الباب
السادس

obeikandl.com

الباب السادس

التركيب الجزيئي

(Molecular Structure)

إن الكثير من الظواهر الطبيعية التي تحدث حولنا والتفاعلات الحيوية في الأجسام والعديد من مشاكل الحياة اليومية تنتج من تفاعلات بسيطة كانت أم معقدة لم يتمكن الإنسان من إيجاد تفسير لها إلا في هذا الزمن، حيث تعرفنا عن طريق النظريات العلمية على ترتيب وتركيب الذرات في الجزيء وعلى شكل المركبات واقتراب بل والتحام الجزيئات المختلفة والمتشابهة ببعضها. هذا وقد أعطانا الباب السابق فكرة مبسطة عن تكوين الروابط في الجزيئات عن طريق نظرية لويس وبالاعتماد على هذه النظرية سنقوم في هذا الباب بدراسة أعمق وأشمل لأشكال بعض المركبات، وكيفية ترتيبها، فنتطرق إلى نظرية التكافؤ في الربط ونظرية هيكل التكافؤ في الربط ونظرية هيكل التكافؤ والتناظر بين الثنائي الإلكتروني والرابطة المزدوجة وكذلك نظرية الزيادة في القاعدة الثمانية ثم نظرية النماذج الفلكية الجزئية.

6 - الشكل الهندسي للجزيء (Molecular Geometry)

بالرغم مما يبدو من تعقيدات في الشكل الهندسي لبعض المركبات وأشهرها التركيب اللولبي للحمض الخلوي الصبغي (deoxyribonucleic acid) – DNA – فإن التوصل للشكل الهندسي لترتيب الذرات في الجزيء يصبح سهلاً باتباع أبسط النظريات.

يعتمد الشكل الهندسي للجزيء على نموذج تنافر زوج الإلكترونات في مدار

obeikandl.com

التكافؤ (valence shell electron pair repulsion) – VSEPR – حيث يقتضي أن يتم ترتيب الإلكترونات في المدار الخارجي بشرط أن تتباعد عن بعضها لبعض بأقصى ما يمكن ليس ذلك فحسب بل يعتمد الشكل الهندسي أيضًا على عدد الذرات المكونة للجزيء وعدد أزواج الإلكترونات الحرة.

إن الشكل الهندسي للجزيء ثنائي الذرة كغاز الهيدروجين (H_2) في حالة تشابه الذرتين أو مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) في حالة اختلاف الذرتين عبارة عن جزيء مستقيم (Linear) وهذا هو شكل حتمي لأن النقطتين لا يمكن وصلهما إلا بخط مستقيم.

H — H   Na — Cl

أما إذا كان الجزيء يتكون من ثلاث ذرات وأكثر فعندئذ لا بد من ذرة تكون وسطًا ويرمز لها بالحرف (A)، والذرات الطرفية يرمز لها بالحرف (X) وإذا كان أحد الأطراف ممتلئًا بزوج إلكترونات حر فيرمز له بالحرف (E) وعلى هذا الأساس يمكن التوصل للأشكال الهندسية المختلفة إذا اتبعنا الخطوات التالية:

أ – ارسم بنية لويس.

ب – احسب عدد الذرات المرتبطة (X) وعدد أزواج الإلكترونات الحرة (E) حول الذرة الوسط.

جـ – حدد نوعية الجزيء بالحرف مثل AX_2 أو AX_2E وهكذا ثم استخدم الجدول التالي لمعرفة الشكل الهندسي وبالتالي زاوية الربط.

obeikandi.com

جدول رقم 1-6 الشكل الهندسي للجزيئات

عدد الذرات المرتبطة بالذرة الوسط	عدد أزواج الإلكترونات الحرة	نوع الجزيء	وصف الشكل الهندسي	مقدار زاوية الربط	مثال
2	0	AX_2	مستقيم linear	180^o	$BeCl_2$
3	0	AX_3	مثلث متساوي الأضلاع equilateraltriangle	120^o	BCl_3
4	0	AX_4	رباعي tetrahedral	109.5^o	CH_4
2	1	AX_2E	زاوي angular	120^o	$SnCl_2$
3	1	AX_3E	هرم مثلثي triangular pyramidal	109.5^o	NH_3
2	2	AX_2E_2	زاوي angular	109.5^o	H_2O
1	3	AXE_3	مستقيم linear	-	HCl

جزيء - AX_2-

نأخذ على سبيل المثال جزيء كلوريد البريليوم ($BeCl_2$) حيث يمكن رسم شكل حسب نظرية لويس كما يلي:

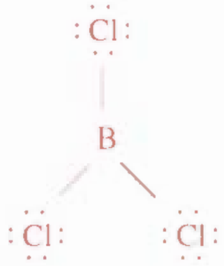
:C̈l: —— Be —— :C̈l:

لا توجد إلكترونات حرة حول ذرة الوسط (Be) وبالتالي يصبح الشكل الهندسي ستقيماً (linear) ومقدار الزاوية بين الرابطتين عبارة عن 180^o.

obeikandl.com

الجزيء - AX_3-

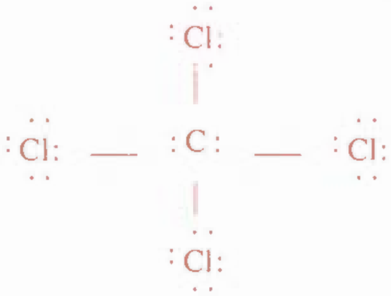
ويُعد جزيء ثلاثي كلوريد البورون (boron trichoride) (BCl_3) مثالا لذلك حيث يمكن رسم بنية لويس كما يلي:



فلا توجد إلكترونات حرة حول ذرة الوسط (B) وعليه فإن مقدار الزاوية بين كل زوج رابطة عبارة عن 120° وعليه فإن الشكل يصبح مثلثًا متساوي الأضلاع (equilateral triangle).

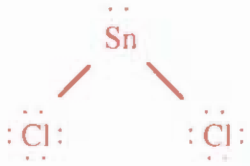
الجزيء - AX_4-

الكربون رباعي الكلوريد (Carbon tetra Chloride) - CCl_4- هو أفضل مثال لهذا النوع فتحاط ذرة الوسط وهي الكربون (C) بأربع ذرات كلور ولا توجد حولها ذرات حرة حيث تصبح الزاوية بين كل زوج روابط بمقدار 109° وعليه فإن الشكل الهندسي يصبح رباعي الأوجه (tetrahedral).



