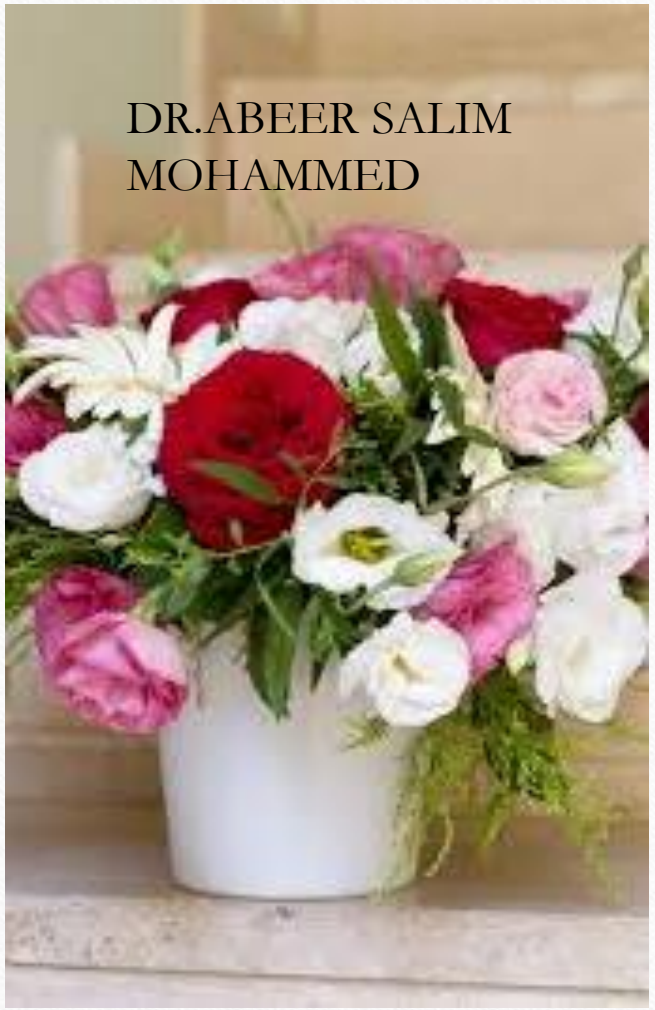
محاضرات لاعضوية نظري المرحلة الاولى

مدرسا المادة د.عبير سالم محمد

ود.جاسم محمد الياس

قسم الكيمياء

جامعة الموصل كلية التربية للعلوم الصرفة



DR.ABBER SALIM

البنية الالكترونية للذرة Electronic structure of atom

التركيب الذري: Atomic Structure

تحتوي كل ذرة على نواة مركزية وكذلك على الالكترونات .

١ – النواة Nucleus

تحتوي كل ذرة على نواة مركزية ثقيلة موجبة الشحنة وتشغل حيزا صغيرا من حجم الذرة الكلي وتتكون من نوعين مختلفين من الجسيمات النووية هما :

أ – البروتونات protons ويرمز له (p^{+})

ب – النيترونات neutrons ويرمز له (n^{0})

هذان النويان من الجسيمات (n^{0}, p^{+}) كتلة كل واحد منهما ١,٦٧٢٦×١٠ -٢٧ و

١,٦٤٤٩×١٠-٢٧ كغم على التوالي.

والبروتونات فقط هي الجسيمات المشحونة بشحنة موجبة +

اما الشحنة الكلية للنواة فهي عبارة عن :

عدد البروتونات × شحنة البروتون الواحد

العـدد الكتلـي (A) Mass number هـو مجمـوع عـدد البروتونـات والنيوترونات وكذلك يسمى بالوزن الذري.

$$A = p + n$$

اما

العدد الذري (Z) Atomic number يمثل عدد البروتونات في النواة.

الالكترونات Electrons

تقع الالكترونات التي تعد ,على شكل جسيمات ,على الاكثر في مناطق محددة من فضاء الذرة اذ تحيط النواة وترتبط وتحمل شحنة سالبة مساوية في العدد للبروتونات الموجبة ولكنها خفيفة الوزن وبحدود $\frac{1}{1840}$ مرة من وزن البروتون.

ان للالكترون اهمية في حياتنا واستمرارية الكون بصورة عامة, ان التفاعلات الكيميائية جميعها والطاقة التى نحصل عليها ,باستثناء النووية ,والضوء المنبعث من الاجسام الساخنة ومعظم فعالياتنااليومية بل جميعها هي من خواص الالكترو نات فقط . لذلك يكون فهم الالكترون وطبيعته احد اهم العوامل الاساسية لفهم الحياة وطبيعة هذا الكون

مقدمة عن بنية الذرة

ان طبيعة الطاقة التي تشغلها المواد احد اهم المسائل التي اهتم بها العلماء.
ففي القرن الثامن عشر وضع العالم نيوتن Newton نظريته التي **تعتبر الضوء المرئي عبارة عن جسيمات دقيقة**. واعتمادا على هذه النظرية تم تفسير الظاهرة الكهروضوئية photoelectric effect التي سناتي على شرحها لاحقا.

من جانب اخر ادخل هيوجين Huyghen فكرة النظرية الموجية للضوء وقد وجد بان هذه النظرية ضرورية جدا لشرح ظاهرتي التداخل والانحراف الضوئي.

ومما عزز هذه النظرية هو اكتشاف روتنجن في نهاية القرن التاسع عشر (Roentgen 1895)الاشعة السينية (x- Ray)

واكتشاف بكريل Becquerel ١٨٩٦ لظاهرة النشاط الاشعاعي Radioactivity عند ملاحظة اسوداد الالواح الفوتوغرافية اثناء تعرضها الى مادة مشعة بمعزل عن الضوء .

. كذلك اكتشاف الالكترون من قبل العالم ثومسون Thomson 1897

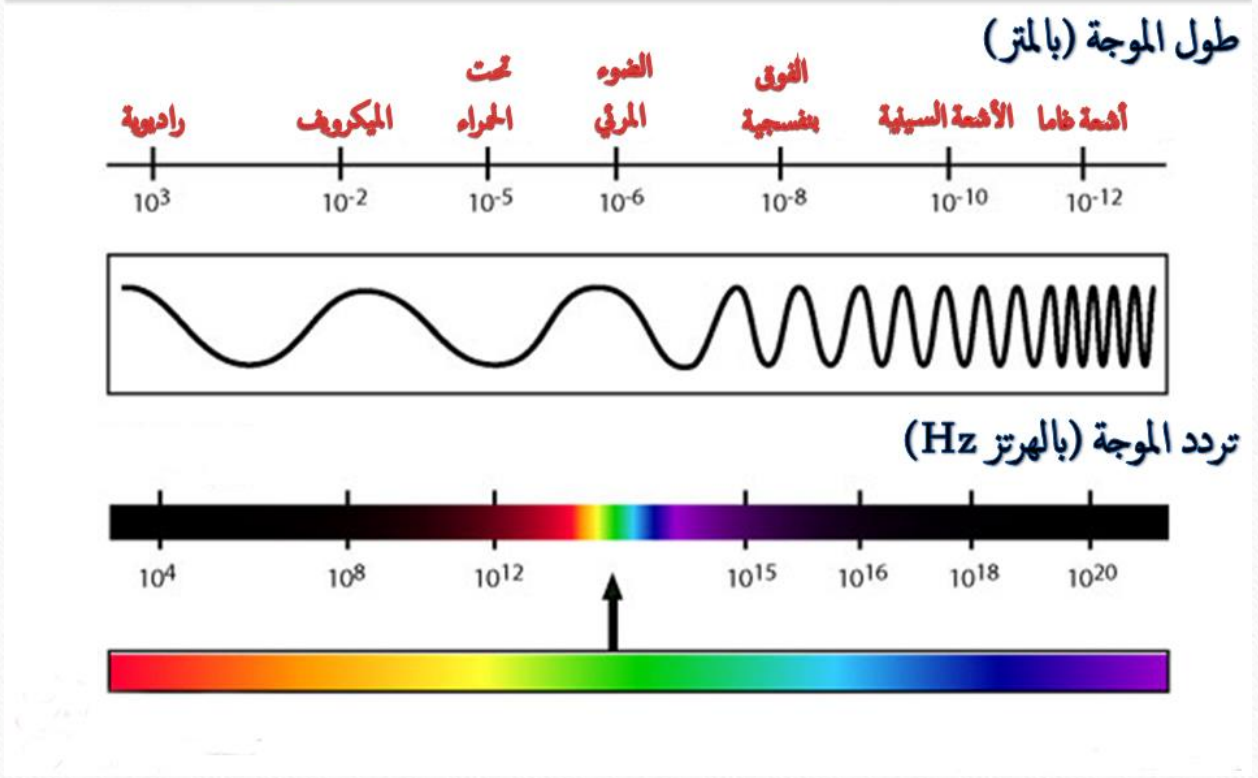
1897 ولقد تبين فيما بعد قصور النظرية الموجية في تفسير بعض الظواهر ومنها ظاهرة اشعاع الجسم الاسود Black body radiation لذلك ظهرت الحاجة الى نظرية بديلة والتي يمكن بواسطتها تفسير كافة الظواهر التي عجزت عن تفسيرها كلا النظريتين (الجسيمية وا لموجية) وقد سميت هذه النظرية بنظرية الكم Quantum Theory , حيث كانت مفتاحا لحل الكثير من المشاكل المعلقة .

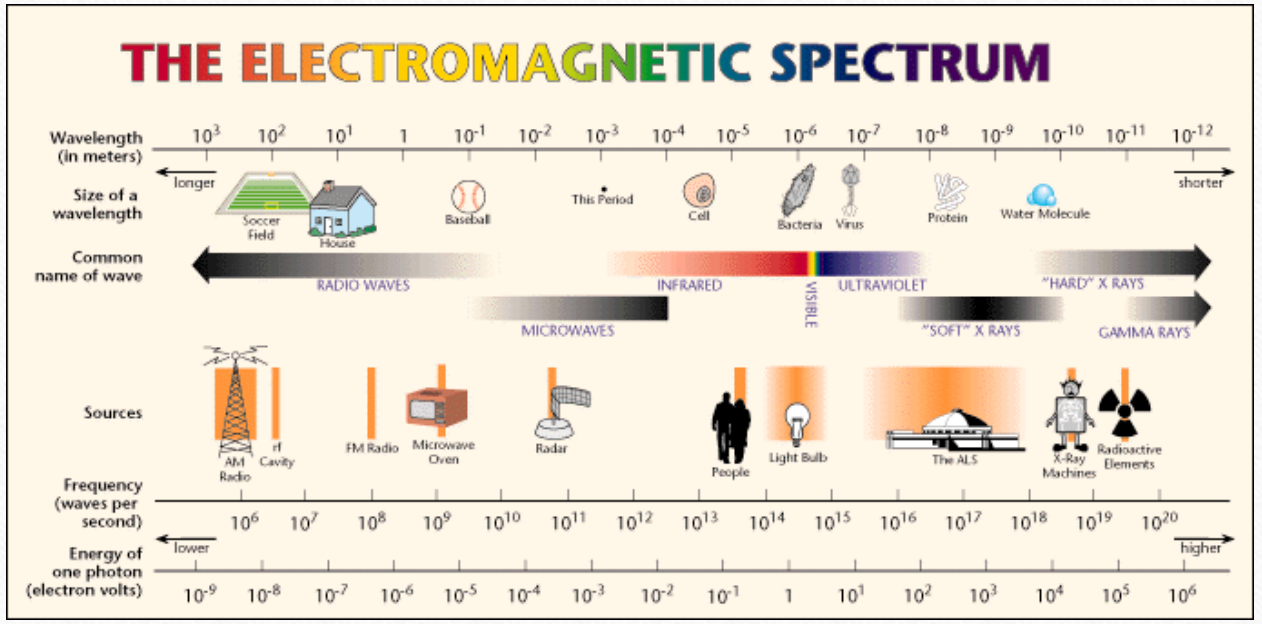
هناك بعض الظواهر التي قادت الي منشا نظرية الكم .

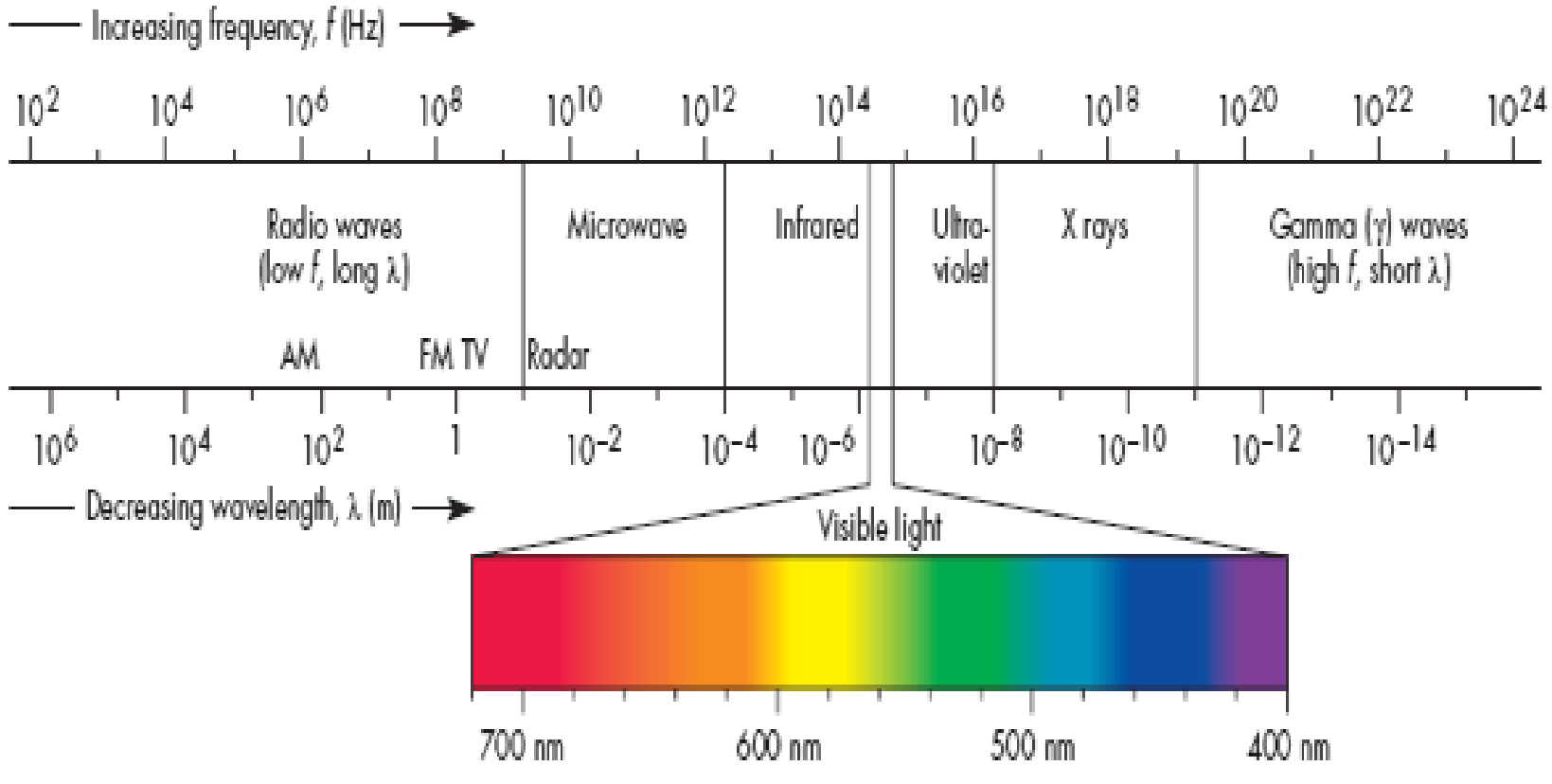
الاشعاع الكهرومغناطيسي

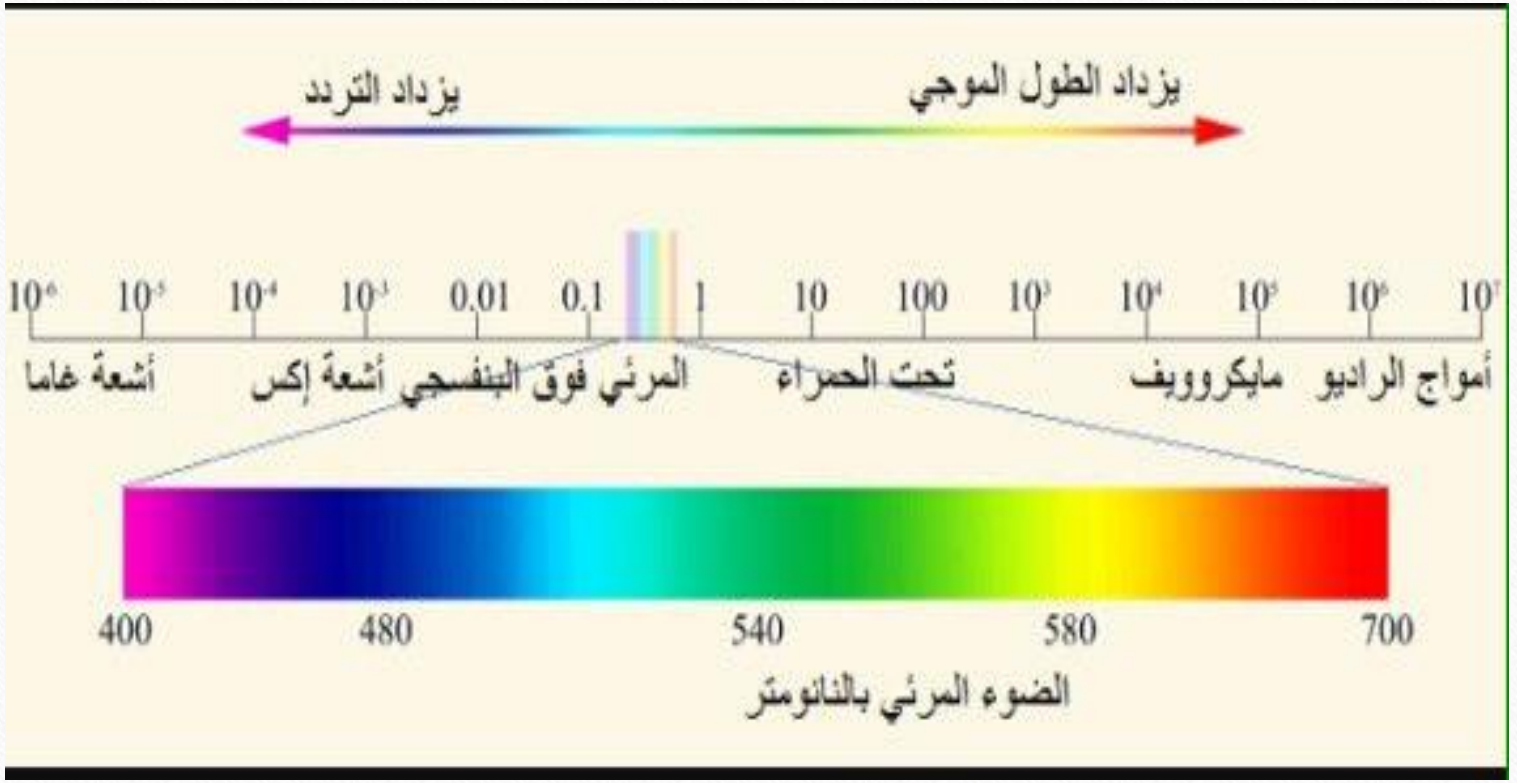
يعرف بانه احد صور الطاقة ويتميز بان له طبيعة موجية وينتقل في الفراغ بسرعة هائلة ويختلف عن بعض الظواهر الاخرى كالصوت انه لايحتاج الى وسط مادي لاانتقاله بل ينتقل بسرعة في الفراغ ويشمل على مدى واسع من الاطوال الموجية كما موضح في الاشكال التالية .

