كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء لا عضوية١

المحاضرة : السابعة /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 السابعة

أستاذ المقرر
د. تمارة شهرلي

التكافؤ الموجه – دراسة المركبات وفق نظرية رابطة التكافؤ

التكافـــؤ الموجـــــه:

– تداخل المدارات: وجدنا أن

طريقة المدارات الجزيئية ورابطة التكافؤ تعطي علاقة طاقة الرابطة التي تحوي التكامل $\int \phi_A \phi_B dv$ حيث يؤخذ التكامل في الفراغ كله. وستكون قيمة التكامل صغيرة في حالة كون ϕ_A, ϕ_B صغيرين ولكن عندما تكـــون قيمـــة التـــابعين السابقين كبيرة نوعاً ما في اللحظة نفسها(أي عندما تشغل المـــدارات الذريـــة المنطقة نفسها من الفراغ) يصبح للتكامل معنى وأهمية.

ولهذا يطلق على التكامل $\int \phi_A \phi_B dv$ اسم تكامل التداخل وقد ذكرنا ســـابقاً أن تداخل المدارات الذرية لا يؤدي إلى تشكيل رابطة ثابتة إلا إذا توفرت بعـــض الشروط الأخرى كأن يكون للمدارين الذريين قيمتان متقاربتـــان للطاقـــة، وأن يكون لهما التناظر نفسه. ويبرز الشرط الأخير هذا نظراً لأن لبعض المـــدارات (مثل مدارات P ومدارات d) انتفاخات بإشارات مختلفة وتنفصل عن بعضـــها بمستويات عقدية. ويجب أن نتذكر دوماً شروط التناظر عندما نأخذ مسألة تداخل المدارات بعين الاعتبار.

والآن يمكننا الحصول على تفسير كيفي للتكافؤ الموجـــه إذا فرضـــنا أن قـــوة الرابطة المشتركة متناسبة مع مقدار التداخل ولنبحث في تداخل المدارات:

ـ المدارات S:

مدارات S متناظرة كروياً ولهذا فتداخلها يكون واحد في جميع الاتجاهات.

ـ تداخل المدارات P:

فكما وجدنا سابقاً في حالة الجزيء F_2 أن الرابطة ناشئة من تـــداخل المـــدارين الذريين $2P_x$ وفي هذه الحالة تكون الكثافة الالكترونية أعظمية على المحور X وبالامكان الحصول على تداخل أعظمي من أجل بعد معين بـــين النـــواتين إذا تشكلت الرابطة في هذا الاتجاه.

وباعتبار أن التداخل الكبير بين المدارات يؤدي إلى تشكيل رابطة قوية فإننا نستطيع اعتبار قوة الرابطة متعلقة بنوع المدار الذي تتشكل منه.

ولقد أشار بولينغ أن مدارات P باعتبارها متمركزة حول اتجاهات معينة فهي تتداخل بصورة أفضل من مدارات S التي لها نفس العدد الكوانتي الرئيسي (n) من أجل بعد معين بين النواتين. فإذا كان نصف قطر المدار (3S) هو (r) يمكن البرهان على أن طول محور المدار 3P اعتباراً من النواة إلى سطحه الحدودي يساوي $\sqrt{3}r$، وبالتالي فإن قوة الرابطة التي يشكلها المدار P تساوي تقريباً $\sqrt{3}$ مرة أكبر من قوة الرابطة التي يشكلها مدار S.

يمكن الاستفادة مما سبق في دراسة الجزيئات متعددة الذرات:

مفهوم التهجين

هو تداخل أوربيتالين أو أكثر (متقاربين في الطاقة) في الذرة نفسها لتنتج أوربيتالات مهجنة متساوية في الطاقة.

شروط التهجين :

1- يحدث التهجين في الذرة نفسها ، وأحياناً يحدث بعد اثارة الذرة.

2- يحدث التهجين بين أوربيتالات مختلفة و متقاربة في الطاقة .

3- عدد الأوربيتالات المهجنة يساوي عدد الأوربيتالات النقية الداخلة في التهجين .

4- الأوربيتالات المهجنة متساوية في الطاقة .

5- الاوربيتالات المهجنة أكثر بروزاً من الأوربيتال العادي؛ مما يسهل عملية التداخل.

تفسير قيم الزوايا بين الروابط :

الأوربيتال المهجن هو إلكترون سالب ، ولكي يُخفض التنافر بين الأوربيتالات لأقل قدر ممكن فإن الأوربيتالات تأخذ أشكالاً فراغية لتشكل زوايا محددة فيما بينهما وتحدد الشكل الفراغي للجزيء.