الجزيء - AX_2E-

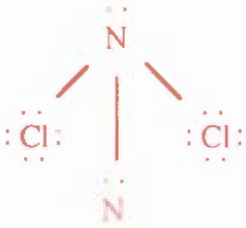
يُعد كلوريد القصدير الثنائي (Stannous Chloride) - $SnCl_2$- مثالاً جيداً لهذا النوع من الجزيئات فإذا رسمنا بنية لو يس



وكما يبدو فإن ذرة الوسط - Sn - تحاط بذرتي كلور وزوج إلكترونات حر ويصبح مجموع الذرات حول القصدير ست ذرات وهذا ما يخالف القاعدة الثمانية وتُعد هذه حالة استثنائية وتصبح مقدار الزاوية بين كل زوج رابطة عبارة عن 120° ويكون الشكل عبارة عن زاوي (angular) .

الجزيء - AX_3E-

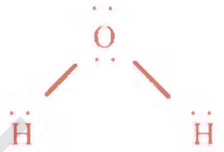
ومثاله جزيء الأمونيا (ammonia) - NH_3- وبرسم بنية لويس تصبح ذرة الوسط (N) محاطة بثلاث ذرات هيدروجين وزوج إلكترون حر، وهنا يتغير مقدار الزاوية بين كل زوج رابطة ليصبح مقدارها 109° مثل الرباعي ولكن نسمي الشكل الهندسي في هذه الحالة بالهرم المثلثي لوجود زوج الإلكترونات الحر عند رأس الذرة الوسط كما يلي:



obeikandl.com

الجزيء – $-AX_2E_2$

الماء – H_2O– هو أشهر هذا النوع من الجزيئات وعلى حسب بنية لويس فإن الذرة الوسط (O) تحاط بذرتي هيدروجين بالإضافة إلى زوجين من الإلكترونات الحرة ومن المفترض أن يكون الشكل الهندسي مستقيماً ولكن بسبب وجود زوجين من الإلكترونات الحرة يصبح الشكل زاوياً (angular) حيث إن مقدار الزاوية بين كل زوج رابطة عبارة عن 109° .



لقد تعاملنا فيما سبق مع أشكال الجزيئات ذات الروابط الأحادية فكيف نتعامل مع الأشكال التي لها روابط زوجية أو ثلاثية؟

في هذه الحالة نتبع قاعدة عامة وهي أن نعتبر أن الرابطة الثنائية أو الثلاثية عبارة عن رابطة أحادية ولا يؤثر ذلك في الشكل الهندسي للجزيء.

مثال 1-6 ❖ ❖ ❖

ما هو الشكل الهندسي لثاني أكسيد الكربون (corbon dioxide) – $-CO_2$ ؟

الحل:

بنية لويس هو: $:\ddot{\underset{..}{O}} = C = \ddot{\underset{..}{O}}:$

نوع الشكل هو: AX_2

ومن الجدول (1-6) فإن الشكل الهندسي مستقيم وذلك بالرغم من أن الرابطة بين الأكسجين والكربون عبارة عن رابطة زوجية.

obeikandl.com

مثال 6-2 ❖ ❖ ❖

ما هو الشكل الهندسي لحمض الهيدروسيانيك ?-HCN- (hydrocyanic acid)

الحل:

نرسم بنية لويس:

$$H - C \equiv N:$$

نلاحظ وجود رابطة ثلاثية بين الكربون والنيتروجين وبالرغم من ذلك فإن نوع الشكل هو AX_2 ومن الجدول (1-6) فإن الشكل الهندسي هو مستقيم.

مثال 6-3 ❖ ❖ ❖

ما هو الشكل الهندسي لجزيء OCl_2 ؟

الحل:

بنية لويس كما يلي:

∴ نوع الشكل هو AX_2E_2

ومن الجدول (1-6) فإن الشكل الهندسي زاوي.

أما في حالة وجود أكثر من ذرة وسطية واحدة فيحدد الشكل الهندسي عند كل ذرة على حدة.

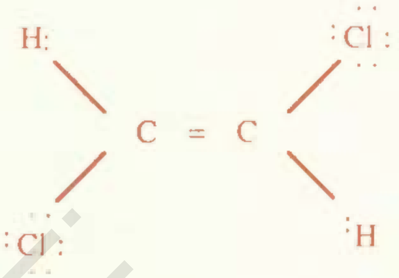
oberkandil.com

مثال 6-4 ❖ ❖ ❖

حدد الشكل الهندسي عند كل ذرة كربون في مركب $C_2H_2Cl_2$ ؟

الحل:

بنية لويس



من الرسم أعلاه فإن الشكل الهندسي عند كل ذرة كربون شبيه للآخر وعليه فإن نوع الشكل عند كل ذرة كربون هو AX_3 وبالرجوع للجدول (6-1) فإن الشكل الهندسي هو مثلث حيث تكون مقدار الزاوية عند كل زوج رابطة 120^{o} .

6 - 2 قطبية الجزيء (Polarity of a molecule)

الجزيء القطبي هو الجزيء الذي يمثل محوراً ذا مقدمة موجبة ونهاية سالبة والعكس صحيح. وفي وجود تيار كهربي نجد أن الجزيء يتوجه بحيث تكون نهايته الموجبة متمركزة في الجزء السالب من التيار ونهايته السالبة متمركزة في الجزء الموجب من التيار.

في حالة الجزيء ثنائي الذرة كغاز الكلور (Cl_2) أو النيتروجين (N_2) هنا تشابهت الذرتان فالجزيء غير قطبي. أما إذا اختلفت الذرتان مثل حمض الهيدروكلوريك(HCl) فإن الجزيء قطبي له نهاية سالبة حيث تتمركزالإلكترونات السالبة حول ذرة الكلور فتصبح النهاية الأخرى موجبة وهي ناحية الهيدروجين.

obeikandl.com

$$\overset{+}{H} \rightarrow :\overset{-}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$$

من هذا المثال يتضح أن قطبية الرابطة تحدد لنا قطبية الجزيء، ليس ذلك فحسب بل إن الشكل الهندسي يؤدي دوراً هاماً في تحديد قطبية الجزيئات.

فجزيء كلوريد البيرليوم (berylium chloride) $BeCl_2$ من نوع AX_2 وشكله الهندسي مستقيم وتتمركز الإلكترونات عند الطرفين كجزئين سالبين والمركز هو الجزء الموجب.

$$:\overset{-}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \leftarrow \overset{+}{Be} \rightarrow :\overset{-}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$$

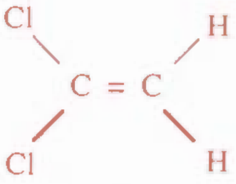
وعندئذ يتجاذب الطرفان في اتجاهين مختلفين ويصبح الوسط متعادلاً والجزيء غير قطبي (nonpolar).

جزيء الماء من نوع AX_2E_2 وشكله الهندسي زاوي

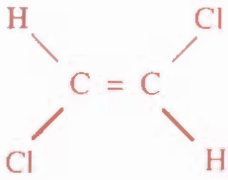
فالمركز غير متعادل بل تتمركز السالبية حول ذرة الوسط – الأكسجين – والمنطقة بين ذرتي الهيدروجين موجبة فيصبح الجزيء قطبياً.

