كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء لا عضوية١

المحاضرة : **السادسة** /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 1

القسم النظري
لطلاب السنة الثانية
قسم الكيمياء

المحاضرة السادسة

للعام الدراسي 2025-2024

أستاذ المقرر
د. تمارة شهرلي

الرابطة المشتركة- بنية الجزيئات ثنائية الذرة غير المتجانسة

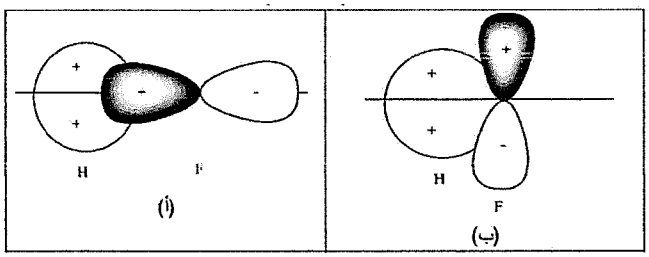
بنية بعض الجزيئات ثنائية الذرة غير المتجانسة:

جزيئة فلوريد الهيدروجين (HF) :

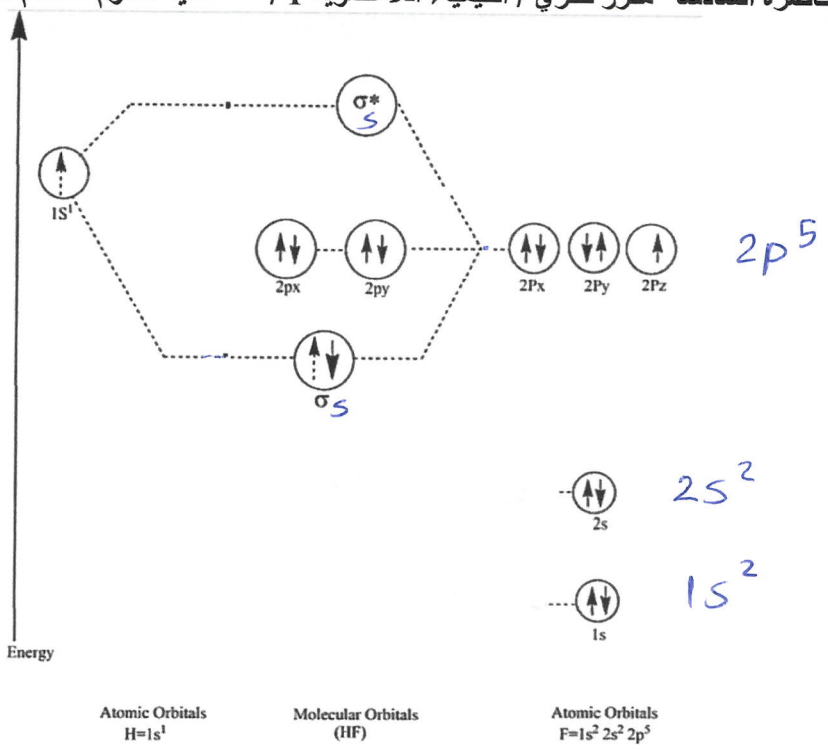
الترتيب الألكتروني للهيدروجين = $1s^1$

الترتيب الألكتروني للفلور = $1s^2 2s^2 2p^5$

إذا فرضنا إن محور الأصرة بين الفلور والهيدروجين (H-F) هو المحور السيني (X) فان الأصرة في هذه الحالة سوف تتكون نتيجة لتداخل أوربيتال (1S) من ذة الهيدروجين مع الأوربيتال ($2P_x$) من ذرة الفلور كما موضح بالشكل التالي (أ) بينما (ب) يوضح تداخل الأوربيتالين على المحور الصادي (y) مع ($2P_y$) :



