كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء لاعضوية ١

المحاضرة : السادسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

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 2023-2024

أستاذ المقرر
د. تمارة شهرلي

الرابطة المشتركة- بنية الجزيئات ثنائية الذرة غير المتجانسة

بنية بعض الجزيئات ثنائية الذرة غير المتجانسة:

- جزيئة HF:

التركيب الالكتروني لذرتي الهيدروجين والفلور هو:

$H : 1S^1$

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

أي أن المدار الجزيئي يجب أن يكون ناتجاً عن التركيب الخطي للمدار 1S لذرة الهيدروجين مع أحد المدارات الذرية لـــ F.

تبين الدراسات الطيفية أن سوية طاقة المدارين 1S , 2S في ذرة الفلور أخفض بكثير من أن تقوم بعملية التركيب مع المدار الذري 1S للهيدروجين لأننا كما رأينا سابقاً أن الالكترونات الداخلية لا تقوم بعملية الربط بل تبقى في مـــداراتها الذرية.

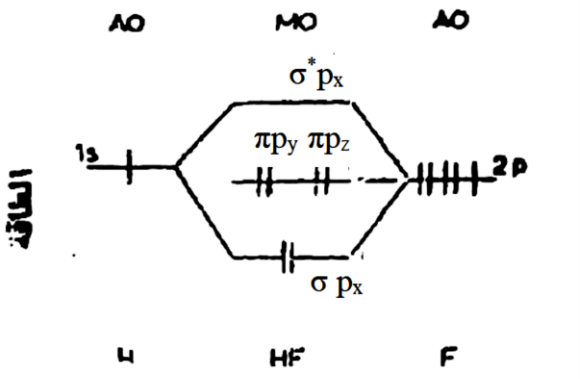
أما مدارات 2P في الفلور فإنها المدارات ذات الطاقة المناســبة، وباعتبـــار ان المحور x هو محور الجزيء H-F فإن المدار 2Px هو المدار المناسب للربط أيضاً.

إذاً فتداخل المدار 2Px للفلور مع 1S للهيدروجين أكبر من التداخل مع كل من المدارين 2Py , 2Pz.

إن تداخل 2Px مع 1S أكبر بكثير من تداخل 2Py , 2Pz فتداخل المدار 1S مع كل من الانتفاخين في 2Py , 2Pz يلغي أحدهما الآخر ولذلك يتم الربط في هذه الجزيئة بين الكترون 1S الهيدروجين والكترون 2Px من الفلور أما بقية الالكترونات فتبقى في مكانها في مداراتها الذرية

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

الجزيء ديا مغناطيسي بسبب عدم وجود الكترونات مفردة



المخطط الطاقى لجزيئة HF

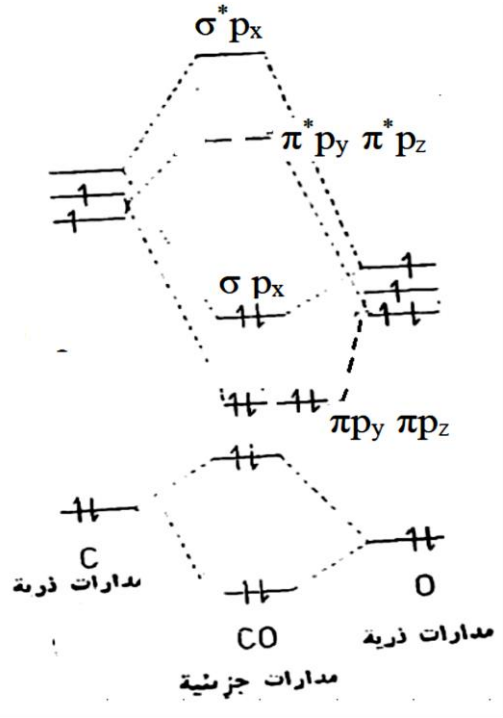
ملاحظة:

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

بنية بعض الجزيئات متعددة الذرات:

1- الجزيئات الثلاثية الذرة الخطية: يوجد العديد من الجزيئات

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

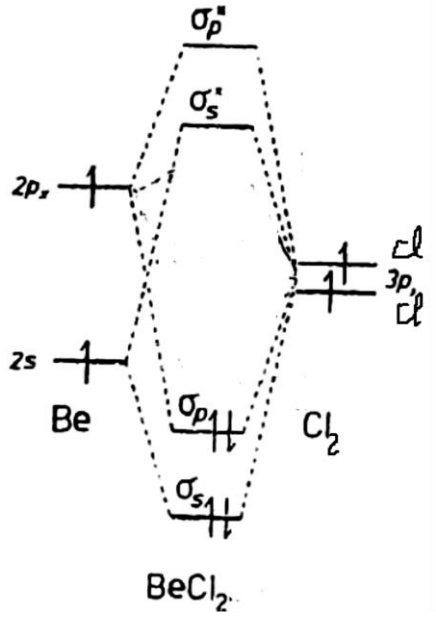
- الجزيء $BeCl_2$:

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 $3P_{x_2}, 3P_{x_1}, 2P_x, 2S$

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

- جزيئة BCl_3:

