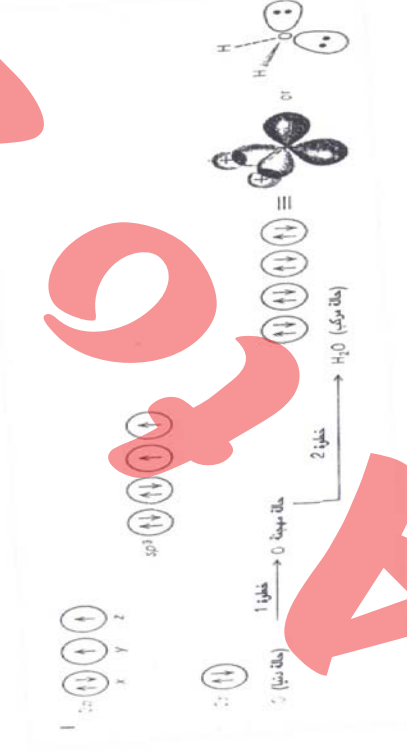
وتشبه هذه الرسوم تلك المبينة للميثان CH_4 مع اختلاف واحد هو عدم الحاجة الى انتقال الاكترون من حالة الطاقة الدنيا الى الحالة المثارة.



(شكل 12.7 طريقة تكون المدارات المهجنة من نوع SP^3 في النشادر NH_3 وروابط سيجما الثلاثة والشكل النموذجي متشابه مع الجزيء CH_4 في الشكل 8.7)

2-3-7 في الجزيئات ذات الروابط المتعددة

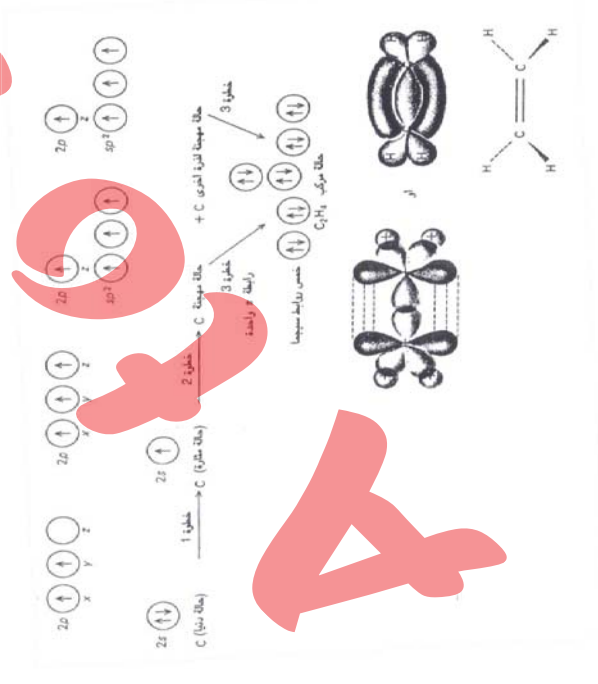
اشرنا في فقرة 3.7 الى وجود روابط سيجما ورابطة باي في الجزيئات التي تحتوي على ذرتين متصلتين بروابط ثنائية او ثلاثية. وقد ساعدت نظرية المدارات المهجنة في اعطاء تفسير منطقي للربط في مثل هذه الجزيئات. ويمكننا استخدام اشكال متشابهة لتلك المستخدمة سابقا" في تصورات الطريقة التي تتكون بها الروابط CH_4 و $BeCl_2$ و BCl_3 بهدف شرح الرابط في الاثلين C_2H_4 والاسيتيلين C_2H_2 وجزيئات اخرى متعددة الروابط



الشكل (13-7) تكون المدارات المهجنة من نوع sp^3 في الماء H_2O و رابطتي سيجما والشكل النموذجي متشابه من الجزيء CH_4 (الشكل 8-7) (انظر ايضا" الشكل 12-7

الاثلين C_2H_4

يصور لنا الشكل (14-7) رسماً يبين تكون الاثلين على خطوات : (1) وهي انتقال الاكترون وتشبه تماماً" الخطوة الاولى في تكون روابط الميثان فيما عدا ان ذرتي كربون تشتركان بدلا "من ذرة كربون واحدة. وتختلف الخطوة (2) الى حد ما لان تهجين ذرة الكربون يحدث لمدار واحد $2s$ ولمدارين من $2p$ (كما حدث للبرورون في تكوين BCl_3 شكل (7-7) ليعطي ثلاث مدارات sp^2 مهجنة ولها نفس الطاقة. ويبقى الكترون واحد على كل ذرة كربون في مدار $2p$. وتتضمن الخطوة (3) تداخل المدار الذري sp^2 المهجن على كل ذرة كربون لتكوين مدار $C-C$ سيجما.



شكل (14-7) طريقة تكون روابط سيجما ورابطة باي في جزيء الاثلين C_2H_4 . وقد ظلت مدارات P التي تشكل روابط باي (باللون الرمادي)

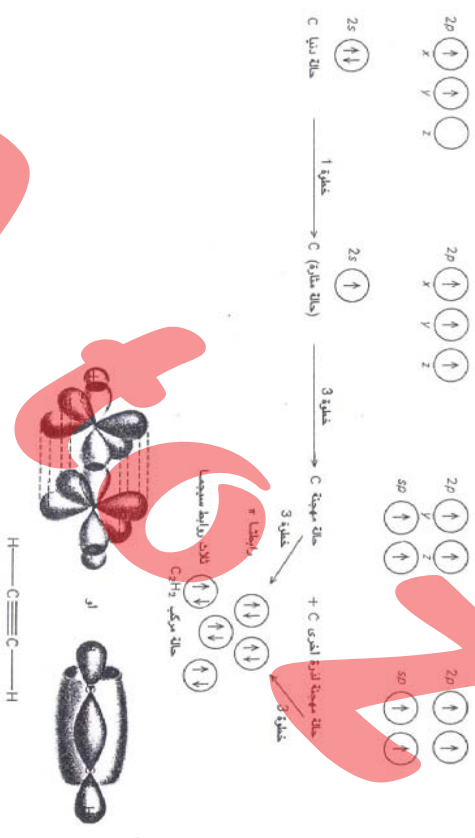
ثم تتدخل كلا" من مدارات SP^2 المتبقية للكربون بمدارات s لذرات الهيدروجين لتكون معها رابطتي سيجما اضافيتين على كل ذرة كربون ويتداخل مداري P جانبياً في مدار باي ، وعليه تكون هناك ستة مدارات ربط جزيئية في الاثنتين منها خمسة مدارات من نوع سيجما ومدارا واحداً ثنائياً من نوع باي وتقع كل روابط سيجما الخمسة في نفس المستوى.

الاسيتيلين C_2H_2

تشابه الخطوة (1) لتكون الاسيتيلين H_2C_2 المرسوم في الشكل (7. 15) مع الخطوة الخاصة بالاثنتين في شكل 14.6، وتتضمن الخطوة (2) لكل ذرة كربون تهجين مدار $2s$ واحد بمدار $2p$ واحد فقط (كما هو مبين للبريليوم في تكون $BeCl_2$ في شكل (6. 7)) لتعطي مداري SP مهجين وبطاقة متساوية. ويتبقى بعد ذلك الكترونين لكل ذرة كربون في مدارات $2p$. وتتضمن الخطوة (3) تداخل المدار الذري SP المهجن على كل ذرة كربون لتشكل مدار سيجما للرابطة $C-C$.

تتداخل مدارات SP المتبقية لكل ذرة كربون بمدارات $1s$ لذرات الهيدروجين لتشكل مدارين اضافيتين من نوع سيجما للروابط $H-C$ ، وتتمركز روابط سيجما الخلفية لجزء الاسيتيلين على المحور X كما هو مبين في يسار أسفل الشكل (14.6) وتتمركز مدارات P على كل ذرة كربون على المحورين Y و Z . ويتداخل زوج واحد من مدارات P جانبيا كما هو مبين للاثنتين في شكل (14.7) لإعطاء مدار ثنائي من نوع باي. وبطريقة مشابهة يتداخل الزوج الثاني لمدارات P جانبياً لإعطاء مدار آخر ثنائي من نوع باي. وعليه تكون هناك خمسة مدارات ربط جزيئية في الاسيتيلين، ثلاثة منها سيجما واثنين باي. وتقع الذرات الأربعة لروابط سيجما الثلاثة في خط مستقيم.

وتأخذ مجموعاً مدارات P . المتطابقة لإعطاء روابط باي، منحى زوايا قائمة بالنسبة لبعضها البعض ويكون المداران باي متشابهين من جميع النواحي. ويمكن تصور سحابتي الالكترون لمداري باي وقد تم دمجهما لإعطاء سحابة الكترون مجوفة اسطوانية غليظة الحائط ملفوفة حول مدار سيجما الموصل لذرتي الكربون.