يؤدي التماثل بل التناسق (symmetry) للذرات في الشكل الهندسي دوراً هاماً في تحديد قطبية الجزيء فإذا نظرنا للشكلين التاليين:

obeikandl.com



(أ)



(ب)

نلاحظ أن الشكل (أ) غير متناسق وتتمركز الإلكترونات حول ذرتي الكلور من جهة واحدة وهي الجهة السالبة، أما ذرة الكربون التي توجد حولها ذرتا هيدروجين هي الجهة الموجبة وبذلك يصبح المركب قطبياً .

أما الشكل (ب) للمركب نفسه فواضح أن هنالك مركزاً تتساوى حوله قوة الجذب من جهتين متقابلتين في اتجاهين عكسيين حول ذرتي الكلور في كل ذرة كربون فيصبح المركب (ب) غير قطبي .

3 - 6 نموذج المدارات الذرية (Atomic Orbital Model)

لقد استفدنا من نظرية لويس في تحديد بنية الجزيئات وكيفية ترتيب الذرات في الجزيء بل وفي تحديد الشكل الهندسي . ومن قصور نظرية لويس عدم إعطاء معلومات كافية عن طاقة الإلكترون في الجزيء وعدم تحديد المدارات التي تحوي إلكترونات الربط في الجزيء.

وفي عام 1930م توصل الكيميائي لينس بولنج (Linus Pauling) وبعض علماء الكيمياء إلى نموذج التكافؤ في الربط (Valence bond model) أو ما يسمى بنموذج المدار الذري (atomic orbital model) فجاءت هذه النظرية لتفسر كيفية تكوين الرابطة التساهمية، فوضحت أنها تتكون نتيجة التقاء زوج إلكترونات واحد من كل ذرة في مدار واحد وبغزلين مختلفين فإذا تمحصنا جزيء الهيدروجين (H_2) وهو

opeikandi.com

أبسط جزيء يمكن تكوينه نجد أن الرابطة في الجزيء تتكون نتيجة التقاء ذرتين متشابهتين من ذرتي الهيدروجين ومما سبق معرفته، فكل ذرة تحمل إلكترونًا واحداً في مدار (ls) تشارك بها ذرة أخرى بها الإلكترون نفسه ويدخلان مداراً واحداً من نوع (ls) فيحتوي هذا المدار على الإلكترونين ولذا يظلان بغزلين مختلفين حيث يمكن توضيح ذلك بالرسم البياني التالي :

ls
(↑↓)

وبالمثل فإن جزيء غاز الفلور (F_2) يتكون بالتقاء ذرتين من الفلور تربط بينهما رابطة تساهمية واحدة؛ وذلك لأن ذرة الفلور تحتوي على إلكترون فردي واحد كما يتضح في الترتيب الإلكتروني للذرة كما يلي :

ls	2s		2p	
(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑)

وعند التقاء ذرة أخرى من الكلور تشارك كل واحدة منهن بذرة فيمتلئ المدار الخارجي الفردي مكونًا رابطة تساهمية فيصبح الترتيب الإلكتروني للجزيء كما يلي :

ls	2s		2p	
(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)

الجدير بالذكر هنا، أنه بسبب عدم وجود إلكترون فردي في المدار الخارجي لكل من الهيليوم -He- (Helium) والنيون -N- (Neon) والأرجون -Ar- (Argon) والكريبتون -Kr- (Krypton) والزينون -Xe - (Zenon) والرادون -Rn- (Radon) لا تتكون رابطة تساهمية بين ذرتين من هذه العناصر ولذلك سميت المجموعة بالمجموعة الخاملة.

إن العدد الكلي للإلكترونات الفردية يساوي عدد الروابط التساهمية التي يرتبط بها

obeikandl.com

هذا المركب مع ذرات أخرى، فالمركب الذي يحتوي على ذرة نيتروجين يمكنه الارتباط بثلاث ذرات أخرى مكونًا ثلاث روابط تساهمية وذلك لأن ذرة النيتروجين تحتوي على ثلاثة إلكترونات فردية في مدارها الخارجي.

1s	2s	2p		
(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	(↑)

6 - 3 - 1 تهجين المدارات الذرية (Hybridization of atomic orbitals)

إذا نظرنا للترتيب الإلكتروني الخارجي لكل من البيرليوم (Be) والبورون (B) والكربون (C).

	1s	2s	2p		
Be	(↑↓)	(↑↓)	( )	( )	( )
B	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	( )	( )
C	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	( )

يتضح لنا من الرسم البياني أعلاه أن البيرليوم لا يمكنه الارتباط بأي ذرة أخرى ولا يكوّن أي رابطة مع عنصر آخر لعدم وجود إلكترون فردي في مداره الخارجي. وفي الحقيقة فقد عُرِفَتْ بعض مركباته مثل فلوريد البيريليوم (Beryllium fluoride) – BeF_2– وذلك بتكوين رابطتين تساهميتين مع ذرتي فلور فتحدث إثارة إحدى إلكتروني مدار 2s وينتقل إلى مدار 2p الفارغ وبالتالي يصبح لدينا إلكترونان فرديان يكونان رابطتين تساهميتين مع ذرتي فلور.

	1s	2s	2p		
مدار مثار	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	( )	( )
مدار Be مع الفلور	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	( )	( )

obeikandi.com

كـمـا يبـدو فـإن الرابطتين المتكونتين من نوعين مـختلفين أحـداهمـا من نوع s والأخرى سن نوع p ومن التجارب العملية فقد تحقق أن الرابطتين متشابهتان ولا فرق بينهما في كل الصفات ويمكننا تفسير ذلك بالقول: إن المدارين s و p قد اختلطا أي حدثت عملية تهجين بينهما ويمكن تسميتهما بالمدارين (sp) المهجنين

(sp hybrid orbi als)

وبهذه الطريقة نفسـها يمكن تفسير تكوين ثلاث روابط مع البورون في مركب البورون ثلاثي الكلور

(Boron trichloride) – BCl_3 – فـتـحـدث إثارة لإلكـتـرون واحـد من مـدار 2 s فينتقل إلى مدار 2 p فيصبح لدينا ثلاثة إلكترونات فردية بدلاً من واحد.