ملاحظة: هناك عدة أنواع من المدارات الهجينة ، مثل:

- **التهجين من نوع SP (تهجين مدارين ذريين) ويكون الجزيء خطي بزاوية (180^0) مثل جزيء كلوريد البيريليوم $BeCl_2$.**
- **التهجين من النوع SP^2(تهجين ثلاثة مدارات ذرية) ويكون للجزيء بنية زاوية بقياس (120^0) مثل جزيء BH_3 .**
- **التهجين من النوع SP^3 (تهجين أربعة مدارات ذرية) وتكون البنية الفراغية للجزيء على شكل هرم رباعي وجوه مثل جزيء الميثان CH_4 .**
- **التهجين من النوع SP^3d (تهجين خمسة مدارات ذرية) وتكون البنية الفراغية للجزيء على شكل هرم مثلث مضاعف مثل جزيء PCl_5 .**
- **التهجين من النوع SP^3d^2 (تهجين ستة مدارات ذرية) وتكون البنية الفراغية للجزيء على شكل ثماني وجوه مثل جزيء SF_6 .**

البنية الفراغية للمدارات المهجنة	نمط التهجين
خطي	S P
مثلث مستوي	SP^2
رباعي الوجوه مربع مستوى	SP^3 , Sd^3 d^{1} $d\ SP^2$
هرم مثلثي مضاعف	dSP^3 , SP^3d
ثماني وجوه	d^2SP^3 , SP^3d^2
هرم خماسي مضاعف	d^3SP^3
هرم سداسي مضاعف اثني عشري الوجوه	$d^4\ SP^3$

خطوات دراسة المركب وفق نظرية رابطة التكافؤ:

1- **كتابة التوزيع الالكتروني للذرات المكونة للجزيء .**
2- **يجب أن يكون عدد المدارات الذرية التي تحتوي الكترونات فردية مساوياً لعدد المرتبطات ،وفي حال عدم وجود مدارات ذرية (تحتوي الكترون فردي) كافية نقوم باثارة الذرة.**
3- **تحديد نوع التهجين من خلال تحديد المدارات الذرية التي تتداخل للحصول على المدارات الهجينة بحيث يكون : عدد المدارات الذرية الداخلة في التهجين يساوي عدد المدارات الهجينة الناتجة، وتكون المدارات الهجينة متساوية في الطاقة**
4- **تحديد أنواع الروابط في الجزيء مع العلم أن الرابطة σ تتشكل على حساب المدار الهجين (تداخل رأسي بين مدار هجين من الذرة المركزية ومدار ذري من المرتبطة) ، أما الرابطة π تتشكل على حساب المدارات الذرية (تداخل جانبي بين مدار ذري من الذرة المركزية ومدار ذري من المرتبطة).**
5- **تحديد البنية الفراغية ورسم الشكل الفراغي.**

بنية بعض الجزيئات متعددة الذرات:

وذلك حسب طريقة رابطة التكافؤ.

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 $BeCl_2$

لنأخذ الجزيء $BeCl_2$، فهنا يمكن أن نتصور أن الارتباط يحصل على مرحلتين المرحلة الأولى هي أن ذرة Be تستخدم مدارها $2P_x$ مع مدار الكلور $3P_x$ وتشكل رابطة محددة قوية (σ) ويكون التداخل أعظمياً عندما يكون المدارين على استقامة واحدة.

أما المرحلة الثانية حيث تتم على حساب مدار 2S لذرة البيريليوم المتناظر كروياً ويتداخل بنفس المقدار بجميع الاتجاهات مع $3P_x$ لذرة الكلور الثانية وهي أقل وضوحاً (قوة) من الرابطة الأولى.

إن التنافر بين ذرتي الكلور وبين الزوجين الالكترونيين الرابطين يؤدي إلى تكبير الزاوية Cl - Be - Cl ولكن لا يمكن التنبؤ نظرياً بقيمة هذه الزاوية.

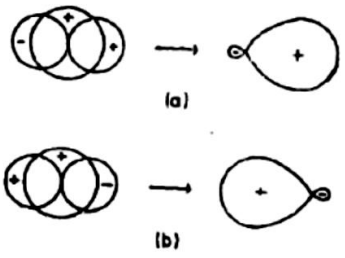
اذاً نلاحظ تشكل رابطتين (σ) من مداري البيريليوم المختلفين ($2P_x$,2S) وتمثل عندها البنية بزاوية غير محدودة ورابطتين مختلفتين طولاً ومتانة.