شكل 15.7 طريقة تكون رابطة سيجما ورابطتي باي في جزيء الأسيتيلين. ظلت مدارات p التي تشكل روابط باي بدون رمادي.

ويتغير طول الروابط حسب نوعها فجد أن طول الرابطة المفردة $C - C$ اكبر من طول الروابط الثنائية $C = C$ وهذه من جانبها أطول من الروابط الثلاثية $C \equiv C$ جدول (7-1) ويلاحظ ايضا من طول الرابطة $C-H$ يزداد قسراً إذا كان مجاوراً لرابطة ثنائية أو ثلاثية.

جدول (7-1) اطوال الرابطة في الايثان والاثيلين والاسلتن

الجزء	نوع رابطة	طول رابطة A^0	طول رابطة A^0
C_2H_6	كربون - كربون	1.54	كربون - كربون
C_2H_4	$C=C$	1.34	كربون - كربون
C_2H_2	$C \equiv C$	1.20	كربون - كربون

الجزئيات الأخرى

يتشابه جزئى النتروجين العنصرى $N \equiv N$ مع جزئى الأستيلين فكل منهما رابطة سيجما واحد و رابطتين باي، وكما هو الحال في الأستيلين فان رابطة سيجما تنتج من تداخل المدارات الذرية بطريقة الصدم الراسي، في حين ان الرابط باي تنشأ من التداخل الجانبى لمدارات $2p_y$ و $2p_z$ نصف المليئة لكل ذرة نتروجين .

ويعتبر الفورم الدهيد H_2CO مثالا اخر اكل من الرابطتين سيجما وباي فهو يحتوي على ثلاثة روابط سيجما ورابطة باي واحدة في كل جزئى حيث ينتج اثنان من روابط سيجما الثلاثة من تداخل اثنين من مدارات SP^2 الثلاثة المهجنة للكربون بمدارات $1s$ لذرات الهيدروجين .

وتنشأ رابطة سيجما الثالثة من تداخا مدار SP^2 المهجن وهو المتبقى لذرة الكربون بالمدار الذي نصف المليء للأكسجين وتنتج الرابطة باي من التداخل لمدارات P لذرتي الكربون والأكسجين .

مثال 7.2

إذا اخذنا جزئى ثاني اكسيد الكربون CO_2 كمثال للدراسة .

فما هو روابط سيجما وروابط باي في الجزئى

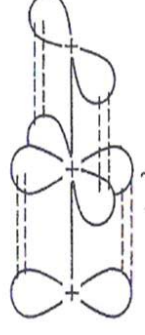
وإذا كانت بنيته الهندسية يمثلها خط مستقيم فما هي الحالة المهجنة للكربون؟

يبين روابط سيجما التي تربط الذرات بخطوط مستقيمة، ثم اصف الى ذلك تداخل مدارات P

الحل :

نكتب بنية لويس لجزئى ثاني اكسيد الكربون : $O=C=O$: ونلاحظ ان كل رابطة مزدوجة تتكون من رابطة سيجما ورابطة باي، وبذلك سيكون هناك رابطتان سيجما ورابطتان باي
نفترض ان ذرة الكربون ذات تهجين SP لان الجزئى يكون خطياً حول ذرة الكربون المركزية .

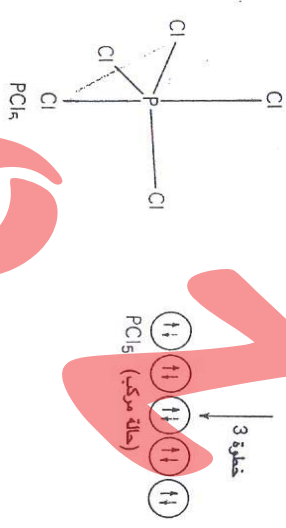
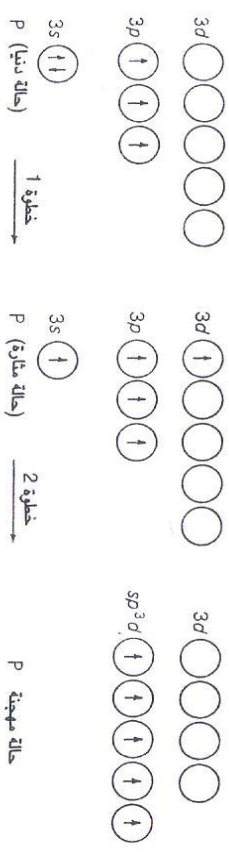
إذا كان تهجين الكربون من نوع SP لان الجزئى فان مداري P نصف المليئين يفعان على زاوية قائمة بالنسبة لبعضها . وعليه تكون ايضا " التداخلات الجانبية لمدارات P بين الكربون والاوكسجين عند زوايا قائمة بالنسبة لبعضها . ويمكننا اتباع تشابه الشكل 15.7 لرسم هذا المدارات (انظر اسفل الصفحة)



3-3-7 التهجين المتضمن لمدارات d

تعرضنا فيما سبق لبعض الحالات التي شذت عن قاعدة الثمانية للمركبات التساهمية وتضمن تلك المركبين PCl_5 و SF_6 لان لهما عشرة واثني عشر الكترونات على التوالي في مستوى الطاقة الخارجية للذرة المركزية. ونلاحظ هنا انه حينما تحتوي الجزيئات على ذرات مركزية لها اكثر من ثمانية الكترونات في مستويات التكافؤ. فانه يتم الانتفاع بالمدارات d . P . S لهذه الذرات المركزية في عمليات الربط .

ويوضح الرسم في الاشكال (17.7) و (16.7) تصورا لعمليات تكون الرابط في كل من PCl_5 و SF_6 على التوالي، ويتضمن الخطوة الاولى في كلا المركبين تكون عدد من المدارات نصف المليئة بحيث تتسوى فيه عدد من روابط الذرة المركزية التي ستكون في المركب . وتشمل الخطوة الثانية تهجين هذه المدارات نصف المليئة للذرة المركزية ففي حالة PCl_5 الذي يشكل فيه الفسفور خمس روابط مع الكلور ، يتجهن مدار واحد $3s$ وثلاث مدارات $3p$ للفسفور ومدار واحد $3d$ لعمل خمسة مدارات ريبط مهجنة من نوع sp^3d . وفي حالة SF_6 تتشكل ست روابط بعد تهجين مدارات $3s$ و $3p$ بعدد اري $3d$ لتكون ستة مدارات ريبط مهجنة من نوع sp^3d^2 .



الشكل 16.7 طريقة تكون المدارات المهجنة من نوع sp^3d في جزيء PCl_5 وكذلك روابط سيجما الخمسة في الجزيء 0 وموضح كذلك شكل الجزيء

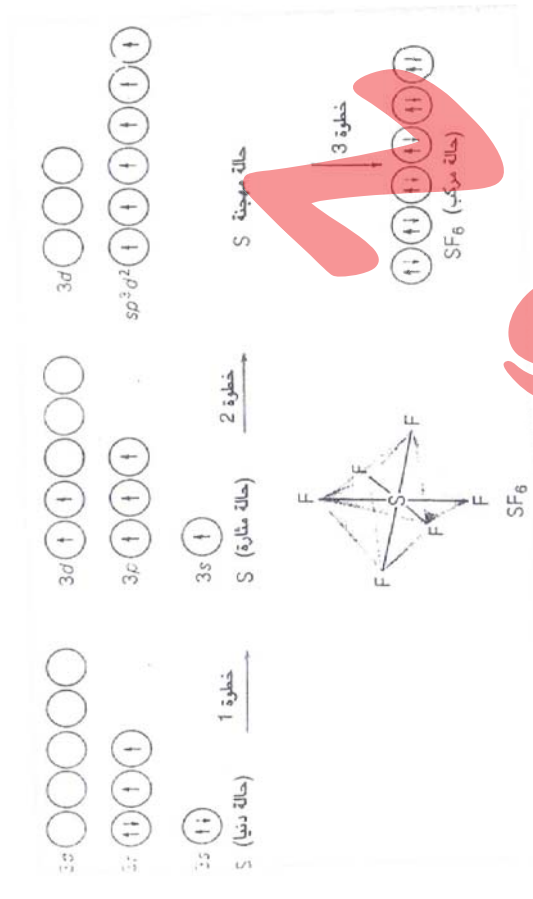
وبين الشكلان (15.7) و (16.7) بنية الرابطة المهجنة للجزيئين PCl_5 و SF_6 على التوالي يلاحظ توجه المدارات الخمسة المهجنة (sp^3d) نحو الاركان الخمسة لهرم ثنائي بقاعدة ثلاثية مشتركة . وفي SF_6 تتجه المدارات الستة المهجنة (sp^3d^2) نحو الاركان الستة لجسم تماني السطح .

