كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة : كيمياء عامة١

المحاضرة : السابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

# الفصل السابع

# نظرية رابطة التكافؤ- المدارات الجزئية

## مقدمة:

كانت الآراء التي قدمتها العلامة لويس عن الربط المشترك منعطفاً هاماً في دراسة الجزيئات وخاصةً ما تعلق بالرابطة المشتركة وتكونها من زوج من الالكترونات تقدمها ذرتين .وكان ذلك مدخلا" لدراسات اكثر عمقا اعتمدت على تقدم تقني كبير. وقد تم في الفصل الرابع وصف للذرات اعتمد على الطبيعة الموجية للمادة . وسنوسع هذه الدراسة لتشمل الجزيئات ايضا" .

وفي عام 1920 اخذ التطور اتجاهين متنافسين هما :

(1) نظرية ربطة التكافؤ (VB)

(2) نظرية المدار الجزيئي (MO) .

لقد كانت نظرية ربط التكافؤ (VB) اكثر نجاحا" في البداية وبلغ تأثير مداها في الاربعينيات . ثم برزت حديثا" نظرية المدار الجزئي (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 فهمنا 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 دائما" نتائج متطابقة، ويلاحظ ان نظرية ( VB) تتبع فكرة لويس الخاصة باشتراك الالكترونات في الرابطة . ونعرض في الجزء الاول من هذا الفصل تطبيقات لهذا المفهوم عن الرابطة ، وسيكرس الجزء الاخير من الفصل لمناقشة مختصرة عن نظرية(MO).

## 7 -1 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 يتفاعلان، ونفترض ان لكل من هاتين الذرتين مدارا" واحدا" 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 الكترونات ( واحد من كل ذرة )مدارين متداخلين في الذرتين وهذا التدخل للمدارات الذرية هو رابطة مشتركة تربط الذرتين لإعطاء الجزيء .

وتحتم قاعدة باولي ضرورة دوران الالكترونين في اتجاهين متعاكستين (↑↓) لأنهما يحتلان المدار كشرط لوجود الرابطة المشتركة . وقد وصفت هذه الالكترونات بانها متزاوجة، اما اذا اقتصر التدخل المداري على مدار واحد فقط فان ذلك يؤدي الى وجود رابطة منفردة. اما اذا تداخلت مدارات اضافية بين الذرتين نتج عن ذلك روابط متعددة. وللتبسيط اعتبرت اية الكترونات ليست في مدارات متداخلة بانها في مدارات ذرية منجذبة لنواة ذرتها . وفي إمكاننا رؤية التشابه بين نظرية رابطة التكافؤ وفكرة لويس القديمة عن تزاوج الالكترونات.

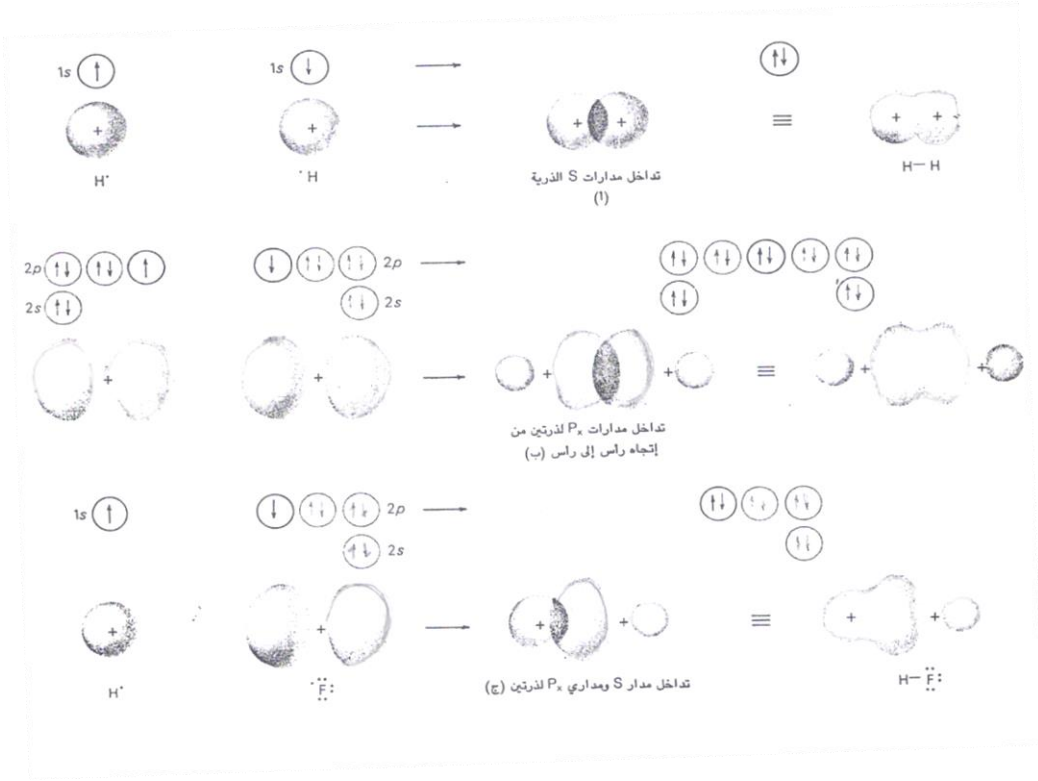
## 7 - 1 - 2 روابط سيجما

يبين شكل (1.7 ) ثلاثة أمثلة لتكون جزيئات ثنائية الذرة بطريقة رابطة التكافؤ. ففي جزء (أ) من هذا الشكل يتداخل زوج من المدارات الذرية 1s لذرات الهدرجين لإعطاء المدار الجزيئي لجزيء $H_2$ ويتضمن المدار الجزيئي الناتج كلا" من الكترونات المدار S والنواتين .

ويبين جزء ( ب) تكون المدار الجزيئي لجزيء $F_2$ حيث تشير الصيغة الالكترونية لذرة الفلور المعزولة $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^2_x \ 2p^2_y \ 2p^1_z$ عن وجود مدار p واحد مملوء نصفه.

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

ويمثل الجزء ( ج )توضيحا" لتكون مدار جزيئي لجزيء HF كنتيجة لتداخل المدار الذري 1s الخاص بذرة الهيدرجين ( المملوء الى النصف ) ومدار2p لذرة الفلور ( المملوء الى النصف ايضا").




**الشكل 1.7**
**تداخل المدارات الذرية عند اقتراب انصافها المليئة من بعضها**

فنرى تكون جزيئات (أ)$H_2$. ( ب) $F_2$.HF(ج) حيث يتكون مدار كل حالة تزداد فيه كثافة زوج الالكترونات المشارك في المدار بين نوى الذرتين .ونرى في الحالات الثلاثية الاتجاه تكون الرابطة بتزاوج الالكترونات لا عطاء مدار جزيئي. كما تظهر الالكترونات التكافؤ محددة بأشكال الدائرة والسهم اما التي لا تشكل مدارات ربط فقط رسمت مظللة.

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

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

ففي الامكان مثلا" رسم خط بياني يحدد" 90 % من كثافة السحابة بالنسبة لأحد الذرات. ونظرا" لصعوبة المعالجة الرياضية فقد كان من العسير بناء نموذج ملائم للبنية الجزيئية يمكنه شرح نظم الالكترونات والنويات. ويوضح الشكل (2.7) أشكالا تبين المراحل المتعددة لتكون جزيء $H_2$.

في الخطوة (1 ) ذرتي هيدروجين منفصلتين ويعقب ذلك تحرك الذرة اليمنى تدريجيا نحو الذرة اليسرى . ونظرا" لعدم وجود قوى جذب أو تنافر بين الذرتين عندما تكونا منفصلتين فإن الطاقة الكامنة تبلغ صفرا" لكل منهما .

وفي الخطوة(2) تبدأ كل نواة هيدروجين في جذب الكترون النواة الأخرى حيث تبدأ عملية تكون الرابطة التساهمية.

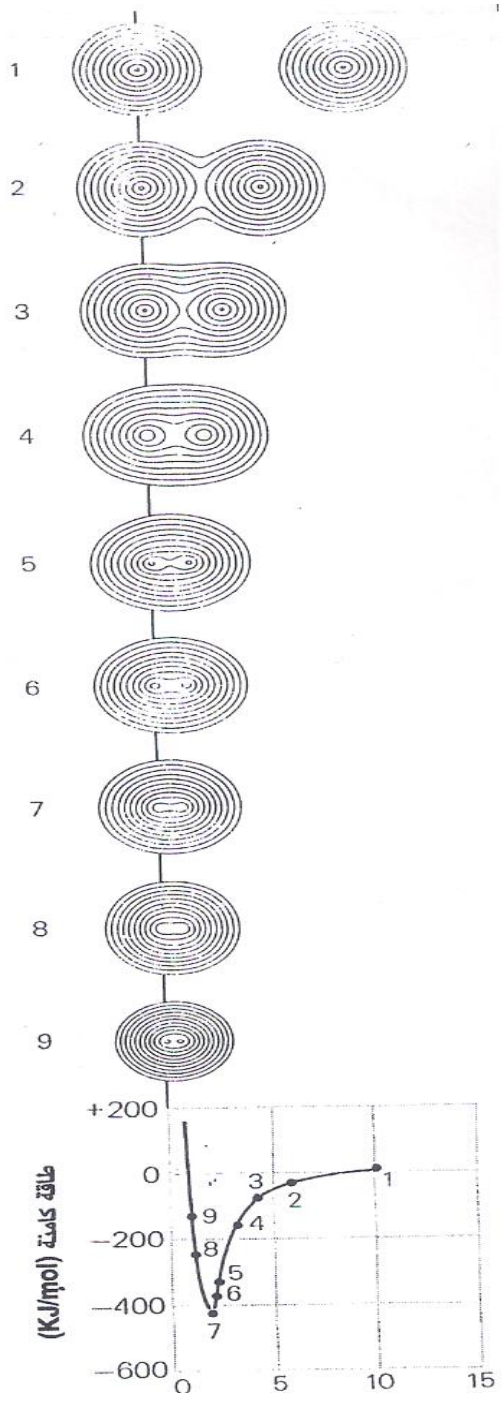
ونظرا" الى أن قوى الجذب بين الذرتين تكون حينئذ أكبر من قوى التنافر الكولومبية لتداخلات الالكترون- الكترون ، والبروتون – بروتون عند هذه النقطة ، لذلك فان الطاقة الكامنة للنظام في الخطوة (2 ) تكون أقل منها في الخطوة ( 1 ) .

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

وتصل مسافة الربط في الخطوة (7) الى أدنى قيمة للطاقة الكامنة ، وتبلغ هذه المسافة $0.74A^0$. وهي تعتبر مثالية لربط نواتي ذرتي الهيدروجين في الجزيء . وتتطابق الطاقة الأدنى عند نقطة تزيد فيها قوة الجذب على قوى التنافر بين البروتون – بروتون- والالكترون- الكترون بأكبر قدر.

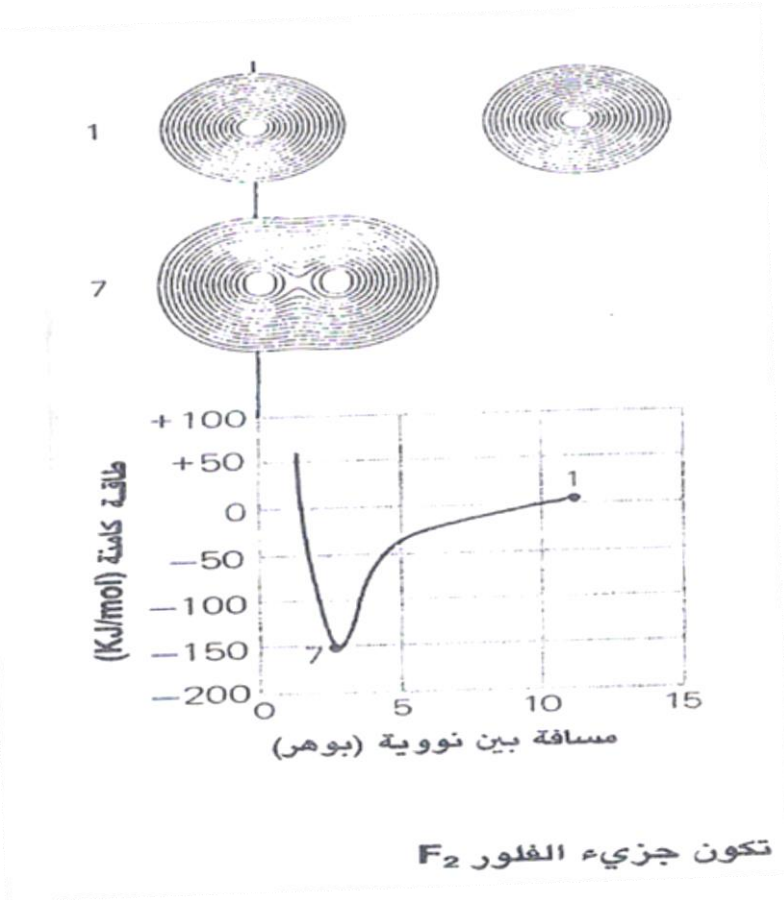
واذا نقصت المسافة بين النواتين تحدث زيادة سريعة في الطاقة بعد الخطوة (7) وتستمر في الخطوتين (8) و (9) نتيجة لازدياد التنافر بين شحنتي النواتين الموجبتين لزيادة اقترابهما. ويتضح من هذا الخط الشكل(2.7) نقص الحجم الذي تحتله الالكترونات عندما يتكون الجزيء.

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




**الشكل 2.7**

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



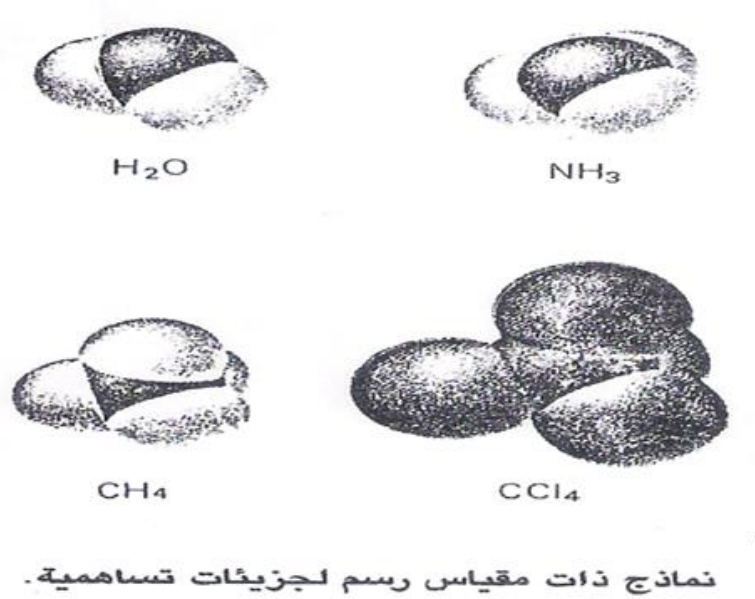

**الشكل 3.7**

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 استخدما في حالة جزيء $H_2$.