لكن من المعروف أن الرابطتين في $BeCl_2$ وفي مركبات اخرى للبيريليوم الثنائي التكافؤ بأنها على استقامة واحدة وهما متكافئتان طولاً ومتانة، لتفسير ذلك يبدو من الضروري اعتبار أن ذرة البيريليوم تستخدم في ارتباطها مدارين متكافئين ولذا نفترض أن ذرة البيريليوم لا تستخدم المدارين البسيطين 2S, $2P_x$ وإنما تستعمل مدارين ناشئين عن دمجهما أو تركيبهما. ولايضاح ذلك كما وجدنا سابقاً للتعرف على سويات الطاقة في ذرة ما يكون بحل معادلة موجية معينة والحصول على حلول مناسبة مثل (ψ_{2S} ,ψ_{2P_x} ,.....) وكل من هذه التوابع يمثل سوية طاقة أو مدار يتسع لالكترونين متعاكسين في لفهما الذاتي، فإذا كان كل من ψ_2S و ψ_{2P_x} حل للمعادلة الموجية لذرة البيريليوم فإن تركيبهما الخطي حل أيضاً وبالتالي أصبح بإمكاننا وصف مدارات أخرى ممكنة ناشئة عن تركيب أو تهجين المدارات الذرية البسيطة اي نحصل على تابعين متكافئين جديدين يمثلان مدارين واقعين على استقامة واحدة.

$$\psi_{SP(I)} = \sqrt{1/2}\left(\psi_{2S} + \psi_{2P_x}\right)$$

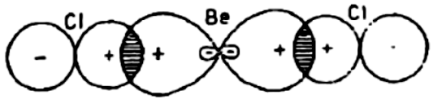
$$\psi_{SP(II)} = \sqrt{1/2}\left(\psi_{2S} - \psi_{2P_x}\right)$$

أي عند دمج مدار واحد من (S) ومدار واحد (P) يؤدي إلى تشكيل مدارين هجينين من نوع (SP) لهما قدرة كبيرة على التوجه وكل منهما يبرز على المحور أكثر من P الأصلي المساهم في تشكيلهما والشكل يبين تشكل المدارات SP الهجينة



تشكل المدارات الهجينة SP

وهكذا يمكن اعتبار الجزيء $BeCl_2$ ناشئاً من تداخل كل من مداري البيريليوم الهجينين SP مع المدار $3P_x$ من كل ذرة من ذرتي الكلور وتتشكل رابطتين (σ) متكافئتين وعلى استقامة واحدة



تشكل الرابطتين في $BeCl_2$

وهكذا تتشكل رابطتان متمركزتان تحوي كل منهما الكترونين.

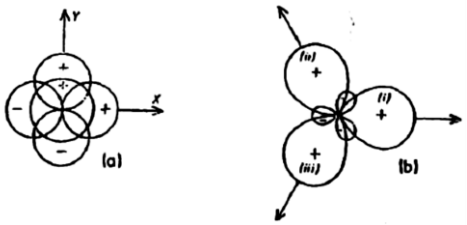
2- الجزيئات المستوية المثلثية:

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

- جزيئة BCl_3:

يتم في ذرة البور دمج المدارات الثلاث $2S$, $2P_x$, $2P_y$ ونحصل بذلك على ثلاث مدارات هجينة من نوع SP^2

يوضح الشكل تشكل المدارات الهجينة الثلاثة نتيجة لدمج المدارات الذرية $2S$, $2P_x$, $2P_y$.



من الشكل نلاحظ تشكل المدارات الهجينة حيث تتركز الغمامات في مستوي واحد وذلك لأن المدارين $2P_x$, $2P_y$ واقعين في مستوي واحد والروابط B - cl من نوع σ ناشئة من تداخل المدارات الهجينة الثلاثة SP^2 في ذرة البور مع المدارات $3P_x$ في ذرات الكلور الثلاثة.

3- الجزيئات رباعية الوجوه:

يوجد العديد من الجزيئات رباعية الوجوه وسنأخذ مثال عليها جزيئة الميتان CH_4 حيث تتمتع جزيئة الميتان ببنية رباعية الوجوه

- جزيء الميتان CH_4 :

تعدّ هذه البنية رباعي وجوه منتظم إذا أدخلت ذرة الكربون في مركز المكعب أما ذرات الهيدروجين فتقع في الرؤوس المتقابلة في الموضع، حيث تبدأ بداية المحاور الإحداثية من مركز المكعب، وتتوجه المحاور عمودية على الوجوه في مركزها.