طيف الأشعة الكهرومغناطيسية




THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM
Wavelength (in meters)
10^{3} 10^{2} 10^{1} 1 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12}
longer
shorter
Size of a wavelength
Soccer Field
House
Baseball
This Period
Cell
Bacteria
Virus
Protein
Water Molecule
Common name of wave
RADIO WAVES
INFRARED
VISIBLE
ULTRAVIOLET
"HARD" X RAYS
MICROWAVES
"SOFT" X RAYS
GAMMA RAYS
Sources
AM Radio
rf Cavity
FM Radio
Microwave Oven
Radar
People
Light Bulb
The ALS
X-Ray Machines
Radioactive Elements
Frequency (waves per second)
10^{6} 10^{7} 10^{8} 10^{9} 10^{10} 10^{11} 10^{12} 10^{13} 10^{14} 10^{15} 10^{16} 10^{17} 10^{18} 10^{19} 10^{20}
lower
higher
Energy of one photon (electron volts)
10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 1 10^{1} 10^{2} 10^{3} 10^{4} 10^{5} 10^{6}


Increasing frequency, f (Hz)
10^2 10^4 10^6 10^8 10^10 10^12 10^14 10^16 10^18 10^20 10^22 10^24
Radio waves (low f, long λ)
Microwave
Infrared
Ultra-violet
X rays
Gamma (γ) waves (high f, short λ)
AM
FM TV
Radar
10^6 10^4 10^2 1 10^-2 10^-4 10^-6 10^-8 10^-10 10^-12 10^-14
Decreasing wavelength, λ (m)
Visible light
700 nm
600 nm
500 nm
400 nm


يزداد التردد
يزداد الطول الموجي
10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 0.01 0.1 1 10 100 10^{3} 10^{4} 10^{5} 10^{6} 10^{7}
أشعة غاما
أشعة إكس
فوق البنفسجي
المرئي
تحت الحمراء
مايكروويف
أمواج الراديو
400 480 540 580 700
الضوء المرئي بالنانومتر

وتعتمد الحركة الموجية على :

أ – التردد υ:وهو عبارة عن عدد الذبذبات في الثانية والتردد لايعتمد على طبيعة الوسط الذي تنتقل فيه الموجة .

ب – طول الموجة λ: وهو عبارة عن المسافة الطولية بين نهايتين متماثلتين لموجتين متعاقبتين .

ج – سرعة انتشار الموجة C

$C = \upsilon\lambda$ تمثل هذه المعادلة العلاقة بين الطول الموجي والتردد و سرعة الضوء

الطول الموجي λ = لامدا

التردد υ = نيو

C= سرعة الضوء = ٣×١٠١٠ سم\ثانية او 3 ×٨١٠ م \ثانية

وحدة التردد هي = S^{-1}= Hz

Black body radiatinاشعاع الجسم الاسود

اذا سخن جسم مثل قطعة الحديد تنبعث منه اشعة مرئية حيث يتوهج اولا ليصبح لونه احمر ويتحول الى برتقالي ثم الى الاصفر وفي النهاية تصبح قطعة الحديد بيضاء . وان الاشعاع المنبعث تتوقف على درجة حرارة الجسم ويتكون الاشعاع الحراري من اشعاع كهرومغناطيسي اطول موجة (اقل طاقة) من الضوء المرئي , وبالتالي فان مصطلح اشعاع الجسم الاسود ينطبق هنا حيث ان الاشعاع المنبعث يتكون من فوتونات photons تنبعث نتيجة التهيج الحراري للذرات وليس نتيجة لانعكاس الوسط المحيط حيث ان الجسم الاسود لايعكس اي ضوءلذلك سميت هذه الظاهرة باشعاع الجسم الاسود.

لاحظ **فين (Wien)** ان الطاقة المنبعثة من جسم حاريتكون من طيف مستمر تتغير اطوال امواجه بتغيير درجة حرارة الجسم وتزداد طاقة الاشعاع المنبعث بزيادة درجة الحرارة (يزداد التردد).
اي بزيادة درجات الحرارة تزاح ترددات الاشعة المنبعثة الى قيم اعلى واطلق على هذه الظاهرة **بقانون فين للازاحة (Wien displacement)**

حيث يتغير لون قطعة الحديد عند رفع درجة حرارتها باستمرار. ولما كانت الاجسام السوداء لاتعكس اية اشعة ساقطة عليها لذا يعرف الاشعاع بانه (اشعاع جسم اسود). وان هذه الاشعة تتكون من فوتونات تنبعث نتيجة التهيج الحراري فقط للذرات.

وقد حظى موضوع اشعاع الجسم الاسود بعدد كبير من العلماء ففي عام 1879 توصل ستيفان الى العلاقة التالية:

$$E = e\sigma T^4$$

حيث ان

E = معدل انبعاث الطاقة من وحدة السطوح

T = درجة الحرارة المطلق

e =قابلية السطح لاشعاع الطاقة

σ = ثابت ستيفان و بولتزمان

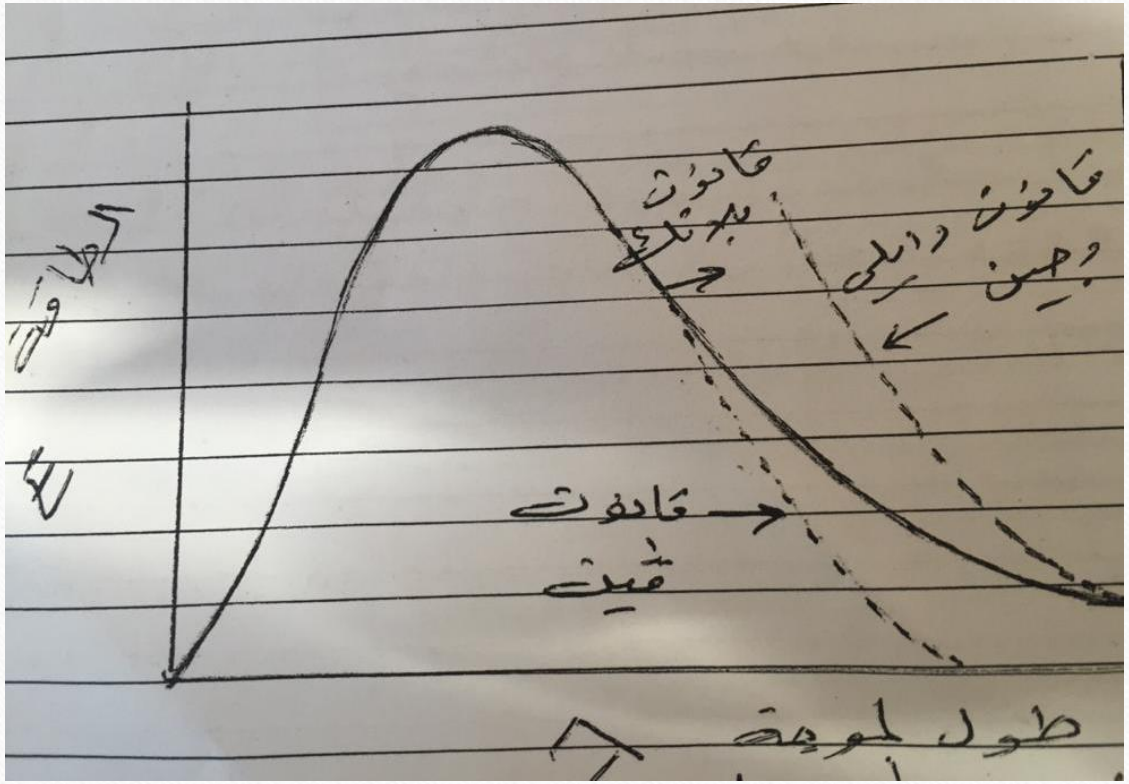
يتبين من هذا القانون ان معدل انبعاث الطاقة من جسم حار يتناسب طرديا مع الاس الرابع لدرجة حرارته المطلقة .

وقد تمكن العالمان **رايلي وجين** **(Rayleigh and Jean)** بدمج قانون الازاحة وقانون ستيفان بقانون واحد سمي باسميهما **قانون رايلي و جين** والذي ينص على ان :-

تتناسب شدة الاشعاع الحراري لجسم ساخن طرديا مع كل من الاس الرابع لدرجة حرارته المطلقة وكذلك مع مربع تردد الاشعة المنبعثة .

وفي ضوء ذلك اصبح من الممكن تعريف *اشعاع الجسم الاسود*
بانه عبارة عن فوتونات ناتجة عن التهيج الحراري للذرات المكونة للجسم وليس انعكاس للاشعة الساقطة.

والنتائج العملية لطيف الانبعاث لجسم مسخن في تلك الدراجات الحرارية موضحة في الشكل التالي :



(شكل يمثل طيف الانبعاث لجسم مسخن الى درجة حرارة معينة)

يتضح من الشكل ان شدة الاشعاع لاتزداد كلما زاد الطول الموجي (او كلما قل التردد) بل تصل الى نهاية عظمى ثم تقل تدريجيا بزيادة الطول الموجي مما يتعارض مع القانون المذكور.

القوانين اعلاه لاتستطيع تفسيرظاهرة اشعاع الجسم الاسود وبذلك تقدم العالم **ماكس بلانك** **(Max Blank 1900)** **باقتراح**

ان الطاقة لاتشع او تمتص باستمرار بل على شكل كمات (quantities or quants) ومن ثم سميت بنظرية الكم .

شكرا لحسن اصغائكم

د.عبير سالم محمد

كلية التربية للعلوم الصرفة

جامـــــــــــــعة

المـــــــــــوصل

$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$

الفصل الثالث /المحاضرة الاولى لاعضوية نظري
المرحلة الاولى /قسم الكيمياء /كلية التربية للعلوم الصرفة
جامعة الموصل
مدرسا المادة :ا.د.جاسم محمد الياس/د.عبير سالم محمد

المركبات الايونية Ionic Compounds

يتكون المركب الايوني من اتحاد فلز فعال جدا مثل الصوديوم مع لافلز فعال جدا مثل الكلور.

حيث يفقد الفلز الالكترونات مولدا ايون موجب ويكتسب اللافلز الالكترونات مولدا ايون سالب

$$Na \longrightarrow Na^+ + e$$

$$Cl + e \longrightarrow Cl^-$$

ويعتمد على طبيعة التاين للفلز وعلى الالفة الالكترونية للافلز

شروط تكوين المركب الايوني

١ – الفلز له القابلية على فقدان الكترون واحد او الكترونين او نادرا ثلاث الكترونات دون ان تحتاج هذه العملية الى طاقة كبيرة جدا (اي له جهد تاين واطئ)

٢– لا بد ان يتوفر لافلز له القابلية على استقبال الكترون واحد او اكثر دون الحاجة الى طاقة كبيرة (اي له الفة الكترونية عالية) .

اي ان المركبات الايونية تتكون من اتحاد عناصر الزمرة A1 و A2 وبعض فلزات الزمرة A3 وكذلك بعض الفلزات الانتقالية مع لافلزات الزمرة A6 و A7 وكذلك النتروجين (الزمرة الخامسة) .

خواص المركبات الايونية

- ١ – **التوصيلية الكهربائية :** تتميز هذه المركبات بان لها توصيلية كهربائية
- electric conductivities واطئة جدا في الحالة الصلبة , الا ان لمنصهراتها توصيلية كهربائية جيدة ؟
- وتعزى ذلك في الى وجود ايونات موجبة و سالبة لها حرية الحركة تحت تاثير المجال الكهربائي , اما في الحالة الصلبة فيكون ارتباط الايونات الشبكة البلورية ارتباطا وثيقا وبالتالي تكون حركتها مقيدة مما يجعل الحالة الصلبة غير موصلة للكهربائية .

٢- تتميز بان لمعظمها درجات انصهار وغليان عالية لكون الاصرة الايونية Ionic Bond اقوى من الاصرة التساهمية .

٣ – المركبات الايونية عادة مواد صلدة Hard الا انها هشة Brittle

٤ – تذوب المركبات الايونية في المذيبات المستقطبة التي لها ثابت عزل كهربائي عالي ؟ وهذه ناتجة عن وجود تجاذب الكتروستاتيكي بين الايونات حسب المعادلة

$$E = \frac{q + q -}{\varepsilon r}$$

E = طاقة التجاذب بين الايونين +q و q

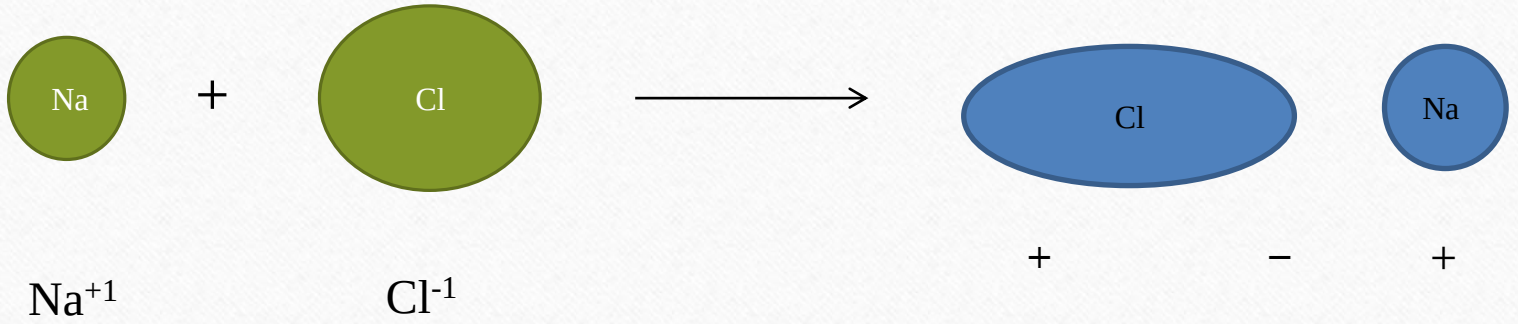
r = المسافة بين الايونين

ε ايتا = ثابت العزل الكهربائي للوسط الذي يفصل بين الايونين .

ان وجود ايونات موجبة وسالبة تتطلب وجود نظام معين للارتباط تسمى الشبكة البلورية .

استقطاب المركبات الايونية polarization of ionic compounds

- ان تحول المركب من الايوني الى التساهمي مبنية على فكرة الاستقطاب .
- فعند اقتراب ايونين من بعضهما, يعمل الايون الموجب على جذب السحابة الالكترونية للايون السالب مما يؤدي الى توليد الاستقطاب



اذن الاستقطاب الذي يحدث للايون السالب بحيث يصبح ذو طرفين موجب +و- ينتج من التجاذب بين الغيمة الالكترونية للايون السالب مع الايون الموجب وكذلك من تنافر الايون الموجب مع نواة الايون السالب ويتحول عندها المركب من ايوني الى شبه تساهمي اي تقل الايونية وبالتالي تقل درجة الانصهار له.

شروط الاستقطاب

- ١ ــ يزداد الاستقطاب عندما تكون شحنة الايون الموجب او السالب عالية .
- فالتنافر الذي يحدثة ايون سالب ذو شحنة واحدة اقل مما يحدثه اين سالب اخر ذو شحنة سالبة تزيد عن واحد , كما ان الايون الموجب الذي تزيد شحنته عن واحد يجذب الالكترونات بشدة اكبر مما يفعله ايون ذو شحنة واحدة , فعلى سبيل المثال تقل درجات انصهار الهاليدات الثلاثة الاتية كلما ازداد الاستقطاب .

- تزداد قيمة الشحنة الموجبة
- يزداد الاستقطاب
- تزداد الاصرة التساهمية
- تقل الاصرة الايونية

تقل درجة الانصهار

المركبات	m.p k^0
$Na^{+}Cl$	1073
$Mg^{+2}Cl_2$	987
$Al^{+3}Cl_3$	453

وكذلك تزداد الصفة التساهمية بسبب صغر حجم الايونات

$_{3}Li^{+1} > {}_{11}Na^{+1} > {}_{19}K^{+1}$

٢ – يزداد الاستقطاب عندما يكون حجم الايون السالب كبير والايون الموجب صغير؟

حيث يكون للايون الموجب قدرة استقطاب عالية بسبب تركيز شحنته الموجبة على مساحة صغيرة ويكون للايون السالب الكبير الحجم قابلية استقطاب عالية , بسبب كون الالكترونات الخارجية محجوبة حجبا جيدا عن مجال نواته بواسطة الالكترونات الداخلية لذا يسهل للايون الموجب ان يجذب الكتروناته نحوه . كما في الجدول

المركبات	m.p k°
CaF_2	1665
$CaCl_2$	1009
$CaBr_2$	1003

يزداد حجم الايون السالب

- يزداد الاستقطاب
- تزداد الاصرة التساهمية
- تقل الاصرة الايونية

٣ – يـزداد الاسـتقطاب عنـدما يكـون الترتيـب الالكترونـي للايـون الموجب غير الترتيب الالكتروني للغاز النبيل .

ولناخذ مثال على ذلك (NaCl , CuCl) حيث نلاحظ الترتيب الالكتروني ل Na^{+}

يشابه ترتيب الغاز النبيل $[_{10}Ne]$ بينما نجد الترتيب الالكتروني ل Cu^{+1}

لايشابه ترتيب الغاز النبيل لذا فان الالكترونات الموجودة في اوربيتالات d للنحاس لها قابلية حجب الالكترونات عن شحنة النواة اقل مما لالكترونات اوربيتال p و s ويكون لايون النحاس استقطاب اكبر على الايونات السالبة مما لايونات عائلة الفلزات القلوية .

ملاحظة :

عندما لاتنطبق الفقرات اعلاه فنبحث عن قيمة الشحنة النووية المؤثرة z* حيث كلما كبرت z* كلما زاد الاستقطاب وكلما قلت الصفة الايونية وزادت الصفة التساهمية وكلما قلت درجة الانصهار .

مثال : ايهما اكبر درجة انصهار المركب NaCl ام CuCl ؟

$$_{11}Na^{+1} = (1s)^2\ (2s2p)^8$$

$$S = 7\times 0.35\ 2\times 0.85 = 4.15$$

$$Z^* = z - s = 11 - 4.15 = 6.85$$

$$_{29}Cu^{+1} = (1s)^2\ (2s2p)^8\ (3s3p)^8\ (3d)^{10}\ (4s4p)^0$$

$$S = 9\times 0.35 + 18 \times 1 = 21.5$$

$$Z = 29 - 21.5 = 7.85$$

NaCl > CuCl m.p

1073 695

ملاحظة

ان زيادة الاستقطاب (اي قلة ايونية المركب) يصاحبه نقصان في قابلية ذوبان المركب في المذيبات المستقطبة ومن ضمنها الماء .

ويمكن توضيح ذلك من خلال مقارنة ذوبان هاليدات الفضة حيث ان AgF فلوريد الفضة (وهو مركب نسبة ايونيته عالية) كثير الذوبان في الماء اما AgCl (حيث نسبة ايونيته اقل من الفلوريد بكثير) فلا يذوب في الماء الا بوجود عوامل اخرى كالامونيا حيث يكون ايونات معقدة ذائبة مع ايون الفضة .

اما AgBr و AgI فلا يذوبان في الماء حتى بوجود الامونيا.

AgF AgCl AgBr AgI

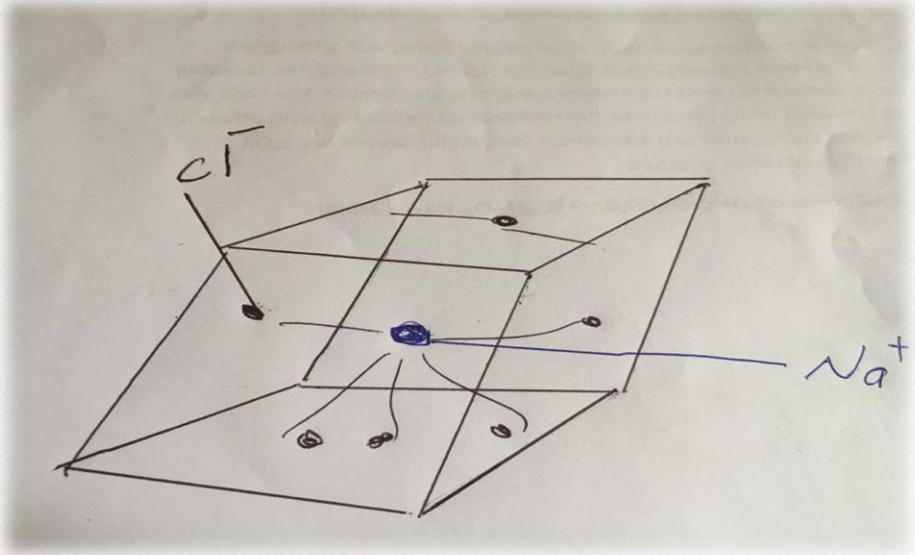
←

تزداد الذوبانية بازدياد الصفة الايونية

طاقة الشبكة البلورية Crystal Lattice Energy

طاقة الشبكة : هي الطاقة اللازمة لفصل مكونات مركب ايوني الى ايوناته في الحالة الغازية , او انها الطاقة الطاقة التي تتحرر عندما يترتب مول واحد من الايونات الموجبة او مول واحد من الايونات السالبة بشكل هندسي خاص .

فلو ناخذ بلورة NaCl نلاحظ ان كل Na^+ محاط بستة ايونات سالبة



بلورة NaCl crystal

في الشبكة البلورية يكون كل ايون واقع تحت تاثير قوى جذب الكتروستاتيكية من الايونات المجاورة له والمخالفة بالشحنة وتحت تاثير قوى تنافر الكتروستاتيكية من الايونات المشابه بالشحنة والمجاورة . وتكون الطاقة الكلية ناتجة عن محصلة قوى التجاذب والتنافر .