ويمتد مبدأ تناقص التنافر بين أزواج الكترونات مدار التنافر في الروابط الى التنافر بين أزواج الكترونات مدارات الربط والأزواج الموجودة في المدارات غير المشتركة في الربط ونلاحظ عند النظر الى بنية الجزيئات الثلاثة المبينة في شكل (18-7) تساووي مدارات الربط الاربعة في جزيء CH_4 وبذلك يتساوى التنافر بين أزواج الاكترونات في جميع مدارات الربط بدقة.

و نظراً الى أن أزواج الاكترونات تحاول ان تكون بعيدة عن بعضها قدر الاستطاعة (للوصول الى ادنى حد لتنافر لذلك نجد ان زوايا الروابط هي زوايا رباعي السطوح المنتظم ومقدار كل زاوية 109.5° .

وفي حالة جزيء النشادر NH_3 نجد ان احدى مدارات sp^3 الاربعة في الجزيء يحتوي على زوج منفرد من الاكترونات ولا يشارك في الربط وتقع سحابة الشحنة في مدار هذا الزوج المنفرد تحت تأثير نواة واحدة فقط ولذلك يكون هذا المدار أكبر من المدار الرابط بين نوأتين موجبتين وحيث أن التنافر بين هذا الزوج المنفرد من المدار الأكبر من الرابط بين مدارات لا يشارك في الربط وتقع سحابة الشحنة في مدار هذا الزوج المنفرد تحت تأثير نواة واحدة فقط ،ولذلك يكون هذا المدار أكبر من المدار الرابط بين نوأتين موجبتين .

وحيث أن التنافر بين هذا الزوج المنفرد من الاكترونات في مدارات لا تشارك في الربط وبين زوج الاكترونات المشارك في مدارات الربط يكون أكبر من التنافر بين الأزواج المشاركة في مداري الربط . ينتج عن ذلك دفع الروابط $N-H$ نحو بعضها بعضاً حتى تبلغ زوايا الربط $H-N-H$ مقدراً يبلغ 107.3° وهي أقل من زاوية رباعي السطوح المنتظم والذي ينتج عن تساوي التنافر بين مدارات الربط الاربعة .

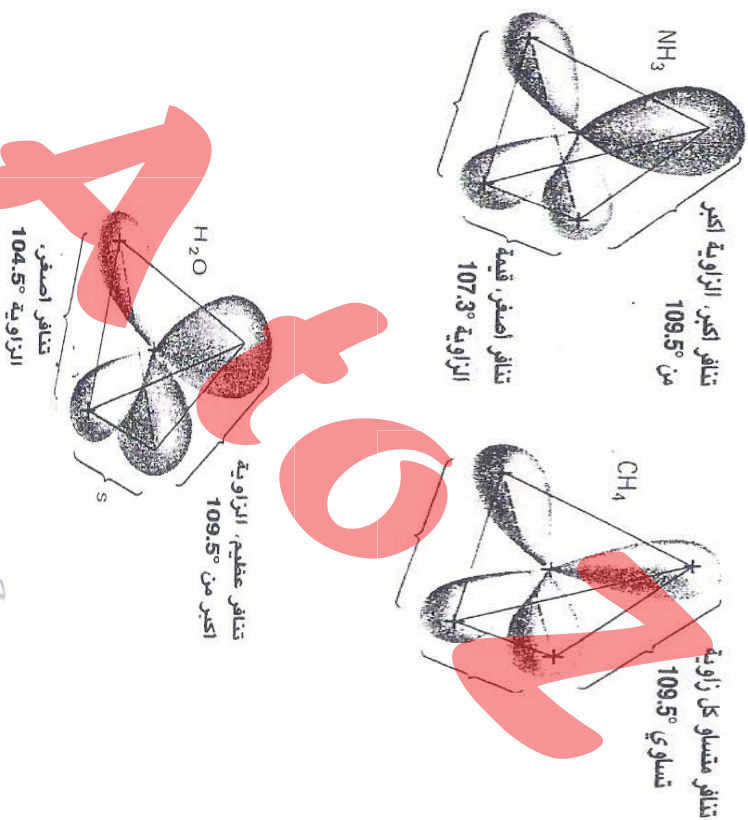


شكل 17.7 طريقة تكون المدارات المهجنة في جزيء SP^3d^2 من نوع SP^3d^2 في جزيء SF_6 وذلك روابط سيجما الستة في الجزيء وموضح كذلك بشكل الجزيء

4 - 7 نموذج لبنية الجزيء الهندسية النتائج من تنافر زوج الاكترونات في مدار التنافر (VSEPR)

يسبب توزيع الروابط حول الذرة المركزية في الجزيئات البسيطة مثل $BeCl_2$ و $BeCl_3$ في ظهور بنية هندسية منتظمة الجزيئات وتبين اشكال (7.6) و (7.7) (8.7) بنية هذه لجزيئات ويلاحظ فيها الكترونات مدارات الربط تقع بعيدة عن بعضها بقدر الاستطاعة بحيث يصل التنافر بين أزواج الاكترونات الى حده الأدنى، مما يضمن ثباتاً واستقراراً للجزيء. ولقد اطلق على هذا الاتجاه الشرع البنية الهندسية للجزيئات اسم: نموذج تنافر زوج الكترونات مدار التنافر (VSEPR)

و يوجد في جزيء H_2O زوجان من الإلكترونات في مدارات الربط وزوجان من الإلكترونات المنفردة في مدارات لا تشترك في الربط . وبزيتد التنافر بين زوجي الإلكترونات المنفردة مقدار الزاوية بينهما الى اكثر من 109.5° .



شكل 18.7 تفل زوايا الربط في جزيئات H_2O و NH_3 عن زاوية رباعي الاسطح المنتظم والتي تبلغ 109.5° بسبب تنافر غير متساو بين مدارات الربط (اقل) والمدارات ذات الاكترونات المنفردة (زوج او اكثر) (اكبر) وتشير العلامة الموجهة الى قوى الذرات .

وفي نفس الوقت يؤدي التنافر بين الإلكترونات المنفردة والإلكترونات المشتركة في الربط الى دفع مدارات الربط للأقرب من بعضها بعضا" وبالتالي تنقص الزاوية $H-O-H$ عن القيمة السابقة لرباعي السطوح لتصل الى 104.5° وبذلك نجد ان تأثير زوجي الإلكترونات المنفردة في H_2O اكبر من تأثير زوج الإلكترونات المنفردة في NH_3 .

وبلنا التغير الذي حدث في زوايا المركبات CH_4 و NH_3 و H_2O على تغير طاقات التنافر بين بين أزواج الكترولونات الربط BP وبين الكترولونات المنفردة LP والذي يؤثر من جانبه على طاقة الجزيئات . فلذا استخدمنا الرمز LP لتشير الى الإلكترونات المنفردة . والرمز BP لتشير الى الإلكترونات المشتركة في الربط فسنجد ان طاقة التنافر تتغير بالصورة الثانية بين الأزواج المختلفة :

$$LP-LP > LP-BP > BP-BP$$

وبوضح الشكل (19.7) البنية الهندسية في غلاف تكافؤ الذرة المركزية في الجزيئات المختلفة . وعندما نشير الى اشكال الجزيئات فلننا لتجاهل أزواج الإلكترونات المنفردة ونأخذ في اعتبارنا مواضع الذرات فقط فجزئيء الشعادر NH_3 له شكل هرمي تحتل ذرة النترجين فيه قمة الهرم وتوجد ذرات الهيدرجين في قاعدته الثلاثية . اما جزيء الماء H_2O فله شكل الزاوية وتقع ذرة الاوكسجين وسطها (او في قمة الزاوية) واعتمادا" على نموذج VSEPR يمكننا التنبؤ بترتيب أزواج الإلكترونات هندسيا" في مدار لتكافؤ للذرة المركزية A لجزيئات من نوع AB_n وذلك من عدد أزواج

الكثرونيات الربط وازواج الالكترونيات المنفردة حول A ويحتوي الشكل (18-7) على بعض الامثلة الافتراضية .

وتعتمد تنبؤات البنية الهندسية على الافتراضات التالية :

- 1- اذا لم توجد ازواج الكثرونيات منفردة في مدار تكافؤ ذرة مركزية فان البنية الهندسية لازواج الالكترونيات في مدار التكافؤ تتطابق مع البنية الهندسية للجزيء نفسه.
 - 2- اذا وجدت ازواج منفردة فانه يمكن عادة التنبؤ بالبنية الحقيقية للجزيء اذا اخذنا في اعتبارنا فروق طاقات التنافر بين الازواج المنفردة .
 - 3- عندما يوجد اكثر من ثمانية الكثرونيات في مدار التكافؤ للذرة المركزية وواحد او اكثر من الازواج المنفردة فان هذه الازواج المنفردة تختار اوضاعا " تقلل بها التأثير المتبادل للزاوية 90° .
- يوضح المثال 3.7 تطبيق "لافتراض الثالث وستساعدنا تطبيقات متشابهة لنموذج VSEPR في حساب خواص المركبات في فصول قادمة .