الشكل (أ) يبين تداخل أوربيتال (1S) من ذرة الهيدروجين مع أوربيتال ($2P_x$) من ذرة الفلور ويعطي هذا النوع من التداخل أكبر تداخل ممكن للأوربيتال (1S) مع ($2P_x$) والأوربيتالين المتداخلين لهما نفس الأشارة بينما في الشكل (ب) الذي يبين تداخل أوربيتال (1S) من ذرة الهيدروجين مع أوربيتال ($2P_y$) من ذرة الفلور فأن التداخل بين الأوربيتالين يعطي إشارتين مختلفتين فيلغي أحدهما الآخر وتكون محصلة التداخل صفر. لذلك فأن الأصرة بين الهيدروجين والفلور تعود بصورة رئيسية إلى تداخل الألكترون الموجود في (1S) من ذة الهيدروجين مع الألكترون الموجود في ($2P_x$) من ذرة الفلور أما الألكترونات الموجودة في ($2P_y$) و ($2P_z$) في ذرة الفلور فأن طاقتها لا تسمح لها بالأمتزاج مع أي من أوربيتالات الهيدروجين وتكون الألكترونات في هذه الحالة موجودة في أوربيتالات جزيئية من نوع أوربيتالات لاترابطية (non-bonding) حيث إنها لا تؤدي الى منع الأرتباط كما إنها لاتؤدي إلى زيادة الأرتباط.



المخطط الطاقي لجزيء HF

رتبة الرابطة 1 = 2 \ 0-2 = رابطة احادية

الجزيء ديا مغناطيسي بسبب عدم وجود الكترونات مفردة

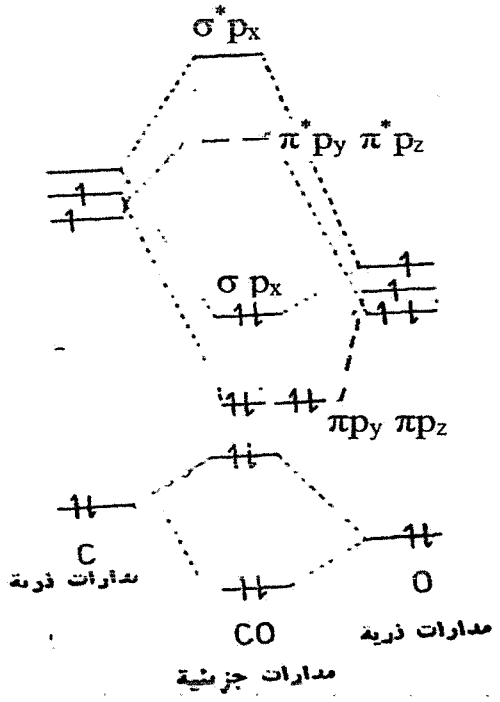
ملاحظة:

الهاليدات الأخرى أيضاً HCl, HBr , HI لها تراكيب مشابهة إلا أنها تستعمل مدارات $3P_x$, $4P_x$, $5\ P_x$ على الترتيب.

- جزيئة CO:

هناك أيضاً بعض الجزيئات الأخرى مثل جزيئة N_2 وجزيئات CN^-, NO^+ تتمتع بنفس البنية الالكترونية الجزيئية (نفس العدد من الالكترونات) .