بالامكان اشتقاق علاقة وكما يلي :

١ – طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي $E_{att.}$ بين ايونين Z^+ و Z^- بينهما مسافة (r) في بلورة تساوي

$$Eatt. = \frac{Z + Z - e2}{r}$$

وبما ان احد الايونات (Z^-) سالبة لذلك الطاقة E_{att} مقدار سالب , اي ان طاقة التجاذب بين الايونين اقل من صفر

(واذا كانت صفر يعني المسافة بين الايونين تكون مالانهاية).
وتقل (اي تزيد قيمتها السالبة) كلما قلت المسافة بين الايونين .
٢- ان طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي للنموذج الايوني في الشبكة البلورية هي محصلة القو ى المؤثرة على هذا النموذج ضمن الشبكة هي :

$$\text{Eatt.} = \frac{A\ Z\ + Z - e2}{r}$$

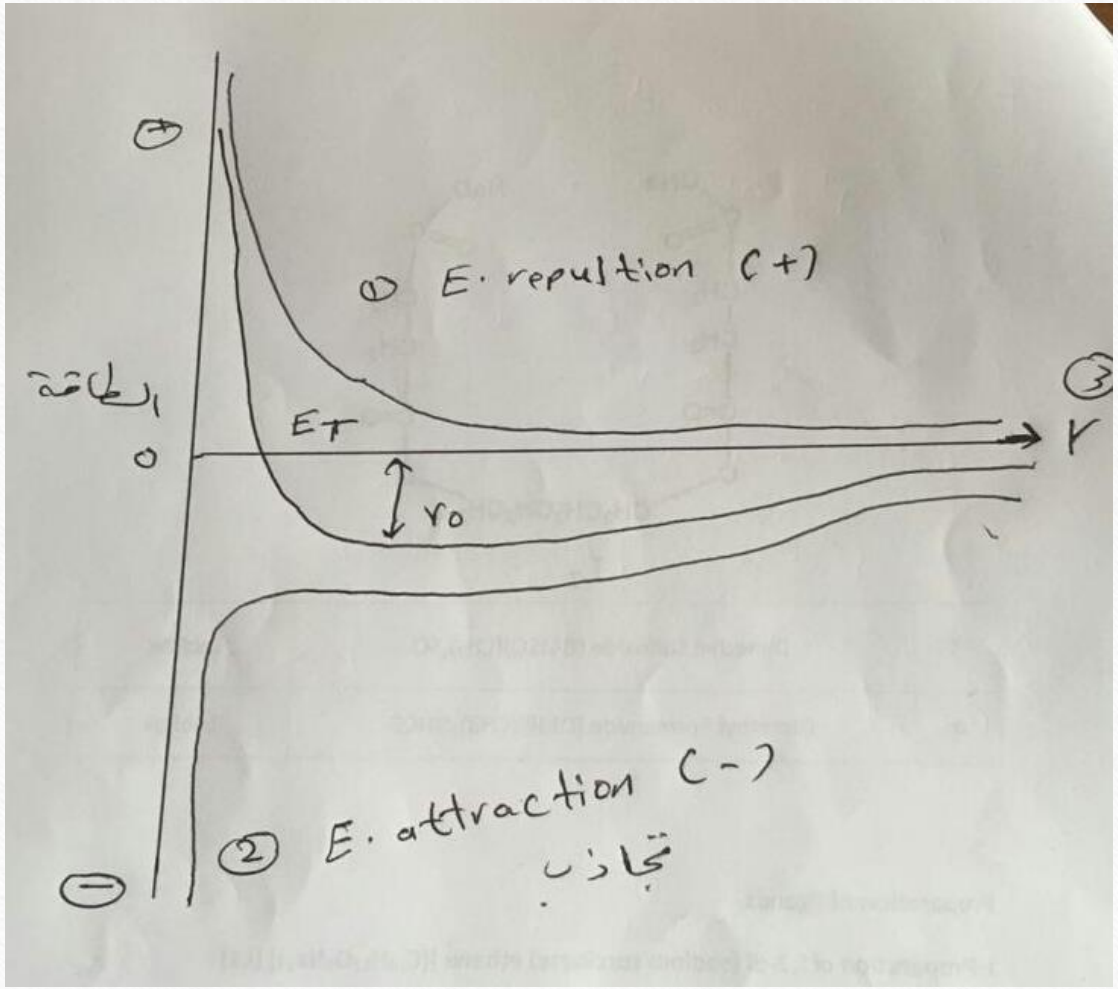
حيث A = ثابت مادلونك (Madelung constant) ويعتمد مقداره على بنية البلورة (crystal structure) فقط ولايعتمد على حجم او شحنة الايونات .

٣ – ان طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي ليست وحدها موجودة في البلورة , فلكي تكون البلورة مستقرة لا بد من وجود قوى تنافر تعادل قوى التجاذب .

ويلاحظ من الشكل انه عند اقتراب الايونات من بعضها تصبح قوى التنافر بين الايونات ذات قدر مهم عندئذ تكون الطاقة (E) محصلة لجميع طاقة التجاذب وطاقة التنافر E_{rep}

$$ET = E_{att.} + E_{rep}$$

الطاقة الكلية طاقة التجاذب طاقة التنافر



الخطوط البيانية لطاقة مزدوج ايون

وقد اقترح بورن Born العلاقة التالية لطاقة التنافر.

$$\text{Erep.} = \frac{B}{r^n}$$

حيث (B) ثابت و n ثابت يعتمد على طبيعة الايونات فعليه فان الطاقة الكلية بالنسبة الى مول واحد من المادة على شكل بلورة .

$$E_T = \frac{NAZ^+Z^-e^2}{r} + \frac{NB}{r^n}$$

حيث ان (N) = عدد افوكادرو ويمثل الخط 3 في الشكل العلاقة بين r وE وتكون البلورة في حالة استقرار عند النهاية الصغرى للطاقة .

دورة بورن هابر Born – Haber Cycle

عند تكوين مول واحد من المركب من عناصره في درجة حرارة 298.15 وضغط ١ جو (اي في الظروف القياسية) standard state

فان التغيير في درجة الحرارة يعبر عنه ب
انثالبي التكوين المولي القياسي ΔHf^o standard molar enthalpy of formation

ΔHf^o تكون موجة : عندما تمتص الحرارة اي ان الزيادة في الانثالبي يعني كون مجموع انثالبي النواتج اعلى من مجموع انثالبي المواد المتفاعلة .

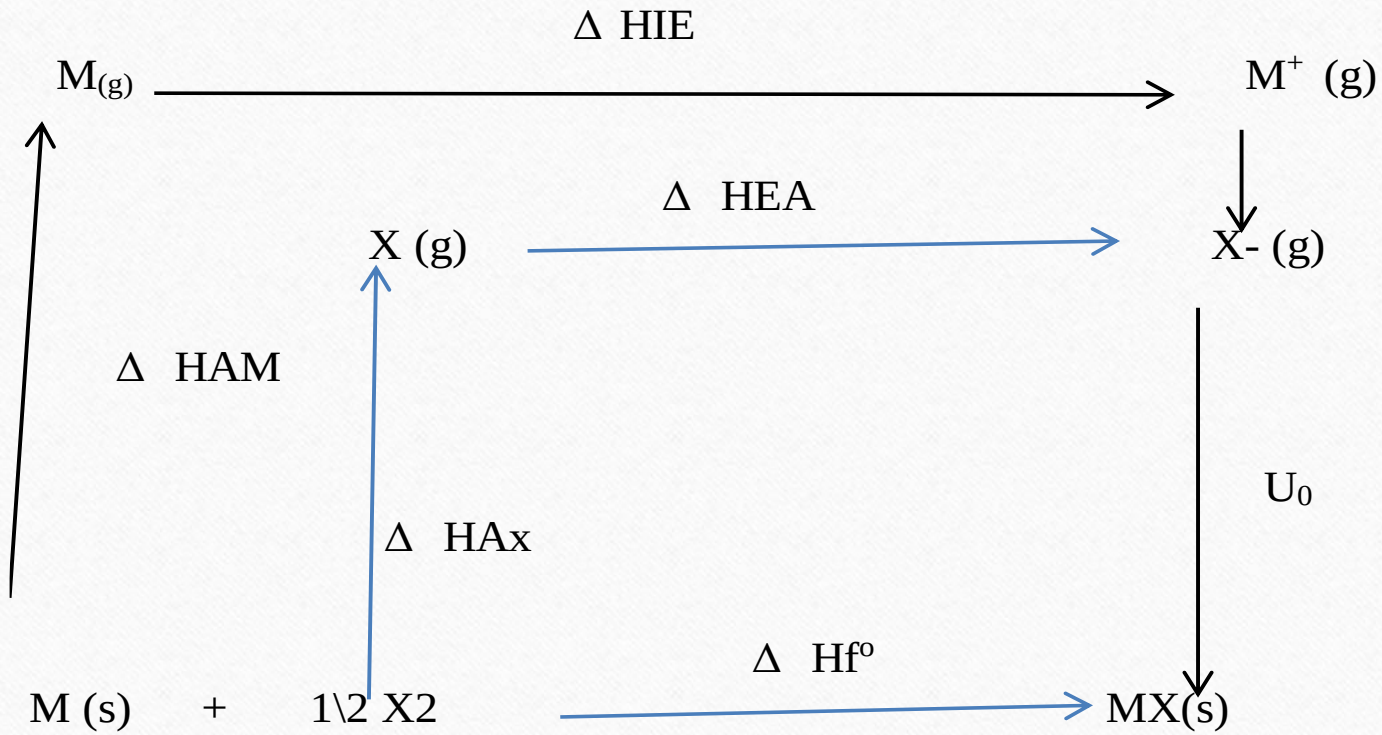
$$A + B \longrightarrow C + D$$

اقل اكثر

و ΔHf^o سالبة عندما التفاعل باعث للحرارة

تعتمد دورة بورن هابر على قانون هيس (Hess' law) الذي يعرف بقانون الكيمياء الحرارية والذي يتضمن على ان الحرارة المكتسبة او المتحررة في تفاعل كيميائي هي كمية ثابتة ولا يعتمد على عدد وطبيعة المراحل التي تستخدم لاحداث ذلك التفاعل .

فعند تكون مركب ايوني مثل هاليد فلز قلوي (MX) من عناصره M و X_2 يمكن تمثيل دورة بورن – هابر المعادلة .


Δ HIE
$M_{(g)}$
M^+ (g)
Δ HEA
X (g)
X- (g)
Δ HAM
Δ HAx
U_0
Δ Hf^o
M (s) + 1\2 X2
MX(s)

ويمكن وصف هذه الدورة بالرموز .

- ΔHf^{o} : انثالبي التكوين الذي يمثل اتحاد M(s) مع 1\2 X2 (g) لتكوين MX (s) وهو مقدار سالب .

Δ HAX : انثالبي التذرية ل اللافلز الذي يمثل تحول $1\2X_{2(g}$ الى X (g) وهو انثالبي التفكك وهو مقدار موجب .

Δ HIE : انثالبي التاين للفلز الذي يمثل تحول $M_{(g)}$ الى الايون $M^{+}_{(g)}$ وهو مقدار موجب .

- ΔHEA : انثالبي الالفة الالكترونية ل اللافلز الذي يمثل تحول(X (g) الى الايون X^{-} (g) وهو مقدار سالب .

ΔHAM : أنثالبي التسامي او التذرية للفلز atomization الذي يمثل تحول الفلز $M_{(s)}$ من الحالة الصلبة الى الحالة الغازية وهو مقدار موجب .

- Uo : انثالبي الشبكة الذي يمثل اتحاد $M^{+}_{(g)}$ مع $X^{-}(g)$ لتكوين $MX(s)$ وهو مقدار سالب .

استنادا الى قانون هيس نجد ان :

$$Uo + \Delta HEA + \Delta HIE + \Delta HAX + \Delta HAM = \Delta Hf^{o}$$

ويلاحظ من المعادلة بان كل من المقادير ΔHAM وΔHAX و ΔHIE مقادير موجة وهي بذلك تعاكس تكوين المركب الايوني (تحتاج الى طاقة) بينما كل من ΔHEA و Uo مقادير سالبة (تحرر طاقة) وهي بذلك تساعد على تكوين المركب الايوني .

ملاحظة اذا كانت قيمة ΔHf^{o} سالبة فيتكون الناتج تلقائيا اما اذا كانت موجبة يكون تكونه غير تلقائي .

مثال واجب .

من القيم التالية هل يتكون هذا المركب تلقائيا في الطبيعة

$\Delta HEA = 108.3 \quad kJ.mole^{-1}$

$\Delta HAX = 120.8 \quad kJ.mole^{-1}$

$\Delta HIE = 494.9 \quad kJ.mole^{-1}$

$\Delta HEA = -348.2\ 9 \quad kJ.mole^{-1}$

$U0 = -757 \quad kJ.mole^{-1}$

الفصل الثالث / المحاضرة الثالثة
د.عبير سالم محمد/ د. جاسم محمد الياس

- بنية البلورات الايونية Structure of Ionic Crystals
- ان التحليل البلوري يزود نا بمعلومات مهمة حول انماط ترتيب الذرات اوالايونات في التركيب البلوري .
- حيث تحتوي بلورة الفلز عادة على عدد من الوحدات المرصوصة معا ولماكانت جميع هذه الوحدات متشابهة .
- لذلك فان انصاف الاقطار التي ذكرت سابقا يجب ان تكون مساوية الى واحد.
- كذلك فأن الترتيب الناتج يحتوي على قيم عالية من اعداد التناسق

ان اغلبية الفلزات تتبلور باحدى ثلاث بنيات اساسية هي :-

1. الرص المحكم المكعبي (ر.م.م)
2. الرص المحكم السداسي (ر.م.س)
3. بنية مكعب مركزي الوجه (م.م)

ومن المعروف ان الايونات التي تتكون منها البلورات تكون

1. كروية الشكل ذات حجم محدد

2.كل ايون يميل لأحاطة نفسه بأكبر عدد ممكن من الايونات ذات الشحنة المعاكسة وهذا مايسمى بالعدد التناسقي .

اذن يعرف العدد التناسقي Coordination Number

عدد الايونات الســـــــــــــالبة التي تحيط بالأيون الموجب ويعتمد على قيمة النسبة بين نصف قطر الايون الموجب الى نصف القطر السالب $\frac{r+}{r-}$

3.في اي منظومة من النوع (AB) , وكما في المركب Cs^+Cl^- وNa^+Cl^- فان الاعداد التناسقية للايونات A^+,B^- يجب ان تكون متساوية لضمان تعادل الشحنة .

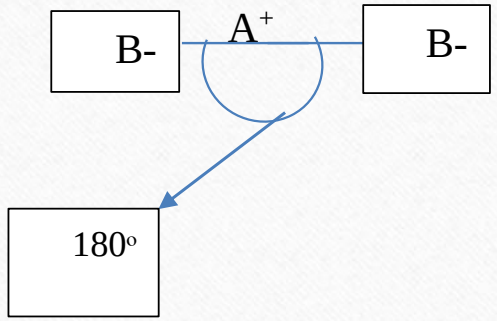
ففي حالة Cs^+Cl^- فان العدد التناسقي للايونين هو ٨ امافي Na^+Cl^- فان العدد التناسقي للايونين هو ٦

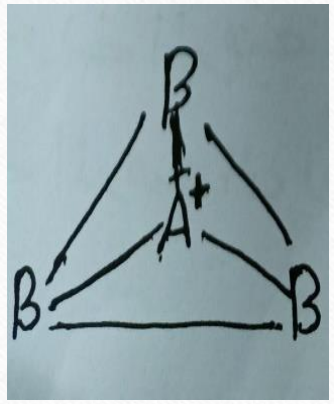
DR.ABEER SALIM

4 . امن لمعروف ان الايونات السالبة تترتب حول الايون الموجب بشكل بحيث يكون التنافر الكهروستاتيكي بين هذه الايونات اقله ويكون الشكل المتكون عادة هو الاكثر تماثلا في الفراغ .

ويقودنا ذلك الى ان نتوقع

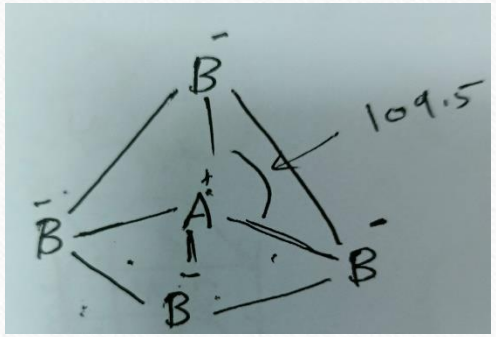
1. عندما يكون العدد التناسقي للايون A^+ مساويا الى (٢) نسبة الى الايون السالب B^-ان الجزيئة AB_2 سوف تتخذ شكلا مستقيما (Linear) والزاوية ١٨٠° درجة حيث يكون التنافر بين الايونات السالبة اقله عندما تكون هذه الايونات على جانبي الايون الموجب .





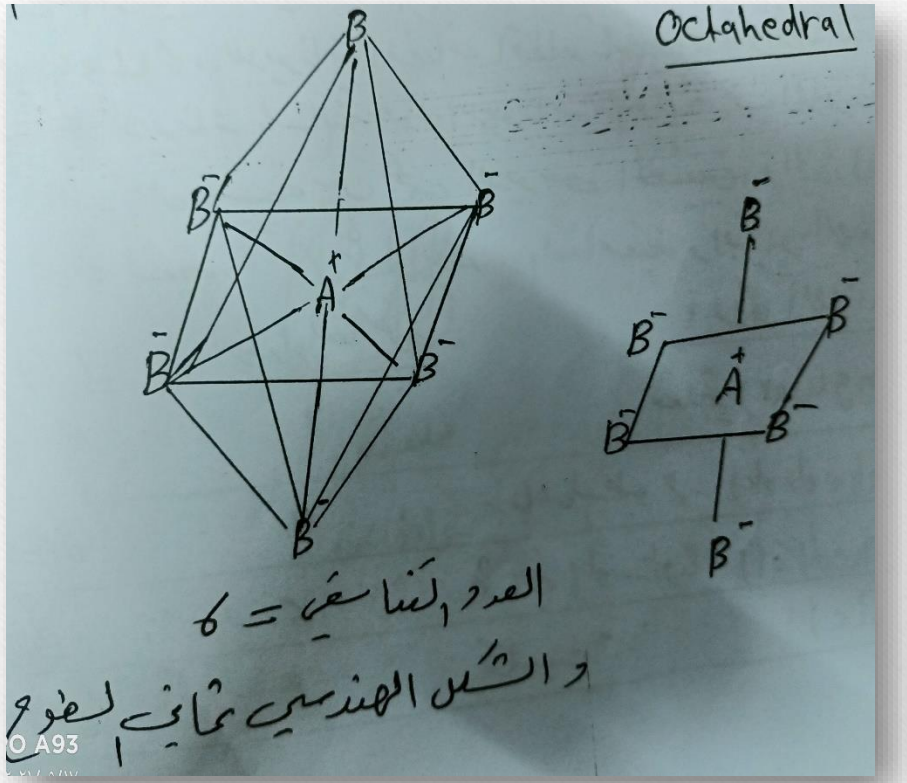
2.عندما يكون لدينا جزيئة مثل AB_3 فان العدد التناسقي = ٣ والشكل الهندسي مثلث متساوي الاضلاع (Triangular Planar) حيث تتخذ الايونات السالبة B^- اركان مثلث متساوي الاضلاع ويحتل الايون الموجب مركزه .

3.امافي جزيئة مثل AB_4 فأن العدد التناسقي يساوي (٤) والايونات السالبة الاربعة (B^-) تتوزع حول الايون الموجب A^+ بشكل رباعي السطوح(Tetra headral) لتعطي الترتيب الاكثر استقرارا .



الشكل رباعي السطوح والزاوية 109.5^o

4. وفي جزيئة من النوع AB_6 فان العدد التناسقي يساوي ٦ وان الترتيب الاكثر استقرارا لها هو الشكل ثماني السطوح .



DR.ABEER SALIM

5.اما الجزيئة اذ كان عدد تناسقها ٨ فان الترتيب الاكثر استقرارا لها هو مكعب (Cubic) حيث يقع A^+في مركز المكعب وتقع ايونات B^- على اركانه . حيث يكون Na^+Cl^- مكعب مركزي الجسم اما Cs^+Cl^- مكعب مركزي الجسم .

وخلاصة لكل ماسبق ذكره يمكننا تصور بنية البلورة الايونية مكونة من رص محكم للايونات السالبة كبيرة الحجم , بينما تحتل الايونات الموجبة صغيرة الحجم الفجوات المتكونة بين الايونات السالبة .