ولقد سبق الاشارة 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 $1.42A^0$ بين النواتين عند الحد الأدنى للطاقة الكامنة. ويتضح من الخطوط التي تمثل الجزيء $H_2$ والمبينة في الشكل (2.7) تطابق الخط الثامن باتجاه خارج النواة مع نصف قطر

فان ديرفالس وتبلغ قيمته $1.20\ A^o$ وفي حالة جزيء الفلور $F_2$ يقترب الخط العاشر من نصف قطر فانديرفالس (شكل 3.7) وتبلغ قيمته $1.74\ A^0$.

وعندما تتجاوز هذه الخطوط تبقى نسبة مئوية صغيرة من الشحنة الالكترونية الكلية. ويمثل نصف قطر فان ديرفالس لأحد الذرات خطا" له حد يبلغ 98% من السحابة الالكترونية. وتعتبر الأشكال من النوع المبين في شكل 1.7 كافية لتصور لنا روابط سيجما وتكونها.



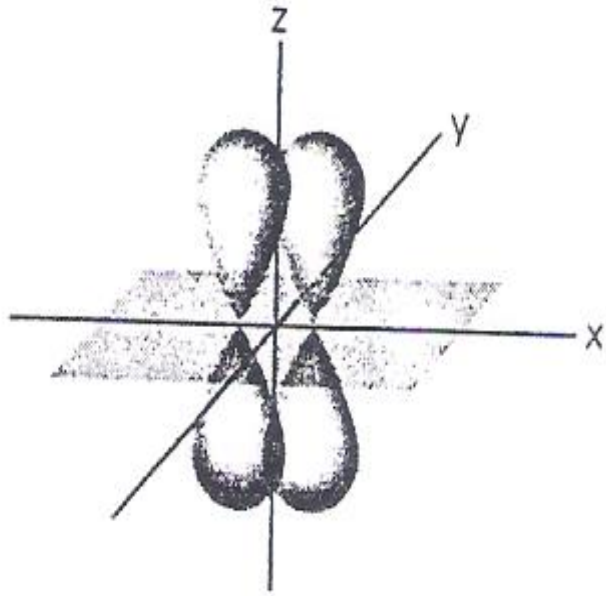

**الشكل 4.7**

ومن المفيد تفادي التعقيد عند تمثيل السحابات الممثلة لمدار الالكترون وذلك باستخدام نماذج فراغية مبسطة تصور لنا البنية الجزيئية ويبين شكل (4.7) نماذج لأربعة جزيئات وفي كل منها ذرة موضحة بكرة ملونة ذات حجم مناسب ومتصلة بكرة أخرى عند زاوية مناسبة تقريبا.

## 2-7 روابط باي

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

تسمى هذه الرابطة التساهمية رابطة باي . وتوجد الروابط باي في جزيئات بها ذرتين متحدتين بروابط مزدوجة وثلاثية مثل الروابط الموجودة في الايثلين $C_2 H_4$ وثاني أكسيد الكربون $CO_2$ والأسيلتين $C_2H_2$ والنتروجين $N_2$ ،اضافة الى ذلك ترتبط أيضا" الذرتان 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**

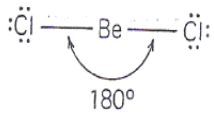
## 7- 3 المدارات الهجينة

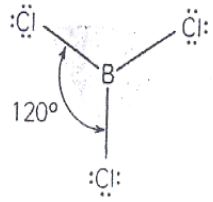
### 7- 3 -1 في الجزيئات ذات الروابط المنفردة

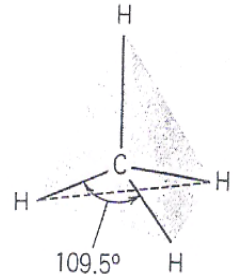
تشير الصيغ الإلكترونية لحالة الطاقة الدنيا في البريليوم ( $1s^2\ 2s^2$)
والبورون $(1s^2\ 2s^2\ 2p_X^1)$ ، والكربون( $1s^2\ 2s^2\ 2p_X^1\ 2p_Y^1$)
ان ذرات هذه العناصر يمكنها أن تشكل روابط تساهمية عددها صفر وواحد واثنين على التوالي . وكمثال نذكر الصيغة الالكترونية لذرة البريليوم $(1s^2\ 2s^2)$ نجد أن جميع الالكترونات مزدوجة في الدومة ومن ثم لا تستطيع الاتحاد بإلكترونات ذرات أخرى لتشكل روابط.

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

| الكربون C | البورون B | البريليوم Be |
|---|---|---|
| 1)يشكل أربعة روابط تساهمية ومثال ذلك $CH_4$ | 1)يشكل ثلاثة روابط تساهمية ومثال ذلك $BCl_3$ | 1)يشكل رابطتين تساهميتين ومثال ذلك $BeCl_2$ |
| 2) تكون جميع الروابط متشابهة في $CH_4$ أو في المشابه له . | 2)تكون جميع الروابط متشابهة في $BCl_3$ أو في المركبات المشابهة له . | 2) تكون الرابطتان متشابهتين في $BeCl_2$ أو في المركبات المشابهة له. |
| 3)تكون زاوية الربط بين رابطتبن 28 $109^o$ أو حوالي $109.5^o$ و له بنية هندسية رباعية السطوح | 3) تكون زاوية الربط بين الرابطتين $120^o$ و بنية الجزيء هندسية خطية | 3) تكون زاوية الربط بين رابطتين $180^o$ و بنية الجزيء مسطح ثلاثي الزاوية |




ولكي نوفق بين هذه الحقائق المأخوذة من التجربة وبين نظرية الرابطة التساهمية فانه يتحتم علينا أن ندرك أن البنية الالكترونية لهذه العناصر في المركبات تختلف عن البنية الالكترونية للعناصر نفسها في ذراتها التي لم تتفاعل (المنفصلة) فمن البديهي :

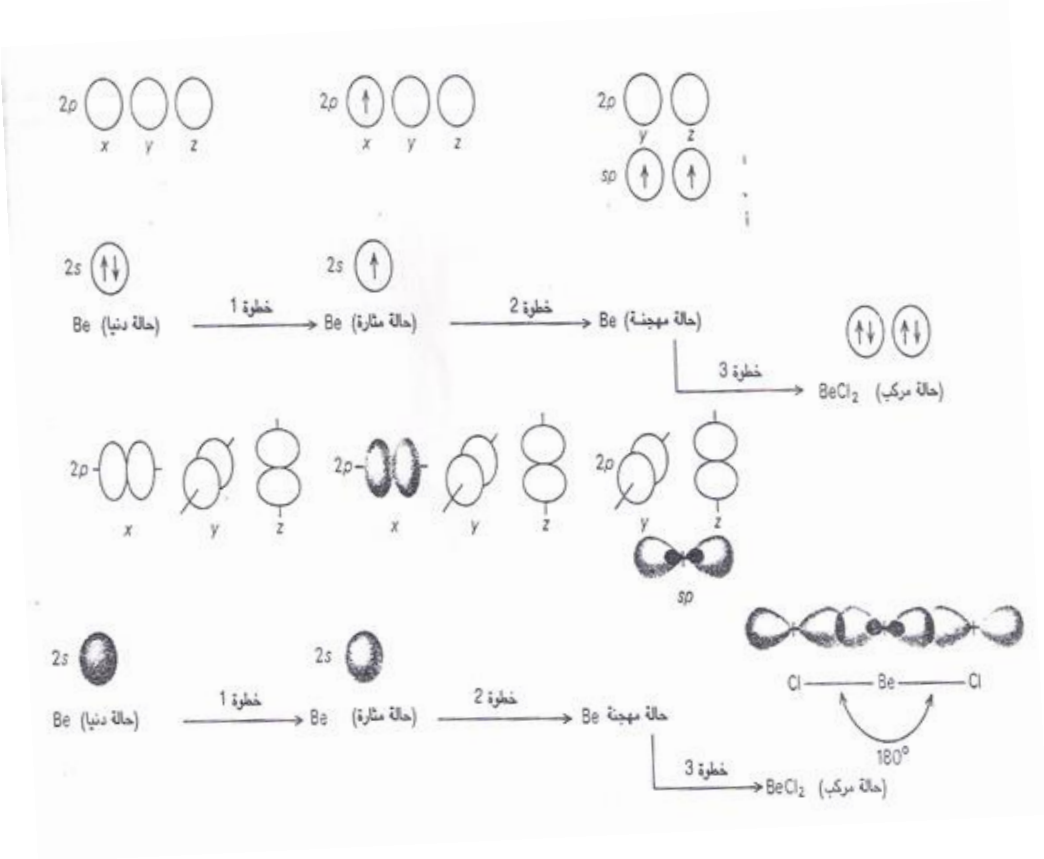
**أولا:** أن يحتوي البريليوم في هذه المركبات على رابطتين والبورون على ثلاثة والكربون على أربعة روابط وأن تحتوي كل رابطة على الكترون واحد فقط يمنح بواسطة الذرة المركزية .

و**ثانياً** : لكل مركب مدارات للربط تنتج من تداخل المدارات الذرية من ذرتين مختلفتين وهي متشابهة كما فيBe و CI أو B و CI أو C و H.وتكون مدارات الربط من نوع روابط سيجما كما شرحناها في شكل (1.7) للجزئيات $F_2$ , $H_2$ , HF . وتعرض الرسوم في الأشكال (6. 7) و (7.7) و (8.7) تصوراً لعمليات تكون الرابطة في هذه المركبات من ثلاثة خطوات رئيسية. وتتضمن الخطوة (1) رفع طاقة الكترون من مدار 2S المليء الى مدار 2P الخالي ويتم انتقال هذا الالكترون من حالة أدنى طاقة للذرة الى حالة الاثارة للطاقة العليا، ويحتاج ذلك الى طاقة اضافية .

وتتضمن الخطوة (2) خلطاً لمدارات 2Sمع كل مدارات 2P المشتركة في عملية الخلط هي واحد للبريليوم واثنين للبورون وثلاثة للكربون .

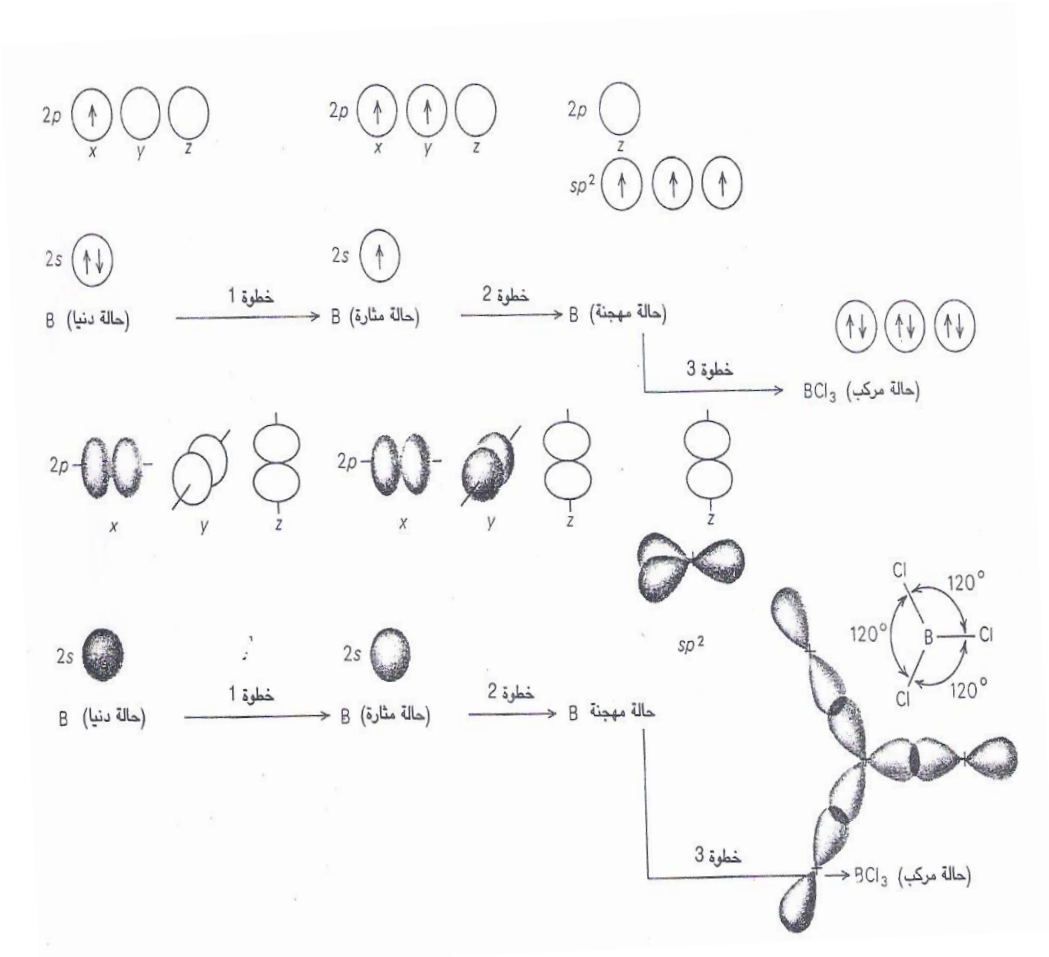
وبعد أن تختلط المدارات لن يكون لمدارات S الشكل الكروي أو يكون لمدار P شكل البالون وتكون أشكالها حينئذ ذات خواص جزئية من S وجزئية من P، وقد سميت عملية خلط المدارات المتكونة لنفس الذرة لتكوين مدارات متكافئة بالتهجين وسميت المدارات المتكونة بالمدارات المهجنة.

فالمدارات المهجنة في حالة البريليوم هي خليط من مدار واحد من نوع 2S ومداراً واحد من نوع 2Pويطلق عليها مدارات SP المهجنة. ونظرا الى أنه تم خلط مدارين لتكوينهما. لذلك فمن المحتم وجود مدارين SP مهجنين ويبين شكل (6.7) توضيحاً لشكل مداري SP.




**الشكل 6.7**

طريقة تكون رابطتين Be-CI في $BeCl_2$ (ولا تظهر مدارات 1S غير المشتركة في الربط) وقد رسمت مدارات P لذرة الكلور والمدارات المهجنة بطريقة مبسطة ويوضح السهم ذي الاتجاه ↓. في المدار ↑↓ الالكترون الذي تمنحه ذرة الكلور.



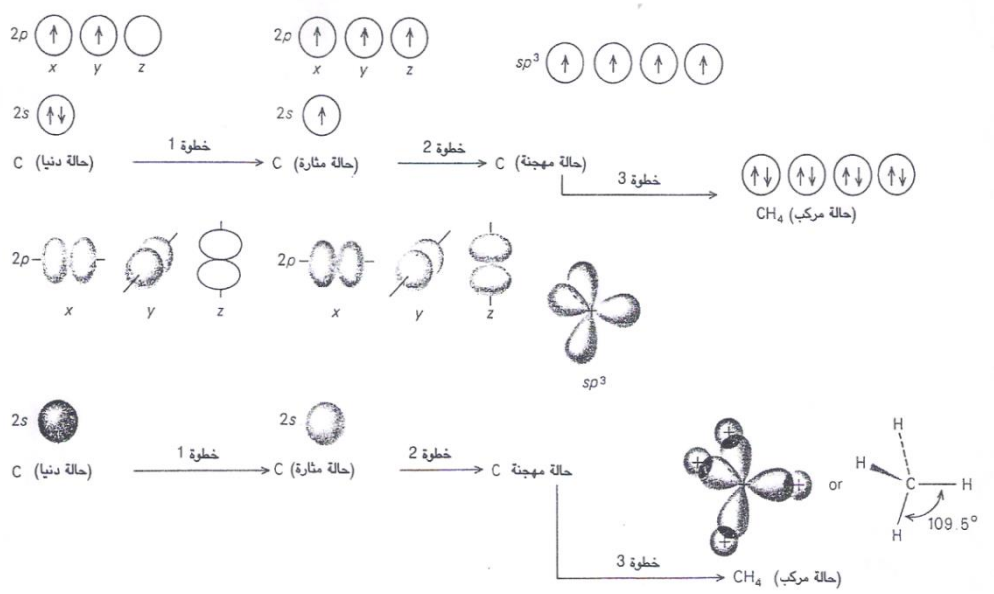

**الشكل 7.7**

طريقة تكون ثلاثة روابط B-CI في جزيء $BCI_3$( يقارن من الشكل 6.7 ) في الخطوة (3 )استداريات مدارات $SP^2$ للبورون 90 حتى تداخلت مع مدارات ذرة الكلور بحيث تكون نوى B و Cl في مستوى الورقة ورسمت المدارات ببساطة للتوضيح بحيث حذفت الفصوص الصغيرة من $SP^2$،والسهم المتجه ↓في ↑↓ هو الممنوح من ذرة الكلور

وفي حالة البورون تكون المدارات المهجنة خليطا" من مدار2S ومداري 2P. ويطلق عليها مدارات $SP^2$ المهجنة (وتنطق p-s اثنين ).

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

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




**شكل 8.7**

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

( 6.6) و (7.6) رسمت المدارات المهجنة بصورة مبسطة حيث حذفت الفصوص الصغيرة في $SP^3$ ويبين السهم ↓ في المدار↑↓ .

الالكترون الذي تمنحه ذرة الهيدروجين، ويوضح الرسم بجانب المدار النهائي الاتجاه الثلاثي الأبعاد للروابط وتشير الخطوط الكاملة الى روابط في مستوى الورقة. أما الخطوط المتقطعة فهي في مستوى خلف الورقة والاوتاد لروابط أمام الورقة.

وتتضمن الخطوة (3) تداخل المدارات المهجنة لذرات Be و B و C بالمدارات الذرية لذرات CL و Cl وHعلى التوالي .فيتداخل كلاً من مداري SP المهجنين للبريليوم بمدار 3P (نصف المليء) لذرة الكلور مع تكوين مدارين من نوع سيجما الجزيئي . وتتداخل كلاً من مدارات $SP^2$ الثلاثة المهجنة للبورون 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.

ان الطاقة المكتسبة من تكون الرابطتين الاضافيتين في الخطوة (3) تفوق الطاقة المطلوبة لدفع الكترونات2S الى مستويات أعلى ، فبالرغم من اعتبارنا ان الخطوة (2) منفصلة عن الخطوة (3) في هذه العمليات الافتراضية لتكون الرابطة، الا أن هذه الخطوات لا تكون مستقلة عن بعضها بعضا" فالتهجين وتكون الرابطة يعتبران عمليتين تلقائيتين ومتلازمتين .

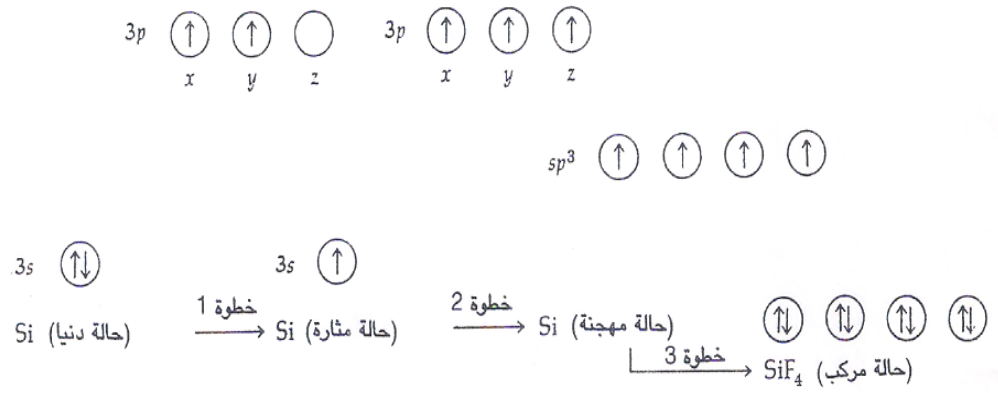
ويمكن القول بأن تهجن المدارات يحدث عند اقتراب المدارات الذرية نصف المليئة للذرات الأخرى. وتتم التهجين في هذه ا لمركبات في الذرة المركزية لأن المدارات المهجنة تستطيع أن تتداخل بسهولة ويسر مع المدارات الذرية للذرات الأخرى، كما أن البنية الهندسية للجزيء في وضع أبعد ما يمكن عن بعضهما ، مما يجعل التنافر في حده الأدنى بين أزواج الكترونات الربط. ويؤدي الجمع بين تداخل المدارات وانخفاض التنافر

بين أزواج الكترونات الربط الى حده الأدنى الى جعل الجزيء في حده الأدنى من الطاقة وذلك حينما تستهجن مدارات الذرة المركزية.

**مثال 1.7**

يتكون مركب السليكون الغازي $Si\ F_4$ عندما يتفاعل فلور الهيدروجين مع الزجاج استخدام طريقة رسم الدائرة والسهم لتصوير العملية الافتراضية لتكون الرابطة في جزيء $Si\ F_4$ كما هي مبينة في الأشكال (6.7) و (7.7) و (8.7)

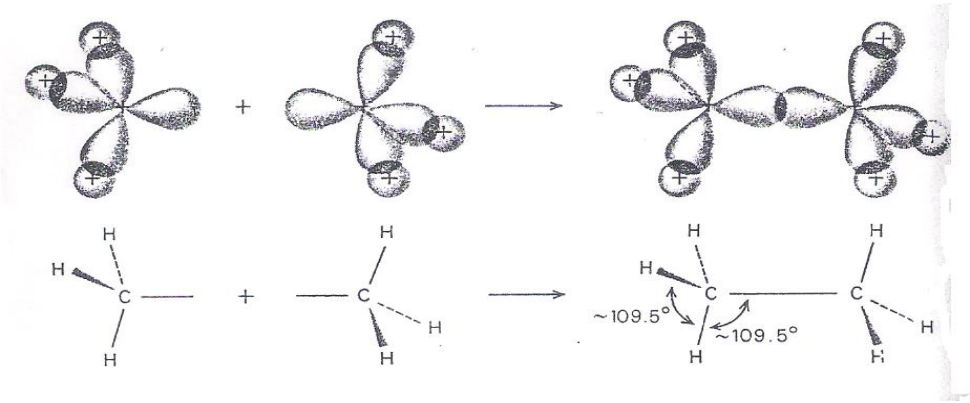
الصيغة الإلكترونية للسيلكون في حالة الدنيا هي $(Si)\ 3S^2\ 3p^1_X\ 3p^1_y$ .ونظرا" الى أن الصيغة الالكترونية لمستوى الطاقة الخارجي $n\ S^2\ n\ P^2$ يكون مماثلاً للكربون فإننا نتوقع أن يشكل السيلكون بنية مشابهة لمركبات الكربون . ونكتب رسماً توضيحيا" مشابها" لذلك المبين للمركب $CH_4$ في . شكل (9.7) .




**الشكل 9.7**

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

كما أن اتحاد مدارين مهجنين يكون معروف أيضا .مثال ذلك انتاج رابطة سيجما بين ذرتي كربون للإيتان $C_2\ H_6$ من تداخل مداري $SP^3$ مهجنين كما مبين في شكل (10.7)

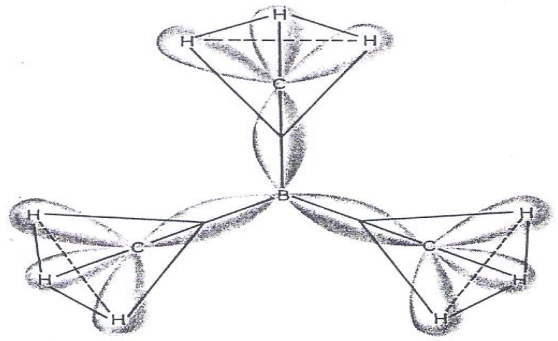



**الشكل 10.7**

يعتمد الشكل أو البينة الهندسية لجزيء بسيط على عدد وتوزيع مدارات الربط للذرة 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 $Be\ Cl_2$، نجد أن بنيته 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]، واذا كانت الذرة المركزية ذات تهجين $SP^3$ كما في $CH_4$ و $C\,Cl_4$ 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 $SP^3,\ SP^2,\ SP$ قيما" تساوي $180^0$ و $120^0$ و $5^0$ . 109 على التوالي. . ولقد وجد أن كلاً من زوايا الرابطة H-C-H و H-C-C- في مركب الإيتان $C_2\,H_6$ متساوية تقريبا وتبلغ 109.

أما الجزيئات المعقدة فتشمل بنيتها تجمعا لأكثر من بنية واحدة للأشكال الهندسية . ومثال لذلك ما نجده في ثالث ميتيل البورون (شكل11.7)حيث تبلغ زوايا الرابطة $120^0$ C – B –C ، بينما تساوي زوايا الربطة في H-C-B , H – C –H $109^0$ تقريباً .وتتجه المدارات الثلاثة المهجنة نحو اركان مثلث متساوي الاضلاع ( بحيث يكون الكربون في الاركان ) وتتجه المدارات الاربعة المهجنة في ذرة الكربون نحو اركان رباعي السطوح ( الهدرجين في ثلاثة اركان والبورون في الركن الرابع )




**الشكل (11.7)**

(2) الشكل الهندسي لمدارات $s\,p^2$ المهجنة يكون عادة شكل هندسي مسطح ثلاثي ويترادف مصطلحا المسطح الثلاثي والثلاثي الزاوي المسطح مع بعضها بعضاً

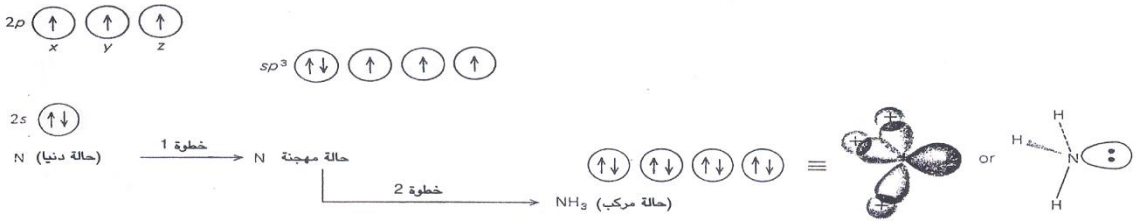
تهجين $SP^3$ في جزيئي $NH_3$ و $H_2O$. ان تكون روابط تساهمية بواسطة كل من البريليوم والبورون والكربون تزيد عدداً عما يمكن ان نتنبأ به من الصيغة الالكترونية. الحالة الطاقية الذرية لهذه المركبات تظهر لنا حقيقة علمية هامة. فحينما توضع نظرية علمية ولكنها تفتقر للإثبات والدليل العلمي ، فعندما يبني الفرد التنبؤات المعتمدة على النظرية الكيميائية الموجودة حول خواص الجزيئات كالترتيب الجزيئي والتي وجد مؤخراً أنها غير مدعمة بالحقائق التجريبية حتى اصبح من الضروري تغير 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 النتروجين الالكترونية لحالة اقل طاقة ( $1S^2\ 2S^2\ 2P_x^1\ 2P_y^1\ 2P_z^1$ ) تدل على ان روابط سيجما الثلاثة في $NH_3$ التي تربط ذرات الهدرجين الثلاثة بذرة النتروجين تنتج من تطاق 2P الثلاثة نصف المليئة للنتروجين بمدارات 1s لذرات الهدرجين . وانطلاقاً من توجيه مدارت P على زوايا قائمة بالنسبة لبعضها فان التنبؤ المتوقع هو ان الزوايا بين الروابط N-H لا بد ان يكون $90^o$ . وكذلك فان الصيغة الالكترونية لحالة الطاقة الدنيا لذرة الاوكسجين ($1S^2\ 2S^2\ 2P_x^2\ 2P_y^1\ 2P_z^1$) يجعلنا نتوقع وجود زوايا قيمتها $90^o$ بين روابط سيجما H - O الاثنين في الماء $H_2O$ والتي تنتج من تداخل مداري P نصف المليئين لذرة الاوكسجين بمداري 1S لذرات الهدرجين .

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

وهناك تفسير اخر أكثر قبولا 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 $109^o$قد انحرف 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 .

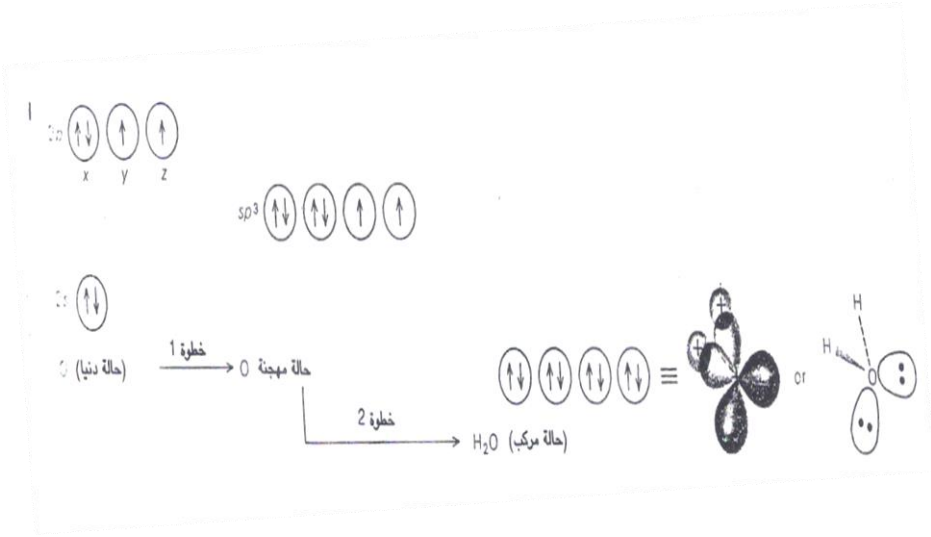
وتشبه هذه الرسوم تلك المبينة للميثان$CH_4$ مع اختلاف واحد هو عدم الحاجة الى انتقال الالكترون من حالة الطاقة الدنيا الى الحالة المثارة.




**( شكل 12.7طريقة تكون المدارات المهجنة من نوع $S\ P^3$ في النوشادر $NH_3$ وروابط سيجما الثلاثة والشكل النموذجي متشابه مع الجزيء $CH_4$ في الشكل 8.7.)**

## 7-3- 2 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 تصور الطريقة التي تتكون بها الروابط $Be\ Cl_2$ و $B\ Cl_3$ و $CH_4$ بهدف شرح الرابط في الاثلين $C_2H_4$ والأسيتيلين $C_2H_2$ وجزيئات اخرى متعددة الروابط

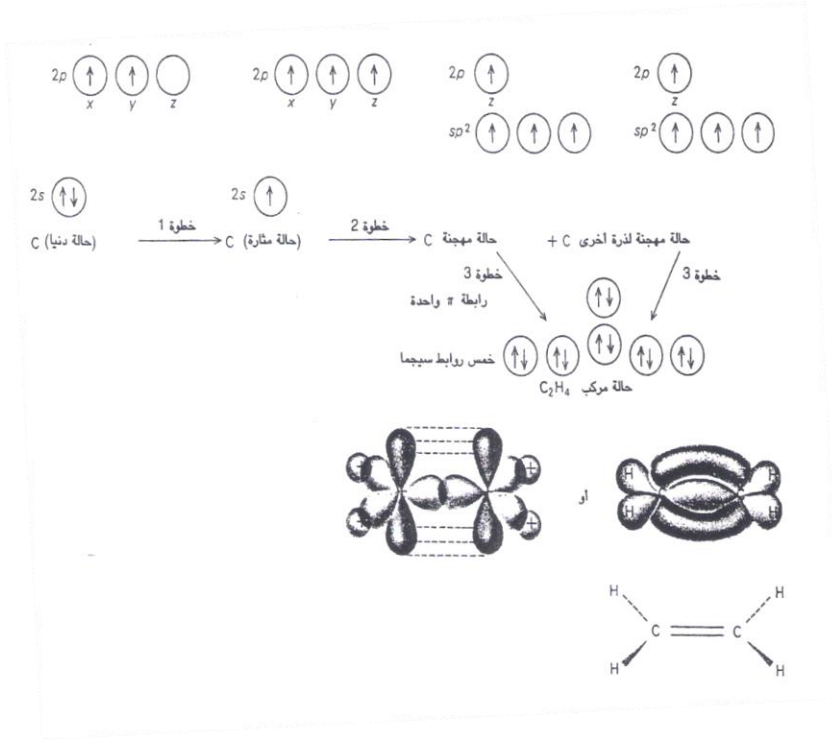



**لشكل ( 7-13)تكون المدارات المهجنة من نوع $SP^3$ في الماء $H_2O$ ورابطتي سيجما والشكل النموذجي متشابه من الجزيء $CH_4$ ( الشكل 7-8) ( انظر ايضا" الشكل 7-12**

**الأتيلين $C_2H_4$**

يصور لنا الشكل( 7-14) رسماً يبين تكون الاثلين على خطوات : ( 1) وهي انتقال الالكترون ويشبه تماما" 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 للبورون في تكوين $B\ Cl_3$ 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 لتكون مدارC-C سيجما .




**شكل (7-14) طريقة تكون روابط سيجما ورابطة باي في جزيء الايثلين $C_2H_4$ .وقد ظللت مدارات Pالتي تشكل روابط باي ( باللون الرمادي )**

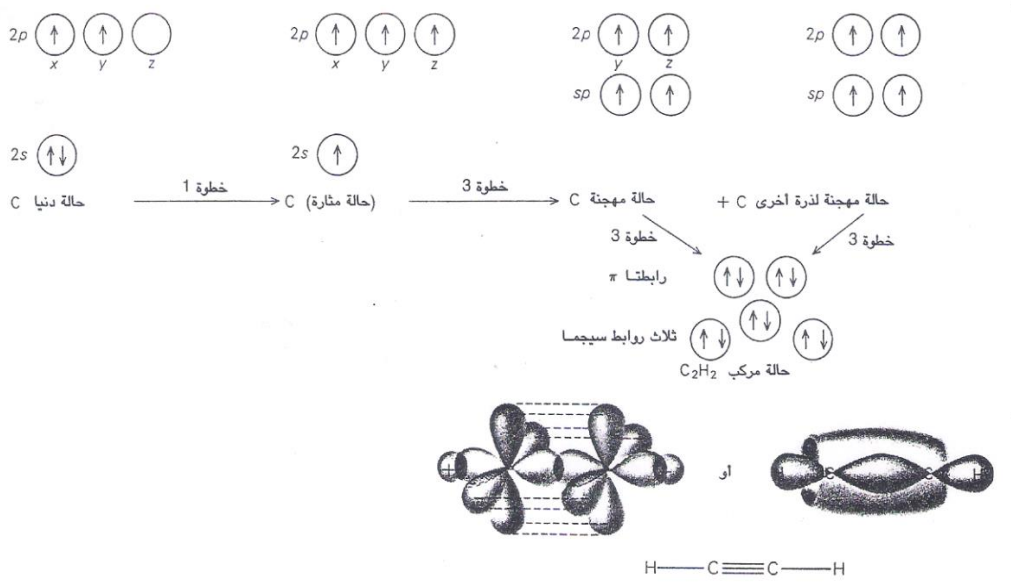
ثم تتداخل كلا" من مدارات $SP^2$ المتبقية للكربون بمدارات 1sلذرات الهيدروجين لتكون معها رابطتي سيجما اضافيتان على كل ذرة كربون ويتداخل مداري P جانبياً في مدار باي ، وعليه تكون هناك ستة مدارات ربط جزيئية في الاثيلين منها خمسة مدارات من نوع سيجما ومدارا واحداً ثنائياً من نوع باي وتقع كل روابط سيجما الخمسة في نفس المستوى.

**الاسيتيلين $C_2 H_2$**

تتشابه الخطوة (1) لتكون الأسيتيلين $C_2 H_2$ المرسوم في الشكل (7 .15)مع الخطوة الخاصة بالأثيلين في شكل 14.6.وتتضمن الخطوة (2) لكل ذرة كربون تهجين مدار 2Sواحد بمدار 2Pواحد فقط ( كما هو مبين للبريليوم في تكون $BeCl_2$ في شكل (7 .6) لتعطي مداري SP مهجنين 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 الخطية لجزيء الأسيلتين على المحور X كما هو مبين في يسار أسفل الشكل (14.6) وتتمركز مدارات Pعلى كل ذرة كربون على المحورين YوZ. ويتداخل زوج واحد من مدارات Pجانبيا كما هو مبين للأثيلين في شكل (14.7) لإعطاء مدار ثنائي من نوع باي . وبطريقة متشابهة يتداخل الزوج الثاني لمدارات Pجانبيا" لإعطاء مدار آخر ثنائي من نوع باي. وعليه تكون هناك خمسة مدارات ربط جزيئية في الأسيتيلين، ثلاثة منها سيجما واثنين باي. وتقع الذرات الأربعة لروابط سيجما الثلاثة في خط مستقيم.

وتأخذ مجموعتا 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 7. 15 طريقة تكون رابطة سيجما ورابطتي باي في جزيء الأسيتيلين . ظللت مدارات pالتي تشكل روابط باي بلون رمادي .**

ويتغير طول الروابط حسب نوعها فنجد أن طول الرابطة المفردة C – C اكبر من طول الروابط الثنائية C= C وهذه من جانبها أ طول من الروابط الثلاثية $C \equiv C$ جدول ( 7-1 ) ويلاحظ ايضا من طول الرابطة C-H يزداد قصرا" اذا كان مجاورا" لرابطة ثنائية او ثلاثية .

**جدول ( 7-1) اطوال الرابطة في الا يثان والأثيلين و الأسلتين**

| الجزيء | نوع رابطة كربون – كربون | $A^0$ طول رابطة كربون – كربون | $A^0$ طول رابطة كربون – هدرجين |
|---|---|---|---|
| $C_2 H_6$ | C- C | 1.54 | 1.090 |
| $C_2H_4$ | C=C | 1.34 | 1.07 |
| $C_2H_2$ | C≡C | 1.20 | 1.06 |

**الجزيئات الأخرى**

يتشابه جزيء النتروجين العنصري $N \equiv N$ مع جزيء الأسيتيلين فلكل منها رابط سيجما واحد ورابطتين باي، وكما هو الحال في الأسيتيلين فان رابط سيجما تنتج من تداخل المدارات الذرية بطريقة الصدم الراسي ، في حين ان الرابط باي تنشأ من التداخل الجانبي لمدارات $2P_y$ و $2P_Z$نصف المليئة لكل ذرة نتروجين .

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

وتنشأ رابطة سيجما الثالثة من تداخا مدار $SP^2$ المهجن وهو المتبقي لذرة الكربون بالمدار الذي نصف المليء للأكسجين وتنتج الرابطة باي من التدخل لمداراتP لذرتي الكربون والأكسجين .

**مثال 7.2**

اذا اخذنا جزيء ثاني اكسيد الكربون $CO_2$ كمثال للدراسة .

فما هو روابط سيجما وروابط باي في الجزيء

واذا كانت بنيته الهندسية يمثلها خط مستقيم فما هي الحا لة المهجنة للكربون؟

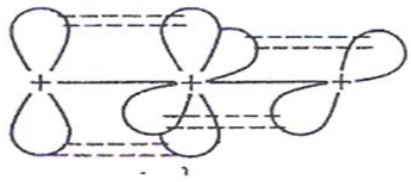
بين روابط سيجما التي تربط الذرات بخطوط مستقيمة ، ثم اضف الى ذألك تداخل مداراتP

**الحل :**

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

نفترض ان ذرة الكربون ذات تهجين SPلان الجزيء يكون خطياً حول ذرة الكربون المركزية .

اذا كان تهجين الكربون من نوع SPلان الجزيء فان مداري Pنصف المليئين يفعان على زاوية قائمة بالنسبة لبعضها .وعليه تكون ايضا" التداخلات الجانبية لمدارات Pبين الكربون والاوكسجين عند زوايا قائمة بالنسبة لبعضها . ويمكننا اتباع تشابه الشكل 15.7لرسم هذا المدارات ( انطر اسفل الصفحة )

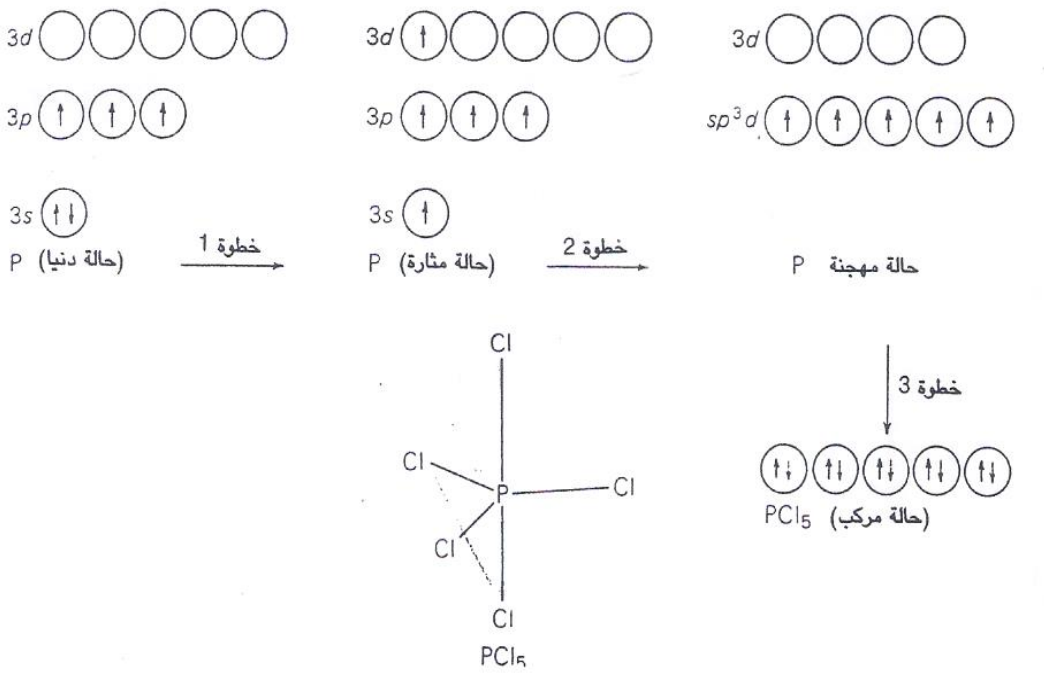


## 7- 3 -3 التهجين المتضمن لمدارات d

تعرضنا فيما سبق لبعض الحالات التي شذت عن قاعدة الثمانية للمركبات التساهمية وتضمن ذلك المركبين $P\ Cl_5$ و $SF_6$ لان لهما عشرة واثني عشر الكترونا" 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 S . P . d لهذه الذرات المركزية في عمليات الربط .

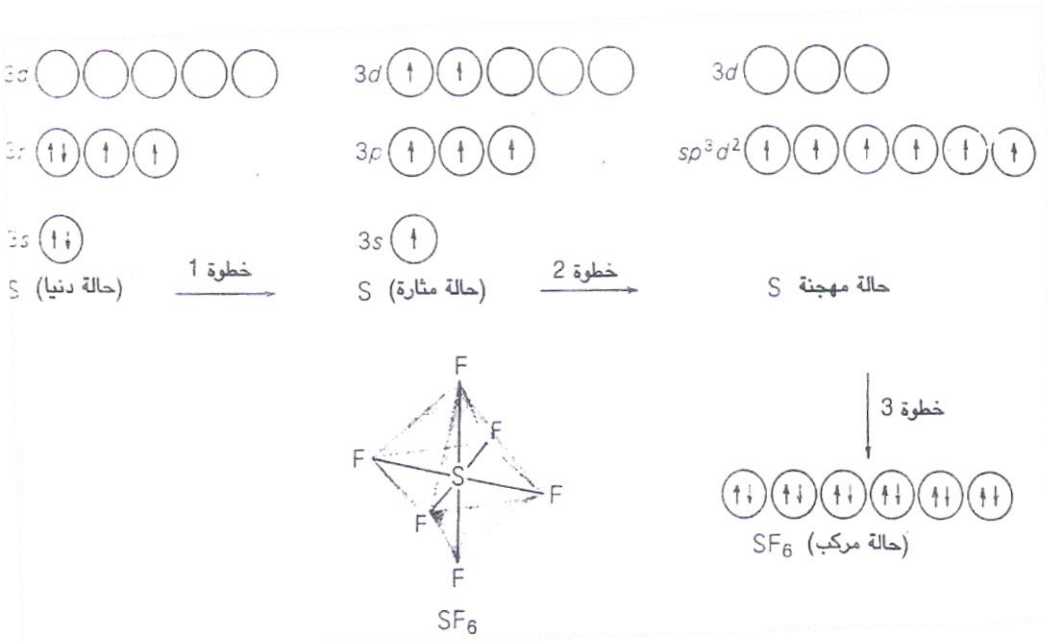
ويوضح الرسم في الاشكال (17.7 ) و(16.7)تصوراً لعمليات تكون الرابط في كل من$PCl_5$ $SF_6$ على التوالي ,ويتضمن الخطوة الاولى في كلا المركبين تكون عدد من المدارات نصف المليئة بحيث تتساوى فيه مع عدد من روابط الذرة المركزية التي ستكون في المركب .

وتشمل الخطوة الثانية تهجين هذه المدارات نصف المليئة للذرة المركزية ففي حالة $PCl_5$الذي يشكل فيه الفسفور خمس روابط مع الكلور ، يتهجن مدار واحد 3s وثلاث مدارات 3P للفسفور ومدار واحد 3d لعمل خمسة مدارات ربط مهجنة من نوع $Sp^3\ d$ . وفي حالة $SF_6$ تتشكل ست روابط بعد تهجين مدارات 3Sو 3P بمداري 3d لتكوين ستة مدارات ربط مهجنة من نوع $SP^3d^2$.




**الشكل 16.7طريقة تكون المدارات المهجنة من نوع $SP^3d$ في جزيء $PCl^5$وكذلك روابط سيجما الخمسة في الجزيء 0 وموضح كذلك شكل الجزيء**

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




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

## 7 – 4 نموذج لبنية الجزيء الهندسية النتائج من تنافر زوج الالكترونات في مدار التكافؤ (VSEPR)

يسبب توزيع الروابط حول الذرة المركزية في الجزيئات البسيطة مثل $BeCl_2$ و $Be\ Cl_3$و $CH_4$ في ظهور بنية هندسية منتظمة الجزيئات وتبين اشكال( 7.6 )و (7.7) و (8.7 )بنية هذه لجزيئات ويلاحظ فيها الكترونات مدارات الربط تقع بعيدة عن بعضها بقدر الاستطاعة بحيث يصل التنافر بين ازواج الالكترونات الى حده الادنى، مما يضمن ثباتا "واستقرارا" للجزيء .ولقد اطلق على هذا الاتجاه الشرح البنية الهندسية للجزيئات اسم: **نموذج تنافر زوج الكترونات مدار التكافؤ( VSEPR)**

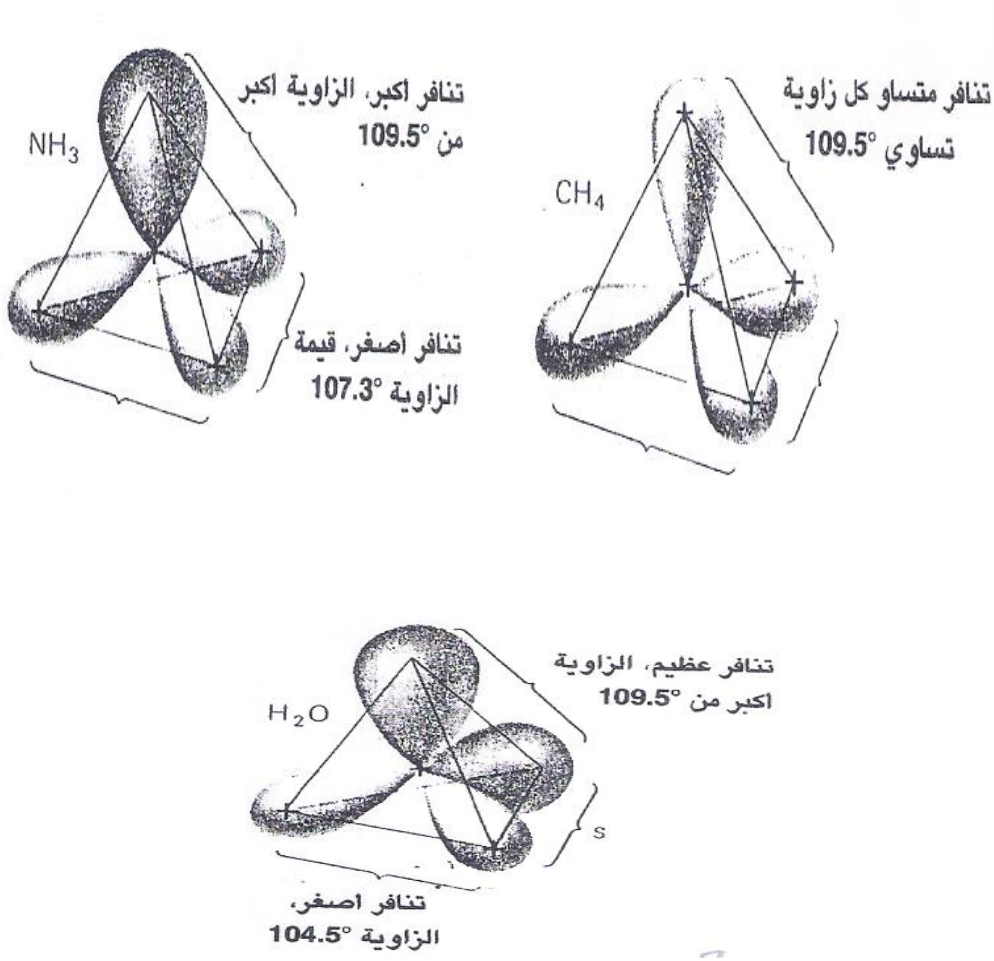
ويمتد مبدأ تناقص التنافر بين ازواج الكترونات مدار التكافؤ في الروابط الى التنافر بين ازواج الكترونات مدارات الربط والازواج الموجودة في المدارات غير المشتركة في الربط ونلاحظ عند النظر الى بنية الجزيئات الثلاثة المبينة في شكل (7-18)تساوي مدارات الربط الاربعة في جزيء $CH_4$ وبذلك يتساوى التنافر بين ازواج الالكترونات في جميع مدارات الربط بدقة.

و نظراً الى ان ازواج الالكترونات 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 $109.5^o$.

وفي حالة جزيء النشادر $NH_3$ نجد ان احدى مدارات $SP^3$ الاربعة في الجزيء يحتوي على زوج منفرد من الالكترونات لا يشارك في الربط وتقع سحابة الشحنة في مدار هذا الزوج المنفرد تحت تأثير نواة واحدة فقط ولذلك يكون هذا المدار اكبر من المدار الرابط بين نواتين موجبتين وحيث ان التنافر بين هذا الزوج المفرد من الالكترونات في 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 نواتين موجيتين .

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

ويوجد في جزيء $H_2O$ زوجان من الالكترونات في مدارات الربط وزوجان من الالكترونـات المنفـردة فـي مـدارات لا تشـترك فـي الـربط . ويزيـد التنـافر بـين زوجـي الالكترونـات المنفردة مقدار الزاوية بينهما الى اكثر من $109.5^o$ .




**شكل 18.7نقل زوايا الربط في جزيئات $NH_3$و $H_2O$ عن زاوية رباعي الاسطح المنتظم والتي تبلغ $109.5^o$ بسبب تنافر غير متساو بين مدارات الربط ( اقل ) والمدارات ذات الالكترونات المنفردة ( زوج او اكثر ) ( اكبر) وتشير العلامة الموجهة الى نوى الذرات .**

وفي نفس الوقت يؤدي التنافر بين الالكترونات المنفردة والالكترونات المشتركة في الربط الى دفع مدارات الربط للاقتراب من بعضها بعضا" وبالتالي تنقص الزاوية H- O – H عن القيمة السابقة لرباعي السطوح لتصل الى $104.5^{o}$ وبذلك نجد ان تأثير زوجي الالكترونات المنفردة في $H_2O$ اكبر من تأثير زوج الالكترونات المنفردة في $NH_3$ .

ويدلنا التغير الذي حدث في زوايا المركبات $CH_4$ و $NH_3$ و $H_2O$ على تغير طاقات التنافر بين بين ازواج الكترونات الربط BP وبين الكترونات المنفردة LP والذي يؤثر من جانبه على طاقة الجزيئات . فاذا استخدمنا الرمز LP لنشير الى الالكترونات المنفردة . والرمز BP لنشير الى الالكترونات المشتركة في الربط فسنجد ان طاقة التنافر تتغير بالصورة الثانية بين الازواج المختلفة :

**LP – LP > LP-BP >BP-BP**

ويوضح الشكل (19.7 ) البنية الهندسية في غلاف تكافؤ الذرة المركزية في الجزيئات المختلفة . وعندما نشير الى اشكال الجزيئات فإننا نتجاهل ازواج الالكترونات المنفردة ونأخذ في اعتبارنا مواضع الذرات فقط فجزيء النشادر $NH_3$ له شكل هرمي تحتل ذرة النتروجين فيه قمة الهرم وتوجد ذرات الهدرجين 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 ازواج الإلكترونات هندسيا" في مدار لتكافؤ للذرة المركزية A لجزيئات من نوع $AB_n$ وذلك من عدد ازواج

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

**وتعتمد تنبؤات البنية الهندسية على الافتراضات التالية :**

1- اذا لم توجد ازواج الكترونات منفردة في مدار تكافؤ ذرة مركزية فان البنية الهندسية لأزواج الالكترونات في مدار التكافؤ تتطابق مع البيئة 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 الكترونات في مدار التكافؤ للذرة المركزية وواحد او اكثر من الازواج المنفردة فان هذه الازواج المنفرد ه تختار اوضاعا" تقلل بها التأثير المتبادل للزاوية $90^0$ .

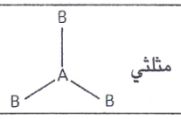
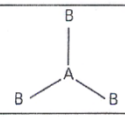
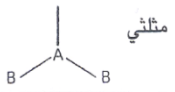
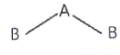
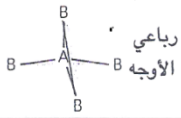
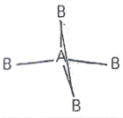
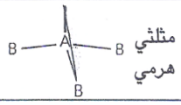
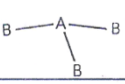
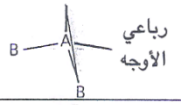
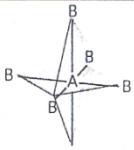
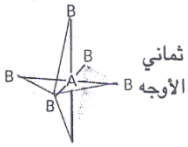
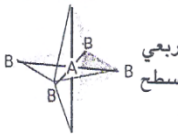
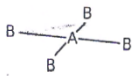
يوضح المثال 3.7 تطبيقا" للافتراض الثالث وستساعدنا تطبيقات متشابهة لنموذج VSEPR في حساب خواص المركبات في فصول قادمة .

**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 لأزواج الكترونات مدار التكافؤ.

| | عدد ازواج الربط | عدد الأزواج المنفردة | عدد ازواج الالكترون في مدار التكافؤ | ترتيب الشكل الهندسي لأزواج الكترون مدار التكافؤ | الشكل العام للجزيء |
|---|---|---|---|---|---|
| $AB_3$ | 3 | 0 | 3 |  مثلثي |  مثلثي |
| $AB_2$ | 2 | 1 | 3 |  مثلثي |  زاوي |
| $AB_4$ | 4 | 0 | 4 |  رباعي الأوجه |  رباعي الأوجه |
| $AB_3$ | 3 | 1 | 4 |  مثلثي هرمي |  رباعي الأوجه |
| $AB_2$ | 2 | 2 | 4 |  رباعي الأوجه | زاوي |
| $AB_6$ | 6 | 0 | 6 | ثماني الأوجه |  ثماني الأوجه |
| $AB_5$ | 5 | 1 | 6 |  ثماني الأوجه | مربعي هرمي |
| $AB_4$ | 4 | 2 | 6 |  مربعي مسطح |  ثماني الأوجه |

**شكل 7-19علاقات الترتيب الهندسي لأزواج الكترونات مدار التكافؤ وبنية الجزيء الهندسية وقد اعتمد في ذلك على نظرية VSEPRوتشير الخطوط الغامقة الى الازواج المنفردة للإلكترونات**

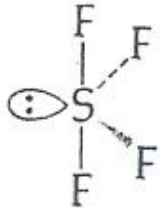
( ب ) ارسم انماط البنية لأزواج الربط و الازواج المنفردة التي تطابق ترتيب البنية الهندسية التي تنبأت بها في الجزء( أ ) ورتب الانواع المختلفة للمتنافرات عندما تكون الزوايا مساوية تقريبيا" ل $90^o$ ومنثم تنبأ بالبنية الصحية للجزيء . ( اقترض ان التنافر عند زوايا اكبر من $90^o$ له تأثير اقل بكثير من التنافر عن$90^o$ .

**الحل**

( أ ) للذرة الكبريت ستة الكترونات تكافؤ اربعة منها تكون متصلة بالروابط المشتركة لذرات الالكترونان الباقيان غير مشاركين وعلية يكون للجزيء $SF_4$ اربعة ازواج ربط وزوج واحد منفرد في مدار تكافؤ الكبريت . ويمكننا التنبؤ بتشابه ترتيب ازواج الالكترونات في مدارات التكافؤ الخمسة مع جزي $PCl_5$ الذي يوجد به ايضا" خمسة ازواج حول الذرة المركزية وعلية تكون البنية الهندسية هرم ثنائي ذو قاعدة ثلاثية

( ب ) هناك طريقتان يمكن ان تترتب بها المدارات الخمسة بحيث تتجه نحو اركان الهرم الثنائي ذو القاعدة الثلاثية ويوجد بأسفل كل رسم انماط التنافر للزاوية $90^o$

(1)




اربع BP-BP
رابطتا LP-BP

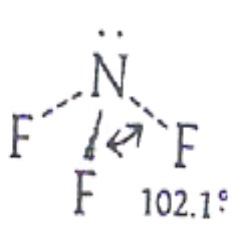
(2)

ثلاث BP-BP
ثلاث LP-BP

وتوجد البنية (2)ثلاثة تنا فرات 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 البينة ( 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 ازواج منفردة وتتشابه فيها جميع مدارات الربط و بناء على ذلك تكون البنية الهندسية للأيون $NH_4^+$ متشابه مع جزيء الميثان $CH_4$ بزواياها الرباعية ومقدارها $109.5^0$وسطوحها المنتظمة..

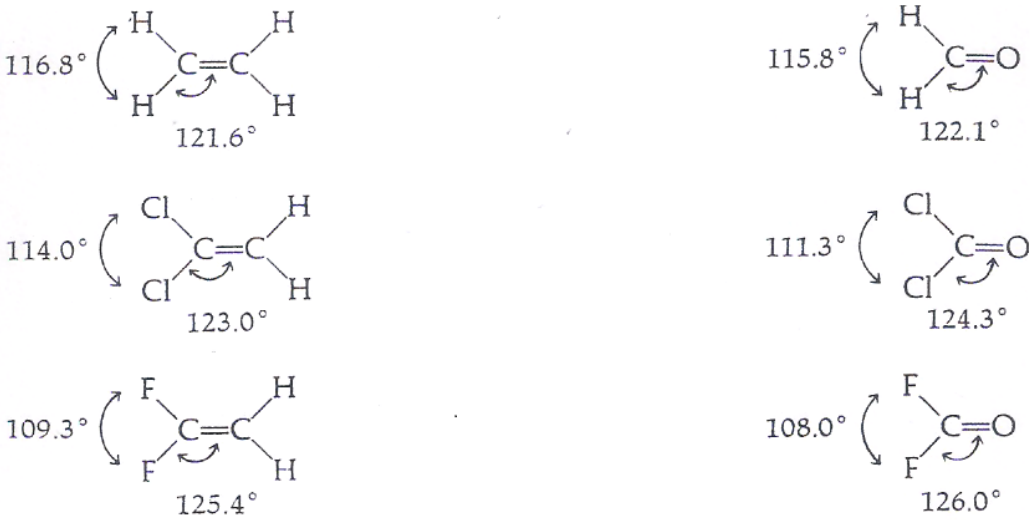
وفي حالتي $NH_3$ . $H_2O$ تتجه جميع الروابط من الذرة المركزية نحو ذرات الهدروجين وعند مقارنة ذرات اخرى غير الهدروجين ولكنها متصلة بالذرة المركزية قد تختلف قيم زوايا الربطة ومثالا" لذلك نشير الى زوايا الربطة في ثلاثي فلوريد النتروجين $NF_3$ حيث تكون قيمتها $102.1^o$بالمقارنة بزوايا الربط في جزيء $NH_3$ و قيمتها $107.3^0$. حيث أن كهر سلبية الفلور العالية تجعل ذراته قادرة على جذب الالكترونات بقوة تجعل مدار الربطN-F (في $NF_3$)يأخذ فراغا" اقل من مدار الربط N – H ( في $NH_3$) ومن ثم يدفع تنافر مدار الزوج المنفرد مدارات الربط N-F لتقترب من بعضها بعضا" .



ويوجد في رابطة متعددة مثل C=C او C=O أكثر من زوج واحد من الالكترونات ولذلك فهيا تحتل فراغات أكبر من زوج الكترونات المنفردة .

ويوضح جدول 2.7 اثر الحجوم الكبيرة للروابط المتعددة على زوايا الربط ، فبينما تكون زوايا الربط X-C-X( XهيHاو Fهي Cl) للمركبات المسجلة اقل من $120^o$ لمدارات $SP^2$ المهجنة المكافئة ، نجد ان زوايا الربط المزدوجة في X-C=C و X- C تزيد قيمتها عن $120^o$ . ونلاحظ ايضا" ان زوايا الرابطة X- C -X تنقص قيمتها كلما ازدادت كهر سلبية X وهوما لاحظناه 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 الهدرجين مع عناصر مجموعتي VIA و VA . وباستثناء الماء والنشادر نجد أن التهجين من نوع SP3 غير موجود في المركبات الأخرى الواردة بالجدول .

ويتضح من اقتراب زوايا الربط من 90o أن الذرات الكبيرة تستخدم مدرات P للربط . ففي مثال $PH_3$ يظهر أن روابط سيجما الثلاثة تتكون بتداخل مدارات s بمدرات $SP^3$ المهجنة للفوسفور . ودليلنا على ذلك أن نموذج VSEPRيطبق فقط على مركبات الهيدروجين مع ذرات صغيرة نسبيا مثل النتروجين و الأكسجين [3] .وهناك مركبات أخرى يعجز فيها تفسير نظريا" VSEPR لزوايا الربط.

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

**جدول7 .3 زوايا الرابطة في بعض مركبات الهيدروجين لعناصر $VI_A$ و$V_A$**

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

---

(3) يمكن رؤية الدليل على عدم تطبيق نظرية VSEPRللجزيء $PH_3$ بمقارنة زوايا الرابطة ($93.3^o$) بتلك القيمة للجزيء $PF_3$( $97.8^o$) وأيضا" قيم الجزيء $NH_3$ ($107.3^o$)مع الجزيءNF ($102.1^o$).

## 7 – 5 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 اليها . وستوضح الأمثلة التالية عدم الاتفاق بين صيغ بنية لويس وخواص بعض المركبات مثل ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$ و الأوزون $O_3$ وشوارد النتريت $NO_2^-$ والنترات $NO_3^-$ والكربونات $CO_3^{2-}$ وثالث أكسيد الكبريت $SO_3$.

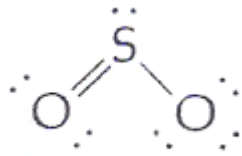
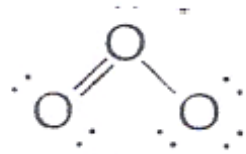
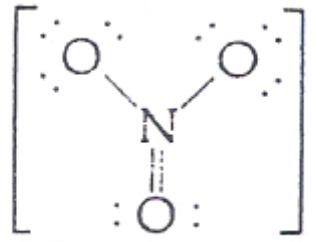
توضح بنية لويس لثلاثة نماذج لمواد رصدت في جدول. 3.7 وجود كلا" من الروابط الأحادية والمزدوجة في كل منها. ويظهر من النتائج الواردة بالجدول 1.7 أن الروابط الأحادية أكثر طولا" من الروابط المزدوجة .

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 شائعا" في الصيغ التي تكتبها يكمن في وضع روابط محددة من أنواع مختلفة يصعب معها وصف بنية الجزيء بطريقة واضحة.

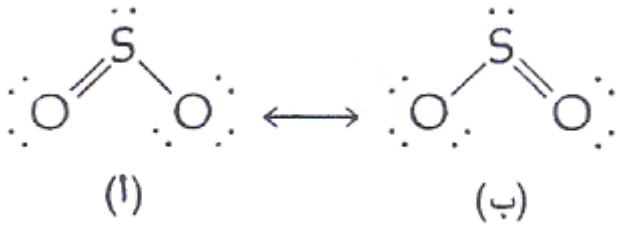
فهناك أكثر من اسلوب لكتابة بنية لويس للمركبات. ففي صيغة ثاني أكسيد الكبريت (جدول3.7) وضعت الرابطة المزدوجة بين الكبريت والأكسجين على جهة اليسار وكان من الممكن أن نكتبها مرة أخرى الى جهة اليمين. ومن المنطقي القول بأنه اذا كان ممكنا" كتابة أكثر من رمز لبنية لويس للمركب نفسه فان كلا الصيغتين لا تمثل البنية 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 يه وتكون البنية الحقيقية رنين مهجن من البنيات المختلفة

## جدول 4.7 صيغ لويس وبعض خواص الجزيئات

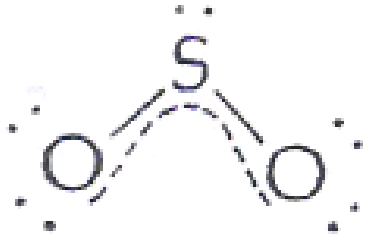
| الوحدة | صيغة لويس<br>محتملة واحدة | خواص محددة |
|---|---|---|
| جزيء ثاني<br>اكسيد<br>الكبريت |  | يكون الجزيء متناظرا" ورابطتي S-O لها نفس الطول $1.43A^0$ وهما اقصر قليلا" من الرابطة المفردة ولكنهما اطول من الرابطة المزدوجة |
| جزيء<br>الاوزون |  | يكون الجزيء متناظرا" ورابطتي O - O لها نفس الطول |
| انيون<br>النترات |  | يكون الايون متناظرا" وكل روابط N-Oلهما نفس الطول . وتكون كل زوايا الربطة متساوية |

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




(أ) (ب)

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

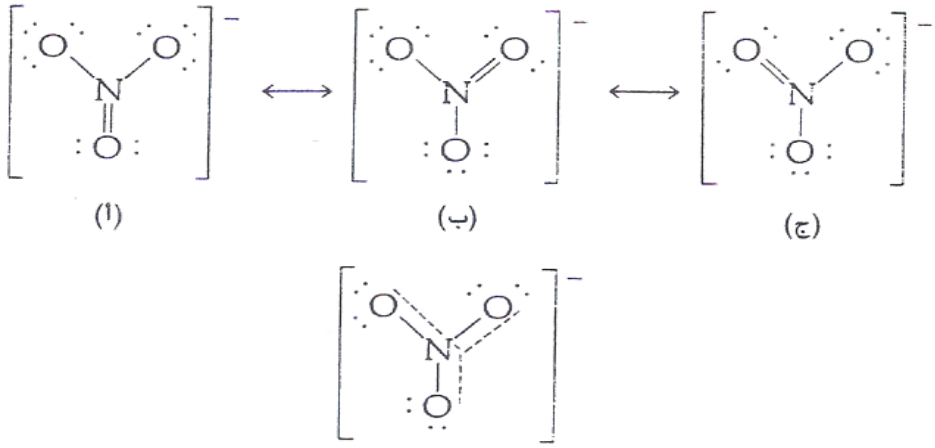



ويدلنا ذلك على أن هناك بنية مهجنة بنية مهجنة ومستقرة وذات شكل متناظر، وأن رابطتي S-O فيها لهما نفس الطول في الجزيء وأن البنية الالكترونية تمثل رنيناً بين البنيتين التنسيق الإشارة اليهما.

---

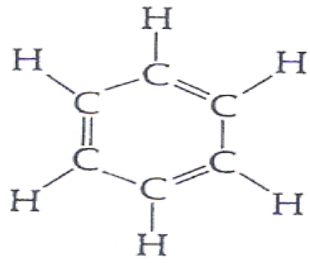
(4) لابد أن يفّرق الرمز بحرص عن الرمز $\rightleftarrows$ الذي يبيّن التفاعل الكيميائي المعكوس

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

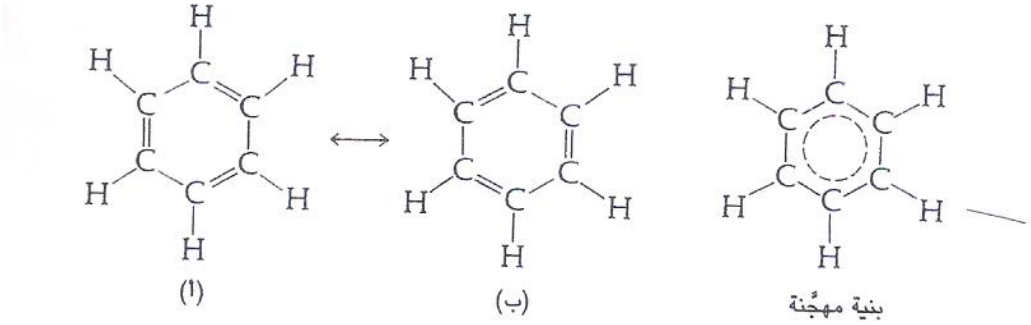



وتوضح الخطوط المتقطعة في البنية المهجنة ستة الكترونات

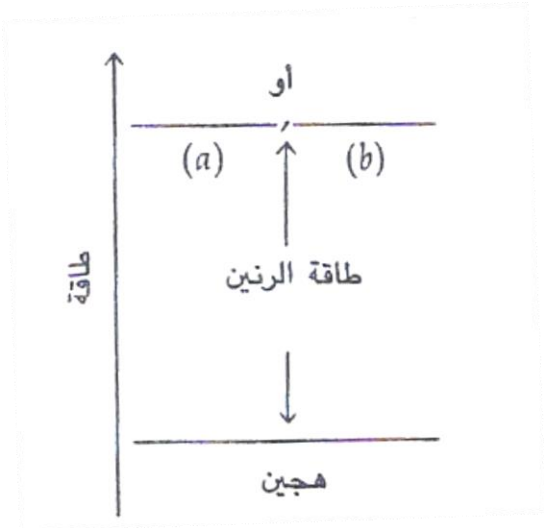
ومثال آخر للرنين وهو المبين بواسطة جزيء البنزين $C_6 H_6$ حيث يوجد فيه ست ذرات متصلة ببعضها في شكل حلقة سداسية ، وترتبط ذرة هيدروجين بكل ذرة كربون، وقد ذكر الكيميائي الألماني ككيولي F.A. K ekule (1865) أن كل ذرة كربو ن ترتبط بأربع روابط واقترح تبادل الروابط المفردة والمزدوجة في حلقة البنزين.



إن وجود ثلاثة روابط مزدوجة في صيغة ككيولي بأن خواص البنزين تتشابه مع خواص الهيدروكربونات في الحقيقة، الا أن البنزين كان مختلفا" عنها في الحقيقة كذلك فصيغة ككيولي توحي بأن المسافات في ذرة كربون أخرى في الحلقة تكون متناوبة بين المسافة بين ذرتي كربون متجاورتين في جزيئات اللكنات ($1.\ 54\ A^0$) وبين ذرتي كربون متصلتين في جزيئات الا لكنات ( $1.39\ A^0$ ) وقد ظهر من دراسة انعراج اشعة X – بان طول الروابط متساو على طول الحلقة ويبلغ $1.39A^0$ لأي منها وقد وجد ان جزيء البنزين مسطحا" وان الزاوية بين الرابط تبلغ $120^o$. 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 رنينا". ويمثل الشكل التالي علاقة الطاقة بين بنية (أ ) و(ب) والبنية المهجنة الرنين يه لجزيء البنزين . ويبين الفرق في الطاقة ما يطرد الجزء من طاقة ما يطرده الجزيء من طاقة حرارية لتجعل من الجزيء المهجن اكثر ثباتا" من البنيات المختلفة . ويطلق على هذه الطاقة اسم طاقة الرنين .



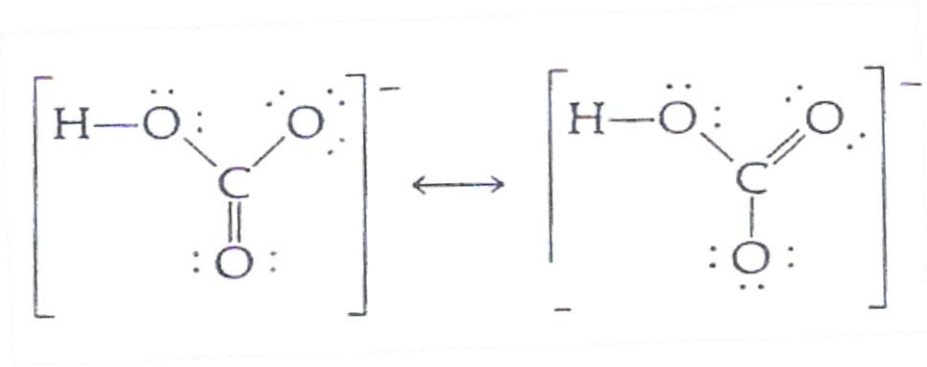

ومن النتائج الهامة لنظرية الرنين هي انه كلما حدث الرنين بين عدد اكبر من البنيات الجزئية ازدادت معه طاقة الرنين وكان الجزيء اكثر ثباتا" . وكمثال لذلك ثالث اكسيد الكبريت $SO_3$الذي له مدارات مشابهة لا نيون النترات وثلاث بنيات رني نيه بالمقارنة مع ثاني اكسيد لكبريت الذي له بنيتين فقط . ولذلك كانت الطاقة الرنين لثالث اكسيد الكبريت $SO_3$ اكبر من طاقة الرنين لثاني اكسيد الكبريت $SO_2$.

**مثال 4.7**

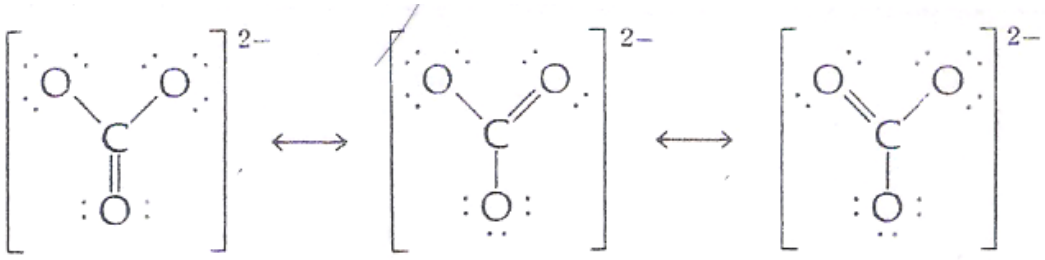
اكتب صيغة بنية لويس لتثل بنيات رني نية لأيون البيكربونات $HCO_3^-$ وايوان الكربون $CO^{2-}_3$ .ولأي من هاتين الشاردتين تتنبأ بطاقة رنين أكبر ؟

الحل :

يوجد لأيون البيكربونات بنيتين رنينيتين : ويوجد لأيون الكربونات ثلاثة بنيات رنينيه:

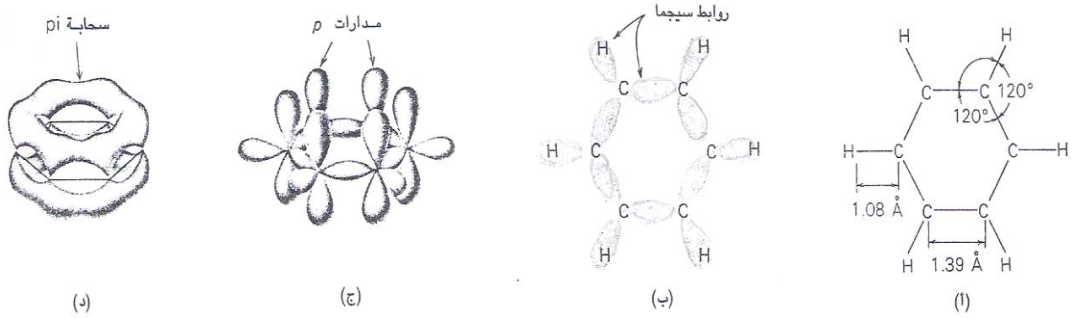


وحيث أن أيون الكربونات يحتوي على بنية رنينيه زائدة عن البيكربونات لذلك فأنه من المحتمل أن تكون طاقته الرنينيه أكبر.



## 1. 5 . 7 التفسير المداري للرنين

يمكنا وضع مفهوم الرنين في منظور آخر باستخدام المفاهيم الحديثة لمدارات سيجما وباي. واذا عدنا لمثال البنزين مرة أخرى. نجد أن البنيات الرنينيه (أ) و(ب) تشير الى وضع ثابت لكلا من الروابط المفردة والروابط المزدوجة. وقد ا تضح فيما بعد أثناء مناقشة بنية البنزين أن الروابط متساوية ولا توجد روابط مفردة أو مزدوجة . ويظهر من شكل20.7 وجود روابط متكافئة في صورة مدرات مهجنة. ويدل وجود زوايا ربط بمقدار $120^{O}$ 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 وأيضا" مع مدار s لذرة الهيدروجين أيضا".

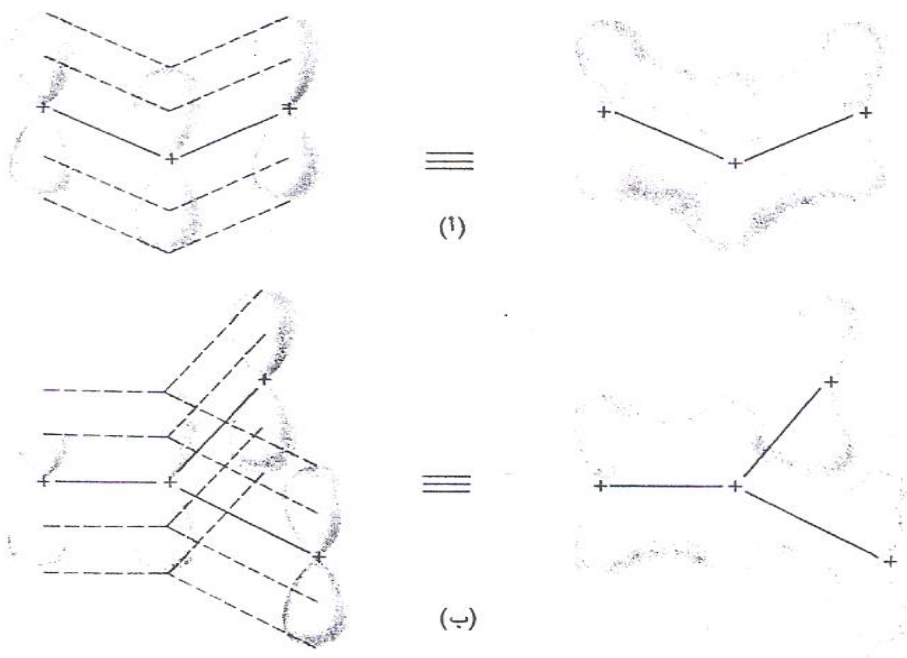



**شكل2.7 جزيء البنزين $C_6H_6$ زوايا الربط وأوضاع نوى الكربون والهيدروجين في الفراغ. (ب) روابط سيجما متضمنة مدارات $sp^2$ وs. (ج) لا تشترك مدارات p في روابط سيجما(ويلاحظ أن مستوى حلقة البنزين في وضع عمودي على سطح الورقة .(أ) تتداخل مدارات p لعمل روابط باي أعلى وأسفل حلقة البنزين. (ويوضح الشكل السداسي الغامق روابط سيجما).**

وكما هو الحال في الأثيلين فان الكترون التكافؤ الرابع لكل ذرة كربون في البنزين يمكن لاعتقاد بأنه يحتل مبدئيا" مدار p الذي يقع أعلى وأسفل المستوى المحتوي على نوى ذرات الكربون كما هو مبين في شكل ج20.7. وبسبب وجود ست ذرات من الكر بو ن في الحلقة، فهناك ستة من هذه المدارات وجميعها موازية لبعضها بعضا" ومغلقة بصورة كافية للتداخل الجانبي لتكوين الرابطة باي.

من ناحية ثانية يتداخل كل مدار من p مع مداري p متجاورين، وتنتج عن هذه التداخلات سحابتا الكترون تشبه كلا" منها الكعكة (دونات) وتقع احدى الكعكتين أعلى مستوى نوى ذرات الكربون والثانية أسفله. أنظر (د) في الشكل 20.7.وتتفاعل الكترونات المدار p في البنزين بأكثر من نواتي ذرتين ولذلك فهي تشترك في تكوين أكثر من رابطة واحدة وقد وصفت هذه الالكترونات بأنها غير متمركزة . ويؤدي عدم تمركز الالكترونات الى نقص في الطاقة يفوق النقص الناتج عن تمركز الالكترونات .ويطلق على هذا النقص **طاقة عدم التركيز** : ويعتبر كل من طاقة الرنين وطاقة عدم التمركز مصطلحين متكافئين لشرح ظاهرة واحدة ، وهي :
تحتوي البنية على طاقة اقل اذا انتمى الالكترون في المدارات الجزئية الى اكثر من نواتي ذرتين .

ويبين شكل (21.7) شكل مدارية مكافئة لبنيات ثاني اكسيد الكبريت ولجزيئات ايونات اخرى .ويوجد في كل هذه البينات روابط سيجما وتداخل لمدارات p الربطة للذرات . ويتضمن نظام الربط باي الناتج الكترونا" غير متمركز لأكثر من ذرتين




**شكل 1.72 الكترونات باي Pi غير المتمركزة في بعض الجزيئات والايونات المعروفة ( أ) $SO_2$ و $O_3$ و $NO_2$ 0 (ب) $CO_3$ و $SO_3$ و $NO_3$ وقد كبرت المسافات بينن مدارات p للتوضيح وحددت روابط سيجما بخطوات سوداء**

## 6-7 نظرية المدار الجزيئي

### مقدمة عن نظرية المدار الجزيئي

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

اما في نظرية (MO) فان المدخل اليها يبدأ بترتيب معين للذرات في الجزيء بعد معرفة الاطوال بين النوى وموقع تلك النوى من القياسات الطيفية والتجارب الاخرى.

واذا كان الجزيء ثنائي الذرية ، فإننا نبدأ بنواتين عاريتين تبعدان عن بعضهما مسافة تبلغ طول الرابطة ثم يتم حساب عدد من المعاملات الموجية او المدارات الجزئية التي تحتلها الالكترونات في حالة انجذابها معا "نحو النواتين .

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

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

## 7 – 7 مدارات سيجما وباي الجزيئية

في حين تفترض نظرية (VB) ان مدارا" جزئيا" واحدا" يتكون نتيجة تداخل مدارين ذرتين نجد ان نظرية (MO)تفترض ان مدارين جزئيين ينتجان من اتحاد مدارين ذريين. واذا استخدمنا لغة الرياضيات فيمكننا القول ان المدارين الجزئيين 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 $\sigma_s$ و $\sigma\ 2P_X$ في الشكل ( 22.7 ) و$2P_Z$ $\pi$ في الشكل (23.7) .

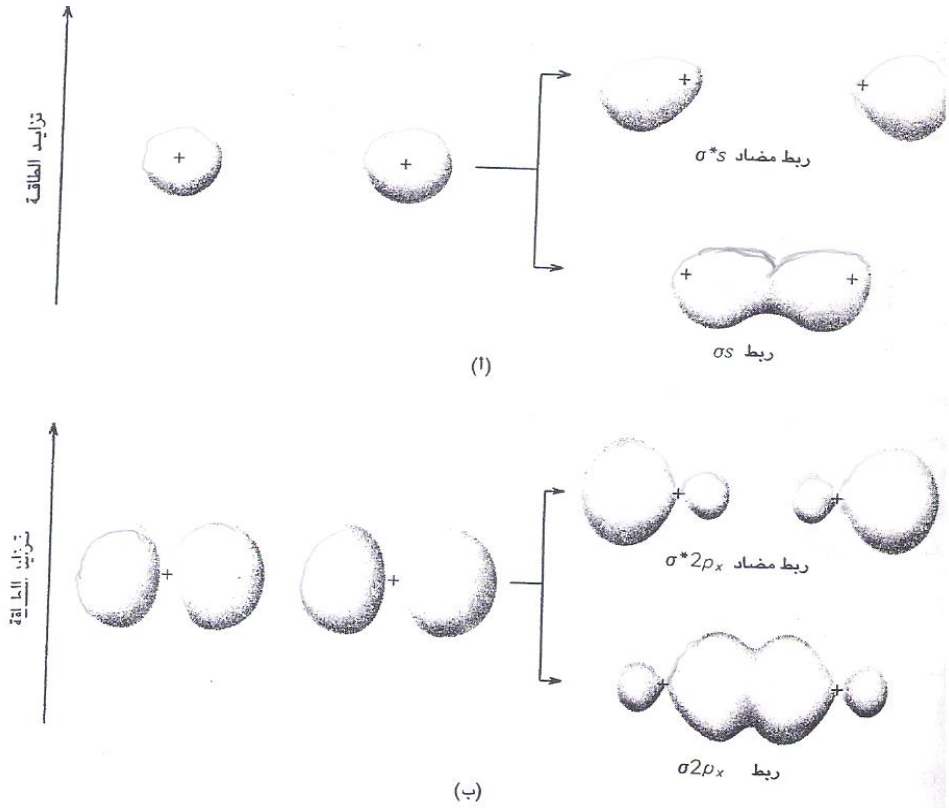
ونظرا" الى كثافة الالكترون تتركز بين النواتين في مدار الربط الجزيئي فان طاقة النظام تنخفض بالمقارنة مع طاقة المدارات الذرية المنفصلة .

ويطلق لفظ مدار **عدم الربط** على المدار الناتج من طرح المدارات الذرية الي تتداخل ( انظر $\sigma^* s$ و $\sigma^* 2Px$ في الشكل( 22.7 ) و $\pi^* 2P_z$ ي الشكل( 23.7 )

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

ويطلق لفظ مدارات سيجما ( $\sigma$ ) الجزيئية على المدارات الناتجة من اتحاد مداري S لإعطاء المدارات الجزيئية ( شكل22.7 أ ) وكما رئينا في نظرية (VB) تجد ان مدار $\sigma$ يكون متناظرا" حول الخط الذي يمر عبر النواتين : ويرمز لمدار سيغما الرابط ب ($\sigma s$ ) ولمدار سيغما الغير رابط أو المضاد للربط ب( $\sigma^* s$ ) كما ينتج ايضا" مداري سيغما جزيئيين عند اتحاد مداري P بطريقة تصادم الراس على امتداد محور –X ( شكل22.7)( ب ) ويرمز الى **مدارات الربط وعدم الربط** بالرمزين :

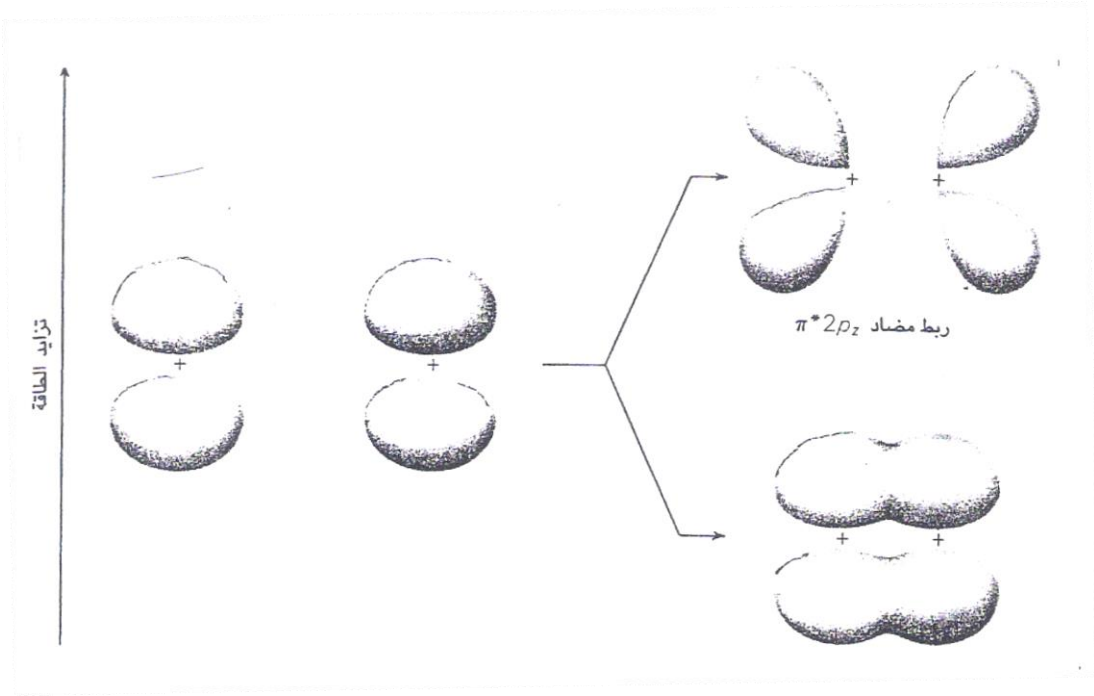
$\sigma Px$ و $\sigma^* P_X$ على التوالي و تساعد الرسوم بالشكل(22.7 )على ايضاح الاثار الفيزيائية لمدارات الربط وعدم الربط . ففي مدارات الربط تنجذب النواتان الموجهتان نحو الكثافة الالكترونية المركزة بينهما ويعطي هذا التجاذب الربطة الكيميائية بين النواتين . ويؤدي نقص الكثافة الالكترونية بين النواتين في مدار عدم الربط الى تنافر بينهما مما يساعد على عدم الربط . واذا تعادل في جزيء ما اثر عدم الربط فان ذلك يؤدي الى عدم ثبات الجزيء ومن ثم عدم وجوده كلياً.