	1s	2s	2p		
ذرة مثارة	(↑↓)	(↑)	(↑)	(↑)	( )

وبذلك تتـحـد مع ثلاث ذرات كلور أخـرى مكونة ثلاث روابط تسـاهمـيـة بتهجين ثلاثة مدارات أحدها من 2s واثنين من 2p ويصبح لدينا ثلاثة مدارات مهجنة من نوع (sp^2)

	1s	2s	2p		
ذرة بورون في مركب BCl_3	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	( )

أما الكربون بدلاً من تكوين – رابطتين فـقـط فـقـد يمكن تفـسـيـر تكوين أربع روابط وذلك بإثارة إلكترون واحـد من مدار 2 s فينتـقل إلى مدار 2 p ويصبح لدينا أربعة إلكترونات فردية

	1s	2s	2p		
ذرة كربون مثارة	(↑↓)	(↑)	(↑)	(↑)	(↑)

فـيـمكن اتحاد أربع ذرات هيـدروجين مع الكربون مكونًا مـركـب الميـثـان CH_4

obeikandi.com

وذلك بخلط واحد مدار من نوع 2s مع ثلاثة مدارات من نوع (2p) ويصبح لدينا أربعة مدارات مهجنة من نوع (sp^3)

ذرة الكربون في CH_4

1s	2s	2p		
(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)

مثال 6-5 ❖ ❖ ❖

ما نوع التهجين في ذرة الأكسجين الوسط في الماء H_2O ؟

الحل:

الترتيب الإلكتروني لذرة الأكسجين

1s	2s	2p		
(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)

ذرة الأكسجين في الماء

1s	2s	2p		
(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)

يلاحظ خلط مدار واحد من نوع (2s) مع ثلاثة مدارات من نوع (2p) وبالتالي يصبح التهجين من نوع (sp^3) ويلاحظ هنا أن اثنين من هذه المدارات الأربع يحملان زوج إلكترونات ارتبطا مع الهيدروجين وزوجين آخرين من الإلكترونات حرة غير مرتبطة.

مثال 6-6 ❖ ❖ ❖

ما نوع التهجين في ذرة الوسط النيتروجين في الأمونيا NH_3 ؟

الحل:

obeikandi.com

الترتيب الإلكتروني لذرة النيتروجين

1s	2s	2p		
(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	(↑)

ذرة النيتروجين في الأمونيا

(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)

نلاحظ خلط مدار واحد من نوع (2s) مع ثلاثة مدارات من نوع (2p) فيصبح لدينا تهجين من نوع (sp^3) ثلاثة من هذه المدارات الأربعة تحتوي على زوج من الإلكترونات مرتبط مع الهيدروجين وزوج إلكترون آخر حر غير مرتبط.

يلاحظ من المثالين السابقين أن التهجين يمكن أن يتضمن إلكترونات مرتبطة وأخرى غير مرتبطة، بمعنى آخر من الممكن لأزواج الإلكترونات الحرة أن تدخل ضمن المدارات المهجنة

6-3-2 الشكل الهندسي للمدارات المهجنة :

إن الشكل الهندسي للمدارات المهجنة يتبع نفس طريقة نموذج تنافر زوج الإلكترونات في مدار التكافؤ فتتباعد المدارات عن بعضها البعض بقدر ما أمكن وعليه تصبح الأشكال الهندسية للمدارات المهجنة كما في الجدول أدناه :

جدول رقم (6-2) الشكل الهندسي للمدارات المهجنة

نوع المدار المهجن	الشكل الهندس	مثال
sp	مستقيم	BeF_2
sp^2	مثلث متساوي الأضلاع	BF_3 و BCl_3
sp^3	رباعي	CH_4

obeikandl.com

إن وجود أزواج الإلكترونات الإضافية في حالة الرابطة المزدوجة أو الثلاثية لا تدخل ضمن المدارات المهجنة، وعليه فإن هذا النوع من الروابط لا يغير في الشكل الهندسي للجزيء، وعليه فإن المدارات المهجنة تحتوي على زوج واحد فقط من أزواج الإلكترونات في الرابطة المزدوجة أو الثلاثية.

ففي مركب ثاني أكسيد الكربون CO_2 فإن نوع التهجين حول ذرة الكربون هو (sp).

$$:\ddot{O} = C = \ddot{O}:$$

وعليه فإن الشكل مستقيم.

وفي حالة مركب الأستيلين C_2H_2 فإن نوع التهجين أيضاً عبارة عن (sp).

$$H - C \equiv C - H$$

وعليه فإن الشكل مستقيم أيضاً.

مثال 6-7 ❖ ❖ ❖

ما نوع التهجين حول ذرة النيتروجين في مركب النترات NO_3^-

الحل:

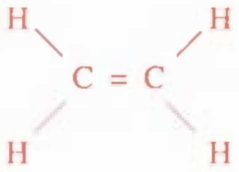
بنية لويس

التهجين هو من نوع sp^2

opeikandi.com

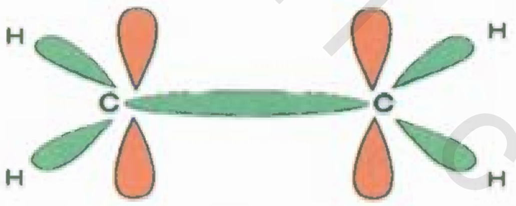
اتضح لنا فيما سبق أن أزواج الإلكترونات الزائدة في الرابطة المزدوجة أو الثلاثية غير مهجنة، ولا تغيّر في الشكل الهندسي للجزيء، وفيما يلي سنرى أنها تكوّن الرابطة المزدوجة.

ففي جزيء الإيثلين (C_2H_4) نلاحظ أن



كل درة كربون مرتبطة بثلاث ذرات، رابطتين مع الهيدروجين والرابطة الثالثة مع ذرة الكربون الأخرى، فيصبح التهجين في هذه الحالة من النوع sp^2 أي ثلاثة مدارات مهجنة، ويصبح المدار الرابع غير مهجن ويحمل إلكترونًا يكون متعامداً على المستوى الذي توجد فيه المدارات الثلاثة كما يلي:

الشكل رقم 6-1
يوضح تكوين الرابطة سيجما



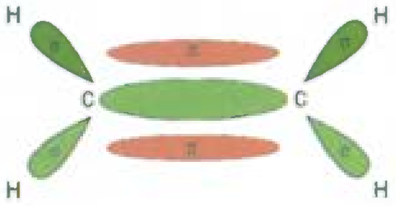
ترتبط كل ذرة هيدروجين بالكربون C - H برابطة تسمى رابطة سيجما (sigma bond - δ - وترتبط ذرتا الكربون من نوع sp^2 ببعضهما C - C برابطة سيجما أيضًا - ويبقى عندئذٍ إلكترون عند كل ذرة كربون غير مهجن في المدار p فيبقى محلقًا من الجهتين العليا والسفلى فيلتحم بمجاله مع مجال الإلكترون الآخر من ذرة

obeikandl.com

الكربون الأخرى المجاورة ومن الجهتين مكونًا رابطة تُسمى رابطة باي $-\pi-$ (pi bond)

الشكل رقم 2-6

يوضح تكوين الرابطة باي



ومن هنا يتضح لنا أن الرابطة المزدوجة عبارة عن رابطة من نوع سيجما مع أخرى من نوع باي.