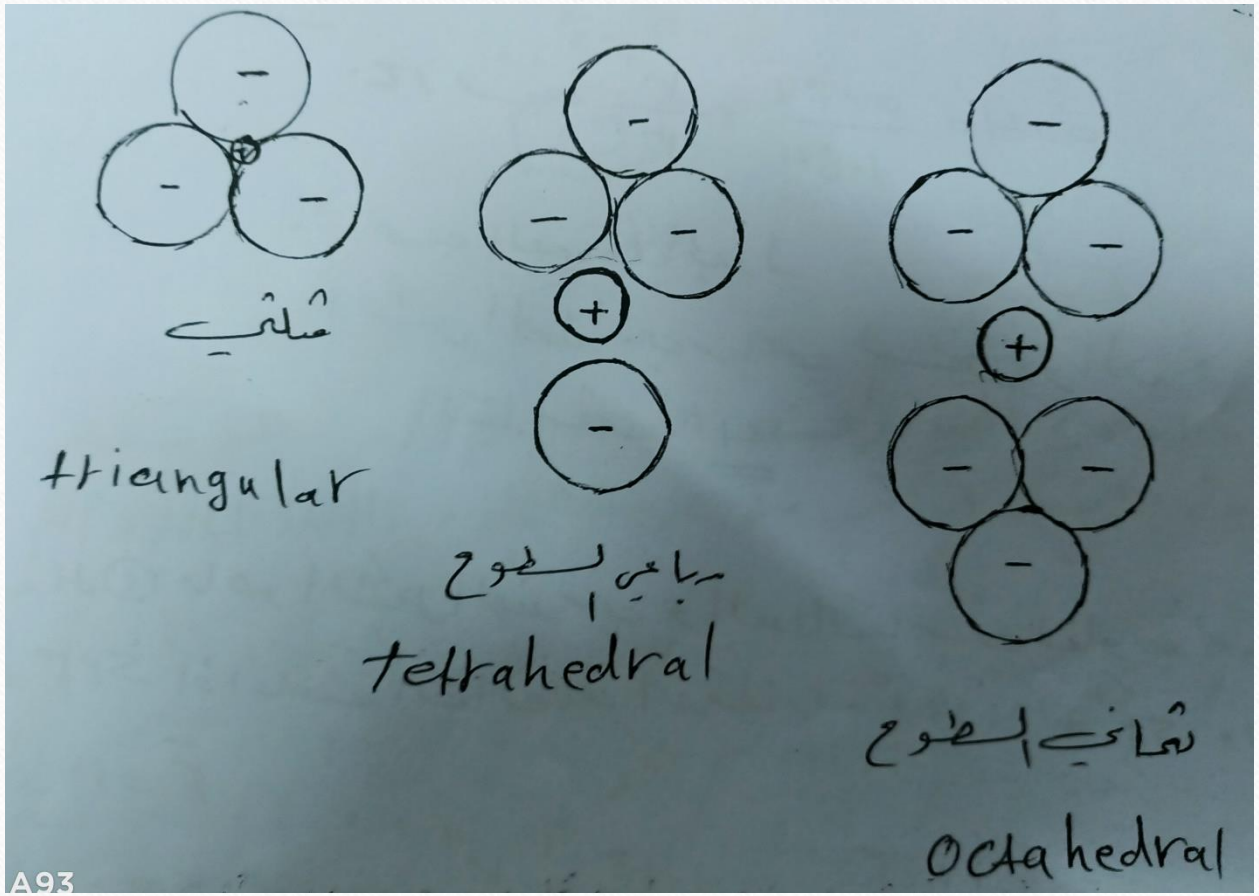
ولما كان للايونات انصاف اقطار ثابتة ومميزة فأن احسن ترتيب للايونات السالبة حول الايونات الموجبة في البلورة يكون معتمدا على النسبة بين حجمي الايونين المعنيين .

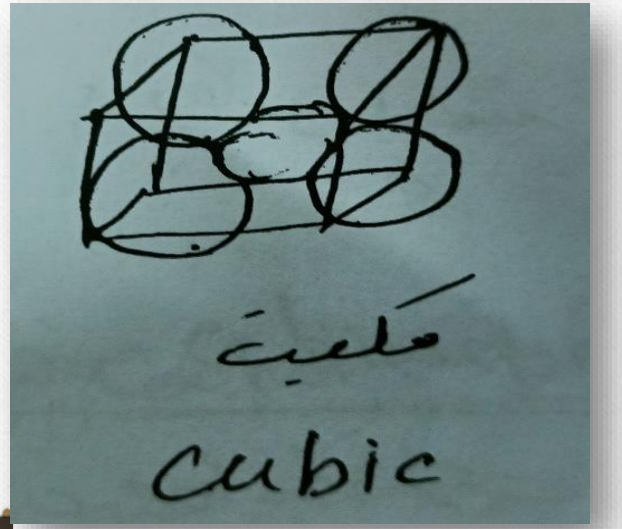
والجدول الاتي يوضح نسبة r+/r- والاعداد التناسقية والشكل الهندسي .

نسبة r+/ r-	الاعداد التناسقية	الشكل الهندسي
0.155 او> (اكبر)	٣	Triangular مثلثي
0.225 او> (اكبر)	٤	Tetrahedral رباعي السطوح
0.414 او > (اكبر)	٦	Octahedral ثماني السطوح
0.73 او > (اكبر)	٨	Cubic مكعب

ملاحظـــــــة

لم يشمل الجدول على الاعداد التناسقية ٥ و٧ وذلك لعدم تكونها بسبب عدم امكانية توازن الشحنات الكهربائية للايونات الموجبة والسالبة .





مثال ١ـ ماهو الشكل الهندسي والعدد التناسقي للمركب كبريتيد الخارصين ZnS اذاعلمت ان انصاف الاقطار ل Zn^{+2} =0.74A° و ل S^{-2}=1.84 A° ؟

الحل :-

نسبة = $\frac{r+}{r-}$

$$\frac{0.74}{1.84} = 0.4\ A^{o}$$ اذن

حسب القيمة في الجدول الشكل الهندسي رباعي السطوح والعدد التناسقي = ٤

مثال ٢ـ ماهو الشكل الهندسي والعدد التناسقي لفلوريد السترونشيوم SrF_2 اذا علمت ان انصاف الاقطار ل Sr^{+2}=1.13 A°,F^{-}= 1.36 A°

الحل : -

نسبة $\frac{r+}{r-}$

$$\frac{1.13}{1.36} = 0.83$$

∴= ٨ الشكل الهندسي مكعب والعدد التناسقي

DR.ABEER SALIM

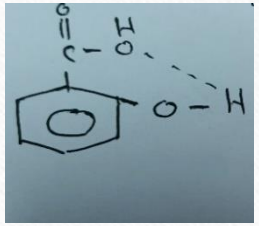
الاصرة الهيدروجينية Hydrogen bond

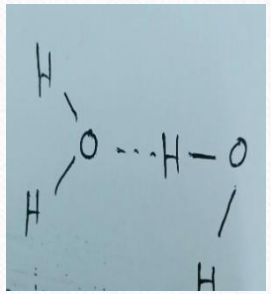
هي الاصرة المتكونة بين ذرة الهيدروجين وذرة اخرى ذات سالبية كهربائية عالية مثل

Cl,F,N,O ..... الخ وهذه الا صرة ضعيفة مقارنة مع الاواصر الايونية والتساهمية لذلك تمثل بشكل خط منقط

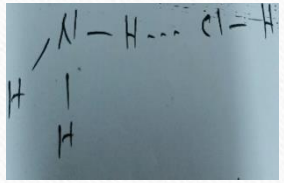
وهناك نوعين من الاواصر الهيدروجينية .

1. الاواصر الهيدروجينية الضمنية :- وهي الاصرة التي تتكون او تنشأ ضمن الجزيئة نفسها مثل .



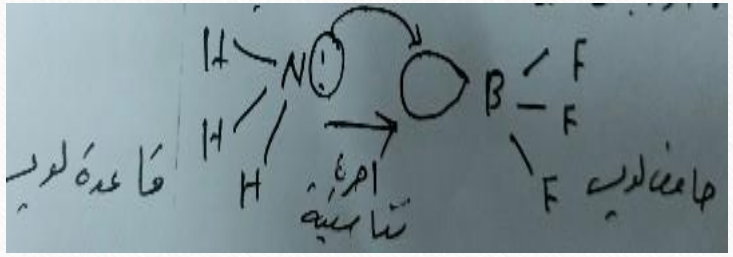


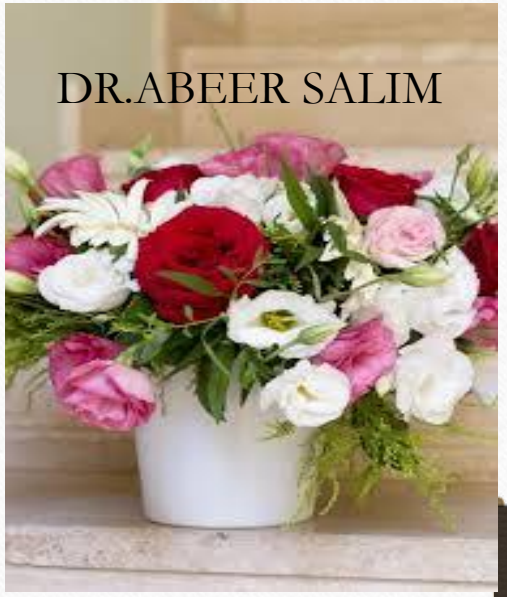
2.الاصرة الهيدروجينية البينية :- هي الاصرة التي تتكون بين جزيئتين اواكثر مثل جزيئة H_2O, NH_3, HCl, HF ..... الخ



الاصرة التناسقية *Coordination bond*

هي الاصرة التي تنشأ بين ذرة تمتلك مزدوج الكتروني (ذرة واهبة) غير مشارك مع ذرة اخرى لها اوربتال فارغ (ذرة مكتسبة) وتسمى الذرة الواهبة قاعدة لويس والذرة المكتسبة حامض لويس .





DR.ABEER SALIM

شكرا لحسن استماعكم

د.عبير سالم محمد

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء جامعة الموصل

المرحلة
الاعضوية /الاولى
نظري

المحاضرة الثالثة. الفصل الثاني

بعنوان

انصاف الاقطار

د.عبير سالم محمد

كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

انصاف الاقطار الذرية والايونية .

ان عملية قياس نصف قطر الذرة في ظل النظريات الحديثة امرا مستحيلا لماذا ؟

نظرا لاحتمال تواجـــــــــد الالكترون على كل الابعاد المحتملة من النواة لذا تم قياس المسافات بين نوى الايونات في البلورات الايونية واعتبار هذه المسافات مساوية لمجموع نصفي قطري ذرتين اوايونين متجاورين .

اذن

نصف القطر الذري او الايوني في الجزيئة .هو نصف المسافة بين الذرات في الجزيئة الواحدة .

اذ تقسم انصاف الاقطار الى :

أ- انصاف اقطار متأصرة والتي تقسم الى

1. انصاف اقطار ايونية (مركبات ايونية) اوانصاف اقطار ذرية
2. انصاف اقطار فلزية (سبائك)
3. انصاف اقطار تساهمية كما في اغلب المركبات العضوية مثل CH_4

ب – انصاف اقطار غير متأصرة .

مثل انصاف اقطار فاندرفلز (radius Vonder waals) نسبة الى العالم الذي اكتشفها

انصاف اقطار فاندرفالز . وهي انصاف اقطار غير تاصرية تُحسب من أقرب مسافة بين ذرتين دون ان يكون بينهما اي نوع من التجاذب اوالاواصر وهي قوة الكتروستاتيكية وتُعزى الى حركة الالكترونات ضمن الذرات اوالجزيئات .

وبالرغم من عدم وجود نصف قطر محدد للذرة فأنه يوجد نصف القطر الاكثر احتمالا والذي يعرف بانه المسافة المحصورة بين مركز النواة والمستوى الخارجي للذرة.

ويمكن تعيين هذه المسافة بواسطة حيود الاشعة السينية والطرق الطيفية (N.M.R,I.R)للذرات المرتبطة.

ويعتمد نصف القطر على :

1. عدد الكم الرئيسي (n) الذي يزداد مع زيادة العدد الذري للعنصر
2. الشحنة النووية المؤثرة للنواة Z^* . والتي زيادتها تؤدي الى تقليص حجم الذرة .

وبصورة عامة فأنه .

1. تزداد انصاف الاقطار الذرية لذرات المجموعة الواحدة بزيادة العدد الذري لذرات المجموعة وذلك بسبب ازدياد عدد الكم الرئيسي (n) بشكل ملحوظ ,بينما لاتزداد الشحنة النووية المؤثرة (Z^*) الا ازديادا طفيفا نتيجة لازدياد عامل الحجب .

العنصر	عدد الكم	Z^*
$_{3}Li$	2	1.3
$_{11}Na$	3	2.2
$_{19}K$	4	2.2
$_{37}Rb$	5	2.2
$_{55}Cs$	6	2.2

تزداد انصاف الاقطار من الاعلى الى الاسفل كلما يزداد العدد الذري .

٢ـ تقل انصاف الاقطار الذرية لعناصر الدورة الواحدة بأزدياد العدد الذري .

وذلك نظراً للزيادة في الشحنة النووية المؤثرة للنواة (Z^*) بينما يبقى عدد الكم الرئيسي (n) ثابتا (عدد المدارات) ممايعمل على تقليص حجم الذرة

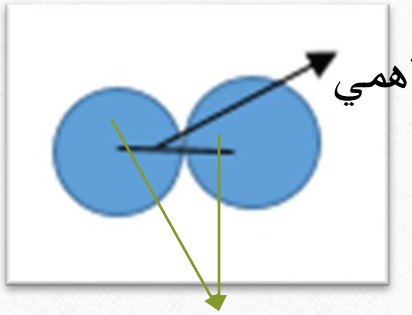
العنصر	$_3Li$	$_4Be$	$_5B$	$_6C$	$_7N$	$_8O$
عدد الكم	2	2	2	2	2	2
z*	1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55

يقل نصف القطر (نق) بازدياد العدد الذري لعناصر الدورة الواحدة

انصاف الاقطار التساهمية Covalent Radii

يعرف نصف القطر التســـــــاهمي الأُحادي

على انه نصف المسافة بين نواتي ذرتين متشابهتين بينهما اصرة تساهمية احادية



(مثلا بين ذرتي كلور اوذرتي كاربون)

مثال ١) ففي مركبي الماس والايثان نجد ان طول الاصرة c-c
هي 1.54 A° لذا فأن نصف القطر للكاربون r=0.77 A°

مثال ٢) طول الاصرة التساهمية بين C-Si تساوي 1.94 A°
وان نصف قطر السليكون هو 1.17 A° اذن الفرق بين
1.94-1.17=0.77 A° هو نصف قطر ذرة الكاربون وهذا يعني :-

1) ان انصاف اقطار للذرات لاتتغير بتغير المركبات .

مثال _ ماطول الاصرة بين ذرة الكاربون
والسليكون في المركب $Si(CH_3)_4$ اذا علمت ان
نصف القطر في ذرة الكاربون 0.77 A° ونق Si
= 1.17

∴ 0.77+1.17 = 1.94 A

اذن بالامكان حساب طول الاصرة التساهمية الا حادية بين ذرتين من معرفة انصاف اقطارها على *شرط ان لايكون هناك فرق كبير في السالبية الكهربائية بين الذرتين المعنيتين .*

واذاكان هناك فرق في السالبية الكهربائية نستخدم المعادلة الاتية لحساب طول الاصرة والتي وضعها العالمين (شوميكر – ستيفنسن).

$$dAB = r_{A+}r_{B-0.09(X_{A-}\ X_B)}$$

$dAB =$ المسافة بين نواتي الذرتين في الجزيئة

$r_{A,}\ r_{B=}$ انصاف اقطار الذرتين

$X_{A,}X_{B=}A,B$ السالبية الكهربائية للعنصرين

2)ان نصف القطر التساهمي لعنصر معين يقل بازدياد عدد الاواصر التســــــــــاهمية

(نوع التهجين) اي رتبة الاصرة فمثلا طول الاصرة

بين $C-C = 1.54\ A°$, $C=C = 1.32 A°$, $C\equiv C = 1.2\ A°$

وكما موضح في الجدول الاتي :-

C-C 1.54 $A°$	C=C 1.32$A°$	C≡ C 1.2 $A°$
SP^3	SP^2	SP

٣) يقل نصف القطر كلما زاد تكافؤ العنصر

(او العدد التأكسدي للعنصر)

$$MnO^{+2} > MnO2^{+4} > MnO4^{+7}$$

يقل نصف القطر (نق) كلما زاد تكافؤ العنصروذلك_____
لان زيادة العدد التاكسدي يؤدي الى فقدان الالكترونات ومن ثم
فقدان (نقصان الاغلفة الخارجية) وبالتالي يقل نصف القطر

٤ -) ان نصف القطر التساهمي للعنصر اللافلزي يساوي نصف القطر الذري له .

امابالنسبة للعناصر الفلزية فتقل انصاف اقطارها التساهمية عن انصاف اقطارها الذرية .

والسبب في ذلك ثابت القوة وطاقة تفكك الاصرة والتي تقل عادة في العناصر الفلزية عنها في اللافلزات .

Ionic Radious

انصاف الاقطار الايونية

- يمكن قياس المسافة بين نواتي ايونين في بلورة (كلوريد الصوديوم)
- بدرجة عالية من الدقة
- من مجموع نصفي قطري ايونين متماسين اي ان

$$r_0 = r^- + r^+$$

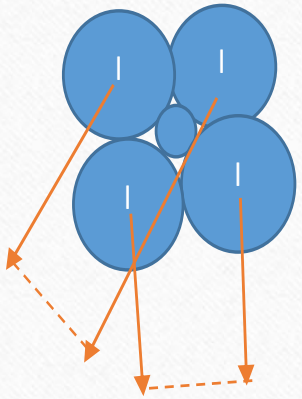
لذا يجب معرفة نصف قطراحد هذين الايونين لمعرفة الاخر .

ففي المركب يوديد الليثوم (Li I) ان ايون الليثيوم الموجب صغير جدا مقارنة مع ايون اليود السالب الكبير جدا

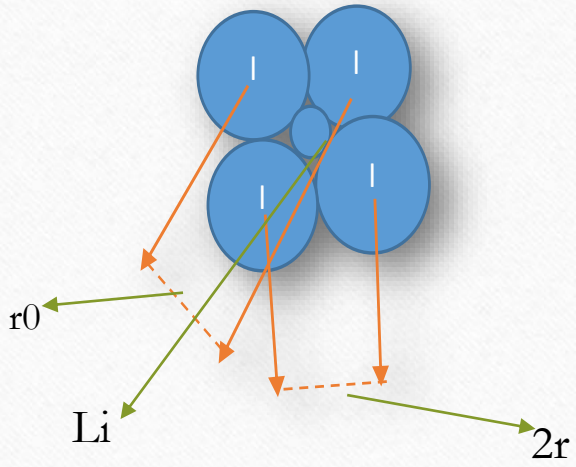
وبالتالي فان في هذا المركب ستكون ايونات اليود السالبة الكبيرة جدا متقاربة مع بعضها البعض ومتلامسة بحيث ان

ايون Li الصغير جدا يقع بين هذه الايونات كما في الشكل ادناه والذي يتبين من خلاله بان المسافة التي تم قياسها في المختبر تمثل ضعف قيمة ايون اليود

$(2r^{\circ})$



لذا فان المسافة بين نواتي ايوني اليود تكون مساوية نصف قيمة اليود (نق) وبالقسمة على 2 نحصل على هذه القيمة والتي كانت مساوية الى 2.13 A° والتي من خلالها تمكن العلماء من قياس



انصاف اقطار (83) عنصر ويجيب ان نبين هنا بأن القيمة تمثل الايونات احادية

التكافؤ (M^{+},X^{-}) فقد استطاع لاندي بهذه الطريقة من تعيين انصاف الاقطار

الاحادية التكافؤ (r^{+},r^{-}) للايونات الاتية :-

F^{-1} =1.32 ,Cl^{-1}=1.72 ,Br^{-}
^{1}بالانكستروم(A°)=1.88

العوامل التى تؤثر على قيمة نصف القطر

- يزداد نق الايون الموجب بأزدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة.
- ويعود الســـــــــبب في ذلـــــــــك.
- الى الزيادة الكبيرة الحاصلة في ثابت الحجب مقارنة مع الزيادة القليلة في الشحنة النووية المؤثرة.

$_{3}Li^{+1}$	$_{11}N_{a}^{+1}$	$_{19}k^{+1}$	$_{37}Rb^{+1}$	$_{55}Cs^{+1}$

يزداد نق الايون الموجب بازدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة

٢- يزداد نق الايون السالب بازدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة.