**شكل22.7طريقة تكون مدارات للربط ومدارات لعدم الربط من نوع سيجما (أ) اتحاد مدارين(s) (ب)اتحاد مدارين $2P_X$ بتصادم من نوع راسي – راسي**

وبالإضافة لروابط سيجما الجزيئية التي تنتج من تداخل المدارات بطريقة صدام الراس على امتداد محور –X ، فانه يمكن اتحاد مداري P بترتيب جانبي لإعطاء مدارات جزيئية من نوع باي ( انظر الشكل 23.7)وعندما تكون هناك مجموعتان لمدارات باي بزاوية قائمة مع بعضها بعضا" فانه يرمز لمدارات الربط ب $\pi P_Y$ و $\pi P_Z$ويطلق على هذه المدارات بالمدارات متساوية الطاقة ، اي ان لها نفس الطاقة ويرمز لمدارات عدم الربط ب $\pi^* P_Y$ و $\pi^* P_Z$ وهي ايضا" متساوية الطاقة .

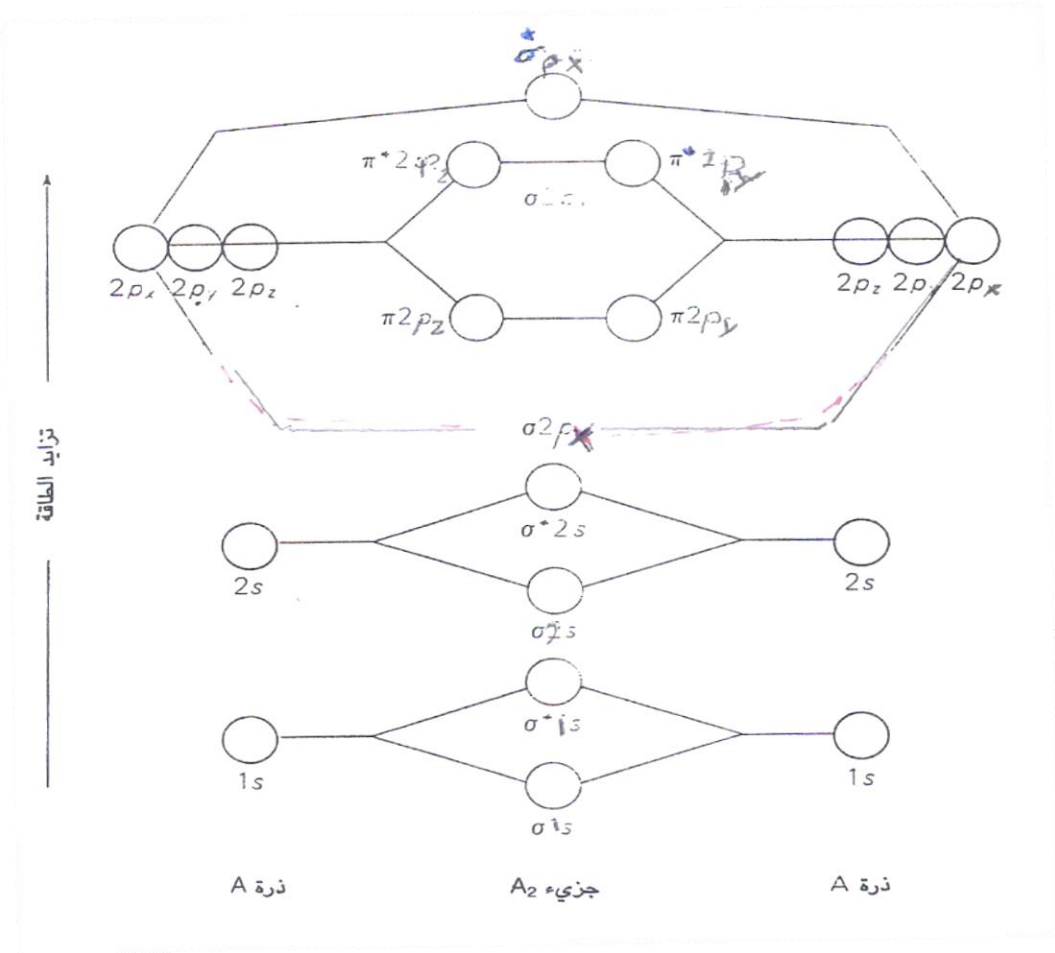
ومن الملاحظة كما في حالة مدارات سيجما فان طاقات مدارات الربط تكون عادة أقل من طاقة عدم الربط للنوع باي .




**شكل 23.7**
**طريقة تكون مدارات ربط ومدارات عدم ربط باتحاد مداري ذرتين من نوع 2P z**

## 7- 7 -1 ملء المدارات الجزيئية لجزيئات ثنائية الذرية ومتجانسة نووياً

يمكننا تطبيق نظرية (MO) على الجزيئات البسيطة الثنائية الذرية والمتجانسة نوويا"، وهي جزيئيات مكونة من ذرتين من عنصر واحد . فكما ذكرنا سابقاً في الترتيب الالكتروني للذرات وفقاً لمبادئ البناء الالكتروني . نجد أن أضافة الالكترونات الى المدارات الجزيئية تحدث وفق تدرج ازدياد الطاقة. ويبين الشكل( 24.7 )وضع الالكترونات في المدارات الذرية للذرتين A و A المنفصلين والمتجانسين نوويا" ، ثم ظهور المدارات الجزيئية في الجزيء $A_2$ .




**شكل 24.7**
**التدرج في طاقة المدارات من جزيئات ثنائية متجانسة وذات ذرات متشابهة . وتشير الدوائر السوداء الى المدارات الذرية . وفي بعض الجزيئات نجد أن 2P σ فوق π 2P وفي البغض الآخر نجدها في وضع معكوس –وتشير النجمة الى مدارات عدم الربط ويلاحظ التشابه بين مدارات $2P_Y$ و $2P_Z$.**

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

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

وحينما تكون الرتبة صفرا" فان الجزيء يكون غير ثابت كما هو الحال في الجزيئيات الافتراضية مثل $He_2$ و $Ne_2$ .

**جدول 5.7 تعبئة المدارات الجزيئية**

| الجزئ | عدد الالكترونات $e^-$ | ترتيب MO [a] | رتبة الطاقة |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 2 | $(\sigma 1S)^2$ | 1 |
| $He_2$ | 4 | $(\sigma 1S)^2 (\sigma^* 1S)^2$ | 0 |
| $N_2$ | 14 | $KK(\sigma 2S)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2py)^2(\pi 2p_x)^2(\sigma_2 p_z)^2$ | 3 |
| $O_2$ | 16 | $KK(\sigma 2S)^2(\sigma^* 2S)^2(\sigma 2pz)^2(\pi 2px)^2(\pi 2py)^2(\pi^* 2px)^1(\pi^* 2py)^1$ | 2 |
| $F_2$ | 18 | $KK(\sigma 2S)^2(\sigma^* 2S)^2(\sigma 2pz)^2(\pi 2px)^2(\pi 2py)^2(\pi^* 2px)^2(\pi^* 2py)^2$ | 1 |
| $Ne_2$ | 02 | $KK(\sigma 2S)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2pz)^2(\pi 2px)^2(\pi 2py)^2(\pi^* 2px)^2(\pi^* 2py)^2(\sigma^* pz)^2$ | 0 |

**تمثل k المستوى الرئيسي 1 و تمثل kk الإلكترونات في كلتا الذرتين التي تشغل المدارين 1s .والمجموع الكلي هو أربعة الكترونات . وتعامل هذه كإلكترونات عدم ربط وترمز الى 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 حاليا" 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 الالكترونات المشاركة في مدارات الربط والأخرى المشاركة في مدارات عدم الربط والالكترونات التي لا تشترك في الربط .ويبين الطيف الضوء الالكتروني لجزيء النتروجين $N_2$ وجود خمس قمم تحدد منها طاقات الربط التالية:

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

| $(\sigma 1s)^2$ | $(\sigma * 1s)^2$ | $(\sigma 2s)^2$ | $(\sigma * 2s)^2$ | $(\pi 2P_Y)^2(\pi 2P_Z)^2$ | $(\sigma 2P_X)^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 409.9 | | 37.3 | 18.6 | 16.8 | 15.5 |

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

اما القيمة العالمية نسبيا" وهي409.9ev فتبينان الكترونات المستوى الداخلي الاربعة تكون مرتبطة بقوة اكثر من الالكترونات الاخرى وانه من المنطقي اعتبارها بانها الكترونات لا تشارك في الربط لأنها منجذبة بقوة بواسطة نوياتها المقابلة .

وتبين النتائج ان مداري $\pi$ $2p_y$ و$\pi$ $2p_z$ متشابهان في الطاقة وتنفق 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

.

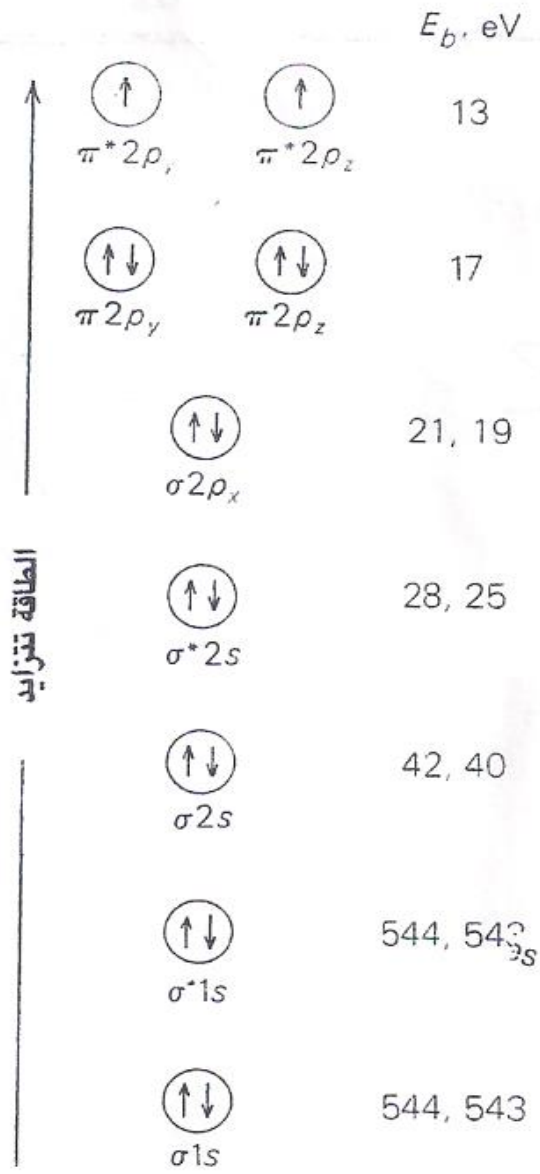
وعلى ضوء نظرية (VB) التقريبية كان للجزيء رابطة مزدوجة عادية تحتوي على رابطة سيجما ورابطة باي واحدة وكان هناك اتفاق بين رمز بنية لويس ونظرية (VB)التقريبية في جميع الالكترونات $O_2$ كانت مزدوجة ومع ذلك فقد ثبت بالقياسات وجود الكترونين منفردين في الجزيء .وثبت ايضا" تأثير الاوكسجين بمجال مغنطيسي وانه بارا ( مساير ) مغنطيسي مؤكدا بذلك وجود الكترونات منفردة في الجزيء).

وكانت الاجابة على التساؤلات الخاصة بجزيء الاوكسجين دليلا" اكيدا" على نجاح نظرية ( MO ) فيما فشلت نظرية (VB ) .فأثناء تعبئة المدارات الجزئية بترتيب ازدياد الطاقة فيها على ضوء نظرية (MO)( شكل 24.7) يوضع الكترون واحد منفرد في كل من مداري* $\pi$ لهما طاقة متساويةوذلك قبل تعبئة اي من المدارين بإلكترون معاكس ( قاعدة هو ند ) ويبين الشكل تطبيقا" لهذه الخطوات في جزيء $O_2$ وتسبب الالكترونات المنفردة في مداري $\pi^* 2p_y$ و $\pi^* 2p_x$ في خاصية بارا مغنطيسية لجزيء $O_2$ كما تبين نظرية (MO) لمواد ديا ( مغايرة ) مغنطيسية 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 $1s$. $1s$ $\sigma * 1$ كما هو الحال في جزيء .

ويبين طيف$O_2$ الحقيقي عشرة قيم وقد نسبت القيم الاضافية الى اثر دوران الالكترون المفردة في مدارات $\pi *$ عل الالكترونات الاخرى المتشابهة في دورانها .

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




**شكل 25.7المدارات الجزئية للأكسجين $O_2$ وبها عشر قيم لطاقة الربط اخذت من طيف الضوء الالكتروني للجزيء 0 وقد اختلفت القيم قليلا في خمسة مدارات بسبب الاثر الوقائي لإلكترونين من نوع $\pi^*$ على الكترون له دوران متشابه بالمقارنة بإلكترون له دوران غير متشابه0**

# أسئلة وتمارين الفصل السابع

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

| | |
|---|---|
| اتيلين | $C_2H_4$ |
| 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 وعدد الالكترونات التكافؤية المركزية ؟ كيف تتوزع المدارات الهجينة فراغياً ؟

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

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 الالكتروني لذه الشوارد ؟

ماهي رتبة الرابطة في كل منها ؟

أي من هذه الأنواع لها خواص بارا مغناطيسية ؟

5 – تعتبر الشاردة $N^{3-}$ خطية ومتناظرة . اكتب الصيغ الطنينية لهذه الشاردة .

6 – يعتبر جزيء $N_2$ ثابتاً جداً كما وأن طول رابطته قصيرة بينما يكون الربط في $F_2$ ضعيفاً نسبياً ، ولا يتكون جزيء $Ne_2$ ، وضح ذلك حسب نظرية MO .

7- تبلغ زاويتا الربط في $NH_3$، $H_2O$ على الترتيب 107، 105 بينما تبلغ زاويتا الربط في $PH_3$ ، $H_2S$ 95 فهل تعتقد أن يكون للمدارين 3 S دور هام في الربط عند $PH_3$ ، $H_2S$ ؟

8 – باستخدام نظرية VB بين أن تركيب $Al\ Cl_3$ مستوي له ثلاث روابط Al - Cl متكافئة وزوايا 120 .

9 – ما هو التركيب الالكتروني لكل من CO ، CN ، HF.

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

$$HF\ ,\ CN^-,\ CN\ ,\ CO^-\ ,\ CO^+\ ,\ CO$$

وأي من هذه الأنواع له خواص بارا مغناطيسية ؟

10- ماهي أوجه الاختلاف والتشابه بين المدرات الجزيئية $\sigma$ و $\pi$ ؟ 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 $N_2$ ثابتا جدا كما وأن طول رابطته قصيرة بينما يكون الربط في $F_2$ ضعيفا نسبيا ، ولا يتكون جزيء $Ne_2$ . وضح ذلك حسب نظرية MO .

13- تبلغ زاويتا الربط في $NH_3$ ، $H_2O$ على الترتيب $107^o$ ، $105^o$ بينما تبلغ زاويتا الربط في $PH_3$ ، $H_2S$ $95^o$ فهل تعتقد أن يكون للمدارين 3S دور هام في الربط عند $PH_3$ ، $H_2S$ ؟

14- باستخدام نظرية VB بين أن تركيب $AlCl_3$ مستوى له ثلاث روابط Al - Cl متكافئة و زوايا رابطة $120^o$ .

مكتبة A to Z