وبالمعنى نفسه فإن الرابطة الثلاثية تتكون من رابطة واحدة من نوع سيجما مع رابطتين من نوع باي كما هو الحال في مركب الأستيلين (acetylene) $-C_2H_2-$

$$H-C\equiv C-H$$

4 - 6 الشكل الهندسي للمركبات الزائدة في القاعدة الثمانية:

هنالك بعض المركبات يكون فيها عنصر المركز محاطًا بأكثر من أربع ذرات، أي بعدد إلكترونات مجموعها أكثر من ثمانية، وأشهرها المركبات التي يكون عنصرها المركزي من عناصر الدورة الثالثة أو الرابعة أو الخامسة من عناصر المجموعة الخامسة السادسة والسابعة أو الثامنة وأمثال تلك المركبات هي:

خامس كلوريد الفوسفور (phosphorous penta chloride) $-PCl_5-$

وسادس فلوريد الكبريت (sulfur hexa fluoride) $-SF_6-$

ولتحديد عدد الإلكترونات الاتحادية (valence electrons) حول العنصر المركزي

لمثل هذا النوع من المركبات نقوم بجمع عدد واحد إلكترون لكل هالوجين حول العنصر المركزي زائداً العدد المقابل للعنصر المركزي من المجموعة الرئيسية في الجدول الدوري:

فمثلاً عدد الإلكترونات الاتحادية لكل من المركبات التالية كما يلي:

للمركب PCl_5 $5 + 5 = 10$

للمركب SF_6 $6 + 6 = 12$

للمركب XeF_2 $8 + 2 = 10$

ولتفسير وجود أكثر من أربع روابط حول العنصر الأوسط نقوم برسم تخطيطي لترتيب الإلكترونات في المدار الخارجي ثم نتعرف على التهجين ومن ثم على الشكل الهندسي لمركب.

نأخذ مركب PCl_5 كمثال:

لترتيب الإلكتروني لذرة الفوسفور

3p			3d				
(↑)	(↑)	(↑)	( )	( )	( )	( )	( )

يثار امستوى (3p) فيكتسب طاقة أعلى وينتقل واحد إلكترون إلى المدار (3d) يختلط لدينا خمسة إلكترونات فردية واحد من نوع 3s وثلاثة من نوع 3p وخامس من نوع 3d معطياً التهجين sp^3d

	3s	3p			3d				
$[_{10}Ne]$	(↑)	(↑)	(↑)	(↑)	(↑)	( )	( )	( )	( )

وبما أن لدينا خمسة إلكترونات فردية فمن الممكن تكوين خمس روابط مساهمية حول ذرة الفوسفور.

أما المركب SF_6

التركيب الإلكتروني لذرة الكبريت

	3s	3p			3d				
$[_{10}Ne]$	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	( )	( )	( )	( )	( )

تثار الإلكترونات في المدارين 3s و 3p وينتقل إلكترونين واحد من كل مدار إلى مدار 3d ويختلط لدينا عدد ستة إلكترونات فردية واحد من نوع 3s و ثلاثة من نوع 3p واثنان من نوع 3d معطياً التهجين sp^3d^2 كما يلي:

الترتيب الإلكتروني لذرة كبريت مثارة

	3s	3p			3d				
$[_{10}Ne]$	(↑)	(↑)	(↑)	(↑)	(↑)	(↑)	( )	( )	( )

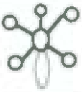
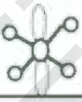
وبهذا يمكن أن تتكون لدينا ست روابط تساهمية حول ذرة الكبريت.

وعلى ضوء القاعدة أعلاه يمكن للعنصر المركزي (A) أن يحاط بإلكترونات تحتل روابط تساهمية (X)، وأخرى تكون إلكترونات حرة غير مرتبطة بأي ذرات أخرى (E) وعندئذ يمكننا تحديد الشكل الهندسي بمعرفة نوع المركب، وذلك بتحديد عدد الإلكترونات الترابطية والمضادة للترابط، ومن ثم يمكننا معرفة الشكل الهندسي متبعين في ذلك الجدول التالي رقم(3-6) .

obeikandl.com

جدول (3-6)

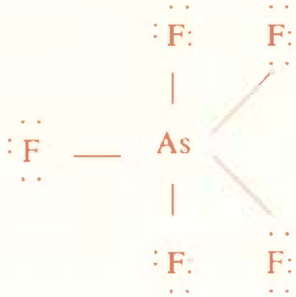
الجدول يبين الشكل الهندسي لبعض المركبات الزائدة في القاعدة الثمانية

عدد الإلكترونات الحرة	عدد الروابط	نوع المركب	وصف الشكل الهندسي	الشكل الهندسي	مثال
0	6	AX_6	سداسي Octahedral		XeF_6
1	5	AX_5E	هرم مربع القاعدة square pyramid		BrF_5
2	4	AX_4E_2	مربع مستوى square planar		XeF_4
0	5	AX_5	هرم جانبي مثلث triangular bypyramid		PCl_5
1	4	AX_4E	مربع معوج distorted tetrahedral		SF_4
2	3	AX_3E_2	شكل - T T-shaped		ClF_3
3	2	AX_2E_3	مستقيم linear		XeF_2

مثال 8-6 ❖ ❖ ❖

حدد لشكل الهندسي للمركب AsF_5

الحل: بنية لويس



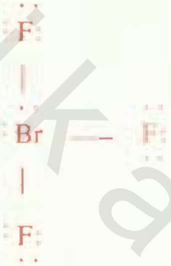
الخارصين من المجموعة الخامسة ∴ عدد الإلكترونات الاتحادية = عدد ذرات الفلور + العدد المقابل للمجموعة $10 = 5 + 5$ ∴ لا توجد إلكترونات حرة غير مرتبطة ∴ نوع الشكل هو AX_5

وبالرجوع للجدول (6-3) فإن الشكل الهندسي هو هرم جانبي مثلث.

مثال 6-9 ❖ ❖ ❖

حدد الشكل الهندسي للمركب BrF_3

الحل: بنية لويس



البروم من المجموعة السابعة ∴ عدد الإلكترونات الاتحادية = عدد ذرات الفلور + العدد المقابل لمجموعة عنصر البروم $10 = 3 + 7$

∴ يوجد عدد اثنين زوج إلكترونات حرة غير مرتبطة حول البروم

∴ نوع المركب هو AX_3E_2

وبالرجوع للجدول (6-3) فإن الشكل الهندسي هو شكل – T.