ويعود الســـــبب في ذلـــــك.

الى الزيادة القليلة الحاصلة في ثابت الحجب مقارنة مع الزيادة القليلة في الشحنة النووية المؤثرة

$_{8}O^{-2}$	$_{16}S^{-2}$	$_{34}Se^{-2}$	$_{52}Te^{-2}$	$_{84}Po^{-2}$

يزداد نق السالب بازدياد العدد الذري لعناصر المجموعة الواحدة

٣- يقل نصف القطر الايوني بازدياد شحنة الايون الموجب (بازدياد تكافؤ العنصر) ويعود الســـــــــــــبب في ذلـــــــــــــك:-

زيادة الشحنة النووية المؤثرة للنواة وهذا يعني ان.

$$rCo^{+3}_{27} < rCo^{+2}_{27} < rCo^{0}_{27}$$

٤- يقل نق الايوني بازدياد العدد الذري لعناصر الدورة الواحدة.

ويعود الســــــبب في ذلـــــــــــك:-

الى ان قيمة ثابت الحجب (S) لهذه الايونات يكون متساويا بسبب احتوائها جميعا على نفس العدد من الالكترونات ونفس التوزيع الالكتروني وبذلك فان Z^* تعتمد على العدد الذري .

بما ان العدد الذري يزداد لذلك ستزداد

الشحنة النووية المؤثرة بنفس الاتجاه.

$_{11}Na^{+1}$	$_{12}Mg^{+2}$	$_{13}Al^{+3}$	$_{14}Si$	$_{15}P^{-3}$

→

يقل نصف القطر بازدياد العدد الذري لعناصر الدورة الواحدة

٥ - ان نق الايون الموجب اقل من نق الذرة التي نتج منها وذلـــــــــــــك

لان ازدياد الشحنة الموجبة يتبعها زيادة تأثير شحنة النواة .

٦ - ان نق الايون السالب اكبر من نق الذرة التي نتج منها وذلـــــــــــــك

يعود الى ان عدد الالكترونات فيه يصبح اكثر من الذرة المتعادلة

مما يزيد من قيمة ثابت الحجب ويقلل من قيمة الشحنة النووية المؤثرة

كما ان وجود شحنة ســـــــــــالبة اضافية

يزيد من التنافر بين الالكترونات مما يجعلها تبعد عن بعضها البعض اكثر ولهذا يزداد الحجم

DR.ABEER SALIM

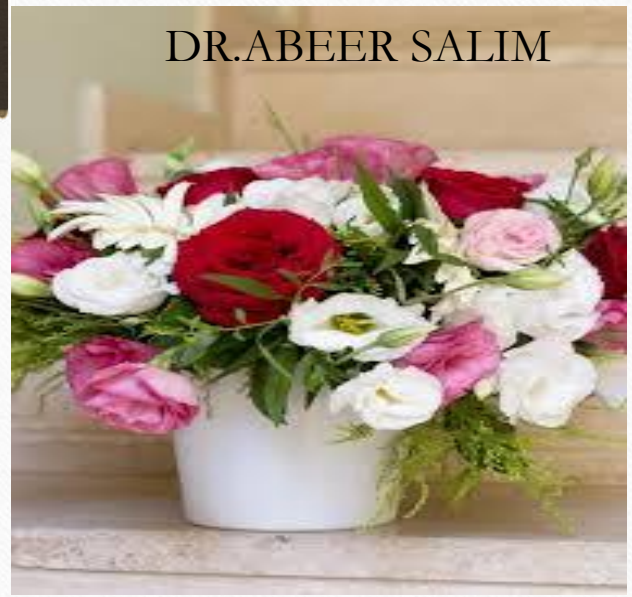
د.عبير سالم محمد النعيمي

جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

شكرا لحسن اصغائكم واستماعكم



DR.ABEER SALIM

الفصل الرابع

المحاضرة الاولى / مدرسا المادة

م .د.عبير سالم محمد

أ.م .د.جاسم محمد الياس

الاواصر التســـــــــــاهمية (covalent bonds)

تعريف لويس للاصرة التساهمية :- هي الاصرة الناتجة من اشتراك ذرتين اواكثر بالالكترونات وتكون مساهمة متساوية حيث تساهم كل ذرة بالكترون واحد والقوة التي تربط بين الذرتين ليست قوى كهروستاتيكية

اي ان الســـــــحابة الالكترونية لاتنتقل من ذرة الى اخرى .

التعريف الحديث للاصرة التساهمية :- هي مقدار التغييرات الحاصلة اوالتي تحصل في الطاقة عند اقتراب ذرتين من بعضهما البعض بحيث تصبح طاقة النظام اقل مايمكن عند وصول المسافة بين الذرتين الى مسافة تدعى

مسافة التوازن .ويقاس طول الاصرة التساهمية باستخدام حيود الاشعة السينية .

قواعد مهمة لتكوين الاصرة التساهمية :-

1. لكي تتكون الاصرة التساهمية يجب ان يكون تكون الاصرة الايونية غير ممكن اي ان طاقة الكترون الذرة A تساوي اوتقارب طاقة الكترون الذرة B كشرط لاتحاد الذرتين A,B وتكوين الاصرة التساهمية بينهما

٢- ان الاصرة التساهمية ناتجة من اشتراك الكترونين متقاربين بالطاقة وهذا يعني ضرورة ازدواج البرم لهذين الالكترونين عند تكوين الاصرة تطبيقا لمبدأ باولي للاستبعاد الذي ينص على ان الالكترونين المزدوجين يجب ان يكونا متعاكسي في البرم اوفي الاتجاه لكي يشغلا الحيز من الفضاء اوالفراغ بين الذرتين A,B لكي يكون التنافر اقل مايمكن بين الالكترونين .

٣- تداخل اوربتالات الذرتين المكونين للاصرة التساهمية وهذا التداخل (Overlap) يملأ الحيز من الفضاء بين الذرتين كشرط لحدوث الترابط .

٤- عند تكوين اواصر تساهمية بين ذرات اوربتالاتها من نوع p,s يكون الحد الأقصى من الالكترونات يساوي 8 في الغلاف الخارجي لكل ذرة وتسمى (lawis octet structure) وهذا يدعى بناء لويس الثماني فيكون مجموع الالكترونات لكل ذرة =٤ اوالمجموع الكلي للالكترونات لكل ذرة في الغلاف الخارجي =٨ .

ونظرية لويس تثبت ان تكوين المركب المستقر يتطلب وصول الذرات الى ترتيب الغاز النبيل مثل F_2وNH_3 وCF_4 .

هذا بلنسبة للعناصر التي يكون عدد الالكترونات في غلافها الخارجي لايقل عن ٤

.

اما عندما يكون عدد الالكترونات اقل من ٤ في غلافها الخارجي فلاينطبق عليها بناء لويس الثماني (Octetrule) فذرات Hتحتاج الى الكترونين فقط لأشباع غلافها الخارجي نوع S وان ذرة البورون B لايصل ترتيبها الى الغاز النبيل لأنها تحتوي ٣ الكترونات في غلافها الخارجي لذلك تدعى مركبات البورون بالمركبات الناقصة الكترونيا مثل BF_3 لذلك تستطيع التفاعل مع مركبات تحتوي على مزدوج الكتروني حر مثل NH_3بالاضافة الى النظريات السابقة في تفسير الاصرة التساهمية , الاانه ظهرت نظريات عديدة اولهما نظرية اصرة التكافؤ.

١- نظرية اصرة التكافؤ

Valence Bond Theory (VBT)

في عام ١٩٢٧وضع كل من هايتلر ولندن وصفاً للأصرة في جزيئة الهيدروجين استناداً على فكرة ازدواج برم الكترونين .

ولوصف هذه النظرية نأخذ الأصرة بين ذرتين من الهيدروجين ويمكن توضيحها بالخطوات التاليـــــــة :-

1. لنفترض وجود ذرتين معزولتين , عندئذٍ يمكن وصفها بدالتي الموجتين ΨA وΨB بساي (وصف الالكترون) حيث ان (Ψ) تمثل الدالة الموجية للالكترون الدائر حول النواة ويمكن وصف الدالة الموجية للمنظومة لهاتين الذرتين المعزولتين بالعلاقة التاليـــــــة .

$$\Psi = \Psi^{(1)}_{A} \cdot \Psi^{(2)}_{B} \quad \text{(1)}$$

حيث يمثل الرقمان (١) و(٢) الالكترونين واذا ما اقتربت نواتا ذرتي الهيدروجين من بعضهما البعض تُلقى قوى التجاذب الضعيفة بين كتلتيهما مقاومة مُتزايدة من قبل قوى التنافر القوية بين الالكترونين .

وهناك حالتين من التداخل بين دالتي الموجتين .

اولا : عندما يكون الالكترونين متوازيين ↑↑,تستمر طاقة التنافر في الازدياد كلمـــــــــا اقتربت الذرتين من بعضهما ولا تتكون اصرة بين الذرتين كما في الخط F.

ثانياً:- اذا كان برم الالكترونين متعاكسين ↑↓ يؤدي الى تكوين أصرة (جزيئة مستقرة) نتيجة مرور الخط البياني بطاقة واطئة وباستخدام المعادلة رقم (١) نحصل على الخط البياني (a) الذي يعطي قيمة دُنيا للطاقة مساوية الى (الكترون فولت 0.25ev) عندما تكون المسافة بين النواتين 0.9A° (انكستروم) غير ان طاقة الأصرة في جزيئة الهيدروجين تساوي في الواقع (-4.72A°) عندما تكون المسافة بين النواتين , 0.74A° مما يدل على ان وصف الجزيئة باستخدام المعادلة (١) لم تعطي نتائج تتفق مع الواقع وبالتالي نحتاج الى فرضية اخرى .

٢- نفترض الأن عدم وجود تمركز الالكترون (١) عند الذرة (A) وعدم تمركز الالكترون (٢) عندالذرة (B) أي لا يوجد موقع مُحدد للا لكترون وعندئذ نحصل :

$$H_A^{(1)}\ H_B^{(2)} \leftrightarrow H_A^{(2)}\ \ H_B^{(1)}$$

عندئذٍ يجب تغير المعادلـــــــــــــة (١) لكي تصبح بالشكل التالي ليعطي تغير مواقع الالكترونات .

$$\Psi_{cov\ \text{تساهمية}} = \Psi^{(1)}_A . \Psi^{(2)}_B + \Psi^{(2)}_A . \Psi^{(1)}_B _____ (2)$$

وعند حل المعادلـــــــــــــة (٢) نحصل على طاقة دُنيا (b) مساوية الى **-3.14** الكترون فولت عندما تكون المسافة بين النواتين 0.869 انكستروم.

وهذه القيمة تكون اقرب الى القيمة التجريبية مما يؤكد صحة الفكرة ولكن لازلنا نحتاج الى تصحيحات أخرى .

٣- تم اجراء تصحيح أخر للمعادلة (٢) وخاصةً في الذرات المتعددة الالكترونات فأن كل الكترون يُحاول أن يحجب الالكترون الاخر عن شحنة النواة ,وعند ادخال هذا

التصحيح في المعادلة رقم (2) قد أعطى قيمة للطاقة **-3.78** الكترون فولت عندما تكون المسافة بين النواتين 0.743 انكستروم كما موضح في الخط البياني (c).

٤- الفرضية الرابعة افتراض وجود الحالة الايونية لجزيئة الهيدروجين التي يكون فيها الالكترونين متمركزين عند احد النواتين .

د. عبير سالم محمد النعيمي

$H_A^{(1)}$ ___ $H_B^{(2)}$, I $H^{(1)}_B$ ___ $H^{(2)}_A$ II

تساهمية

$H_A^{(1,2)-}$ ___ H_B^{+} , III $H_B^{(1,2)-}$ ___ H_A^{+} IV ايونية

وبذلك تصبح المعادلة (٢) كما يلي

$${}_{ion}\Psi = \Psi^{(1)}_A . \Psi^{(2)}_A + \Psi^{(1)}_B . \Psi^{(2)}_{(B)} \quad \rightarrow \quad 3$$

وبذلك يُلاحظ وجود اكثر من صيغة تصف بها جزيئة الهيدروجين ويُطلق على هذه الفكرة اسم ا لريزونانس (Resonanes) حيث

يكون للجزيئة عدة صيغ رزونانس تُشارك جميعها في النسبة الفعلية التي تكون طاقتها أقل من طاقة اي صيغة من هذه الصيغ الاربعة .

(I) يمثل ارتباط H_A مع H_B باصرة تساهمية يكون الالكترون 1 اكثر ارتباطاً بالذرة H_A ويكون الالكترون 2 اكثر ارتباطاً بالذرة H_B.

(II) اصرة تساهمية اخرى مختلفة عن الصيغة (I) تبادل في مواقع الالكترونات .

(III),(IV) صيغتين ايونيتين يتمركز فيها الالكترونين عند النواة H_B او H_A, على التوالي

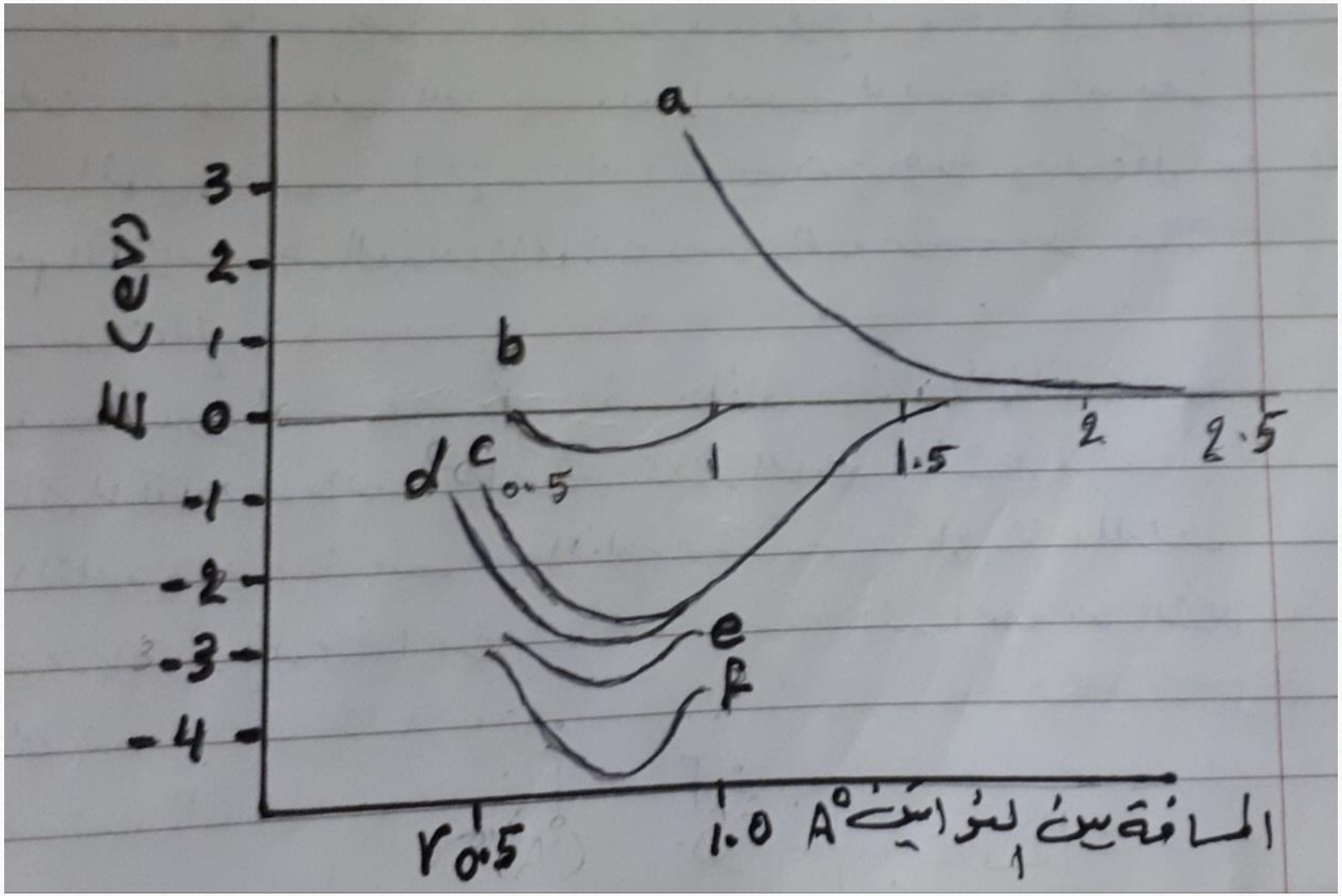
ولهذه الصيغ الاربعة دالة موجية عامة وهي .

$$\Psi = \Psi_{co\,v} + \Psi_{ion}$$

$$\Psi = \Psi_A^{(1)}.\Psi_B^{(2)} + \Psi_A^{(2)}.\Psi_B^{(1)} + \Psi_A^{(1)}\Psi_A^{(2)} + \Psi_B^{(1)}\Psi_B^{(2)}$$

(تساهمية) (ايونية)

وعند حل المعادلة (4) نحصل على الخط البياني(d) والذي يعطي قيمة دُنيا للطاقة مساوية الى 4.02 - الكترون فولت عندما تكون المسافة بين النواتين 0.749 A° وهو اقرب الى القيمة العملية (e) وكما موضح في الشكل الاتي :-



E (ev)
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
a
b
c
d
e
f
0.5
1
1.5
2
2.5
r 0.5
1.0 A°
المسافة بين النواتين

نظرية الاوربتال الجزيئي Molecular Orbital Theory (M.O.T)

حيث تفترض هذه النظرية ان حركة الالكترونات التي توجد في الأنظمة الجزيئية تقع تحت تأثير مجموعة النوى العائدة الى الذرات المتحدة .

اوتستند هذه النظرية على انها تعتبر جميع الكترونات الذرة عائدة الى الجزيئة ككل وموزعة على جميع الاوربتالات الجزيئية العائدة لعدة نوى .

ومن الطرق المختلفة لاعطاء شكل تقريبي مبسط للاوربتالات الجزيئية طريقة تعتمد على الاتحاد الخطي للأوربتالات الذرية

Linear Combination Of Atomic Orbitals(LCAO)

وتفترض هذه الطريقة امكانية دمج الاوربتالات الذرية للذرات المتحدة المكونة للجزيئة لإعطاء الاوربتالات الجزيئية .

والتعليل هنا ؟ هو ان الالكترونات تبقى معظم الوقت قرب احدى النواتين التي تسيطر عليها .

ولفهم هذه النظرية نستعين بجزيئة H_2

حيث نجد ان الاوربتال الجزيئي فيها يوصف بأتحاد اواشتراك اوتداخل بين اوربتالين ذريين وتوصف الدالة الموجية الكلية لهما بالمعادلة رقم ١.

$$\Psi H_2 = \Psi A + \lambda \psi b \longrightarrow (١)$$

λ= معامل الاختلاط ويدل على مدى اختلاط الصفة الايونية بالصفة التساهمية .

فعندما يكون الالكترون اكثر عائدية لنواة معينة يمكن وصفه بدالة موجة اقرب ماتكون لأوربتال ذري .
اما دالة الموجة للأوربتال الجزيئي فتتكون بالأتحاد الخطي لدالتي الموجة للأوربتالين الذريين المنفصلين .
وهكذا يمكن ان يتولد الأوربتالين الجزيئيين ببساطة
وذلك بواسطة جمع اوطرح الاوربتالات الذرية ΨA,ΨB بالأعتماد على λ حيث
λ=+_ ١ .

1. عندما λ= +١ وعند التعويض عن قيمتها نحصل على

$\Psi H_2=\Psi A+\Psi B$ =Ψ b

من خلال دمج اوجمع الاوربتالات الذرية نحصل على الاوربتال الجزيئي الارتباطي σ (Bonding Molecular Orbital).