مثال 3.7

لنأخذ جزيء رابع فلوريد الكبريت SF_4 مثال للدراسة:
(أ) كم عدد ازواج الربط والازواج المنفردة للإلكترونات التي توجد في مدار التكافؤ لذرة الكبريت؟
اعتماداً على نموذج VSEPR تنبأ بالبنية الهندسية التقريبية لازواج الكثرونيات مدار التكافؤ.

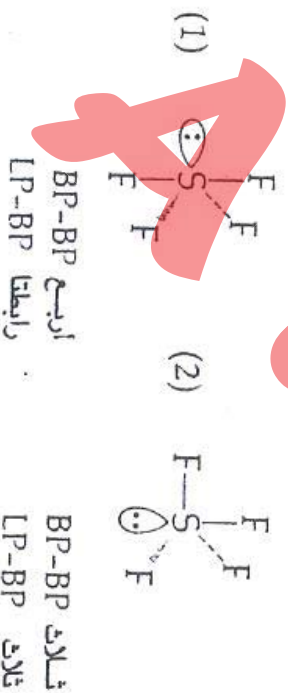
الشكل العام للجزيء	ترتيب الشكل الهندسي لآزواج الكثرون مدار التكافؤ	عدد أزواج الكثرون المنفردة	عدد أزواج الربط
ثنائي	ثنائي	0	3
AB_3			
زاوي	ثنائي	1	2
AB_2			
رباعي الأوجه	رباعي الأوجه	0	4
AB_4			
رباعي الأوجه	رباعي الأوجه	1	3
AB_3			
زاوي	رباعي الأوجه	2	2
AB_2			
ثنائي الأوجه	ثنائي الأوجه	0	6
AB_6			
مربعي هرمي	ثنائي الأوجه	1	5
AB_5			
ثنائي الأوجه	مربعي مسطح	2	4
AB_4			

شكل 19-7 علاقات الترتيب الهندسي لآزواج الكثرونيات مدار التكافؤ وبنية الجزيء الهندسية وقد اعتمد في ذلك على نظرية VSEPR وتفسير الخطوط القائمة الى الازواج المنفردة للإلكترونات

(ب) ارسم انماط البنية لأزواج الربط و الأزواج المنفردة التي تطابق ترتيب البنية الهندسية التي تتبأت بها في الجزء (أ) ورتب الانواع المختلفة للمتفاعلات عندما تكون الزوايا مساوية تقريباً ل 90° ومن ثم تباً بالبنية الصحيحة للجزء . (افترض ان التنافر عند زوايا اكبر من 90° له تأثير اقل بكثير من التنافر عن 90° .

الحل

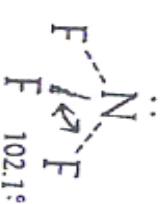
(أ) للذرة الكبريت ستة إلكترونات تكافؤ اربعة منها تكون متصلة بالروابط المشتركة للذرات الاكترونات الباقين غير مشاركين وعلية يكون للجزء SF_4 اربعة أزواج ربط وزوج واحد منفرد في مدار تكافؤ الكبريت . ويمكننا التنبؤ بتشابه ترتيب أزواج الاكترونات في مدارات التكافؤ الخمسة مع جزي PCl_5 الذي يوجد به ايضا خمسة أزواج حول الذرة المركزية وعلية تكون البنية الهندسية هرم ثنائي ذو قاعدة ثلاثية اركان هناك طريقتان يمكن ان نترتب بها المدارات الخمسة بحيث تتجه نحو اركان الهرم الثاني ذو القاعدة الثلاثية ويوجد بأسفل كل رسم انماط التنافر للزاوية 90°



وتوجد البنية (2) ثلاثة تنافرات من نوع LP-BP بينما يوجد في البنية (1) تنافران فقط من هذا النوع ، مما يؤدي الى طغيان طاقة هذا النوع من التنافر على الطاقة النوع الاخر BP - BP مما يجعلنا نتوقع ان تكون البنية (1) هي الاقرب الى الحقيقة عن البنية (2).

ويمكن تطبيق نظرية VSEPR على الشوارد كما على الجزيئات فنجد ان تحول الجزيء NH_3 الى ايون النوشادر NH_4^+ يعطي انواع ليس بها أزواج منفردة وتشابه فيها جميع مدارات الربط و بناء على ذلك تكون البنية الهندسية لالايون NH_4^+ متشابه مع جزيء الميثان CH_4 بزواياها الرباعية ومقدارها 109.5° واسطوحها المنتظمة..

وفي حالتي NH_3 . H_2O تتجه جميع الروابط من الذرة المركزية نحو ذرات الهيدروجين وعند مقارنة ذرات اخرى غير الهيدروجين ولكنها متصلة بالذرة المركزية قد تختلف قيم زوايا الربطة ومثلاً " انذلك تشير الى زوايا الربطة في ثلاثي فلوريد النروجين NF_3 حيث تكون قيمتها 102.1° بالمقارنة بزوايا الربط في جزيء NH_3 و قيمتها 107.3° . حيث أن كهر سلبية الفلور العالية تجعل ذرائه قادرة على جذب الاكترونات بقوة تجعل مدار الربط $N-F$ (في NF_3) يأخذ فراغاً " اقل من مدار الربط $N-H$ (في NH_3) ومن ثم يدفع تنافر مدار الزوج المنفرد مدارات الربط $N-F$ لتتقرب من بعضها بعضاً " .



ويوجد في رابطة متعددة مثل $C=C$ أو $C=O$ أكثر من زوج واحد من الإلكترونات ولذلك فهي تحتل فراغات أكبر من زوج الإلكترونات المنفردة.

ويوضح جدول 2.7 اثر الحجم الكبيرة للروابط المتعددة على زوايا الربط، فبينما تكون زوايا الربط $X-C-X$ هي H أو F هي Cl للمركبات المسجلة اقل من 120° لمعادرات sp^2 المهجنة المكافئة، نجد ان زوايا الربط المزدوجة في $X-C=C$ و $X-C \equiv C$ تزيد قيمتها عن 120° . ونلاحظ ايضا "ان زوايا الرابطة $X-C-X$ تنقص قيمتها كلما ازادت كهر سلبية X وهوما لا حظناه في المركبين NH_3 و NF_3

جدول 2.7 زوايا الربط في بعض المركبات المحتوية على الرابطة المزدوجة

1.4.7 حدود لنظرية VSEPR

ليس هناك شك ان مقارنة زوايا الربط في عائلات المركبات يعتبر موضوعا "هاما" ومفيدا". ونجد مثل هذه المقارنات موجودة بالجدول 3.7 لمركبات الهيدروجين مع عناصر مجموعتي VIA و VA . وباستثناء الماء والشارد نجد أن التهجين من نوع sp^3 غير موجود في المركبات الأخرى الواردة بالجدول.

وينضح من اقتراب زوايا الربط من 90° أن الذرات الكبيرة تستخدم مدارات p للربط. ففي مثال PH_3 يظهر أن روابط سيجما الثلاثة تتكون بتداخل مدارات s بمدرات sp^3 المهجنة للفسفور. ودليلنا على ذلك أن نموذج $VSEPR$ يطبق فقط على مركبات الهيدروجين مع ذرات صغيرة نسبيا مثل النيتروجين و الأكسجين ⁽³⁾. وهناك مركبات أخرى يعجز فيها تفسير نظريا " $VSEPR$ لزوايا الربط.

ولا بد من الإشارة الى أن هناك عوامل متعددة تؤثر على البنية الهندسية للجزيئات يكون فيها التناظر بين أزواج الكترونات مدار التكافؤ واحدا" منها فقط.

جدول 3.7 زوايا الرابطة في بعض مركبات الهيدروجين لعناصر VIA و VA

مركب VI_A	زاوية الرابطة	مركب V_A	زاوية الرابطة
H_2O	104.5	NH_3	107.3
H_2S	93.3	PH_3	93.3
H_2Se	91.0	AsH_3	91.8
H_2Te	89.5	SbH_3	91.3

(3) يمكن رؤية الدليل على عدم تطبيق نظرية $VSEPR$ للجزيء PH_3 بمقارنة زوايا الرابطة (93.3°) بتلك القيمة للجزيء PF_3 (97.8°) وايضا" قيم الجزيء NH_3 (107.3°) مع الجزيء NF (102.1°) .

5-7 الرنين

الذرات عن بعضها في بنية الجزيئات. وقد نتج عن هذا التطور عجز واضح لصيغ بنية لويس التي استندت الى قاعدة الثمانية التي سبق الإشارة إليها . وستوضح الأمثلة التالية عدم الاتفاق بين صيغ بنية لويس وخواص بعض المركبات مثل ثاني أكسيد الكبريت SO_2 والأوزون O_3 وشوارد النتريت NO_2^- والنترات NO_3^- والكربونات CO_3^{2-} وثالث أكسيد الكبريت SO_3 .