6 - 5 نظرية المدارات الجزيئية (Molecular orbital model)

في هذه النظرية يُعد الربط خاص بالجزيء كله حيث يلتقي مدار الذرة بمدار الذرة الأخرى مكونًا بذلك فئة من المدارات الجزيئية، لها نفس خواص الجزيء كله وأن عدد هذه المدارات الجزيئية المتكونة تساوي مجموع عدد المدارات الذرية للمتحدة

obeikandi.com

فإذا تم اتحاد ذرتين تحملان إلكتروناتهما الخارجية في مدار s يتكون بذلك مداران جزيئيان من نوع s وإذا تم اتحاد ذرتين تحملان إلكتروناتهما الخارجية في مدار p يتكون بذلك ست مدارات جزيئية من نوع p وهكذا..

تحتفظ المدارات الجزيئية المتكونة بترتيب منظم حسب الزيادة في طاقة هذه المدارات.

تتوزع الإلكترونات التكافئية في المدارات بنظام معين بحيث يحتفظ كل مدار جزيئي بعدد اثنين إلكترون كحد أقصى فيمتلئ المدار ذو الطاقة الدنيا فالأعلى ثم الأعلى وفي حالة وجود مدارات لها نفس الطاقة ففي هذه الحالة نتبع قانون هند (Hund`s rule) بتوزيع إلكترون واحد في كل مدار أولاً أي يصبح كل مدار منها نصف ممتلئ ثم نكمل إذا ما تبقى من الإلكترونات.

إن الشرط الأساسي في تكوين الرابطة بين ذرتين أن يكون عدد الإلكترونات في المدارات الجزيئية الترابطية يفوق عدد الإلكترونات في المدارات الجزئية مضادة الترابط.

1 - 5 - 6 تكوين المدارات الجزيئية لعناصر الدورة الأولى

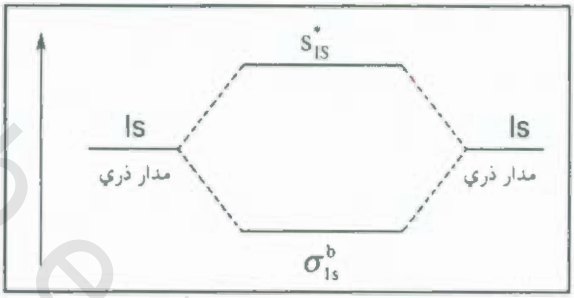
1 - 1 - 5 - 6 الهيدروجين

على ضوء نظرية المدارات الجزيئية يتحد مداران من نوع 1s، وينتج عن ذلك تكوين مدارين جزيئيين أحدهما له طاقة أقل من مستوى طاقة المدارين الذرين المتحدين هذا فإن وضع إلكترونات في هذا المدار الجزيئي يُعد أكثر استقراراً من وضعهم في المدارين الذرين المتحدين ولذلك يطلق على هذا المدار بالمدار الجزيئ الترابطي (bonding) أما المدار الجزيئي الآخر فتعد طاقته أكبر من طاقة المدارين الذرين المتحدين وأن وضع إلكترونات في هذا المدار يُعد أقل استقراراً من وضعها في

obeikandi.com

المدارين الذريين المتحدين ولذلك يطلق عليه بالمدار الجزيئي مضاد الترابط (antibonding).

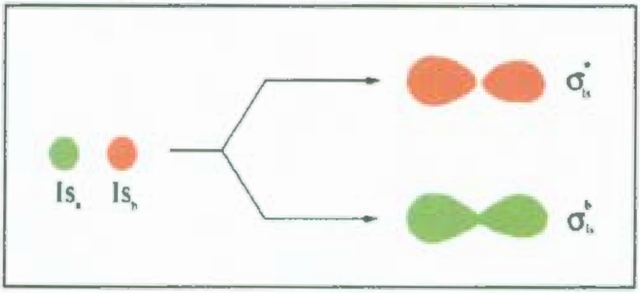
الشكل رقم 3-6 الشكل يوضح تكون المدارات الجزيئية



فبالنسبة لكثافة الإلكترونات في المدار الجزيئي الترابط نجد أن الكثافة عالية بين النواتين المتقاربتين وهذا ما يعطيها صفة الاستقرار. هذا فإن الكثافة الإلكترونية تعتبر متماثلة في وضعها بين النواتين، وهذا يعني أنها من نوع سيجما ولهذا يطلق على هذا المدار الجزيئي الترابط σ^b_{1S} .

أما بالنسبة لكثافة الإلكترونات في المدار الجزيئي غير الترابطي فإن الكثافة تتركز في الطرفين البعيدين من النواتين، فتبقى مسافة بينهما يعزلان الذرتين وبالرغم من ذلك فإن الكثافة الإلكترونية متماثلة في المحور بين النواتين، وهذا يعني أنها من نوع سيجما ولهذا يطلق على المدار الجزيئي مضاد للترابط بـ σ^*_{IS} .

الشكل رقم 4-6 الشكل يوضح كثافة الإلكترونات



obeikandl.com

هذا وعند تكوين غاز الهيدروجين (H_2) تلتقي ذرتا هيدروجين تحمل كل واحدة منهما إلكترونًا واحداً في مدار Is فيتكون لدينا مداران جزيئيان أحدهما ترابطي والآخر مضاد للترابط فيمتلئ المدار الجزيئي الترابطي σ^b_{1s} بهذين الإلكترونين ويصبح المدار الجزيئي المضاد للترابط خال ولهذا السبب يمكننا القول أن الذرتين ترتبطان برابطة واحدة من نوع سيجما ويطلق عليها رابطة فردية H – H .

وهكذا يمكننا تطبيق المعادلة أدناه لمعرفة عدد الروابط في الجزيء المتكون:

$$= \frac{\text{ت} - \text{م ت}}{٢}$$

حيث إن ت تعني عدد الإلكترونات في المدارات الجزيئية الترابطية

م ت تعني عدد الإلكترونات في المدارات الجزيئية غير الترابطية

ففي حالة الهيدروجين:

عدد الروابط = $\frac{2 - \text{صفر}}{2}$ = أي رابطة فردية

6-5-1-2 الهيليوم (Helium) -He-

للهيليوم ذرتان في المدار I s فإذا اتحد ذرتان منه فمعنى ذلك أن يتكون مداران جزيئيان أحدهما ترابطي والآخر مضاد للترابط كما جاء في حالة الهيدروجين وتتوزع أربعة الإلكترونات بحيث يستقر إلكترونان في كل مدار وعليه فإن:

عدد الروابط = $\frac{2 - 2}{2}$ = صفر

ومن هنا نستخلص أن ذرتي الهيليوم لا ترتبطان ولا يتكون عندنا جزيء هيليوم He كما هو الحال للهيدروجين وهذا ما يؤكد لنا أن الهيليوم من العناصر الخاملة غير المتفاعلة.

obeikandl.com

2 - 5 - 6 تكوين المدارات الجزيئية لعناصر الدورة الأولى

إذا رجعنا للترتيب الإلكتروني لعناصر الدورة الثانية نلاحظ أن الإلكترونات التكافؤية تقع في المدارين 2s و 2p $1s^2 2s^2 2p^{1-6}$

إن اتحاد ذرتين من هذه العناصر يؤدي لالتحام المدارات من النوع 2s والنوع 2p .
إن اتحاد مدارين ذريين من النوع 2 s يؤدي إلى تكوين مدارين جزيئيين من النوع σ_{2s}^{b} و σ_{2s}^{*} وذلك حسب ما جاء شرحه في الفقرة أعلاه .