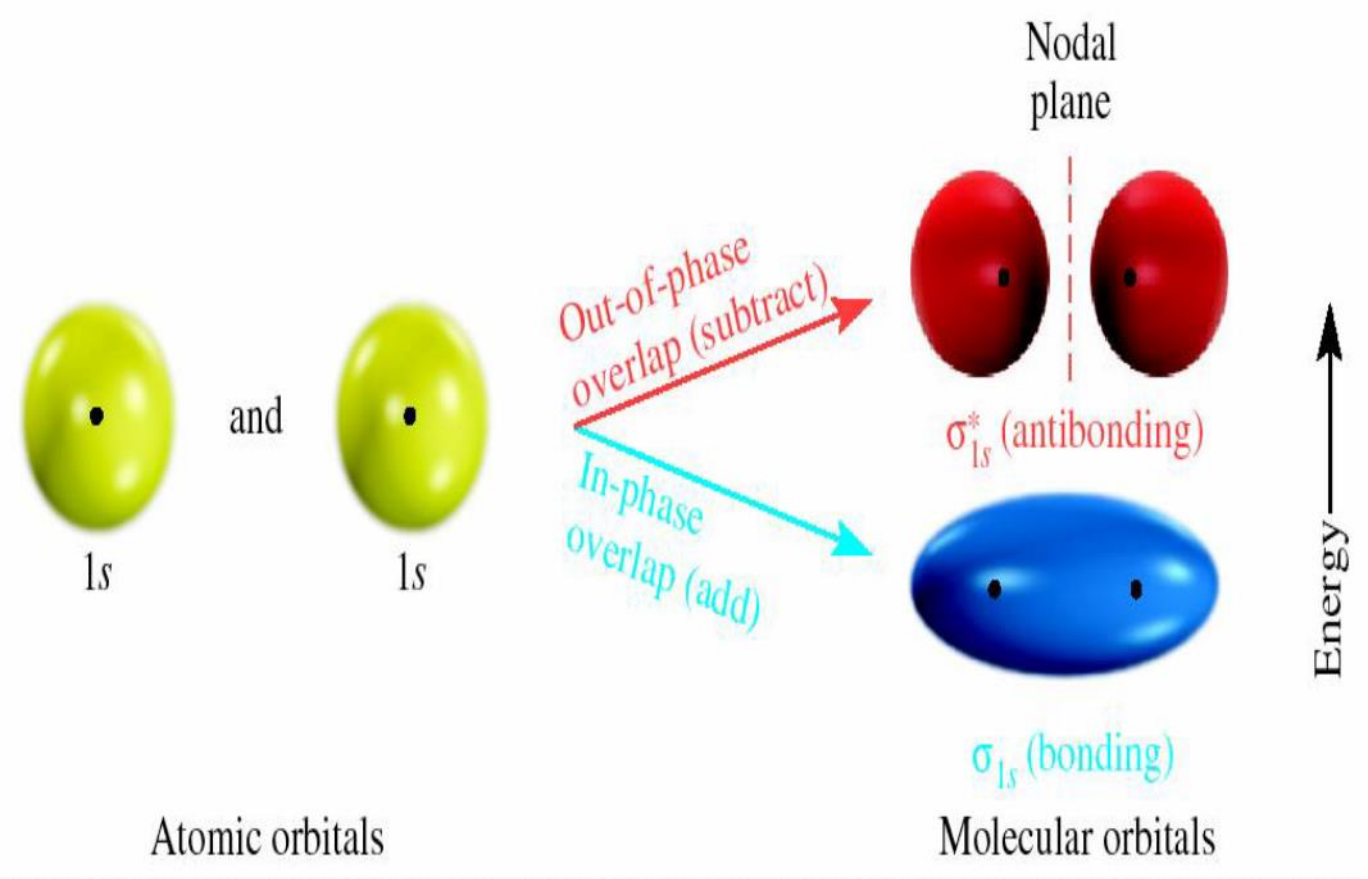
اوربتال S+اوربتال S = اوربتال σ .

وعندما λ= - ١ تصبح المعادلة كالاتي :-

$\Psi H_2 = \Psi A- \Psi B$ =Ψa

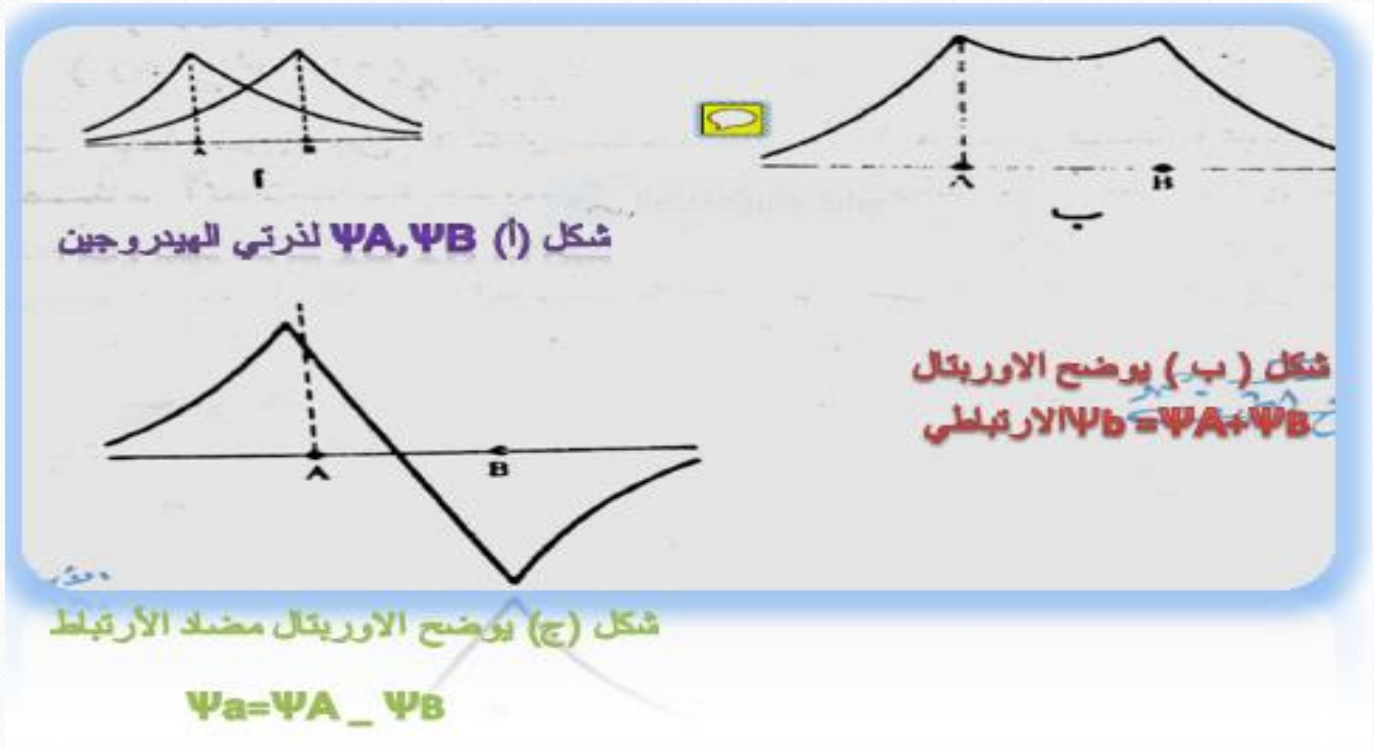
اي تحصل عملية طرح الاوربتالات الذرية ويتكون اوربتال مضاد الأرتباط σ^* (Anti Bonding Orbital).

اوربتال S+ اوربتال S = اوربتال σ^*



Nodal plane
Out-of-phase overlap (subtract)
In-phase overlap (add)
and
1s
1s
σ*1s (antibonding)
σ1s (bonding)
Energy
Atomic orbitals
Molecular orbitals

في الاوربتال الجزيئي الترابطي ψb تتداخل دالــة الموجة للذرتين مع بعضهما البعض في المنطقة المحصورة بين الذرتين فتقوي احداهما الأخرى شكل (ب) , امافي حالة الأوربتال الجزيئي مضاد الأرتباط ψaفتمحي دالة الموجة لأحدى الذرتين دالة الموجة للذرة الأخرى في المنطقة المحصورة بين النواتين الشكل (ج)

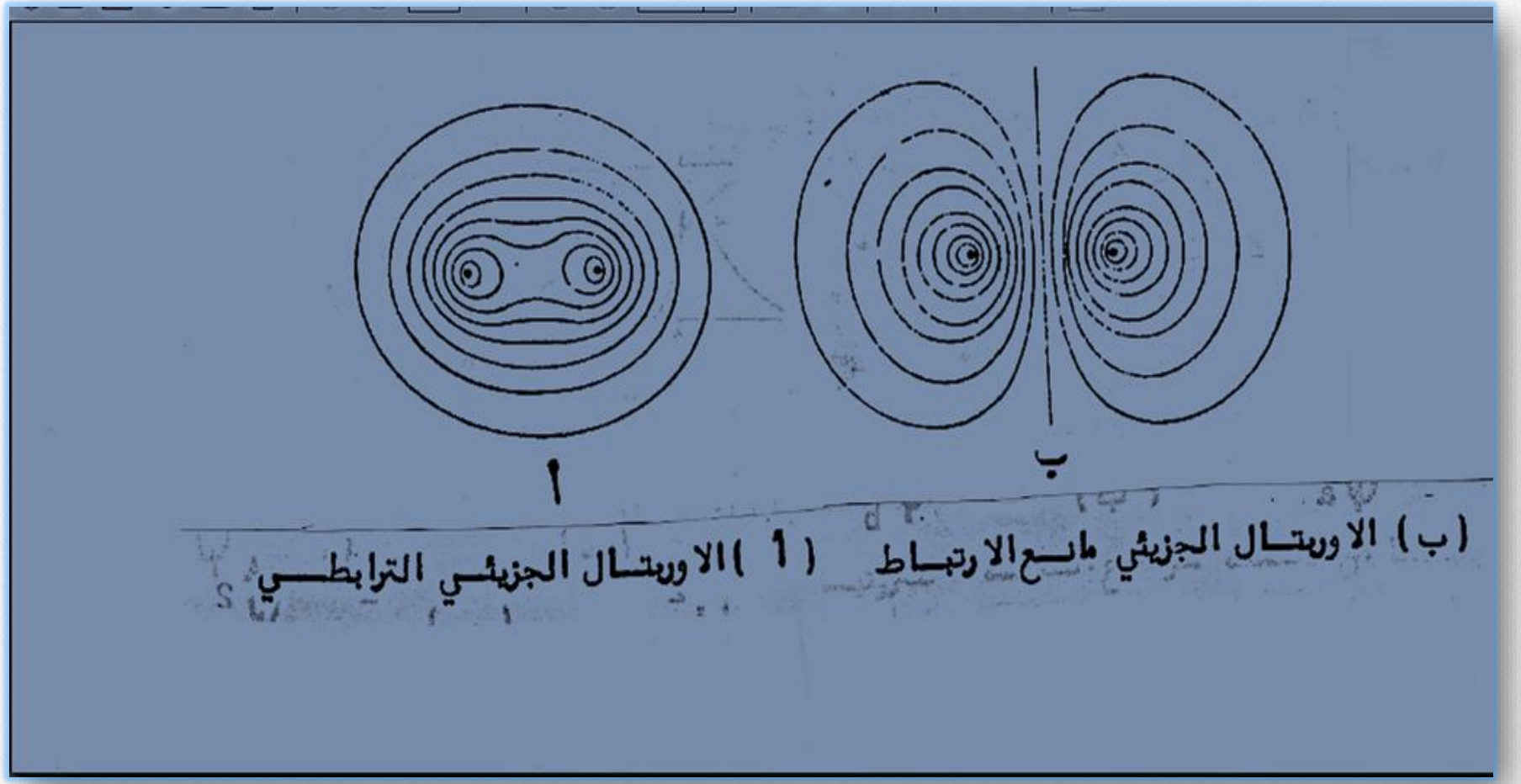


شكل (أ) $\Psi A, \Psi B$ لذرتي الهيدروجين

شكل (ب) يوضح الاوربتال الارتباطي $\Psi b = \Psi A + \Psi B$

شكل (ج) يوضح الاوربتال مضاد الأرتباط

$\Psi a = \Psi A _ \Psi B$



(ب) الاوربتال الجزيئي مانع الارتباط (أ) الاوربتال الجزيئي الترابطي

الأوربتالات الترابطية ψb اكثر استقرار من الأوربتالات المضادة للأرتباط ψa؟

في حالة الأوربتال الجزيئي الترابطي ψb تحجب النواتان عن بعضهما البعض بفعل الألكترونين بينهما وعليه يزداد شدة جذب كل من النواتين للألكترونين مسببا انخفاض الطاقة للجزيئة ويقال ان الأصرة قد تكونت (اكثر استقرار) .

امافي حالة الأوربتال الجزيئي مضاد الأرتباط Ψa فلا تحجب النواتين عن بعضهما البعض وتتمركز الألكترونات في المناطق التي لأتخضع لجذ ب كلتا النواتين مسببا ارتفاع طاقة الجزيئة فلا تستقر (لاتتكون اصرة) وكمثال على ذلك ناخذ جزيئة الهيدروجين .

شكرااا لحسن اصغائـــــكم

د.عبير سالم محمد
كلية التربية للعلوم الصرفة
جامعة الموصل

المحاضرة الاولى الفصل الخامس

مدرسو المادة:- د.عبير سالم محمد / د.جاسم محمد الياس

DR.ABEER SALIM

اشكال جزيئات المركبات التساهمية (هندسة الجزيئات)
او التركيب الفراغي للجزيئات
Strio Chemical Structure of Polyatomic Molecule.

ان الجزيئة المستقيمة التي تتكون من ذرتين متشابهتين او مختلفين تتكون نتيجة الاتحاد الخطي حسب نظرية (MOT) اما الجزيئات التي تتكون من ثلاث ذرات فاكثر فتظهر لها اشكال مختلفة
ويرمز الى الذرات المرتبطة (B) اما الذرة المركزية يرمز لها (A) , وترتبط الذرات بالذرة المركزية بشكل متباعد عن بعضها قدر المستطاع بحيث لا يحصل تنافر بين المزدوجات الالكترونية التا صرية (اواصر σ) واذا وجد مزدوجات الكترونية لاتا صرية (E) فأنها تحتاج الى حيز اكبر من الحيز الذي تشغلهُ المزدوجات التا صرية والسبب في ذلك يعود الى :-

في المزدوجات التا صرية تكون الكثافة الالكترونية مقيدة ومحصورة بين نواتي الذرتين A,B بينما المزدوجات اللا تا صرية تكون مرتبطة بذرة واحدة(A) ولذلك لا يوجد اي قيد على انتشارها في الفضاء بشكل واسع اي يحصل تنافر كبير بينهما

وبين التا صرية .

طريقة VSEPR(التنافر بين ازواج الكترونات التكافؤ)
Valence Shell Electron Pair Repulsion

- يكون التنافر بين المزدوجات التا صرية اقل من التنافر بين مزدوج تا صري واخر لاتا صري .
- اعلى تنافر يحصل بين مزدوج لاتا صري واخر تا صري .
- الجزيئات التي تتكون من ذرة مركزية (A) وذرات مرتبطة بها نوع (B) فأن شكل الجزيئة يحدد بمقدار اكبر تباعد بين المزدوجات التا صرية للتقليل من شدة التنافر , ويمكن تلخيص اشكال الجزيئات الهندسية كما يلي :_

أولا : طريقة ترتيب المجموعات الإلكترونية الحرة حول الذرة المركزية:

افترضت " نظرية (أو نموذج) تنافر أزواج إلكترونات مستوى التكافؤ (VSEPR)" ، أن أزواج(مجموعات) الإلكترونات توزع نفسها دائما حول الذرة المركزية بحيث يكون التنافر بينها أقل ما يمكن، وبالتالي يكون ثباتها أكبر ما يمكن، ويمكن أن يتم ذلك من خلال خمسة طرق أساسية مبينة

عدد أزواج (مجموعات) الإلكترونات حول الذرة المركزية واسم الترتيب الفراغي لها		الترتيب الفراغي لأزواج الإلكترونات حول الذرة المركزية	الزوايا بين كل مجموعتين من الإلكترونات
2	خطي Linear		180 º
3	مثلث مستوٍ Trigonal planar		120 º
4	رباعي السطوح Tetrahedral		109.5 º
5	ثنائي الهرمية المثلثي Triogonal ipyramidal		120 º , 90 º
6	ثماني السطوح Octahedral		90 º

- الأشكال الهندسية للجزيئات التي لا تحتوي على أزواج من الإلكترونات الحرة حول الذرة المركزية:

الجزيئات أو الأيونات التي لا تحتوي على أزواج من الإلكترونات الحرة والتي لها الصيغة العامة ABx ، حيث x من 2 إلى 6 ذرات، يكون لها نفس الأشكال الهندسية (الفراغية) الأساسية الخمسة التي تم بها توزيع أزواج (مجموعات) الإلكترونات حول الذرة المركزية حسب نظرية VSEPR)

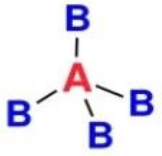
1- الجزيئات أو الأيونات التي تحاط فيها الذرة المركزية بزوجان (مجموعتان) من الإلكترونات:

الصيغة العامة وأمثلة لها	الترتيب الهندسي (الفراغي)	الأزواج الحرة E_y	المرتبطات B_x	الزاوية BAB / الشكل الهندسي
AB_2 CO_2 , $BeCl_2$ BeH_2	B—A—B	0	2	180 ° خطي Linear

2- الجزيئات أو الأيونات التي تحاط فيها الذرة المركزية بثلاثة أزواج (مجموعات) من الإلكترونات:

الصيغة العامة وأمثلة لها	الترتيب الهندسي (الفراغي)	الأزواج الحرة E_y	المرتبطات B_x	الزاوية BAB / الشكل الهندسي
AB_3 , BF_3, $AlCl_3$, AlI_3	B, A, B, B	0	3	120 ° مثلث مستوٍ Trigonal planar

3- الجزيئات أو الأيونات التي تحاط فيها الذرة المركزية بأربعة أزواج (مجموعات) من الإلكترونات:

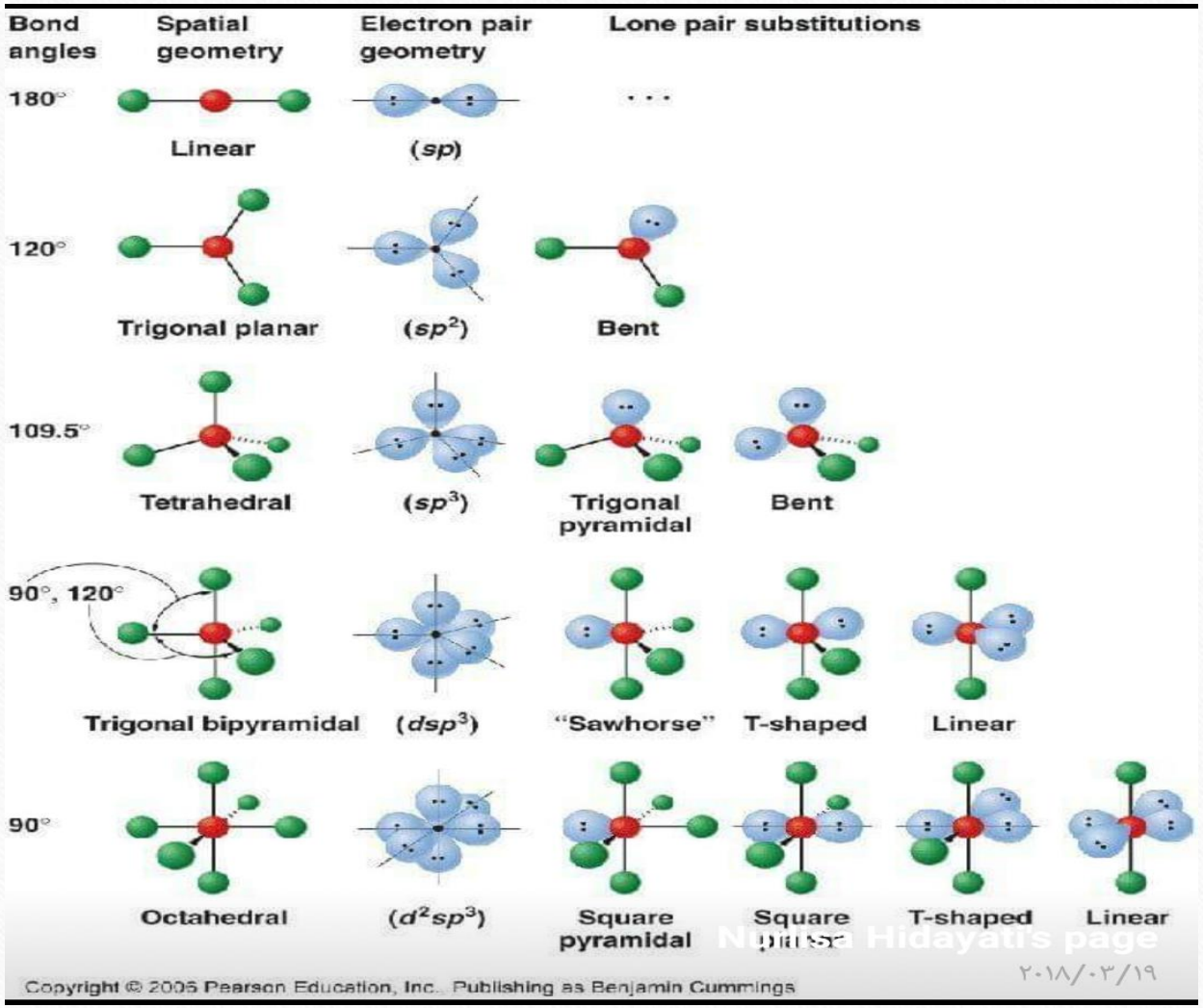
الصيغة العامة وأمثلة لها	الترتيب الهندسي (الفراغي)	الأزواج الحرة E_y	المرتبطات B_x	الزاوية BAB / الشكل الهندسي
AB_4 CH_4 , CCl_4 NH_4^+ , $AlCl_4^-$		0	4	109.5 ° رباعي السطوح (الأوجه) Tetrahedral