توضح بنية لويس لثلاثة نماذج لمواد رصدت في جدول 3.7 وجود كلا من الروابط الأحادية والمزدوجة في كل منها. ويظهر من النتائج الواردة بالجدول 1.7 أن الروابط الأحادية أكثر طولاً من الروابط المزدوجة .

ومع ذلك ففي الحالات الثلاثة المسجلة بجدول 3.7 كانت الجزيئات أو الأيونات والروابط متساوية في الطول بالقدر الذي سمح به قياسها بالتجربة. غير أن هناك خطأ شائعاً في الصيغ التي تكتبها يكمن في وضع روابط محددة من أنواع مختلفة يصعب معها وصف بنية الجزيء بطريقة واضحة.

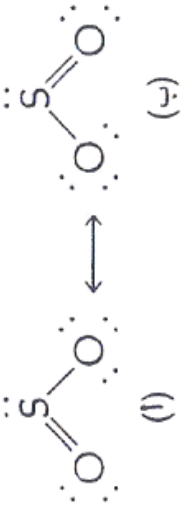
فهناك أكثر من أسلوب لكتابة بنية لويس للمركبات. ففي صيغة ثاني أكسيد الكبريت (جدول 3.7) وضعت الرابطة المزدوجة بين الكبريت والأكسجين على جهة اليسار وكان من الممكن أن نكتبها مرة أخرى الى جهة اليمين. ومن المنطقي القول بأنه اذا كان ممكناً كتابة أكثر من رمز لبنية لويس للمركب نفسه فان كلا الصيغتين لا تمثل البنية الحقيقية لهذا الجزيء أو الشاردة ذلك أن البنية الحقيقية ستكون هجيناً من البنيتين (أو أكثر) التي يعتقد انها تمثل مركباً واحداً.

ولذلك يطلق على كل بنية تمثل المركب بأنها بنية رنين به وتكون البنية الحقيقية رنين مهجن من البنيات المختلفة

جدول 4.7 صيغ لويس وبعض خواص الجزيئات

الوحدة	صيغة لويس محتملة واحدة	خواص محددة
جزيء ثاني أكسيد الكبريت		يكون الجزيء متناظر ¹¹ ورابطتي S-O لها نفس الطول 1.43Å ⁰ وهما اقصر قليلاً من الرابطة المفردة ولكلتهما أطول من الرابطة المزدوجة
جزيء الأوزون		يكون الجزيء متناظر ¹¹ ورابطتي O-O لها نفس الطول
انيون النترات		يكون الايون متناظر ¹¹ وكل روابط N-O لهما نفس الطول . وتكون كل زوايا الرابطة متساوية

ويحدد مفهوم الرنين برسم كل بنيات لويس المحتملة ووضع أسهم لها رأسين وتكون البنية الحقيقية وسطاً بينها. فنكتب في حالة ثاني أكسيد الكبريت.



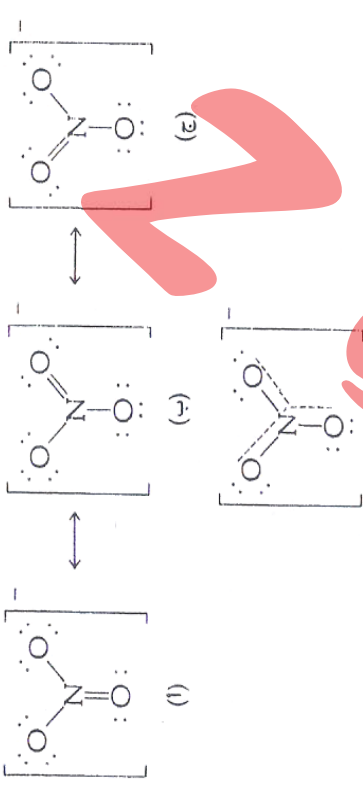
ويعتبر هذا التصور على شيء من الخطأ وذلك لأن تصور الجزيء بالبنتين (أ) و (ب) يدل على أن البنية تنتقل جبهة وذهاباً من واحدة الى أخرى. كما أن المدلول الديناميكي للسهم ذو الرأسين لا معنى له. فهو يدل فقط على إمكانية تمثيل الجزيء بأكثر من بنية واحدة⁽⁴⁾. ومن المفيد وضع بنية الأخرى لتمثيل البنية الحقيقية للجزيء تبين الخطوط المتقطعة الأكثر ونية الأربعة في البنية المهجنة.



وبدلاً من ذلك على أن هناك بنية مهجنة بنية مهجنة ومستقرة ذات شكل متناظر، وأن رابطتي S-O فيها لهما نفس الطول في الجزيء وأن البنية الأكثر ونية تمثل رتباً بين البنتين التنسيق الإشارة اليهما.

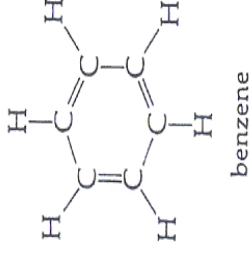
(4) لا بد أن يفرق الرمز بحرص عن الرمز \rightarrow الذي يبين التفاعل الكيميائي المعكوس

ونشير الى أنيون النترات كمثل آخر لبنيات الرنين الثلاثة (أ) و (ب) و (ج) كما يبرزها الشكل التالي:

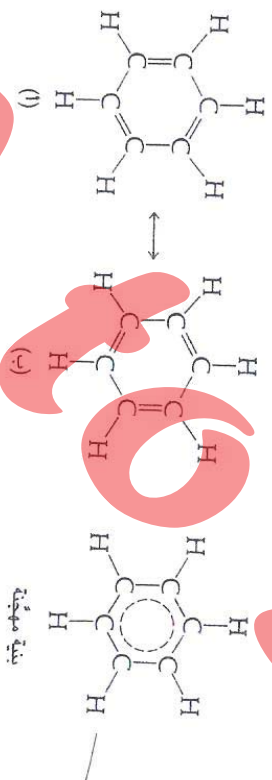


وتوضح الخطوط المتقطعة في البنية المهجنة ستة الكترونات

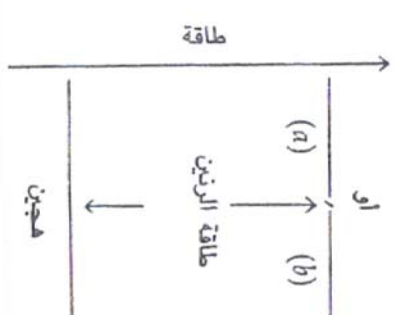
ومثال آخر للرنين وهو المبين بواسطة جزيء البنزين C_6H_6 حيث يوجد فيه ست ذرات متصلة ببعضها في شكل حلقة سداسية، وترتبط ذرة هيدروجين بكل ذرة كربون، وقد ذكر الكيميائي الألماني ككيولي F.A. Kekule (1865) أن كل ذرة كربون ترتبط بأربع روابط واقتراح تبادل الروابط المفردة والمزدوجة في حلقة البنزين.



إن وجود ثلاثة روابط مزدوجة في صيغة ككولي بأن خواص البنزين تشابه مع خواص الهيدروكربونات في الحقيقة، إلا أن البنزين كان مختلفاً¹¹ عنها في الحقيقة كذلك فصيغة ككولي توحي بأن المسافات في ذرة كربون أخرى في الحلقة تكون متساوية بين المسافة بين ذرتي كربون متجاورتين في جزيئات اللكيات (1.39 Å⁰) وبين ذرتي كربون متصليتين في جزيئات الا لكيات (1.39 Å⁰) وقد ظهر من دراسة انعراج أشعة X- بان طول الروابط متساو على طول الحلقة ويبلغ 1.39Å⁰ لأي منها وقد وجد ان جزيء البنزين مسطحاً¹² وان الزاوية بين الرابط تبلغ 120°. وتتفق هذه النتائج مع بنية البنزين المهجنة من رنين بنيتي (أ) و (ب) ويمثل الخط المتقطع في البنية المهجنة ستة الكترونات.



الصيغ المختلفة لبنية الجزيء التي لا تحتوي رينجا¹³. ويمثل الشكل التالي علاقة الطاقة بين بنية (أ) و (ب) و البنية المهجنة الرنين به لجزيء البنزين . ويبين الفرق في الطاقة ما يطرد الجزء من طاقة ما يطرده الجزيء من طاقة حرارية لتجعل من الجزيء المهجن أكثر ثباتاً¹⁴ من البنينات المختلفة . ويطلق على هذه الطاقة اسم طاقة الرنين .