أما بالنسبة لاتحاد المدارات الذرية من النوع 2p ونسبة لوجود ثلاثة أنوع مختلفة من المدارات الذرية وهي p_x و p_y و p_z نتوقع تكوين ستة مدارات جزيئية كما يلي :

يتحد مداران ذريان من نوع p_x واحد من كل ذرة ويلتحمان متقابلين رأساً برأس مكونين مدارين جزيئيين أحدهما ترابطي ويطلق عليه σ_{2p}^{b} والآخر مضاد للترابط ويطلق عليه σ_{2p}^{*} .

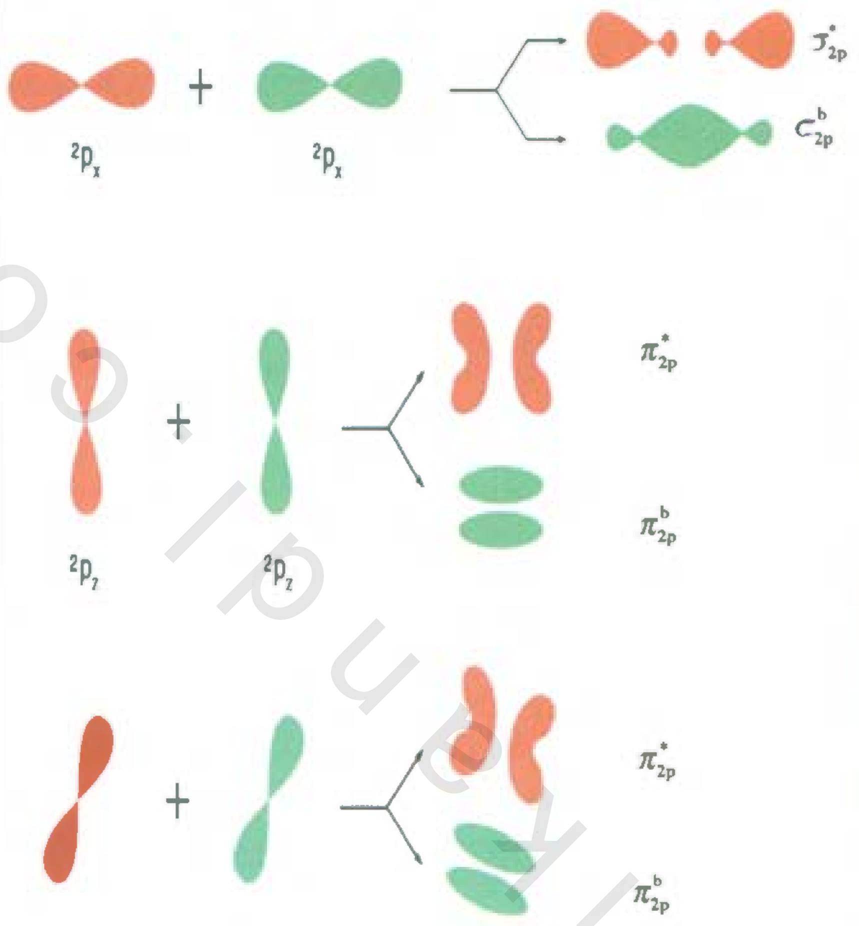
يتحد أيضاً مداران ذريان من نوع P_y واحد من كل ذرة ويلتحمان جنباً إلى جنب مكونين مدارين جزيئيين أحدهما ترابطي يطلق عليه π_{2p}^{b} والآخر مضاد للترابط ويطلق عليه π_{2p}^{*} .

وبالنظر للأشكال (5-6) ورقم (6-6) يمكننا أن نستخلص أن :

أ – طاقة المدارات الجزيئية الناتجة عن اتحاد المدارات من النوع 2s أقل من المدارات الجزيئية الناتجة عن اتحاد المدارات من النوع 2p .

ب – طاقة المدار الجزيئي من نوع σ سيجما أقل من طاقة المدار الجزيئي من نوع π باي .

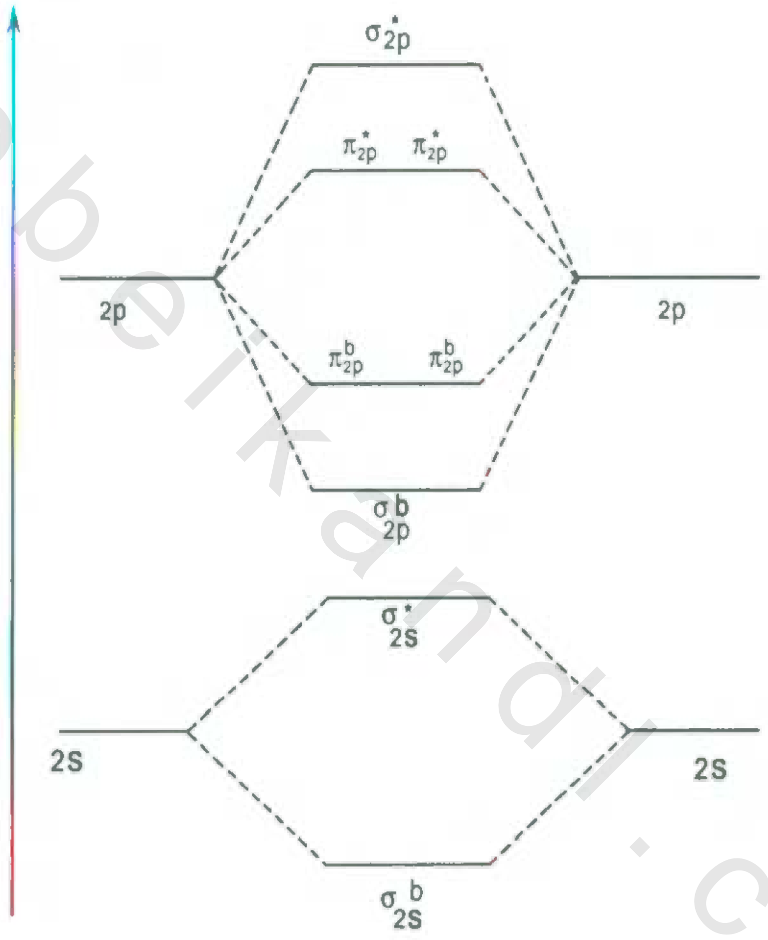
جـ – طاقة المدارات الجزيئية الترابطية أقل من طاقة المدارات الجزيئية المضادة للترابط .