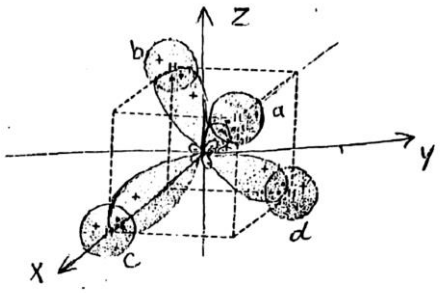
ذرة الكربون تملك البنية الالكترونية : $C: 1S^2\ 2S^2\ 2P^2$

وعندما تتهيج نحصل على البنية التالية: $1S^2 2S^1\ 2P_x^1\ 2P_y^1\ 2P_z^1$

فنحصل بالنتيجة على أربع الكترونات فردية

يحدث اندماج للمدارات الأربعة P,S لذرة الكرَبون $2P_3, 2P_4, 2P_x, 2S$.

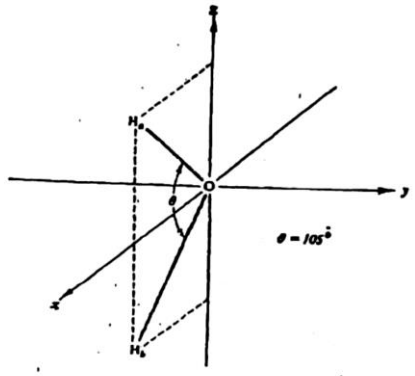
ونحصل بذلك على أربع مدارات هجينة SP^3 تتوجه نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم عندها سوف تنشأ الروابط من تداخل المدار (1S) لأربعة ذرات هيدروجين مع المدارات الهجينة الأربعة مشكلة أربع روابط σ



بنية الجزيئة CH_4

- جزيء الماء H_2O

تعتبر جزيئة الماء مثالاً واضحاً على الجزيئات الثلاثية الزاويّة



توضع ذرات الأكسجين والهيدروجين بالنسبة للمحاور الإحداثية

فإذا اعتبرنا أن ذرة الأكسجين واقعة في مبدأ الإحداثيات عندها نلاحظ أن ذرتي الهيدروجين ستكونان واقعتان في المستويYX وعلى مسافة واحدة من المحور (z) بالاتجاه الموجب والسالب له وتشكل الرابطة O-H زاوية مقدارها(104,5)

في جزيئة الماء كما لاحظنا التغطية الحاصلة بين المدارات لتشكيل رابطتين (σ) من المدارات (2P ,2S) لذرة الأكسجين و($1S_a$, $1S_b$) لذرات الهيدروجين وإذا فرضنا أن التغطية تحصل فقط بين ($2P_x$,$2P_z$) من الأكسجين مع ($1S_a$,$1S_b$) لذرات الهيدروجين فعندها يجب أن تكون الزاوية بين الرابطتين O-H (90^o) (وذلك لأن $2P_x$, $2P_z$ متعامدتان) أي أن التغطية بين ($2P_x$,$2P_z$) و ($1S_a$, $1S_b$) يجب أن تحصل بصورة متكافئة

يمكن تفسير ذلك إذا اعتبرنا أن الالكترونات التكافؤية الثمانية في جزيء H_2O ستشغل المدارات الهجينة SP^3

أي أنه يحصل في ذرة الأكسجين تهجين من النمط SP^3 للمدارات ($2P_z$, $2P_y$, $2P_x$, 2S) وبالتالي نحصل على أربعة مدارات هجينة تتجه نحو رؤوس رباعي وجوه إلا أن اثنين منها يحوي كل منها الكتروناً فردياً واثنين آخرين يحوي كل منها زوجاً الكترونياً، فيتم التداخل بين المدارين الهجينين

ومداري (1S) لذرتي الهيدروجين ونحصل على رابطتين (σ) إلا أن المدارين الهجينين الآخرين يحويان زوجين الكترونين غير رابطين وهي تنتشر بالفراغ بشكل أكبر من الأزواج الرابطة لذلك فهي ستمارس ضغطاً على الأزواج الرابطة مما يؤدي إلى ضغط الزاوية من ($109,3^o$) في رباعي الوجود المنتظم إلى ($104,5^o$) في جزيئة الماء.

وبطريقة مشابهة يتوقع الحصول على ثلاث روابط متعامدة في جزيئات NH_3 و PH_3 و AsH_3 و SbH_3 نتيجة تداخل مدارات (S) لذرات الهيدروجين مع مدارات P الثلاثة المتعامدة في الآزوت والفوسفور والزرنيخ والأنتموان. وهنا أيضاً زوايا الارتباط لا تساوي $^o(90)$ وإنما هي:

NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
$107,3^o$	$93,3^o$	$91,8^o$	$91,3^o$

حيث نلاحظ أن الزاوية تزداد قرباً من (90^o) كلما انتقلنا من $NH_3 \rightarrow SbH_3$ وذلك لزيادة طول الرابطة فيها.

انتهت المحاضرة