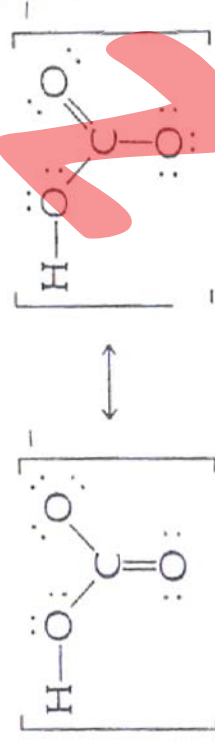
ومن النتائج الهامة لنظرية الرنين هي انه كلما حدث الرنين بين عدد اكبر من البنينات الجزيئية ازدادت معه طاقة الرنين وكان الجزيء اكثر ثباتاً¹⁵. وكمثال لذلك ثالث اكسيد الكبريت، SO₃ الذي له مدارات مشابهة لانيون النترات وثلاث بنينات رني فيه بالمقارنة مع ثاني اكسيد لكبريت الذي له بنيتين فقط . ولذلك كانت الطاقة الرنين لثالث اكسيد الكبريت SO₃ اكبر من طاقة الرنين لثاني اكسيد الكبريت SO₂.

مثال 4.7

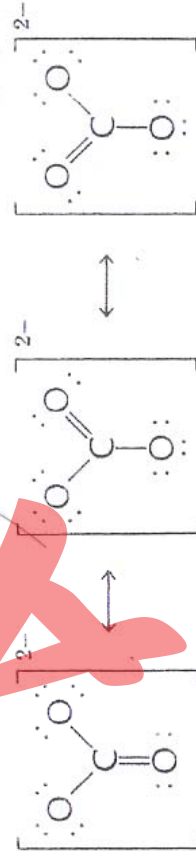
اكتب صيغة بنية لويس لثلاث بنينات رني لايون البيكربونات HCO₃⁻ وايون الكربون CO₃²⁻. ولأي من هاتين الشاردين تنبأ بطاقة رنين أكبر ؟

الحل :

يوجد لأيون البيكربونات بنيتين رنينيتين : ويوجد لأيون الكربونات ثلاثة بنيت رنينية:

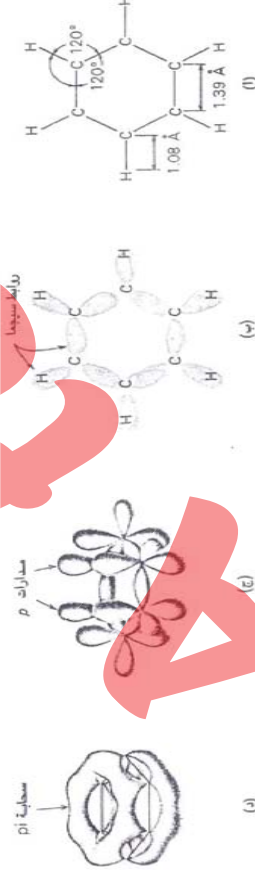


وحيث أن أيون الكربونات يحتوي على بنية رنينية زائدة عن البيكربونات لذلك فإنه من المحتمل أن تكون طاقته الرنينية أكبر.



1.5.7 التفسير المداري للرنين

يمكننا وضع مفهوم الرنين في منظور آخر باستخدام المفاهيم الحديثة لمدارات سيجما وباي. وإذا عدنا لمثال البنزين مرة أخرى. نجد أن البنينات الرنينية (أ) و(ب) تشير الى وضع ثابت لكلا من الروابط المفردة والروابط المزدوجة. وقد اتضح فيما بعد أثناء مناقشة بنية البنزين أن الروابط متساوية ولا توجد روابط مفردة أو مزدوجة. ويظهر من شكل 20.7 وجود روابط متكافئة في صورة مدارات مهجنة. ويبدل وجود زوايا ربط بمقدار 120° في الشكل (أ) 20.7، على وجود تهجين من نوع sp^2 لذرة الكربون متشابهاً مع التهجين في جزيء الاثيلين 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 الكربون المجاورة وأيضاً "مع مدار s لذرة الهيدروجين أيضاً".



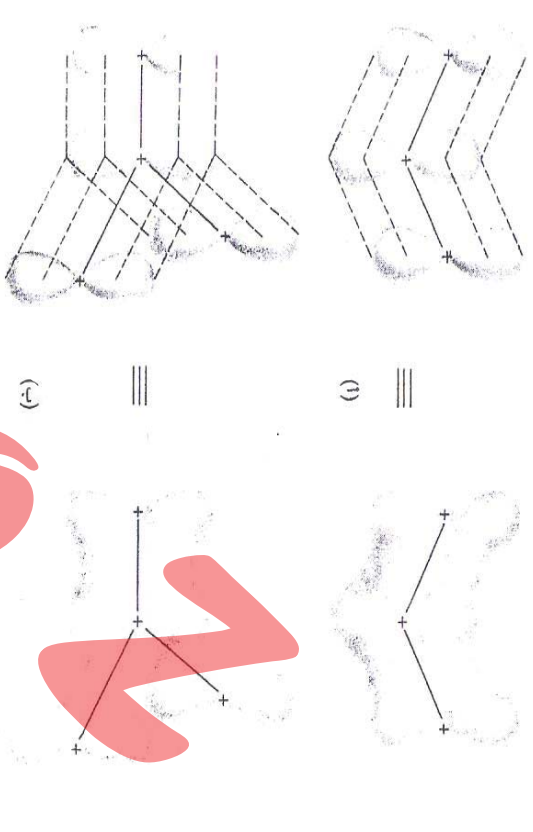
شكل 2.7 جزيء البنزين C_6H_6 زوايا الربط وأوضاع نوى الكربون والهيدروجين في الفراغ. (ب) روابط سيجما متضمنة مدارات sp^2 و s. (ج) لا تشترك مدارات p في روابط سيجما (ويلحظ أن مستوى حلقة البنزين في وضع عمودي على سطح الورقة). (د) تتداخل مدارات p لعمل روابط باي أعلى وأسفل حلقة البنزين. (ويوضح الشكل المدارات القامق روابط سيجما).

وكما هو الحال في الأتيلين فإن الكترولن التكافؤ الرابع لكل ذرة كربون في البنزين يمكن لا اعتقاد بأنه يحتل مبدئياً مدار p الذي يقع أعلى وأسفل المستوى المحتوي على نوى ذرات الكربون كما هو مبين في شكل ج 20.7. وبسبب وجود ست ذرات من الكربون في الحلقة، فهناك ستة من هذه المدارات وجميعها موازية لبعضها بعضاً¹¹ ومعلقة بصورة كافية للتداخل الجانبي لتكوين الرابطة باي.

من ناحية ثانية، يتداخل كل مدار من p مع مداري p متجاورين، وتنتج عن هذه التداخلات سحابتا الكترولن تشبه كلاهما الكعكة (دونات) وتقع إحدى الكعكتين أعلى مستوى نوى ذرات الكربون والثانية أسفله. أنظر (د) في الشكل 20.7، وتتفاعل الكترولونات المدار p في البنزين بأكثر من ذرتين وذلك فهي تشترك في تكوين أكثر من رابطة واحدة وقد وصفت هذه الالكترونات بأنها غير متمركزة. ويؤدي عدم تركز الالكترونات إلى نقص في الطاقة يفوق النقص الناتج عن تركز الالكترونات. ويطلق على هذا النقص طاقة عدم التركيز: ويعتبر كل من طاقة الرنين وطاقة عدم التمرکز مصطلحين متكافئين لشرح ظاهرة واحدة¹²، وهي:

تحتوي البنية على طاقة أقل إذا انتمى الالكترون في المدارات الجزيئية إلى أكثر من ذرتين.

وبين شكل (21.7) شكل مدارية مكافئة لبنيات ثاني أكسيد الكبريت ولجزيئات أيونات أخرى، ويوجد في كل هذه البنيات روابط سيجما وتداخل لمدارات p الرابطة للذرات. ويتضمن نظام الربط باي الناتج الكترولنا¹³ غير متمركز لأكثر من ذرتين.



شكل 1.72 الكترولونات باي Pi غير المتمركزة في بعض الجزيئات والأيونات المعروفة: (أ) SO_2 و O_3 و NO_2 (ب) CO_3 و SO_3 و NO_3 وقد حورت المسافات بين مدارات p للتوضيح وحددت روابط سيجما بخطوط سوداء

6-7 نظرية المدار الجزيئي

مقدمة عن نظرية المدار الجزيئي

عندما قدمنا نظرية التكافؤ (VB) لوصف الربط بين ذرتين كان المدخل إليها هو البنية الالكترونية للذرات المنفصلة، ثم جعلنا الذرتين تتقدمان نحو بعضهما حتى تم التداخل بين مداراتهما نصف المليئة لتشكيل مدارات جزيئية.

أما في نظرية (MO) فإن المدخل إليها يبدأ بترتيب معين للذرات في الجزيء بعد معرفة الأطوال بين النوى وموقع تلك النوى من القياسات الطيفية والتجارب الأخرى.