شكل رقم 5–6

الشكل يبين كيفية تكوين المدارات الجزيئية

نتيجة اتحاد المدارات الذرية من نوع 2p



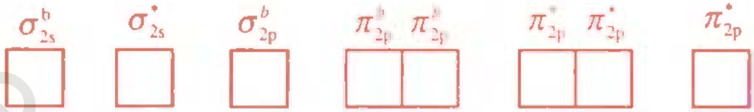
شكل رقم 6-6

الشكل يبين مستوى الطاقة للمدارات الجزيئية الناتجة عن

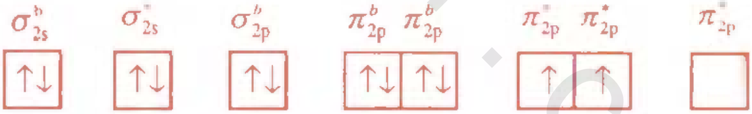
اتحاد المدارات الذرية لعناصر الدورة الثانية

obeikandl.com

هذا وعند اتحاد الذرات وتكوين المدارات الجزيئية يتم توزيع الإلكترونات في هذه المدارات حسب القواعد التي جاء ذكرها آنفًا معتمدين في ذلك على ترتيب المدارات الجزيئية فنبدأ بالمدارات ذات الطاقة الدنيا وتدريجيًا إلى أن نصل إلى المدارات دات الطاقة العليا وعلى ضوء ما جاء في الشكل رقم6-7 يمكننا ترتيب المدارات الجزيئية كما يلي من اليسار (أقل طاقة) إلى اليمين (أعلى طاقة).



نلاحظ هنا أن المدارين الجزيئيين من نوع π^b_{2p} الناتجين عن المدارين الذريين من نوع p_x و p_z لهما نفس الطاقة، كذلك الحال للمدارين π^*_{2p} الناتجين عن المدارين الذريين من نوع p_y و p_z . فلابد عند توزيع الإلكترونات أن نراعي ملء المدارين بوضع إلكترون واحد في أحدهما ووضع الإلكترون الثاني في المدار الآخر ثم نقوم بملء الأول بإلكترون ثان إن وجد متبعين في ذلك قانون هند (Hund's rule) وعلى سبيل المثال يمكن توزيع الإلكترونات في حالة جزيء الأكسجين (O_2) كما يلي :



إن ذرة الأكسجين لها ستة إلكترونات تكافؤية في المدار الخارجي $2s^2 2p^4$ وعند اتحاد ذرتين يصبح لدينا مجموع 12 إلكترونًا يتم توزيعها كما جاء فنلاحظ أن الأكسجين له إلكترونان فرديان حران وهذا ما يثبت أن للأكسجين خاصية بارامغنطيسية (paramagnetic) أي ينجذب بالمجال المغنطيسي وهذه الظاهرة المثبتة عمليًا قد فشلت نظرية التكافؤ في الربط من إثباتها.

obeikandl.com

وبنفس الطريقة يمكننا إثبات أن البورون (B_2) بارامغنطيسي حيث إن له إلكترونين فرديين حرين في كل من مداري π^b_{2p} .

وبحساب عدد الإلكترونات في المدارات الترابطية وفي المدارات المضادة للترابط يمكننا بسهولة معرفة عدد الروابط التي يمكن تكوينها للعنصر، ومن الشكل أعلاه فإن عدد الروابط للأكسجين هي :

$$\frac{4-8}{2}=2 \quad \text{أي} \quad O=O$$

مثال 10-6 ❖ ❖ ❖

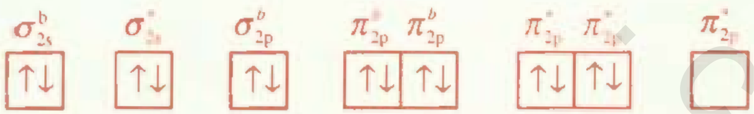
ارسم المدار الجزيئي للفلورين (F_2) ثم بين الربط بين الذرتين؟

الحل:

ترتيب الإلكترونات التكافئية لذرة الفلور هي $2s^2 2p^5$

مجموع الإلكترونات التي يجب توزيعها في المدارات الجزيئية هي :

$$7+7=14$$



عدد الإلكترونات في مدار الترابط= اثنين في كل من :

σ^b_{2s} ، σ^b_{2p} ، π^b_{2p} ، π^b_{2p} $2\times4=8$

عدد الإلكترونات في مدارات مضادة للترابط = اثنين في كل من :

σ^*_{2s} ، π^*_{2p} ، π^*_{2p} $2\times3=6$

∴ عدد الروابط $= \frac{8-6}{2} = 1$ أي رابطة أحادية

أي أن الشكل $F-F$ مستقيم.

لاحظ أن هذا هو نفس بنية لويس.

obeikandl.com

أسئلة وتمارين

١– احسب عدد روابط سيجما (Sigma) وباي (pi) في جزيء ثاني أكسيد الكربون (CO_2)

(**الإجابة** : 2 سيجما و2 باي)

٢– إذا علمنا أن أيون اليوديد الثلاثي (I_3^-) جزيء خطي الشكل ما هو تهجين ذرة اليود الوسطية؟

(**الإجابة** : sp^3d)

٣– مستخدمًا نظرية المدار الجزيئي بيِّن أيٍ من هذه الجزيئات يُعد بارامغنطيسي (paramagnetic) :

(N_2 و C_2 و F_2 و N_2^{2-} و NO^+)

(**الإجابة** : N_2^{2-})

٤– احسب عدد الروابط ثم عدد الإلكترونات الفردية في جزيء الأكسيد (O_2^{2-})

(الإجابة : رابطة واحدة، صفر إلكترونات فردية)

٥– بين أي من هذه الأصناف المهجنة تعد قطبية؟

$XY_5E \rightarrow sp^3d^2$

$XY_5 \rightarrow sp^3d$

$XY_6 \rightarrow sp^3d^2$

$XY_2E_3 \rightarrow sp^3d$

$XY_4E_2 \rightarrow sp^3d^2$

(**الإجابة** : $XY_5E \rightarrow sp^3d^2$)

opeikandi.com

٦- عين تهجين ذرة الكبريت في أيونات الكبريتيت (SO_3^{2-})

(**الإجابة** : sp^3)

٧- صف الشكل الهندسي الذي يمثل التهجين sp^3d^2 :

(**الإجابة** : سداسي)

٨- ما نوع المركب لجزيء (ClF_3) ؟

ما شكله؟

(**الإجابة** : (AX_3E_2)

(شكل - T)

obeikandl.com