~~ندرس جزيئة $B\,Cl_3$ حسب طريقتي رابطة التكافؤ والمدارات الجزيئية~~

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

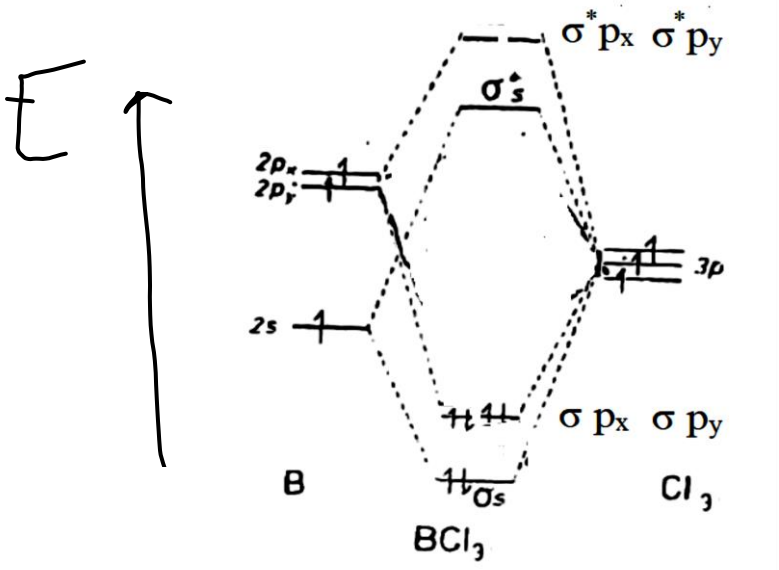
ذرة البور تأخذ التركيب الالكتروني $1S^2\ 2S^2\ 2P^1$ والمدارات التكافؤية فيها 2P , 2S التي يحصل بينها وبين 3P للكلور التغطية

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 لدينا أربع ذرات وستة مدارات ذرية:

($2P_y$, $2P_x$, 2S) من البور و $3P_x$ لثلاث ذرات من الكلور) ويوافق ذلك تشكل ستة مدارات جزيئية نصفها رابط والنصف الآخر معاكس للربط ($\sigma_{P_y}, \sigma_{P_x}, \sigma_S$) وثلاث مدارات معاكسة للربط $\sigma^*{}_{P_y}, \sigma^*{}_{P_x}, \sigma^*{}_S$

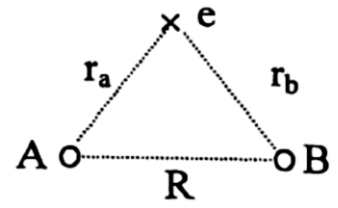
تتشكل المدارات الجزيئية σ في الجزيئة $B\,Cl_3$ على حساب $2P_y$, $2P_x$, 2S لذرة البور مع المدارات $3P_{x_c}, 3P_{x_b}, 3P_{x_a}$ لذرات الكلور الثلاثة



بما أن المدارات التكافؤية لذرات الكلور (الأكثر سلبية) تعتبر أكثر استقراراً من مدارات ذرة البور لهذا ستقضي الالكترونات على المدارات الجزيئية الرابطة وقتاً أكبر في منطقة نوى ذرات الكلور منه حول نواة ذرة البور وتكون 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

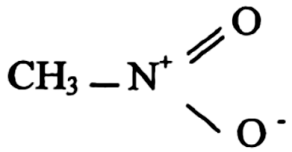
ترتبط هذه الكلمة بطريقة رابطة التكافؤ فعند وصفنا لجزيء الهيدروجين وجدنا انه لا يمكن تمثيله ببنية افتراضية واحدة. فلقد وصفنا جزيء الهيدروجين بتابع موجي الذي يمثل التركيب الخطي للتابعين الموجيين Ψ_I, Ψ_{II} اللذان يمثلان بنيتان افتراضيتان ، إذاً حالة الجملة الحقيقية توصف غالباً بطنين بين الحالتين الممثلتين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

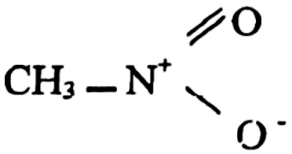
$$H:H \Leftrightarrow H^+:H^- \Leftrightarrow H^-:H^+$$

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 منها ($1,22A^o$) إذاً فالحالة الواقعية للجزيء تمثل بالبنيتين الافتراضيتين معاً I , II أي التابع الموجي نحصل عليه بتركيب خطي:

$$\Psi = N(C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2)$$

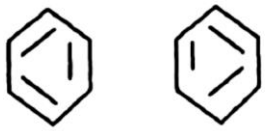
أي بدمج البنيتين بحيث تشارك كل بنية بالتساوي في التركيب الخطي وذلك لتساوي طاقتيهما ولأن المواقع النسبية للنوى فيهما واحدة والبنيتان تحويان نفس العدد من الالكترونات الفردية وهو (صفر).

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 ديوار

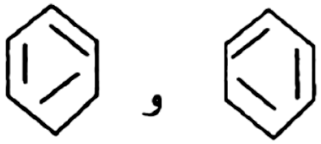


صيغ كيكولييه

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