وإذا كان الجزيء ثنائي الذرية ، فإننا نبدأ بنواتين عاريتين تبعدان عن بعضهما مسافة تبلغ طول الرابطة ثم يتم حساب عدد من المعاملات الموجبة أو المدارات الجزيئية التي تحتلها الاكترونات في حالة انجذابها معا "نحو النواتين .

ويحدد عدد الاكترونات المساوي للعدد الكلي المرتبط بالذرتين المنفردتين ليرتبط بالمعاملات الموجبة او المدارات الجزيئية للجزيء كله . ونطبق قواعد اضافية الاكترونات الى المدارات الجزيئية بصورة مشابهة لقواعد اضافية الاكترونات للمدارات الذرية . وهذه القواعد هي مبدأ أوف با و قاعدة هوند ومبدأ با ولي للاستثناء .

وتعتبر نظرية (MO) تصويراً مثالياً لحركة جميع الاكترونات الجزيء الثنائي الذرية في مجال النواتين ، أكثر من ان تكون مقيدة لنواة واحدة من النواتين . ومع ذلك فإننا نجد ان الاكترونات عالية الطاقة هي التي تتداخل مع النواتين بدرجة واسعة . اما الاكترونات ذات الطاقة المنخفضة فيطلق عليها الكترونيات عدم الربط ويكون اتصالها بكرة واحدة فقط ولا تتأثر بالذرة الاخرى .

7 - 7 مدارات سيجما وباي الجزيئية

في حين نفترض نظرية (VB) ان مدار "أ" جزيء "أ" يتكون نتيجة تداخل مدارين ذرتين نجد ان نظرية (MO) نفترض ان مدارين جزيئين ينتجان من اتحاد مدارين ذرتين ، وإذا استخدمنا لغة الرياضيات فيمكننا القول ان المدارين الجزيئين ينتجان من اضافة وطرح المدارات الذرية التي تتداخل .

ويطلق لفظة مدار الربط على المدار الجزيئي الناتج من اضافة المدارات الذرية التي تتداخل مع بعضها (انظر σ_s و $2P_x$ في الشكل (22.7) في الشكل (23.7) .

ونظراً الى كثافة الاكترون تتركز بين النواتين في مدار الربط الجزيئي فان طاقة النظام تنخفض بالمقارنة مع طاقة المدارات الذرية المنفصلة .

ويطلق لفظ مدار عدم الربط على المدار الناتج من طرح المدارات الذرية الي تتداخل (انظر σ_s و $2P_x$ في الشكل (22.7) و π في الشكل (23.7))

وتتركز كثافة الاكترونات في مدار عدم الربط الجزيئي بعيداً عن المنطقة الموجودة بين النواتين . ويكون الناتج النهائي لاحتواء كثافة الكترون منخفضة بين النواتين المتنافرتين لذلك فان النواتين تتنافران وتزداد طاقة مدار عدم الربط بالمقارنة بمدارات الذرات المنفصلة .

ويطلق لفظ مدارات سيجما (σ) الجزيئية على المدارات الناتجة من اتحاد مداري لإعطاء المدارات الجزيئية (شكل 22.7 أ) وكما رأينا في نظرية (VB) تجد ان مدار σ يكون متناظر "أ" حول الخط الذي يمر عبر النواتين : ويرمز لمدار سيجما الرابط ب (σ_s) ولمدار سيجما الغير رابط أو المضاد للربط ب (σ_s^*) كما ينتج ايضاً "مداري سيجما جزيئين عند اتحاد مداري P بطريقة تصادم الرأس على امتداد محور X-

(شكل 22.7 ب) ويرمز الى مدارات الربط وعدم الربط بالرمزين :
 σP_x و $\sigma^* P_x$ على التوالي و تساعد الرسوم بالشكل (22.7) على ايضاح الازثار الفيزيائية لمدارات الربط وعدم الربط . ففي مدارات الربط تتجذب النواتان الموجهتان نحو الكثافة الاكترونية المركزة بينهما ويعطي هذا التجانب الربطة الكيميائية بين النواتين . ويؤدي نقص الكثافة الاكترونية بين النواتين في مدار عدم الربط الى تنافر بينهما مما يساعد على عدم الربط . وإذا تعادل في جزيء ما اثر عدم الربط فان ذلك يؤدي الى عدم ثبات الجزيء ومن ثم عدم وجوده كلياً.

وحينما تكون الرتبة صفرًا فإن الجزيء يكون غير ثابت كما هو الحال في

الجزيئات الاقترضية مثل He_2 و Ne_2 .

جدول 5.7 تعبئة المدارات الجزيئية

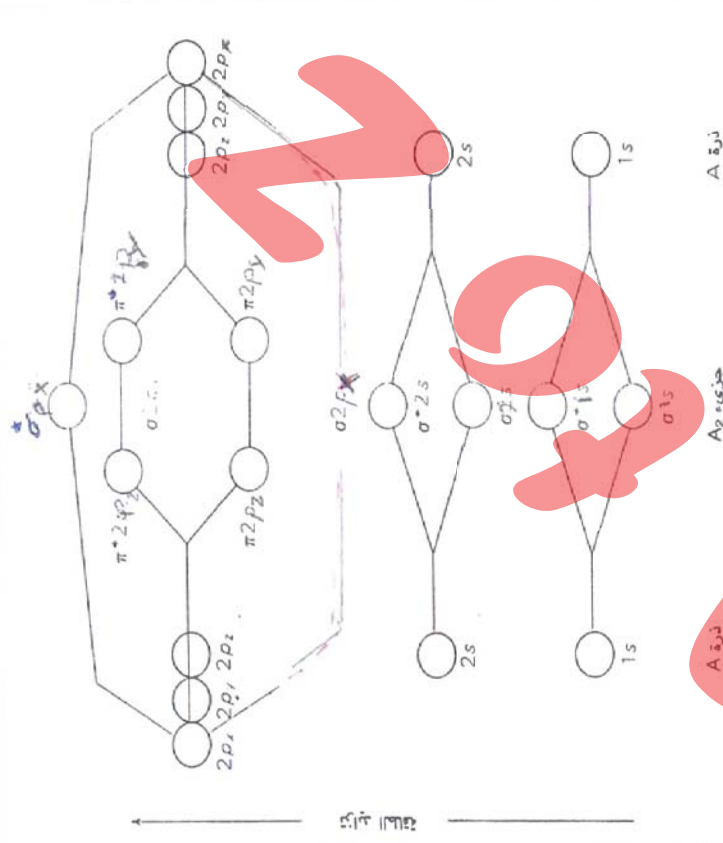
رتبة الطاقة	ترتيب MO^{a}	عدد الالكترونات e^-	الجزيء
1	$(\sigma 1s)^2$	2	H_2
0	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$	4	He_2
3	$\text{KK}(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2$	14	N_2
2	$\text{KK}(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^1 (\pi^* 2p_y)^1$	16	O_2
1	$\text{KK}(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^2 (\pi^* 2p_y)^2$	18	F_2
0	$\text{KK}(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^2 (\pi^* 2p_y)^2 (\sigma^* 2p_z)^2$	02	Ne_2

تمثل K المستوى الرئيسي 1 و تمثل KK الإلكترونات في كلتا الذرتين التي تشغل المدارين $1s$. والمجموع الكلي هو أربعة الكترونات. وتعامل هذه إلكترونات عدم ربط وتقرم إلى مدارات ذرية متصلة بنواها التابعة لها.

لقد سبق وشرحنا في الفقرة تحديد طاقات الربط للإلكترونات في الذرات بواسطة مطياف الضوئي الإلكتروني. وتعتبر دراسة الروابط وتعيين طاقاتها الاستخدام الرئيسي حالياً لمطياف الضوء الكتروني. ذلك أن الطيف الناتج من الجزيء يعطي صورة دقيقة لطاقة الربط لكل الكترون.

وانطلاقاً من قيم هذه الطاقات وباستعمال الترتيب الوارد بجدول 5.7 لطاقة الربط يمكننا استنتاج الإلكترونات المشاركة في مدارات الربط والأخرى المشاركة في مدارات عدم الربط والإلكترونات التي لا تشترك في الربط. ويبين الطيف الضوء الإلكتروني لجزيء النيتروجين N_2 وجود خمس قمم تحدد منها طاقات الربط التالية:

409.9eV, 37.3, 18.6, 16.8, 15.5 وتكتب بالصيغ التالية:



شكل 24.7 التدرج في طاقة المدارات من جزيئات ثنائية متجانسة وذات ذرات متشابهة. وتشير الدوائر السوداء إلى المدارات الذرية. وفي بعض الجزيئات نجد أن $2p$ فوق $\pi 2p$ وفي البعض الآخر نجد أنها في وضع معكوس حيث تشير النجمة إلى مدارات عدم الربط ويلاحظ التشابه بين مدارات $2p_x$ و $2p_y$.

ويوجد بالجدول 5.7 رصد لالكترونات المدارات الجزيئية MO لستة جزيئات ثنائية الذرية متجانسة نووياً. ويطلق لفظ رتبة الرابطة على عدد الروابط النهائية في الجزيء ونحسب بالمعادلة التالية :

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

$$\frac{(\sigma 1s)^2}{409.9} \quad \frac{(\sigma^* 1s)^2}{37.3} \quad \frac{(\sigma 2s)^2}{18.6} \quad \frac{(\pi 2p_y)^2}{16.8} \quad \frac{(\pi 2p_z)^2}{15.5} \quad \frac{(\sigma 2p_x)^2}{15.5}$$

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

اما القيمة العالمية نسبيًا وهي 409.9eV فتيبان الالكترونات المستوى الداخلي الاربعة تكون مرتبطة بقوة اكثر من الالكترونات الاخرى وانه من المنطقي اعتبارها بانها الالكترونات لا تشارك في الربط لأنها منجذبة بقوة بواسطة نوياتها المقابلة .

وتبين النتائج ان مداري $2p_y$ و $2p_z$ متشابهان في الطاقة وتتفق نتيجة البحث مع الرسم المبين في شكل (23.6) حالة الجزيء O_2 . في المراحل الاولى لتطور نظرتي (VB) و (MO) كانت البنية الالكترونية لجزيء الاوكسجين O_2 من احد الامور الغامضة في ذلك الوقت . وكان من المعتاد كتابة رموز لويس كالتالي



وعلى ضوء نظرية (VB) التقرينية كان للجزيء رابطة مزدوجة عادية تحتوي على رابطة سيجما ورابطة باي واحدة وكان هناك اتفاق بين رمز ثنية لويس ونظرية (VB) التقرينية في جميع الالكترونات O_2 كانت مزدوجة ومع ذلك فقد ثبت بالقياسات وجود الكترونين منفردين في الجزيء . وثبت ايضا "تأثير الاوكسجين بمجال مغناطيسي وانه يارا (مسابير) مغناطيسي موكدا بذلك وجود الالكترونات منفردة في الجزيء).

وكانت الاجابة على التساؤلات الخاصة بجزيء الاوكسجين دليلا "اكيدا" على نجاح نظرية (MO) فيما فشلت نظرية (VB) . فإثناء تعبئة المدارات الجزيئية بترتيب ازدياد الطاقة فيها على ضوء نظرية (MO) (شكل 24.7) يوضع الكترون واحد منفرد في كل من مداري π لهما طاقة متساوية وذلك قبل تعبئة اي من المدارين بالكترون معاكس (قاعدة هو نند) ويبين الشكل تطبيقا لهذه الخطوات في جزيء O_2 وتسبب الالكترونات المنفردة في مداري $2p_y^* \pi$ و $2p_x^* \pi$ في خاصية بارا مغناطيسية لجزيء O_2 كما تبين نظرية (MO) لمواد ديا (مغايرة) مغناطيسية مثل H_2 و N_2 و ان جميع الالكترونات بها تكون متزاوجة .

وتترجم صيغة (MO) المبينة في جدول 5.7 لجزيء O_2 والموضحة في الشكل (24.7) بتوقعنا وجود سبع قمم في طيف الضوء الكتروني O_2 او ست قمم حينما تطابق مدارات $1s$ * $1s$ كما هو الحال في جزيء .

وبين طيف O_2 الحقيقي عشرة قيم وقد نسبت القيم الاصلافية الى اثر دوران الالكترونات المفردة في مدارات * π عل الالكترونات الاخرى المتشابهة في دورانها .

وتتعدد طاقات ربط الالكترونات في المدارات الاخرى جزيئات على طبيعة دورانها وهل هو مشابه او معاكس لدوران الالكترونات في مدار * π 0 ان الفرق في طاقة الربط نتيجة دوران الالكترونات يكون كبيرا بدرجة كافية لكشفه في جميع المدارات باستثناء مدارات π ويوضح الشكل (25.7) طاقات الربط العشرة في الجزيء .

أسئلة وتمارين الفصل السابع

1- ما هو عدد روابط سيعهما وعدد روابط باي الموجودة في جزيء من كل من المركبات التالية :

C_2H_4	اتيلين
C_2H_2	استيلين
N_2H_4	هيدرازين
HCN	سيانيد الهيدروجين
CH_3CHO	است الدهيد

2- ما هو الأساس الذي تقوم عليه نظرية التهجين ؟ هل هناك علاقة بين التهجين وعدد الإلكترونات التكافؤية المركزية ؟ كيف تتوزع المدارات الهجينة فراغياً ؟

3- ما هو التهجين الذي تبديه الذرة المركزية في الجزيئات التالية : CH_4 ، NH_3 ، H_2O .

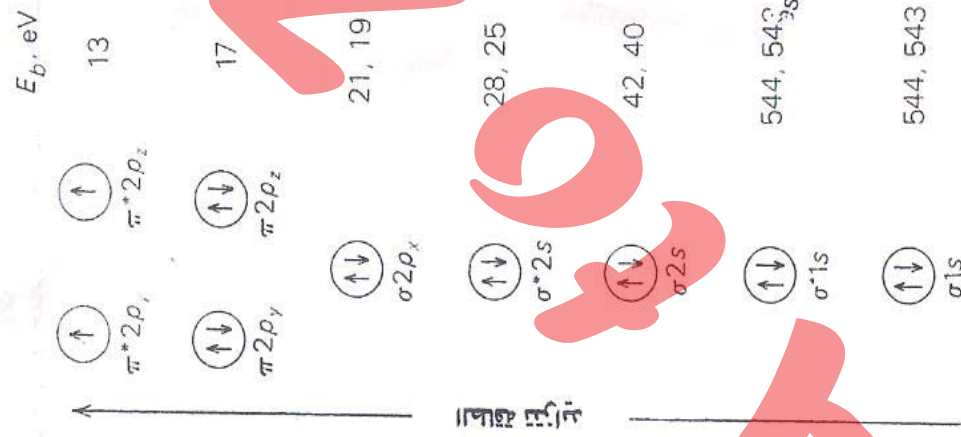
وماهي البنى الهندسية لها ؟ هل تعتقد أن الزوايا واحدة في البنى الثلاث، علل ذلك .

4- يشغل الأكسجين مركبات تحتوي على الشوارد التالية : O_2^{2-} ، O_2^- ، O_2^+ ،

ما هو التركيب الإلكتروني لهذه الشوارد ؟

ماهي رتبة الرابطة في كل منها ؟

أي من هذه الأنواع لها خواص بارامغناطيسية ؟



شكل 25.7 المدارات الجزيئية للأكسجين O_2 وبها عشر قيم لطاقة الربط اخذت من طيف الضوء الإلكتروني للجزيء O_2 وقد اختلفت القيم قليلا في خمسة مدارات بسبب الاثر الوقائي للإلكترونين من نوع π^* على الكترون له دوران متشابه بالمقارنة بالكترون له دوران غير متشابه 0

5- تعتبر الشاردة N^{3-} خطية ومتناظرة . اكتب الصيغ العنينية لهذه الشاردة .

6- يعتبر جزيء N_2 ثانياً جداً كما وأن طول رابطته قصيرة بينما يكون الرابطة في F_2 ضعيفاً نسبياً ، ولا يتكون جزيء Ne_2 ، وضح ذلك حسب نظرية MO .

7- تبلغ زاويتا الربطة في H_2O, NH_3 على الترتيب $107^\circ, 105^\circ$ بينما تبلغ زاويتا الربطة في H_2S, PH_3 ؟

8- باستخدام نظرية VB بين أن تركيب $AlCl_3$ مستوي له ثلاث روابط $Al - Cl$ متكافئة وزوايا 120° .

9- ما هو التركيب الإلكتروني لكل من HF, CN, CO .

ارسم التمثيل التخطيطي لمداراتها الجزيئية، استند من التمثيل السابق في تعيين رتبة الرابطة لكل من :



وأي من هذه الأنواع له خواص بارامغناطيسية ؟

10- ماهي أوجه الاختلاف والتشابه بين المدارات الجزيئية σ و π ؟ أيهما أمتن ؟

11- قارن بين تراكيب لويس ، (VB) ، (MO) للجزيئين O_2, N_2 .
ابحث ميزات كل منها على ضوء طول الروابط والخواص المغناطيسية لكل من O_2 ، NO .

12- يعتبر جزيء N_2 ثانياً جداً كما وأن طول رابطته قصيرة بينما يكون الرابطة في F_2 ضعيفاً نسبياً ، ولا يتكون جزيء Ne_2 . وضح ذلك حسب نظرية MO .

13- تبلغ زاويتا الربطة في H_2O, NH_3 على الترتيب $107^\circ, 105^\circ$ بينما تبلغ زاويتا الربطة في H_2S, PH_3 ؟

14- باستخدام نظرية VB بين أن تركيب $AlCl_3$ مستوي له ثلاث روابط $Al - Cl$ متكافئة وزوايا رابطة 120° .