4- الجزيئات أو الأيونات التي تحاط فيها الذرة المركزية بخمسة أزواج (مجموعات) من الإلكترونات:

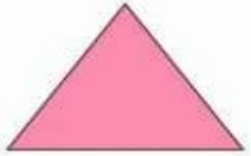
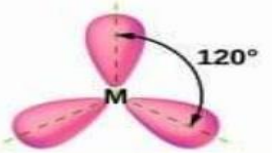
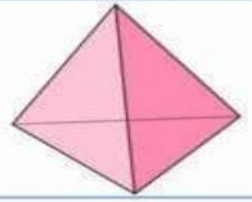
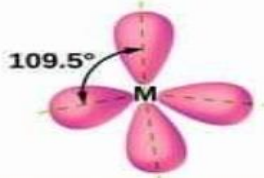
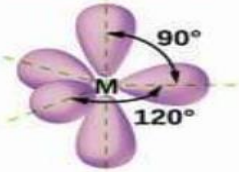
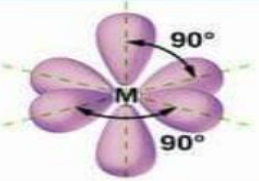
الصيغة العامة وأمثلة لها	الترتيب الهندسي (الفراغي)	الأزواج الحرة E_y	المرتبطات B_x	الزاوية BAB / الشكل الهندسي
AB_5 PCl_5 , PBr_5		0	5	120 °, 90 ° ثنائي الهرمية المثلثي Trigonal bipyramidal

5- الجزيئات أو الأيونات التي تحاط فيها الذرة المركزية بستة أزواج (مجموعات) من الإلكترونات:

الصيغة العامة وأمثلة لها	الترتيب الهندسي (الفراغي)	الأزواج الحرة E_y	المرتبطات B_x	الزاوية BAB / الشكل الهندسي
AB_6 SF_6		0	6	90 ° ثماني السطوح Octahedral



Nurlisa Hidayati's page
٢٠١٨/٠٣/١٩

Regions of Electron Density	Arrangement		Hybridization	
2	——	Linear	*sp*	
3		Trigonal planar	sp^2	
4		Tetrahedral	sp^3	
5		Trigonal bipyramidal	sp^3d	
6		Octahedral	sp^3d^2	

Electron groups	Bonding electron groups	Lone pairs	Electron group geometry	Molecular geometry
2	2	0	Linear	Linear
3	3	0	Trigonal planar	Trigonal planar
4	4	0	Tetrahedral	Tetrahedral
4	3	1	Tetrahedral	Trigonal pyramidal
4	2	2	Tetrahedral	Bent
5	5	0	Trigonal bipyramidal	Trigonal bipyramidal
6	6	0		

Nurlisa Hidayati's pa

DR.ABEER SALIM

ملاحظات

1. اذا احتوت الجزيئة اصرة من نوع π بالاضافة الى الاصرة σ فان الاصرة π تقع بموازة σ وان π لاتؤثر كثيرا في شكل الجزيئة ولكنها تشغل حيزا اكبر من الحيز الذي تشغله σ لوحدها .

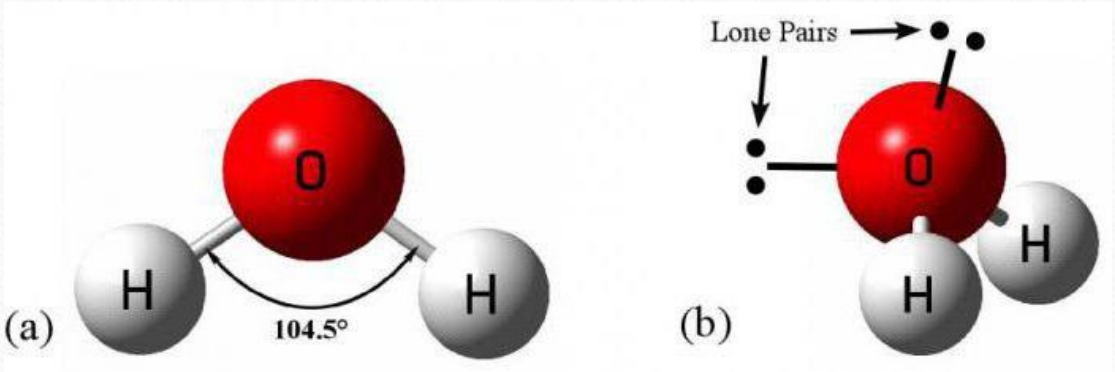
2. عند وجود مزدوجات الكترونية لاتأصرية Eفأن شكل الجزيئة يتغير اي ان الزوايا بين الاواصر تصبح اقل مماكانت عليه لان E تشغل حيزا اكبر من المزدوجات التأصرية (B).

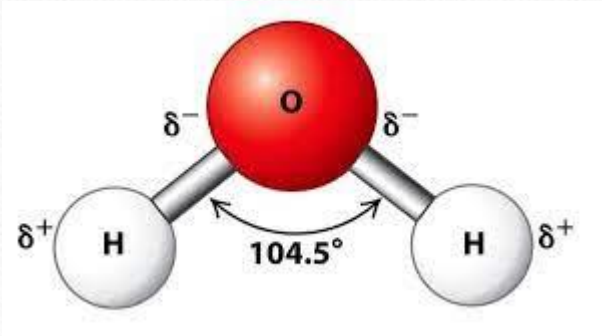
لذلك في الجزيئة الحاوية نوعين من المزدوجات E,B تكون الزوايا حسب الترتيب الاتي :-

EAE> EAB> BAB

بدون مزدوج .مزدوج واحد . مزدوجين الكترونيين

مثال على ذلك نأخذ جزيئة الماء H_2O.

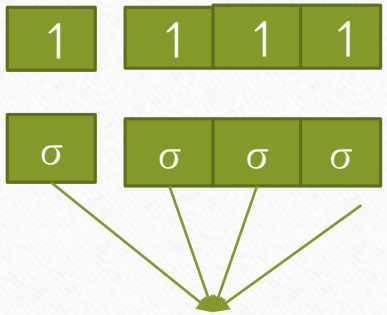




3.يكون عدد اواصر σ المرتبطة بـ A مساوية الى عدد الالكترونات المنفردة في غلاف التكافؤ لـ A (الذرة المركـــــــــــزية).ولنأخذ مثال على ذلك جزيئة رابع كلوريد الكاربون CCl_4.

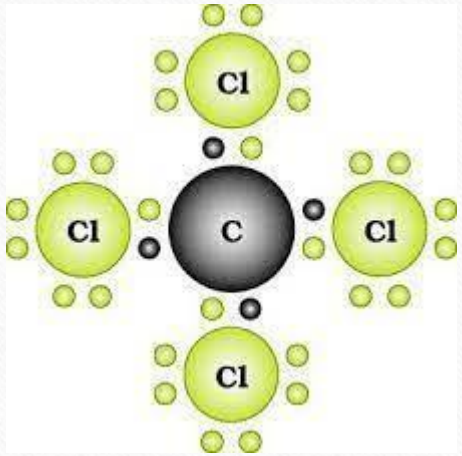
الترتيب الالكتروني للكاربون في الحالة المستقرة $_6C= 1S^2\ 2S^2\ 2P^2$

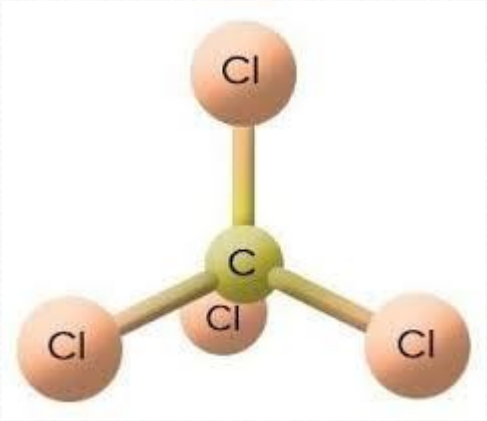
الترتيب الالكتروني للكاربون في الحالة المثارة $_6C^*= 1S^2\ 2S^1\ 2P^3$

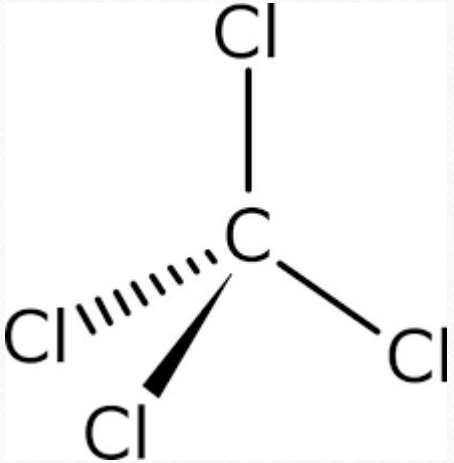


تتكون اصرة σبين ذرة الكاربون وذرات الكلور الاربعة

اذن يصبح لدينا اربع اواصرσ بين C ,Cl







شكل جزيئة رابع كلوريد الكاربون

“

المحاضرة الثالثـــــــــــة ★ الفصل الخامـــــس

”

جزيئات ثلاثية الذرة الخطية المحتوية على تأصر π

د.عبير سالم محمـــــــــــــد

د. جاسم محمد اليا‌ــــــــــــــــــــس

جزيئات ثلاثية الذرة الخطية المحتوية على تأصرπ(CO_2)

اولا :- نكتب الترتيب الالكتروني للذرات المكونة للجزيئة

$_6C=1S^2\ 2S^2\ 2P^2$

$_8O=\ 1S^2\ 2S^2\ 2P^4$

في ذرة الهيدروجين لايوجد اشكال في تكوين الاواصر حيث يوجد الكترون منفرد في الاوربتال $_2P_X$ له القابلية على تكوين اواصر σ ووجود الكترون منفرد في الاوربتال $_2P_Y$ له القابلية على تكوين اواصر π.

امابلنسبة لذرة الكاربون فينتقل احد الالكترونات الموجودفي الاوربتال 2Sالى الاوربتال الفارغ 2Pونحصل على اربعة الكترونات منفردة اثنان منهما في الاوربتالين ($2P_Z, 2P_Y$) لتكوين اواصر π.

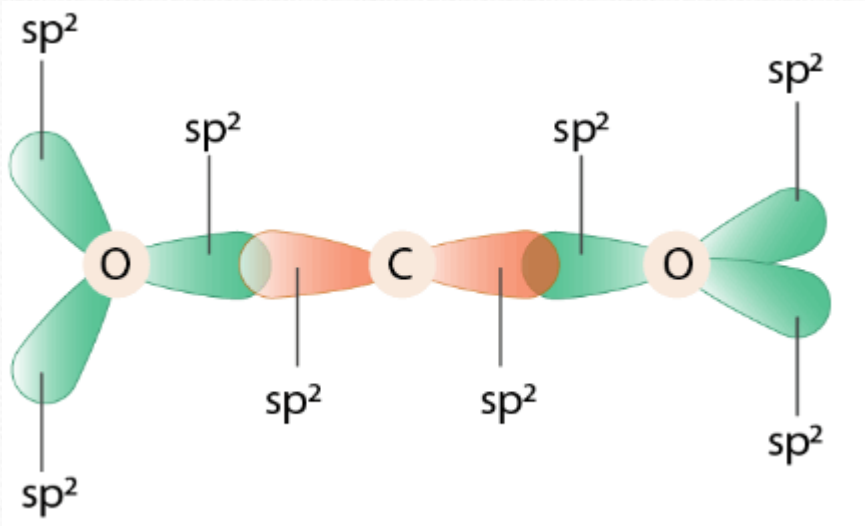
$_6C^* = 1S^2\ 2S^1\ 2P^3$

2S 2Px 2Py 2Pz

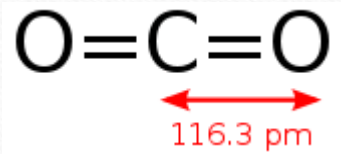
ثانيا: التهجين فى جزيئة ثنائي أوكسيد الكا ربون(CO_2)

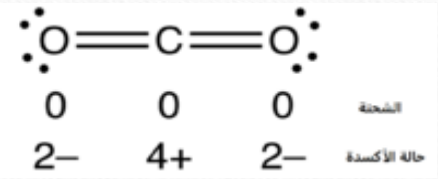
الجدول التالي يوضح نوع التهجين والزواية بين الاواصر والشكل الهندسي للجزئ

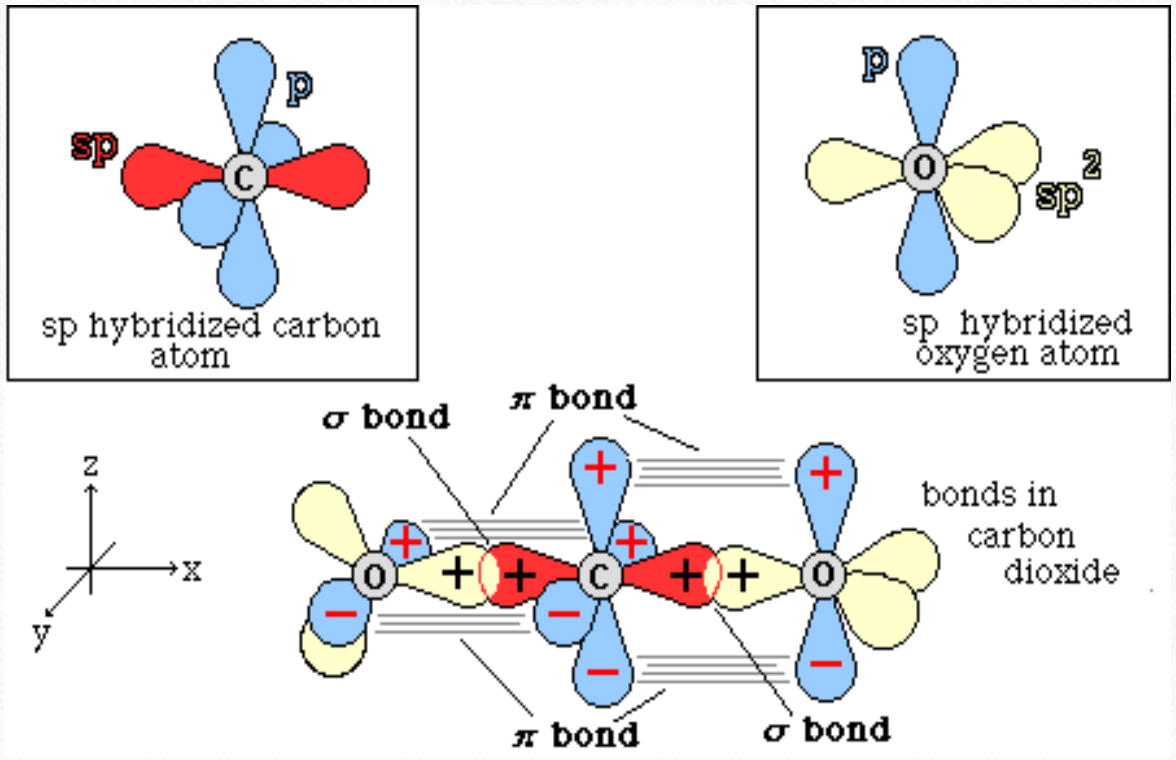
Name of the Molecule	Carbon Dioxide
Molecular Formula	CO_2
Hybridization Type	sp
Bond Angle	180°
Geometry	Linear



الشكل الهندسي لجزيئة ثنائي أوكسيد الكا ربون






p
sp
C
sp hybridized carbon atom
p
O
sp2
sp hybridized oxygen atom
σ bond
π bond
z
x
y
O
C
O
bonds in carbon dioxide
π bond
σ bond

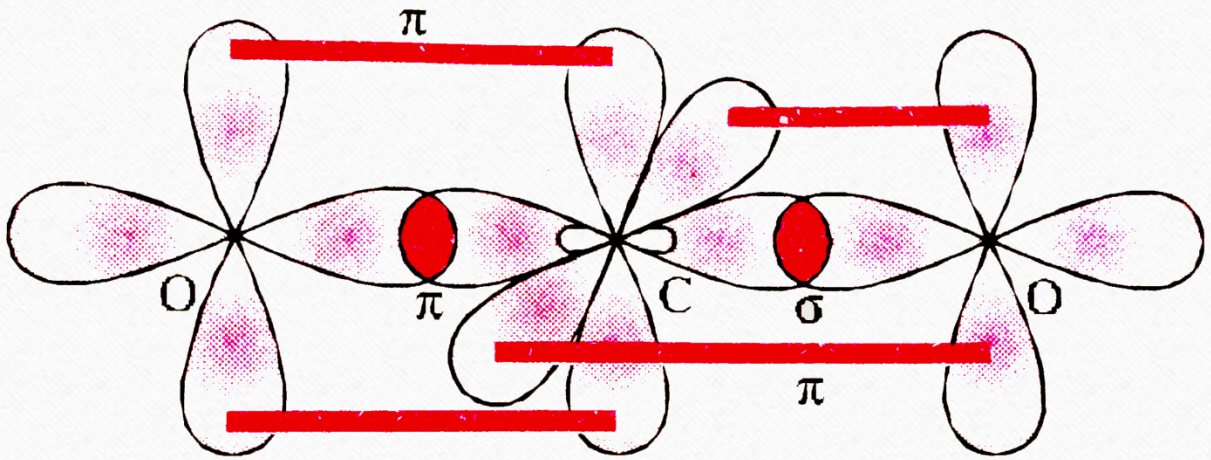


Figure : Orbital picture of CO_2 molecule.