$$C:(1S^2,2S^2,2P^2)+O(1S^2\ 2S^2\ 2P^4)$$

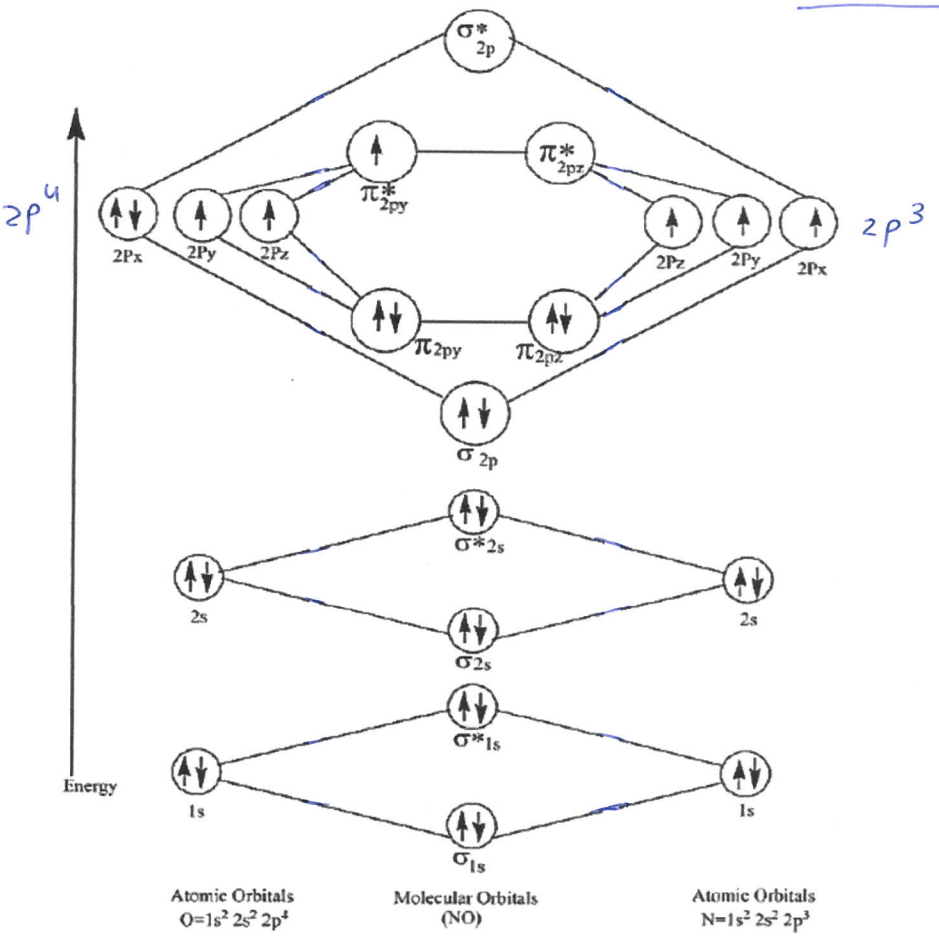


إن فرق الطاقة بين المدار 2S العائد للأكسجين والمدار 2S للكربون كبير لذلك لا يمكن حصول تركيب خطي بينهما فيبقى بذلك 2S العائد للأكسجين بمثابة مدار غير رابط، لذلك وجود الكترونات على مدارات غير رابطة يجعل الجزيئة CO مانحة للالكترونات.

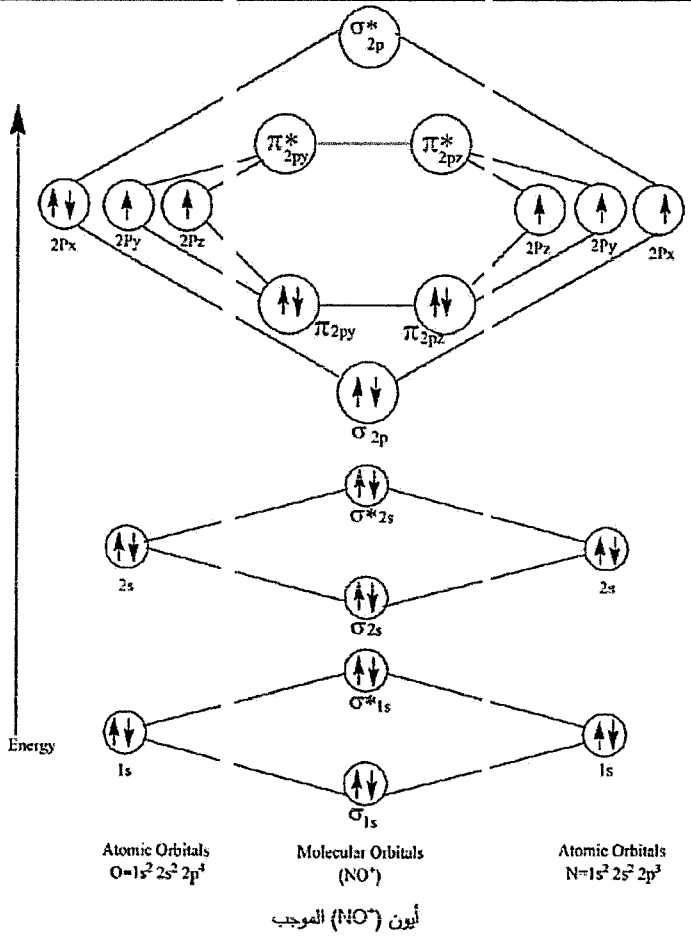
إن جميع مدارات الأكسجين طاقاتها أخفض من طاقات مدارات الكربون الموافقة وذلك لأن شحنة الأكسجين أكبر من شحنة نواة الكربون بوحدتين وهذا أيضاً يتفق مع كون كمون تشرد الأكسجين أكبر من كمون تشرد الكربون. أيضاً يلاحظ من الشكل أن الفرق في الطاقة بين المدارين 2P,2S في الأكسجين أكبر منها في الكربون

جزيئة (NO) :

في هذه الجزيئة تكون نتيجة امتزاج الأوربيتالات الذرية لذرتي النتروجين والأوكسجين مشابه لجزيئة الأوكسجين مع وجود فرق واحد هو وجود ألكترون واحد في الأوربيتال الجزيئي مضاد للأرتباط أو مانع الأرتباط (anti-bonding orbital) (π^*) ولهذا السبب فأن جزيئة (NO) تكون غير مستقرة وتفقد بسهولة هذا الألكترون المتواجد في الأوربيتال مضاد الارتباط مولدة أيون موجب (NO^+) يكون أكثر استقراراً من (NO) وله قوة آصرة أكبر من قوة الآصرة في (NO) .



المغناطيسية بارا



أيون (NO^+) الموجب

بنية بعض الجزيئات متعددة الذرات:

أ- الجزيئات الثلاثية الذرة الخطية: يوجد العديد من الجزيئات

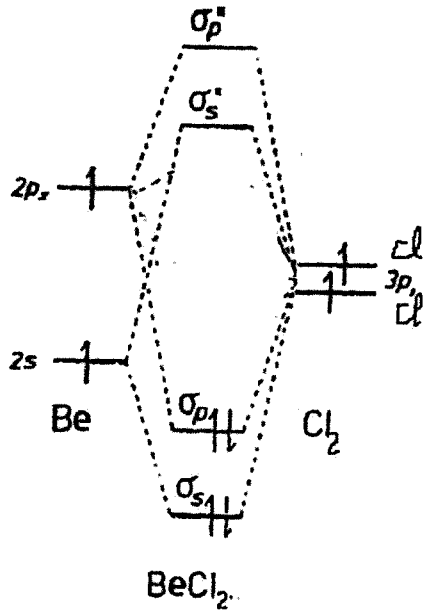
($\ldots N_2O, NO_2^+, CaCl_2, CS_2, BeH_2, CO_2, BeF_2, BeCl_2$)

- الجزيء $BeCl_2$:

في جزيء $BeCl_2$ فإنه يؤخذ في ذرة البيريليوم مـــدارين ذريـــين مناســـبين $2S$, $2P_x$ ولدى كل ذرة من ذرتي الكلور مدار $3P_x$، فأصبح لدينا أربع مدارات ذرية $2S, 2P_x, 3P_{x_1}, 3P_{x_2}$

التركيب الخطي لها تعطي أربع مدارات جزيئية نصفها رابط ونصفها معـــاكس للربط

$Cl_a - Be - Cl_b$ ويتشكل لدينا مدارات لارابطة ولكن لم نذكرها بالمخطط



2- الجزيئات المستوية المثلثية:

مثل الجزيئات $SO_3, NO_3^-, CO_3^{2-}, BF_3, BCl_3, BH_3$.

- جزيئة BCl_3:

لندرس جزيئة B Cl3 حسب طريقتي رابطة التكافؤ والمدارات الجزيئية.

تأخذ الجزيئة $B\ Cl_3$ بنية مثلثية مستوية والزوايا بين الروابط Cl - B - Cl هي 120^o.

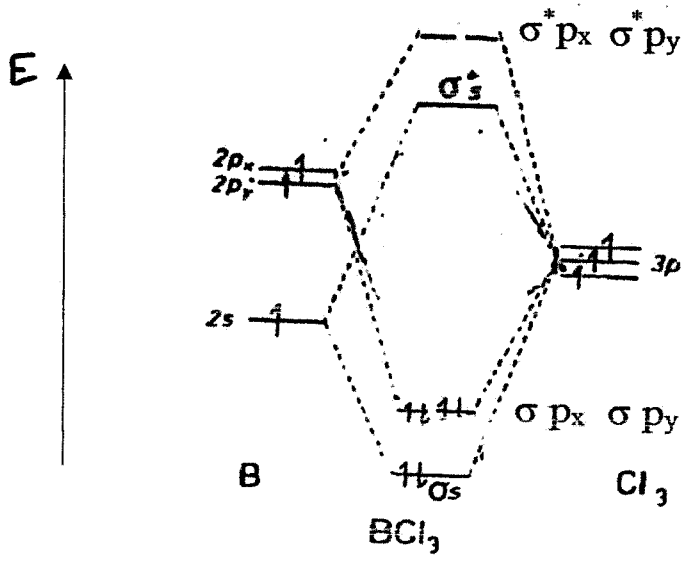
ذرة البور تأخذ التركيب الالكتروني $1S^2\ 2S^2\ 2P^1$ والمدارات التكافؤية فيها 2S , 2P التي يحصل بينها وبين 3P للكلور التغطية

ففي ذرة البور يمكن أن يرتقي الكترون من 2S إلى 2P وبالتالي تصبح بنيتها الالكترونية $2S^1\ 2P_x^1\ 2P_y^1$ التي تحوي ثلاث الكترونات فردية يمكن أن تشكل ثلاث روابط حيث تتزاوج مع الكترونات الكلور

نتبع نفس الطريقة التي اتبعناها من أجل الذرات الثلاثية الخطية ولكن هنا لـدينا أربع ذرات وستة مدارات ذرية:

(2S , $2P_x$, $2P_y$ من البور و $3P_x$ لثلاث ذرات من الكلور) ويوافـق ذلـك تشكل ستة مدارات جزيئية نصفها رابط والنصـف الآخـر معـاكس للـربط ($\sigma_{P_y}, \sigma_{P_x}, \sigma_S$) وثلاث مدارات معاكسة للربط $\sigma^*_{P_y}, \sigma^*_{P_x}, \sigma^*_S$

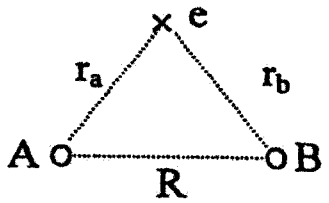
تتشكل المدارات الجزيئية σ في الجزيئة BCl_3 على حساب 2S , $2P_x$, $2P_y$ لذرة البور مع المدارات $3P_{x_a}, 3P_{x_b}, 3P_{x_c}$ لذرات الكلور الثلاثة



بما أن المدارات التكافؤية لذرات الكلور (الأكثر سلبية) تعتبر أكثر استقراراً من مدارات ذرة البور لهذا ستقضي الالكترونات على المدارات الجزيئية الرابطـة وقتاً أكبر في منطقة نوى ذرات الكلور منه حـول نـواة ذرة البـور وتكـون المدارات σ_x, σ_y في مثل هذه الجزيئات متوالدة (متساوية طاقياً)

2-طريقة رابطة التكافؤ:

وهي طريقة تقريبية و تتشكل الرابطة وفق هذه الطريقة نتيجة زوج(أو أكثر) من الالكترونات بحيث أن الزوج الالكتروني يربط نواتين فقط. أي يحصل تزاوج بين الكترونين عائدين لذرتين مختلفتين ويشكل زوج الكتروني رابط شاردة جزيء الهيدروجين أبسط الجزيئات حيث تتألف من نواتين والكترون واحد.



شاردة جزيء الهيدروجين

عندما يكون البعد بين النواتين كبيراً ،يمكن اعتبار بنيتين ممكنتين في إحداهما يرتبط الالكترون بنواة الهيدروجين A وتبقى B المؤلفة من بروتون واحد دون ارتباط عندها نرمز للبنية $H_AH_B^+$ ويمثلها التابع الموجي ψ_I.

أما البنية الثانية التي يكون فيها الالكترون حول النواة B وتبقى A على شكل بروتون ونرمز لها بالبنية $H_A^+ H_B$ ويمثلها التابع ψ_{II}.

طبعاً هاتين البنيتين تمثلان حالتين متساويتين من الطاقة.

فإذا كان البعد بين النواتين لا نهائي فإن ψ_I, ψ_Π سوف تمثل بدقة التابع الممثل لحركة الالكترون حول A , B على الترتيب. عند تقريب النواتين من بعضهما فسوف نحصل على جملة جديدة وعندها لن يصلح أي من التابعين في تمثيل حالة الجملة الجديدة وعندئذ نفترض أنه يمكن الحصول على تمثيل أفضل باخذ تركيب خطي للتابعين ψ_I, ψ_Π ويكون عندها التابع الموجي للجزيء بالشكل

$$\psi = C_I \psi_I + C_{II} \psi_{II}$$

لكن ψ_I, ψ_Π يمثلان سويتين متساويتين بالطاقة أي يساهمان بقدر متساو في التابع ψ وبالتالي يمكن البرهان أنه يوجد تركيبين خطيين.

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I + \Psi_{II})$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{2}}$ قيمة تقريبية لثابت التنظيم.

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I - \Psi_{II})$$

يمكن بالنتيجة أن نلخص ما يحدث عندما يقترب بروتون من ذرة الهيدروجين وعندما تكون النواتين بعيدتين تكون الكثافة الالكترونية هي كثافة الالكترون الوحيد الموجود حول ذرة الهيدروجين. عندما تقترب النواتين من بعضهما تنشأ قوى هي من جهة قوى تجاذب بين الالكترون والنواة ومن جهة ثانية قوى تدافع بين النواتين وهذا نفسه أيضاً يمكن أن يحدث امكانية ارتباط الالكترون بالنواة الأخرى ويحصل بذلك تأثير طنيني مما يؤدي الى تركيز الشحنة الالكترونية بين النواتين مما يؤدي إلى إضعاف قوى التدافع بينهما.

الطنين

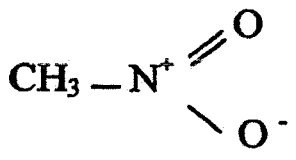
ترتبط هذه الكلمة بطريقة رابطة التكافؤ فعند وصفنا لجزيء الهيدروجين وجدنا انه لا يمكن تمثيله ببنية افتراضية واحدة. فلقد وصفنا جزيء الهيدروجين بتابع موجي الذي يمثل التركيب الخطي للتابعين الموجيين Ψ_I, Ψ_{II} اللذان يمثلان بنيتان افتراضيتان ، إذاً حالة الجملة الحقيقية توصف غالباً بطنين بين الحالتين الممثلتين بـ Ψ_I, Ψ_{II} أو يمكن أن نقول أنه يوجد طنين بين البنيتين.

فقد جرت العادة على تمثيل الارتباط في H_2 بالشكل التالي:

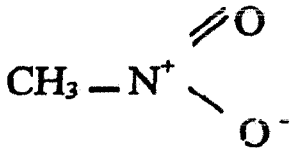
$$H:H \Leftrightarrow H^+:H^- \Leftrightarrow H^-:H^+$$

ـ نترو الميتان الذي يمثل الارتباط فيه بالشكلين التاليين:

إذا اعتبرنا أن الأنوية تحتل مواقع ثابتة يكون:



I ψ_I



II ψ_{II}

فمن دراسة عدد من الجزيئات التي تحوي الآزوت والأكسجين إن الرابطة المضاعفة بينهما اقصر بكثير من الرابطة المفردة بينهما ولكن التجربة بينت أن الرابطتين بين الآزوت والأكسجين في هذا الجزيء متساويتان طولاً وكل منهما ($1,22A^o$) إذاً فالحالة الواقعية للجزيء تمثل بالبنيتين الافتراضيتين معاً I , II أي التابع الموجي نحصل عليه بتركيب خطي:

$$\psi = N(C_1\psi_1 + C_2\psi_2)$$

أي بدمج البنيتين بحيث تشارك كل بنية بالتساوي في التركيب الخطي وذلك لتساوي طاقتيهما ولأن المواقع النسبية للنوى فيهما واحدة والبنيتان تحويان نفس العدد من الالكترونات الفردية وهو (صفر).

ـ جزيء البنزن C_6H_6:

فالبنزن ثابت للغاية كيميائياً وذلك رغم أن الصيغة البنيوية التي وضعها كيكولية تحوي ثلاث روابط مضاعفة وأن الجزيء مستو تماماً وجميع روابطه متساوية.

يمكن كتابة الصيغ التقليدية الخمس:

صيغ كيكولييه

صيغ ديوار

تمثل كل بنية بتابع موجي وبالتالي فإن البنية الواقعية لجزيء البنزن تمثل بالتابع Ψ.

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3 + C_4\Psi_4 + C_5\Psi_5$$

يجب هنا التنويه أنه لا يقابل صيغ الطنين الكيميائية أي مركبات كيميائية حقيقية فلا نستطيع أن نقول مثلاً أن مادة البنزن تحوي نسباً متساوية من الصيغتين:

بل كل ما نستطيع قوله هو أن للبنزن صيغة واحدة لا يمكن وصفها أو رسمها كما تكتب وترسم الصيغ الأخرى، بل إنها طنين بين عدة صيغ لا يقابل أياً منهما جسم كيميائي حقيقي

انتهت المحاضرة

مكتبة A to Z