Dr . Abeer Salim

الفصل الخامس / المحاضرة الرابعة

د. عبير سالم محمد
د. جاسم محمد الياس

جزيئات ثلاثية الذرة الزاوية

جزيئـــــــــــــة الماء H_2O

في هذه الجزيئة يكون الترتيب الالكتروني لذرة الاوكسجين

$_8O= 1S^2\ 2S^2\ 2P^4$

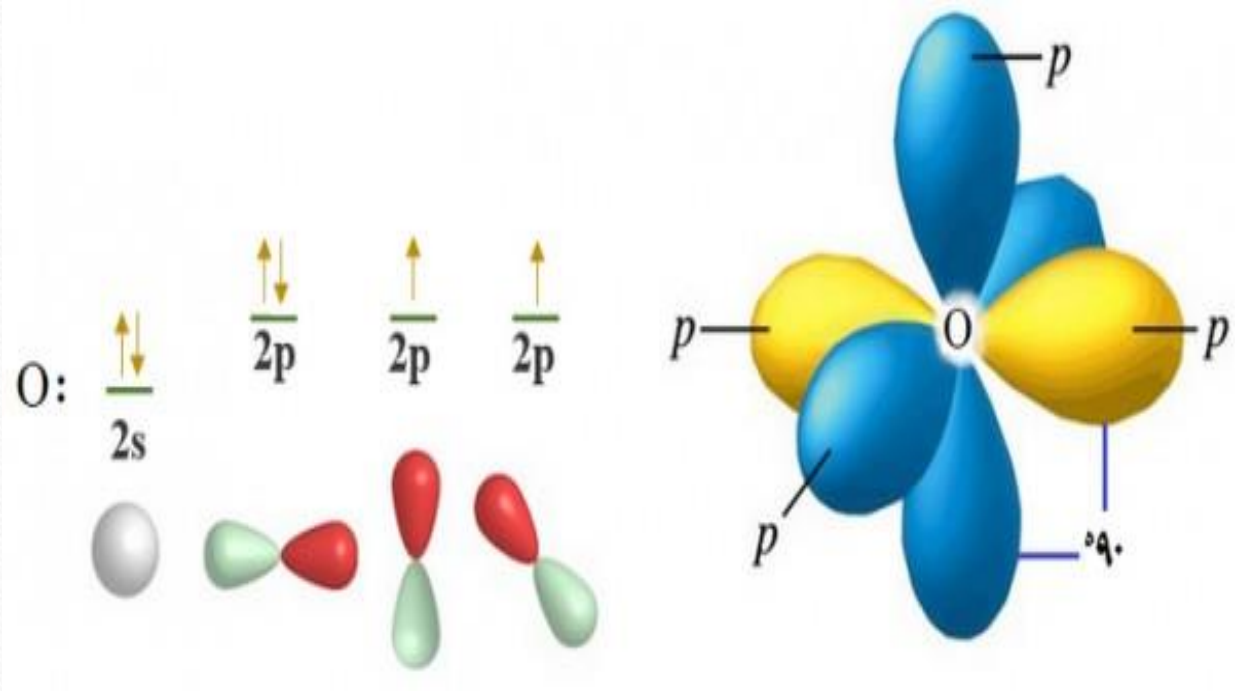
$_8O= 1S^2\ 2S^2\ 2P_X^2\ 2P_Y^1\ 2P_Z^1$

$_1H= 1S_1$

حيث تستطيع اثنين من اوربتالات P وبالتحديد اوربتالات P_Y,P_Z ان تتداخل مع الكترونات ذرتي الهيدروجين لتكوين جزيئة الماء H_2O

وان اعظم تداخل يمكن ان يحصل عليه عندما تكون زاوية التاصر H-O-H= 90°

وكما موضح في الشكل الاتي-:

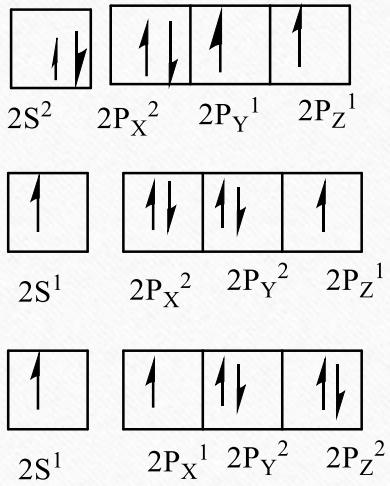


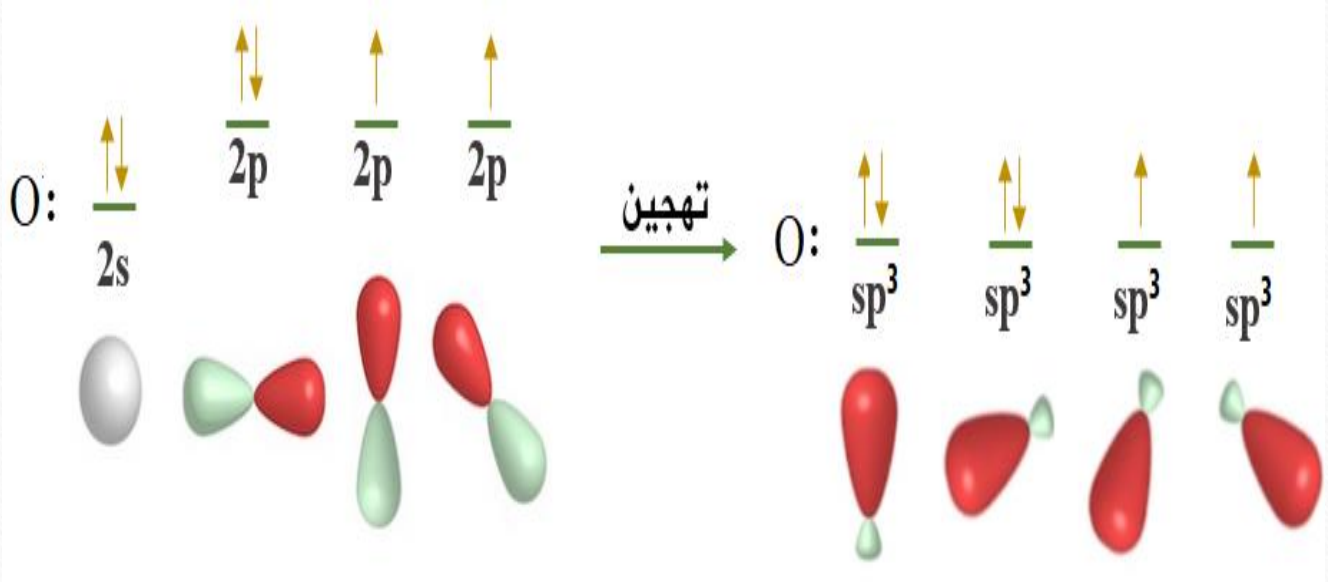
ولاكن عمليا نجد ان الزاوية بين H-O-H في الماء تقريبا = ١٠٥° وهذه الزواية

قريبة جدا من زاوية رباعي السطوح ولونعود الى الترتيب الالكتروني نلاحظ الاتي :-

حيث يشترك الاوربتالين $2S,2P_X$ في التاصر مع اوربتالي $2P_Y,2P_Z$
لتكوين اربعة اوربتالات مهجنة متكافئة بالطاقة من نوع SP^3 اثنان منها
تحتوي على الكترونين منفردين تتاصر مع ذرتي الـ H

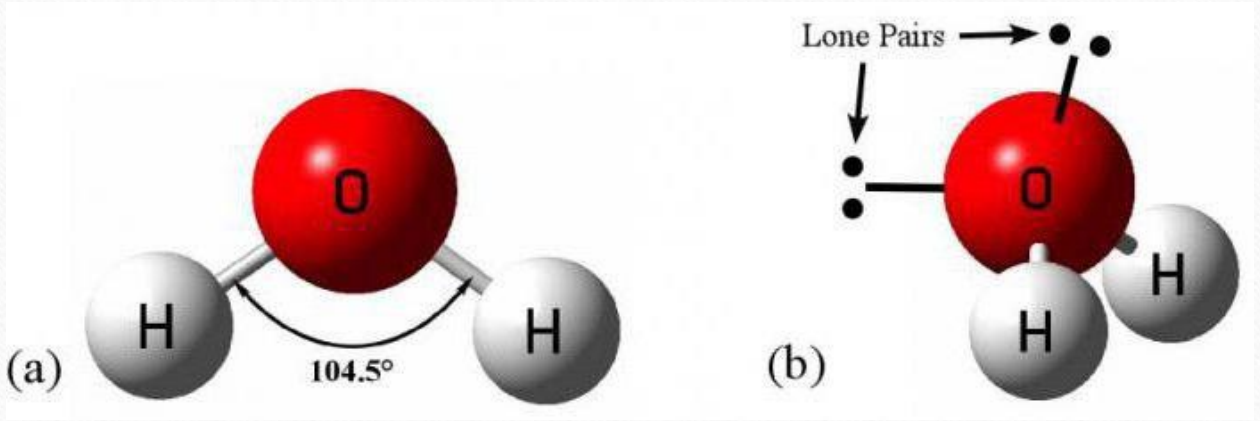
لتكوين اصرة σ اما الاثنان الاخران فانهما من نوع ازواج الكترونية منفردة غير
متأصرة .





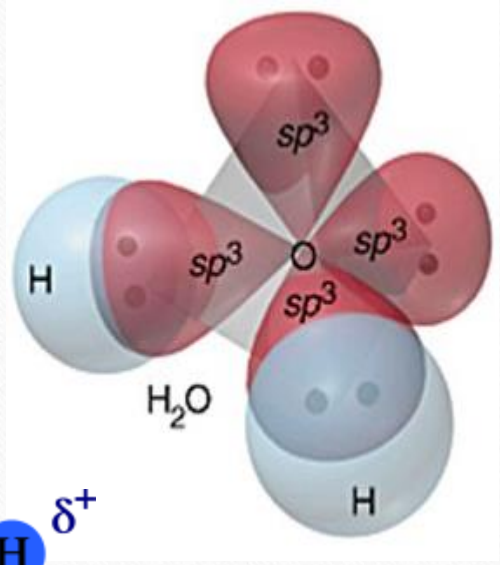
وهذه الاوربتالات المهجنة من نوع SP^3 الاربعة تتجه في الفراغ لتكوين هرم رباعي السطوح قيمة الزواية H-O-H= ١٠٤,٥° انحرفت عن قيمة الزواية النموذجية 109.5في الميثان والســـــــبب في ذلـــــــــك

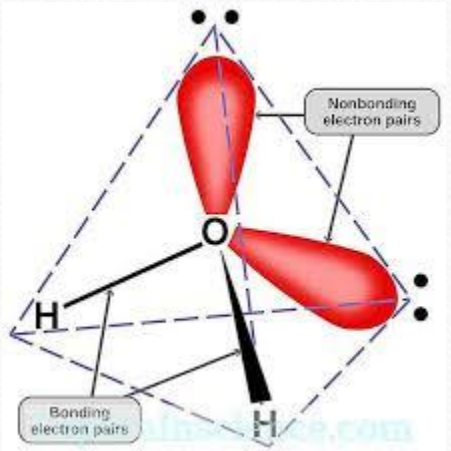
يمكن القول ان التنافر الذي يحصل بين الازواج الالكترونية غير المتاصرة واصرتي سيكما σ بحيث يصبح هناك ضغط على الزواية فتقل وتصبح°104.5 وكما موضح في الشكلين الاتيين:-

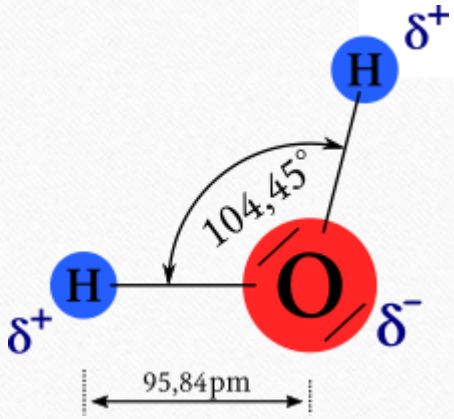


شكل جزيئة الماء a يوضح قيمة الزواية

شكل b يوضح التاصر وتكوين الشكل الهندسي حيث يشتركان الزوجان الالكترونيان في تكوين الشكل الهندسي(هرم رباعي السطوح)


sp3
sp3
sp3
sp3
O
H
H
H2O


Nonbonding electron pairs
O
H
Bonding electron pairs
H


δ+
H
104,45°
H
O
δ+
δ−
95,84pm

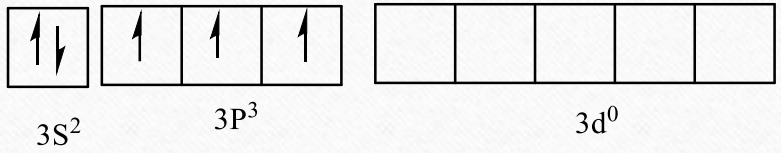
التهجين في اوربتالات d

- تهجين من نوع SP^3d.
- تكون اوربتالات التهجين SP^3d موجهة نحو زوايا ثنائي الهرم المثلثي القاعدة بحيث تكُّون ثلاثـــــــة اواصر تساهمية مستوية لزواية مقدارها 120^o اضافة الى اصرتين بزوايتيين قائمتين مقدارها 90^o على هذا المستوى احدهما الى اعلى المستوى والاخرى الى الاسفل ويعتبر
- خامـــــــس كلوريـــــــد الفسفور PCl_5
- في الحالة الغازية مثال جيد لمركب يحتوي تهجين من النوع اعلاه

Dr . Abeer .Salim

$_{15}P = 1S$ ٢ $2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^3 3d^0$

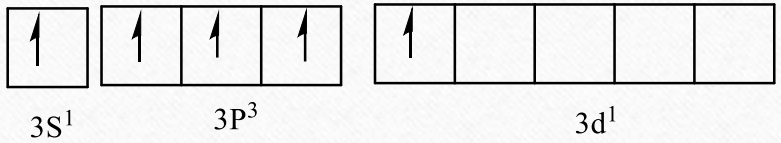
الترتيب الالكتروني لذرة الفسفور في الحالة المستقرة



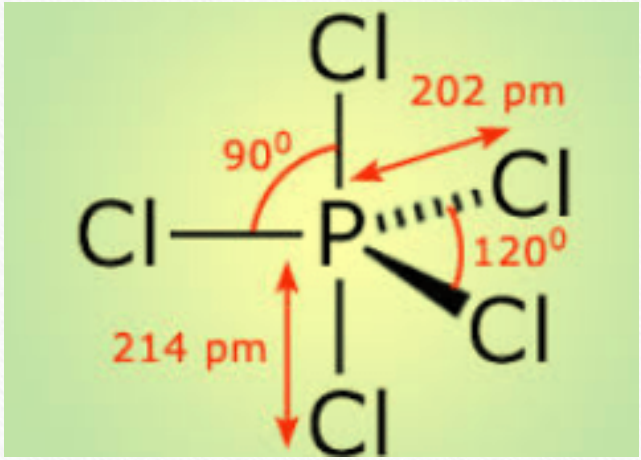
وبانتقال الكترون من اوربتال 3S الى احد اوربتالات 3d يعطي الحالة المثارة لذرة الفســـــــــفور .

$_{15}P^* = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1\ \ 3P^3\ 3d^1$

الترتيب الالكتروني لذرة الفسفور في الحالة المثارة



وهذا الترتيب سيعطي فرصة لتهجين من النوع SP^3d ثم تتداخل هذه الاوربتالات المهجنة مع اوربتالات (3P) لخمس ذرات كلور Cl ويعطي شكلا للجزيئة هو ثنائـــــــــــي الهـــــــرم مثلـــــــــــثي القاعدة وكما موضح في الشكليين الاتيين .



جزيئـــــــــة PCl_5 ذات الشكل ثنائي الهرم مثلثي القاعدة والعدد التناسقي 5

اما بالنسبة لجزيئة NCl_5فلايمكن وجود مثل هذه الجزيئة وذلك لعدم وجود اوربتالات 2dلهذا فأن التهجين من النوع SP^3d غير ممكن الحصول عليه بالنسبة لذرة النتروجين

تهجين من النوع SP^3d^2, d^2SP^3

ولناخذ مثال على ذلك **جزيئة سداسي فلوريد الكبريت**

ان تهجين ستة اوربتالات ذرية اوربتال واحد من النوع S وثلاثة اوربتالات من نوع $P(P_X,P_Y,P_Z)$ واوربتالين من $d(dx^2-y^2,dz^2)$ يؤدي الى تكوين ٦ اوربتالات مهجنة متكافئة تتجه نحو اركان شكل ثماني السطوح كما في جزيئة SF_6 .

عبير سالم

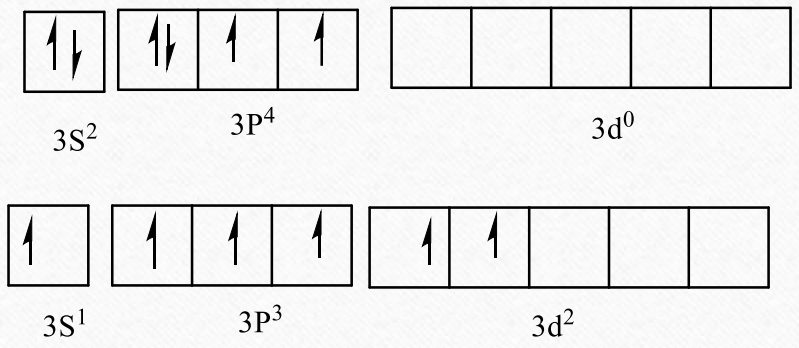
الترتيب الالكتروني لذرة الكبريت في الحالة المستقرة

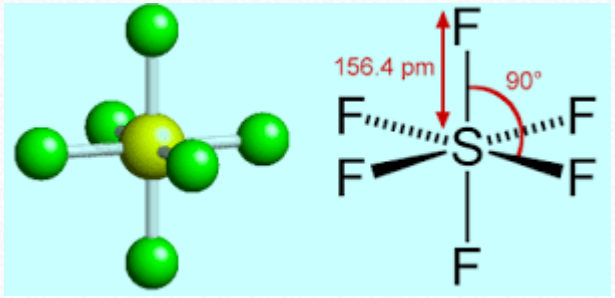
$$_{16}S= 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^4\ 3d^0$$

وبانتقال الكترونين من اوربتالي 3S و3P الى اوربتالات d يصبح الترتيب الالكتروني لذرة الكبريت المثارة *

$$_{16}S^*= 1S^2\ 2S^2 2P^6 3S^1\ 3P^3\ 3d^2$$

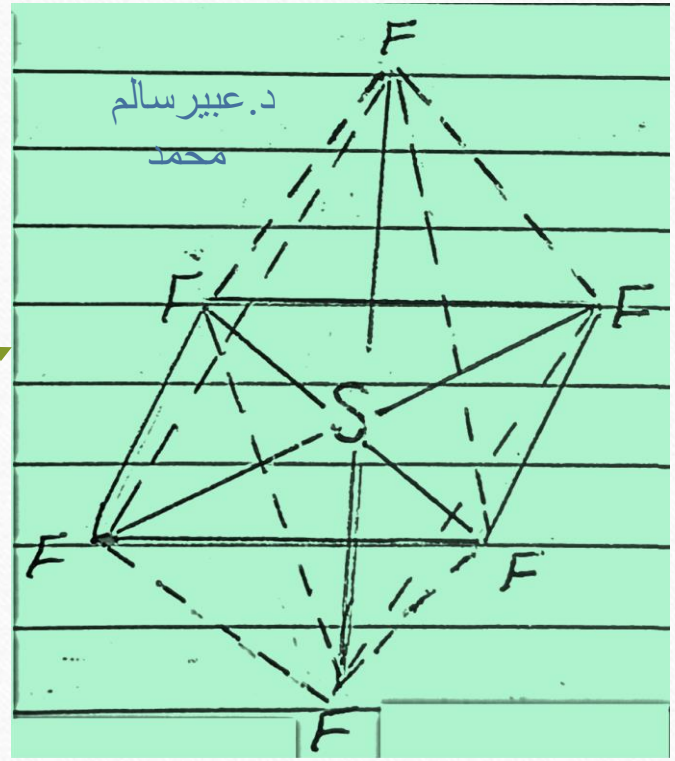
اي ان قبل ان يدخل الكبريت في تاصر كيميائي يجب ان يحصل انتقال مضاعف للالكترونات حتى يعطي الحـــــــالة المثارة لذرة الكبـــــــــريت





ثم يحصل تداخل بين اوربتالات (2P) لذرات الفلور الستة مع الاوربتالات المهجنة الستة ($SP3d^2$) للكبريت حيث تتكون جزيئة SF_6

ذو العدد التناسقي ٦ والشكل الهندسي ثماني السطوح



جزيئة SF_6 ذو الشكل ثماني السطوح والعدد التناسقي ٦

اما مركب مثل OF_6 فأنه لايتواجد بسبب عدم توفر الغلاف الثانوي 2d في ذرة الاوكسجين الذي يجعل التهجين من النوع sp^3d^2 ممكن الحصول وبصورة مماثلة يتكون SiF_6^{-2} و SF_6^{-1} في حين لايتكون CF_6^{-2} او المركب NF_6^{-3} وهذه بلحقيقة *تعود الى ان*

الصفة التساهمية للعنصر ترتبط بعدد الاواصر التساهمية التي يمكن ان تتكون تبعا لموقع العنصر في الجدول الدوري

في التهجين من نوع SP^3d^2 كما في SF_6 فأن اوربتالات (s, p ,d) تنشأ في غلاف له نفس عدد الكم الرئيسي n اي (ns,np^3,nd^2)

اوبدلا عن ذلك فأن اوربتالات d الداخلة في التهجين يمكن ان تنتمي الى غلاف اوطأ من غلاف s ,p ويرمز للتهجين في هذه الحالة d^2sp^3 اي $((n-1)\ d^2,ns,np^3)$ اما شكل الاوربتالات المهجنة الناتجة في الحالتين سيكون ثمانـــــــــــي الســـــــــطوح

شكل الجزيئة	مثال	الزاوية	الاوربتالات المهجنة	الاوربتالات النقية	عدد الازواج الالكترونية	الزوج الالكتروني الحر
مستقيمة	$HgCl_2, BeCl_2$	180^o	S p	S +p	2	٠
مثلث مستوي	$Bcl_3, AlCl_3, BF_3$	120^o	SP^2	S+P+P	3	٠
رباعي السطوح	CH_4, NH_4^{+1}, SnF_4 $, BH_4$	109.5^o	SP^3	S+P+P+P	4	٠
رباعي السطوح	NH_3, PH_3	107.3	SP^3	S+P+P+P	3	١
رباعي السطوح	H_2O	104.5	SP^3	S+P+P+P	2	2
ثنائي الهرم المثلثي	PCl_5	90,120 0^o	SP^3d	S+3P+d	5	0
ثماني السطوح	CrF_6,	90^o	d^2SP^3	2d+S+3P	6	0
ثماني السطوح	SF_6	90^o	SP^3d^2	S+3P+d	6	0

جدول يوضح شكل الجزيئة والزواية والامثلة على كل

“

SP^3d^2 معقدات الاوربتال الخارجـــــــــــــــي

Dr . Abeer

د.عبير سالم محمد

d^2SP^3 معقدات الاوربتال الداخلـــــــــــــــي

شكرااا لحسن اصغائكم واستماعكم

اعداد المحاضرات

د. عبير سالم محمد

جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة