

## المركبات الايونية

### Tonic compounds

هي مركبات ناتجة من ارتباط عنصريين مع بعضها بآصرة تدعى الآصرة الايونية احد هذين العنصرين ذرته رطلية عالية وألفه الكترونية عالية وجمده ثابت عالي اما الاخر فهو ذرته رطلية واطنة وألفه واطنة وجمده ثابت واطنة

### صفات المركبات الايونية :

١- المركبات الايونية ليست موصلة جيدة للكهربائية في الحالة الصلبة وتزداد قابلية اوصالها للكهربائية عند ما تتحول الى منظر ارضاء فتكون جيدة التوصيل للكهربائية والسبب في ذلك يعود الى حرية حركة الايونات الموجبة والسالبة في المنظر وبالنتيجة زيادة حرية حركة الالكترونات . أما في الحالة الصلبة فتكون ارتباط الايونات وثيقاً بالشبكة البلورية وبالنتيجة تكون حركتها مقيدة مما يجعل المادة الصلبة الايونية غير موصلة للكهربائية .

٢- لها درجات انصهار وغليان عالية نتيجة للارتباط القوي الوثيق بين الايونات في الحالة الصلبة حيث ان كل ايون موجب محاط بعدد من الايونات السالبة وكل ايون سالب محاط بعدد من الايونات الموجبة وهذا ما يدعى بعدد التناسل .

٣- تذوب المركبات الايونية بالمذيبات المنقطعة او تدعى المذيبات القطبية التي لها ثابت عزل

كيميائي عالي high dielectric constant ويترك فقط هذه الخاصية من العلاقة الايونية

$$E = \frac{q^+ q^-}{\epsilon r}$$

طاقة التجاذب بين الايونين  $q^+$  و  $q^-$

$r$  المسافة بين الايونين ،  $q^+$  شحنة الايون الموجب ،  $q^-$  شحنة الايون السالب ، ثابت العزلة الكهربائي للوسط الذي يفصل بين الايونات أي للمذيب .

ان قيمة  $\epsilon$  للحوار = 1 ،  $\epsilon$  للزجاج = 7.5 ،  $\epsilon$  للامونيا = 35 ، كلما ازداد  $\epsilon$  تزداد قطبية المذيب وتزداد قابليته لاذابة الجزيئات الايونية .

للاطلاع من العلاقة أعلاه ان النسب عكسي بين  $\epsilon$  و  $\epsilon$  أي  $\epsilon \propto \frac{1}{\epsilon}$  كلما ازداد  $\epsilon$  قلت قوة التجاذب  $\epsilon$  بين الايونات أي لازدادت الاذابة .

والمركبات الايونية هي مركبات قطبية تمتلك عزم ثنائي القطب يرمز له بالرمز (دوبل) dipole momentum لذا فان المركبات الايونية تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء ولا تذوب في المذيبات غير القطبية مثل البنزين .

Solvent	$\epsilon$
Hg	82
HF	83
CH <sub>3</sub> CN	33
H <sub>2</sub> O	78
NH <sub>3</sub>	25

شروط تكون المركب الأيوني

- 1- لا يشاء يكون لاهر العناصر قابلية عالية فقدت إلكترون واحد أو إلكترونين (وإن كان أقلية إلكترونات) وهذه أتم تحتاج هذه العملية إلى طاقة كبيرة أي يكون للعنصر جهد تأين عالٍ.
- 2- لا بد أن يكون للعنصر الأخر قابلية على اكتساب إلكترون واحد أو إلكترونين (وهذا المستعد اكتساب ثلاثة إلكترونات) وهذه أتم تحتاج هذه العملية إلى طاقة كبيرة أي تكون للعنصر ألفة إلكترونية مرتفعة.

لذا تقتصر المركبات الأيونية على تلك المتكونة من اتحاد فلزات زمرة العناصر القلوية IA وعناصر الأستيرية القلوية وهي الزمرة II A وبعض فلزات الزمرة III A وبعض الفلزات الانتقالية في حالات أكسدة الواسعة مع فلزات الزمر VIA ، VIIA وكذلك مع النتروجين من الزمرة VA

طاقة الشبكة البلورية: Crystal Lattice Energy

وهي الطاقة التي تفرر عندما يترتب مول واحد من الأيونات الموجبة ومول واحد من الأيونات السالبة بشكل هندسي فاصداً على الشبكة البلورية لتكوين مول واحد من المركب الأيوني الصلب.





يمتلك صاب طاقة الشبكية البلورية لمركب أيوني من  
 طاقة المزدوج الأيوني  $M^{z+}X^{z-}$  الذي يعتبر الوحدة  
 المكونة للمركب الأيوني فكل أيون واقع تحت تأثير قوى  
 تجاذب الكاتيونات مع الأيونات المعاكسة له في الشحنة  
 (عدد الأيونات المعاكسة له في الشحنة والمحيط به يدعى عدد التنسيق)  
 فالطاقة المخزنة هي طاقة التجاذب وتقدر على الطاقة  
 بين الأيونين في المزدوج الأيوني المنفرد.

ويمتلك صاب طاقة الشبكية كالاتي:

أ- طاقة التجاذب الكاتيونات  $E_{att}$  بين أيونين  
 $M^{z+}$  و  $M^{z-}$  تفصلها المسافة  $r$  في مزدوج أيوني منفرد  
 تعطى بالعلاقة الاتية:

$$E_{att} = \frac{z^+ z^- e^2}{r}$$

$z^-$  مقدار سالب لذلك  
 ثبات  $E_{att}$  مقدارها  $r$

أي أنها أقل من الصفر دائماً ونقل كلما قلت المسافة  $r$  بين  
 الأيونين أي كلما زادت القوة العنصرية إلى اليمين أي أصبحت عمق  
 الصفر.

ب-  $E_{att}$  قيمة الشبكية البلورية هي مصلة القوى المؤثرة  
 على المزدوج الأيوني قيمة الشبكية وتمثل بالعلاقة  
 الاتية

$$E_{att} = \frac{AZ^+ Z^- e^2}{r}$$

A ثابت يدعى ثابت ماديلونج  
 Madelung Constant ويعتمد على بنية البلورة فقط ولا يعتمد على حجم وشحنة  
 الأيونات.

لا يمكن ان تكون طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي ممثلة  
 بمفردها لجميع القوى المؤثرة على الايونين لان ذلك  
 لن يعطي شبيكة البلورة اي استقرار حيث الطاقة  
 تقل كلما قلت المسافة بين الايونين وبذلك لا يوجد  
 حد أدنى للطاقة وهو الشرط الضروري لاستقرار اي  
 منظومة.

المعادلة الاتية تعطي الطاقة الكلية بين الايونين  
 عند ما تكون المسافة بينهما كبيرة نسبياً إلا انه كلما  
 اقترب الايونات من بعضها تصبح قوى التنافر بين  
 الالكترونات ذات قدر مهم

$$E_{att} = \frac{AZ^+Z^-e^2}{r}$$

وعندها تكون الطاقة الكلية E مساوية كإجمالي جمع  
 طاقة التجاذب  $E_{att}$  وطاقة التنافر  $E_{rep}$  أي كانت:

$$E = E_{att} + E_{rep}$$

تنافر rep = repulsion  
 تجاذب att = attraction

وقد اقترح بورن Born العلاقة الاتية لطاقة  
 التنافر:

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

B معامل التنافر repulsion parameter وهو ثابت  
 r المسافة بين الايونين  
 n ثابت يعتمد على طبيعة الايونات ويدعى  
 ثابت بورن Born Constant  
 وتحت قيمة n للايونات التي يطبقه ترتيبها

الالكتروني في الذئيب تقه للمناهر النبيلة وتترار  
 مية n مع زيارة الكناقه الالكترونيه للمركب الايوني  
 لذله يه صاب الطاقة الكليه للمركب الايوني MX  
 في الشبكه البلوريه من السلاقه الاتيه:

$$E = E_{att} + E_{rep} \quad \begin{array}{l} E \text{ محويه لمول واحد من} \\ \text{المركب الايوني} \end{array}$$

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

N يمثل عدد أفوكادرو.

معادله بورن-لاندي Born-Landé equation

عند صون الاتزان بين قوت التجاذب وقوت التنافر  
 نصل على حالة الاستقرار ايه تكون البلوره في حالة  
 استقرار عندئذ تكون طاقة الشبكه ضئله ب  $U_0$   
 للمركب الايوني والماتة بين الايونين هي  $r_0$   
 وهي الماتة عند الاتزان:

$$U_0 = \frac{NAZ^+Z^-e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

السلاقه الاجميره هي معادله بورن-لاندي .

ان طاقة الشبكه  $U_0$  مقدار صالب ويه صابه  
 عنما يتم تحديد ثابت مادلونك A و  $r_0$  ويه الكهول على  
 هذه المعلومات بسهولة من دراسات فيود الاشعة  
 السينية X-ray للبلوره .

اما قيم n فيجب انه تحقق من الجول الاتي:

n	التوزيع الإلكتروني
5	He
7	Ne
9	Ar, Cu <sup>+</sup>
10	Kr, Ag <sup>+</sup>
12	Xe, Au <sup>+</sup>

وإذا كان المطلوب ما بين طاقة الشبكة البلورية لمركب أيوني بدقة كبيرة فلا بد من إلقاء اعتبارات غير إلكتروستاتيكية في الحسبان وهي:

- ١- فوق فاند فالز أو قوى لندن.
  - ٢- طاقة نقطة الصفر. P - الرجة الحرارية.
  - غير أنه هذه العوامل الثلاثة لا تساهم بمقدار يزيد عن ١٪ من الطاقة الكلية.
- \* نريد إيجار طاقة الشبكة عملياً لأي مركب أيوني باللجوء إلى دورة بورن - هابر

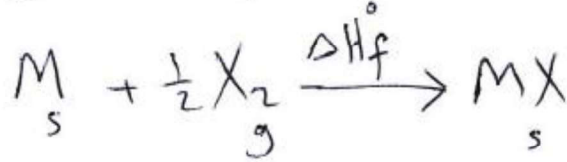
دورة بورن - هابر Born-Haber cycle

تعتبر دورة بورن - هابر على قانون هس كما Hess الذي يعرف بقانون الجمع الحراري والذي ينص على أن الحرارة المكتسبة أو المفقودة في تفاعل كيميائي هي كمية ثابتة ولا تعتمد على عدد وطبيعة المراحل التي يتم سلكها للوصول إلى الناتج.

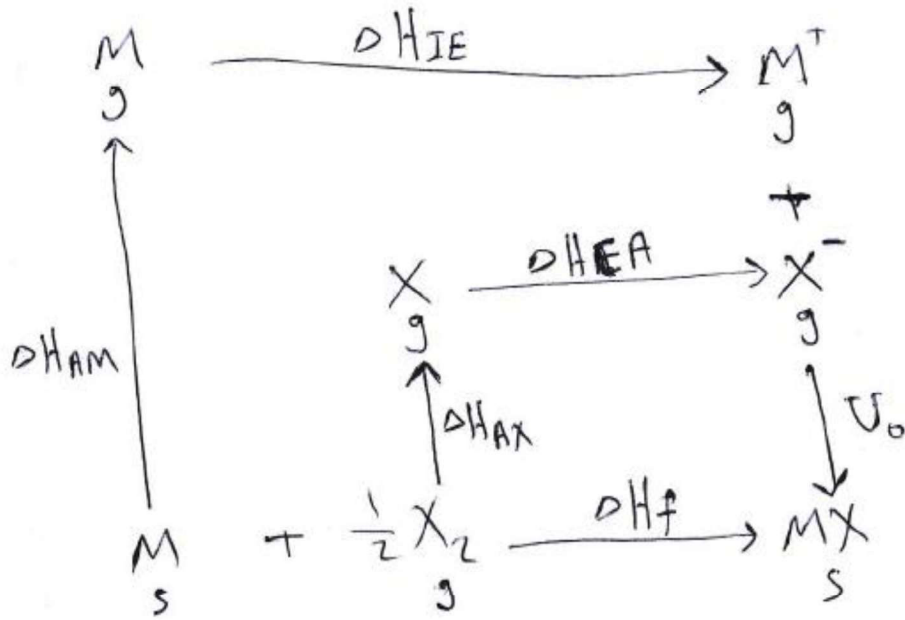
طبعه هذا القانون من قبل العالم بورن والعالم هابر في قياس انشائية التلويث المولي الفيناي  $\Delta H_f^\circ$  وهو مقدار الانشائية التي يهاض تلوثة مول واحد من



المركب الأيوني من تفاعل عناصره في ظروف قياسية).  
 وبالنسبة لتكوين مركب أيوني جليد مثل هاليد  
 قلوي MX صلب من تفاعل عناصره M (صلب) و  $X_2$  (غاز)

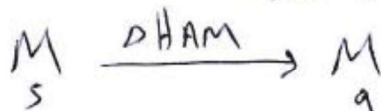


فإن دورة بورن - هاير له تكون كالآتي:



قائمة وصف دورة بورن - هاير بالخطوات الآتية:-

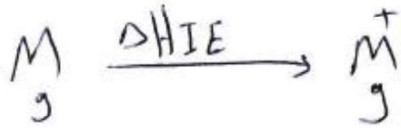
أ- إنثالبي التذرية ΔH<sub>AM</sub> الذي يمثل تحويل العنصر M من الحالة الصلبة S إلى الحالة الغازية G أي تساوي إنثالبي التذرية وهو مقدار موجب.



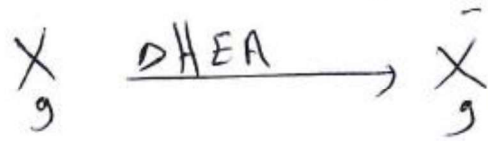
ب- إنثالبي التذرية للعنصر الأفلزي G للفلزي الذي يمثل تحويل الجزيئة  $\frac{1}{2} X_2$  من حالة غازية G إلى ذرة X في الحالة الغازية G وهو مقدار موجب.



٤- إنتالبية تأييد الفلز  $\Delta H_{IE}$  الذي يمثل تحويل  $M$  إلى الأيون  $M^+$  وهو مقدار موجب .



٤- إنتالبية الألفة الإلكترونية  $\Delta H_{EA}$  الذي يمثل تحويل  $X$  إلى أيون  $X^-$  وهو مقدار سالب



٥- إنتالبيات التبلية  $U$  الذي يمثل اتحاد  $M^+$  مع  $X^-$  لتكوين  $MX$  وهو مقدار سالب .

٦- إنتالبيات التكوين  $\Delta H_f^\circ$  الذي يمثل اتحاد  $M$  مع  $\frac{1}{2}X_2$  لتكوين  $MX$  وهو مقدار سالب .

رابطاً لقانونه هس فإنه

$$\Delta H_f = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA} + U$$

(+)      (+)      (+)      (-)      (-)

- \* القيمة الموجبة (+) تعاكس تكويت المركب الأيوني .
  - \*  $\Delta H_{EA}$  السالبة (-) تساعد على  $\Delta H_f$  .
  - \* كلما ازدادت قيمة  $\Delta H_f$  (السالبة) كلما ازدادت استقرارية المركب المتكون
- 500  $KJ \cdot mol^{-1}$  ) -1000  $KJ \cdot mol^{-1}$
- \* إذا كانت  $\Delta H_f$  موجبة معناه أنه المركب لا يتكون .

مثال: القيم الحرارية لـ NaCl هو

$$\Delta H_{AM} = +108.3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{AX} = +120.8 \text{ " "}$$

$$\Delta H_{IE} = +494.9 \text{ " "}$$

$$\Delta H_{EA} = -348.2 \text{ " "}$$

$U_0 = -757$  " " (معاادلة يونان-لانزي)  
لذا يمكن حساب  $\Delta H_f$  للمركب NaCl منادورة يونان-لانزي:

$$\Delta H_f = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA} + U_0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f &= 108.3 + 120.8 + 494.9 - 348.2 - 757 \\ &= -381.2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

أما القيمة الحرارية للمركب NaCl فإنها تساوي 410.5 بوحدة  $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

«! انتقاي المركبات الأيونية»

polarisation of ionic compound

الانتقاي يعني الشوه المتبادل الذي يحدث

لأيون الموجب  $A^+B^-$ .  
افتراضا فإننا نأخذ الانتقاي الذي يحدث لأيون  
السالب ينتج عن التجاذب بين السحابة الإلكترونية  
فيه وبجانب الأيون الموجب وكذلك عن تناثر الأيون  
الموجب مع تواء الأيون السالب.

قد يحدث استقطاب مماثل للأيونات الموجبة فعندما  
 يكون الأيون السالب كبير الحجم يمتلك الأيون الموجب  
 من استقطابه بسهولة أكبر أي تتداخل الحايه  
 الالكترونيه كالأيونات مع بعضها وبتزايد هذا  
 التداخل إلى الحد التام يصل تكافؤ الأيون  
 الساهية .

كلما زادت استقطابية الأيون قلت قطبيه الجزئية .  
 وقد وضع فايانز قواعد لتعيين العوامل المؤثرة في  
 هذه الاستقطاب الأيون السالب يقل الأيون الموجب  
 وهذه القواعد هي :

1- يزداد الاستقطاب عندما تكون شحنة الأيون  
 الموجب أو السالب عالية .

الثامن الذي يحدثه أيون سالب اماري الشحنة  
 للالكتروناته مثل صا يحدثه أيون سالب ثنائي الشحنة .  
 كما أن الأيونات الموجبة ثنائي أو ثلاثي الشحنة  
 يجذب الالكترونات بشده أكبر من اماري الشحنة .

والاستقطاب يؤثر في درجات انصهار المركبات  
 الأيونية فقد وجد أن درجات انصهار  
 الكلوريدات الأمامية للأيونات  $Mg^{+2}$  ،  $Na^{+}$  ،  
 $Al^{+3}$  تقل كلما زادت شحنة الأيون الموجب  
 حيث أنه نقل أيونية كلوريد الفلز كلما ازداد  
 الاستقطاب وهذا يتراد كلما ازدادت الشحنة  
 الموجبة لذلك تتراد النسبة الساهية في

الاصرة بينة  $Ca^{+2}$  والفلز الموجب ولذلك تقل درجته  
الانصهار كما في الجدول الآتي :

درجة الانصهار كلفن	نوع pm	الايون الموجب	المركب
1073	102	$Na^{+}$	$NaCl$
985	72	$Mg^{+2}$	$MgCl_2$
453	53	$Al^{+3}$	$AlCl_3$

ج - يزداد الانقطاي عندما يكون حجم الايون  
الموجب صغيراً وحجم الايون السالب كبيراً بسبب  
تكون الشحنة الموجبة على صامة صغيرة لهضم  
الايون الموجب . ويكون للايون السالب قابلية  
انقطاي عالية لان كثرواته الخارجية محبوبة  
حجياً جيداً عن ثوائه بواسطة كثرواته الاقلية .  
فكلما ازداد حجم الايون السالب (الحالية مثلاً) كلما  
ازداد انقطايه لذلك فطور النسبة  
التامة للاصرة مع الايون الموجب ( $Ca^{+2}$  مثلاً)  
ويقل درجته الانصهار كما في الجدول  
الآتي :

درجة الانصهار كلفن	المركب
1665	$CaF_2$
1009	$CaCl_2$
1003	$CaBr_2$
848	$CaI_2$

صيتان  $F < Cl < Br < I$  (زمرة واحدة)   
 اصغر حجماً (أقلهم استقطاب)   
 أكبرهم حجماً (أكبرهم استقطاب)

لذلك فإن  $Ca-F < Ca-Cl < Ca-Br < Ca-I$    
 أقلهم تساهية أكبرهم تساهية

لذلك تلاحظ في الجدول  $CaI_2$  أقلهم درجة انصهار   
 و  $CaF_2$  أكبرهم درجة انصهار.

كذلك نرى ملاحظة تأثير الاستقطاب في درجة   
 الانصهار. باعتبار حجم الأيون الموجب كما في الجدول

الأيون: المراتب	درجة الانصهار كلفن
$BeCl_2$	678
$MgCl_2$	985
$SrCl_2$	1145
$BaCl_2$	1233

$Ba^{+2} > Sr^{+2} > Mg^{+2} > Be^{+2}$  (زمرة واحدة)   
 أكبرهم حجماً (أكبرهم استقطاب)   
 أصغرهم حجماً (أقلهم استقطاب)

لذلك فإن  $Ba-Cl < Sr-Cl < Mg-Cl < Be-Cl$    
 أكبرهم تساهية أقلهم تساهية

لذلك تلاحظ في الجدول  $BeCl_2$  أقلهم درجة انصهار و  $BaCl_2$    
 أكبرهم درجة انصهار.

٢- يزداد الاستقطاب عندما يكون الترتيب الألكتروني للأيون الموجب غير الترتيب الألكتروني للأيونات السالبة.

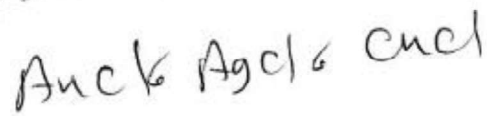
مثال الكهريدات  $CuCl^+$  ،  $AgCl^-$  ،  $AuCl^+$  (A)

$Au^+$  ،  $Ag^+$  ،  $Cu^+$  ليس لها الترتيب الألكتروني للأيون السالب.

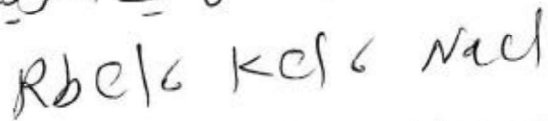
الكهريدات  $RbCl^+$  ،  $KCl^-$  ،  $NaCl^+$  (B)

$Rb^+$  ،  $K^+$  ،  $Na^+$  لها الترتيب الألكتروني للأيون السالب.

لذلك فإن الاستقطاب أكثر في المركبات



والاستقطاب أقل في المركبات



لذلك فالنسبة السامية أكثر في المركبات (A)

والنسبة السامية أقل في المركبات (B)

وهذا الأساس تكون درجات انصهار المركبات (A) أقل من درجات انصهار المركبات (B)

كذلك تأتي كلما ازداد الاستقطاب قلت قابلية الذوبان في الماء.

والجدير بالذكر أني جوفع فقد هان درجات الانصهار بزيادة الاستقطاب وكذلك قابلية الذوبان في الماء.

المرتبة	درجة الانصهار كلفن	قابلية الذوبان في الماء عند 100 درجة
NaCl	1073	36
KCl	1044	24
RbCl	995	91
CuCl	695	1.52
AgCl	728	$1.5 \times 10^{-4}$
AuCl	443	لا يذوب في الماء

ملاحظة عامة: كلما ازداد الانسقاط  
 ازدادت شحنة المراتب  
 وقلت أيونيتها والعكس صحيح



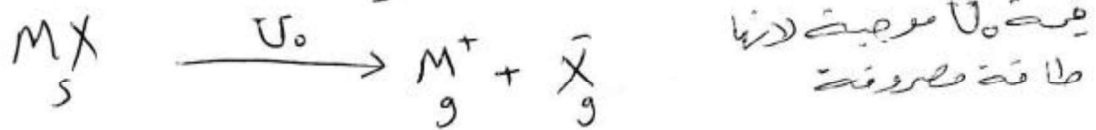
# ذرات المركبات الأيونية

يتطلب ذرات مركب أيوني في مذيب معين عملية تقطيم الشبكية البلورية لتكوين الفجوات (الأيونات) الذائبة ومنه الطاقة اللازمة لتقطيم الشبكية هو الطاقة الناتجة من عملية التمذيب Solvation.

وإن  $\Delta H$  المصاحبة لعملية الأذابة تدعى إنتالبيية الذوبان (التمذيب) القياسية بمرورها  $\Delta H_s^\circ$  وتعرف على أنها (الإنتالبي المصاحب لذرات مول واحد من المركب الأيوني في لتر واحد من المذيب في ظروف قياسية).  
نعتمد  $\Delta H_s^\circ$  على نوعين من الإنتالبي هما:-

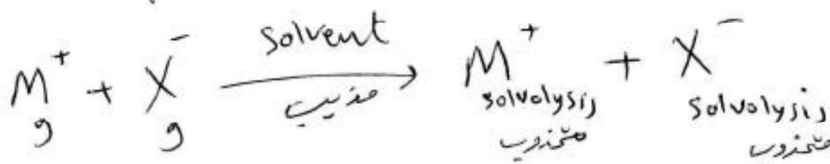
1- طاقة الشبكية  $U_0$  وهي الإنتالبي اللازم لتكسير الشبكة البلورية للمركب الصلب وتحويله إلى

أيونات في حالة الغازية



2- إنتالبي التمذيب  $\Delta H_{sol}^\circ$  وهي الطاقة الناتجة عما تفرقه

وتمذيب الأيونات الموجبة  $M^+$  والسالبة  $X^-$  باستخدام مذيب قطبي polar solvent ذو ثابت عزل كهربائي عالي بحيث أنه كل  $M^+$  وله محيط يصد من جزيئات المذيب كذلك كل  $X^-$  وله محيط يصد من جزيئات المذيب



كل أيون له  $\Delta H_{sol}^\circ$  أي  $\Delta H_{sol}^\circ(M^+)$  و  $\Delta H_{sol}^\circ(X^-)$

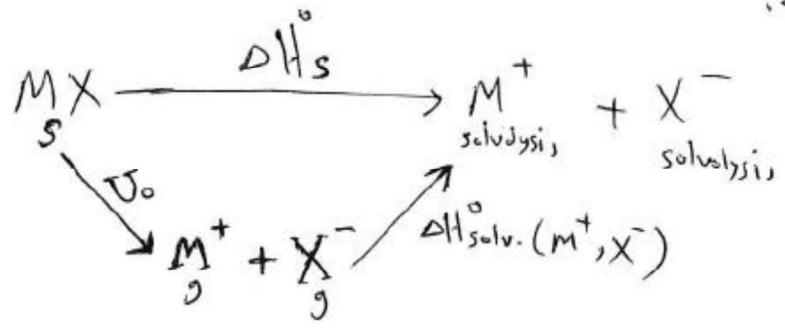
لذلك نكتب ايجار اثنائية الذرات  $\Delta H_s^\circ$  من سلاته لانيه.

$$\Delta H_s^\circ = U_0 + \Delta H_{sol}^\circ(M^+) + \Delta H_{sol}^\circ(X^-)$$

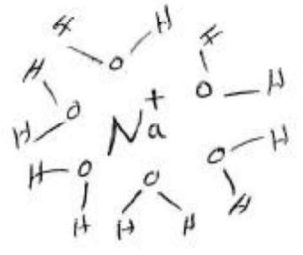
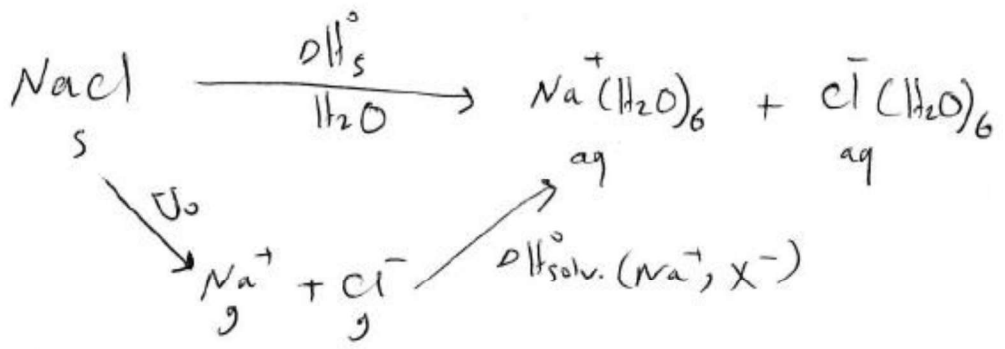
(+)                      (-)                      (-)

يكون المقدار  $\Delta H_s^\circ$  سالباً ارموجياً.

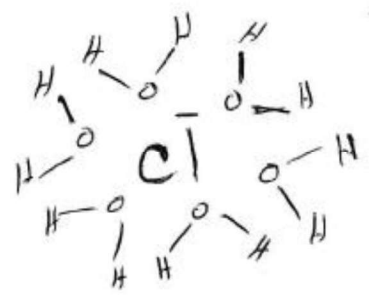
نكتب تمثيل عملية ذوبان المركب الايوني MX بدورة لثنائية الايونية:



مثال: ذوبان NaCl في الماء.



ايون  $Na^+$  يجلفه ب 6 جزيئات ماء



كذلك  $Cl^-$  يجلفه ب 6 جزيئات ماء

# Structure of the Ionic Crystals

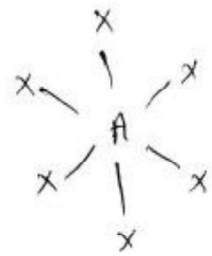
في المبررات الأيونية الصلبة يرتبط أيون بآخر بقوة ثنائية كهربائية مع عدد من الأيونات المتخالفة له بالشحنة ويحاط بعدد من هذه الأيونات بتربيت هندسية يدعى عدد التناسع coordination no. لأن عدد الأيونات المتخالفة بالشحنة لا يفي فقط بالأيون المحاط بل بالأيون الذي يدعى الأيون المركزي بحيث تتلصق هذه الأيونات مع الأيون المركزي. فإذا فرضنا للأيون المركزي ب A والأيونات المتخالفة له بالشحنة ب X فأن عدد X بزرور كلما بزرور بعد A ويقبل عدد X كلما قل بعد A.

اعتماداً على عدد التناسع يمكن تقسيم الأشكال الهندسية:

عدد التناسع	الشكل الهندسي	المبرر
2	lineare	مقوية
3	Trigonal planner	مثلث مسطح
4	Tetrahedral	رباعي لقطع
	Square planner	مربع مسطح
5	trigonal bipyramid	ثنائي هرمي مثلثي
	Square pyramid	هرم مربعي

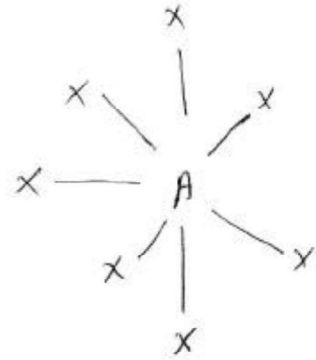
6

octahedral مماثل لسطوح



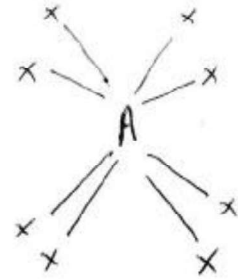
7

pentagonal bipyramid مماثل لهرم الخماسي



8

Cubre مكعب



ولمعرفة نسبة المركب الايوني يجب اعتماد ما يأتي :

- ١- نعتبر الايونات كروية ومحددة الحجم
- ٢- العدد التناقصي للايون الموجب وكذلك للايون السالب
- ٣- تكون الايونات السالبة في حالة رصها محكم (تماسا) بينما تقل الايونات الموجبة الصغيرة الحجم الفجوات بين الايونات السالبة والتي تكون كبيرة الحجم عادة.
- ٤- يتحدد العدد التناقصي للايون الموجب بمقدار النسبة بين عدد الايونات الموجب الى عدد الايونات السالبة  $\frac{V+}{V-}$

الجدول الاتي يلخص هذه النسبة :-

$\frac{r^-}{r^+}$	النسبة $\frac{r^+}{r^-}$	عدد ثنائيات الأيونات الموجبة	الشكل
6.45 أول أقل	0.155 أو أكبر	3	مثلث
4.44 ثاني أقل	0.225 أو أكبر	4	رباعي لسطوح
2.41 ثالث أقل	0.414 أو أكبر	6	ثماني لسطوح
1.37 رابع أقل	0.73 أو أكبر	8	كعب

أمثلة ① NaCl

$950 \text{ pm} = r^+ = \text{Na}^+$   
 $1810 \text{ pm} = r^- = \text{Cl}^-$

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{950}{1810} = 0.52$$

∴ عدد الثنائيات = 6 للأيونات الموجبة

②  $740 \text{ pm} = r^+ = \text{Zn}^{+2}$   
 $1840 \text{ pm} = r^- = \text{S}^{-2}$

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{740}{1840} = 0.4$$

∴ عدد ثنائيات  $\text{Zn}^{+2}$  = 4

قاعدة 1 عندما تكون نسبة الشحنات في المركب الأيوني  
 الصليبي  $\frac{1}{1}$  مثل  $\text{NaCl}$  أو  $\text{ZnS}^{+2-2}$  قات،  
 عدد ثنائيات الأيونات الموجبة = عدد ثنائيات الأيونات  
 السالبة.

أما المركبات التي تحتوي أعداد غير متساوية من الأيونات الموجبة والسالبة مثل  $SrF_2$  ،  $Li_2O$  فيجب اتباع ما يأتي:

١- حساب العدد التناسقي للأيون الموجب باعتماد النسبة  $\frac{r^+}{r^-}$

٢- حساب العدد التناسقي للأيون السالب باعتماد النسبة  $\frac{r^-}{r^+}$

٣- يتم اختيار عدد التناسق التي تلائم الصورة الكيميائية للمركب الأيوني.

أمثلة ①  $SrF_2$

بعد  $Sr^{+2} = r^+ = 1130 \text{ pm}$

بعد  $F^- = r^- = 1360 \text{ pm}$

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{1130}{1360} = 0.83 \text{ pm}$$

∴ العدد التناسقي لـ  $Sr^{+2}$  = 8

$$\frac{r^-}{r^+} = \frac{1360}{1130} = 1.2$$

∴ العدد التناسقي لـ  $F^-$  = 8

وبنظر في الصيغة  $SrF_2$  ثاب أن عدد  $F^-$  ضعف عدد  $Sr^{+2}$  ، لذلك يجب أن يكون العدد التناسقي لـ  $Sr^{+2}$  ضعف العدد التناسقي لـ  $F^-$

أيونات العدا التوافقية  $8 = Sr^{+2}$

$4 = F^-$  ، ، ،

⊙ اركيبه الليثيوم  $Li_2O$

عد  $600 pm = r^+ = Li^+$

عد  $1400 pm = r^- = O^{-2}$

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{600}{1400} = 0.43$$

∴ العدا التوافقية لـ  $Li^+$  = 6

$$\frac{r^-}{r^+} = \frac{1400}{600} = 2.33$$

∴ العدا التوافقية لـ  $O^{-2}$  = 8

ر للمحافظة ببنية على النسبة بين عد لا يونيت  
(  $Li^+$  ضعف  $O^{-2}$  ) يجمع ١

عد الشطحة لـ  $O^{-2}$  = 8

، ، ،  $4 = Li^+$

ملاحظة : لا تنفوه دائماً توقعات العدا التوافقية

المجموعه من النسبة  $\frac{r^+}{r^-}$  و  $\frac{r^-}{r^+}$  عملاً

$CdS$  تكون  $\frac{r^+}{r^-} = 0.53$  وهذه تشير الى انه

العدا التوافقية لـ  $Cd^{+2}$  = 6 بينما نجد في

واقع الحال انه = 4 ويرجع سبب ذلك الى

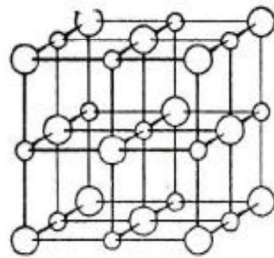
كونه الآهره في هذا المركب ليست أيونية - ١/١ بل فيها نسبة تساهلية.

«المشبة البلورية لبعض المركبات الأيونية»

تتميز ببنية كل بلورة يوجد وحدة خلية unit cell تتكرر عبر الهيكل البلوري وتتحدد وحدة البلورة بتحديد مكونات وحدة الخلية ومواقعها. ويتم تحديد وحدة الخلية وتعيين مواقع الذرات أو الأيونات ضمنها بواسطة وجود الأشعة السينية أو حيود النيوترونات .  
انواع وحدة الخلية هي :

1- بنية كلوريد الصوديوم NaCl

وحدة الخلية لهذه البنية عبارة عن مكعب مركزي الأوجه كما في الشكل الآتي.



NaCl

○ تمثل Cl<sup>-</sup>  
● تمثل Na<sup>+</sup>

في وحدة الخلية توجد (8) أيونات كلوريد في أركان المكعب و (6) أيونات كلوريد في مراكز الأوجه الستة للمكعب علماً أن الشيء نفسه ينطبق على ترتيب Na<sup>+</sup> .

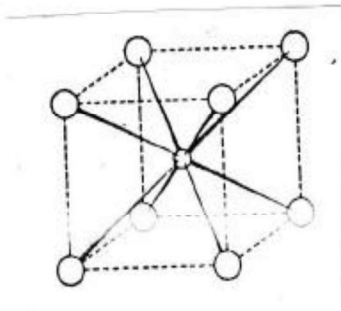
العدد الشارفي لكل من Cl<sup>-</sup> ، Na<sup>+</sup> = 6

2- بنية كلوريد السيزيوم CsCl

وحدة الخلية لهذه البنية عبارة عن مكعب كما في

الشكل الآتي :

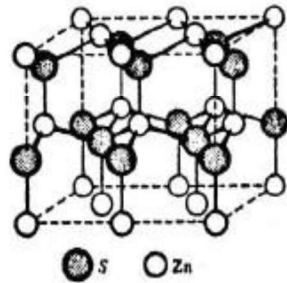
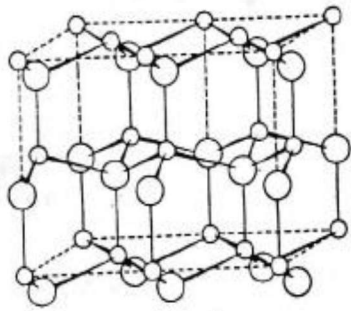




○ تمثل آ<sup>-</sup>  
Cs<sup>+</sup> ○

في وحدة الخلية تحت أيونات آ<sup>-</sup> أركان المكعب وتحتل  
أيونات Cs<sup>+</sup> مراكز المكعبات والعدد التماسي لكل منهما (8).  
٧- بنية زنك-بلند وفورنزايت .

بيتلور كبريتيد الزنك ZnS بأحد البينين  
زنك-بلند أو فورنزايت .



○ S ○ Zn

فورنزايت

● S ○ Zn

زنك-بلند

أيونات S<sup>-2</sup> تحت مرتبة الاوجه  
Zn<sup>+2</sup> تحت فجوات شكل رباعي  
الطوع . كذلك في بلورة  
فورنزايت نكت الفوه

في فوه المرص بيت الايونات S<sup>-2</sup> و Zn<sup>+2</sup> .

العدد التماسي لـ Zn<sup>+2</sup> = 4

بتيلور  $CaF_2$  تبلورة الفلورايت حيث العدد التناسقي

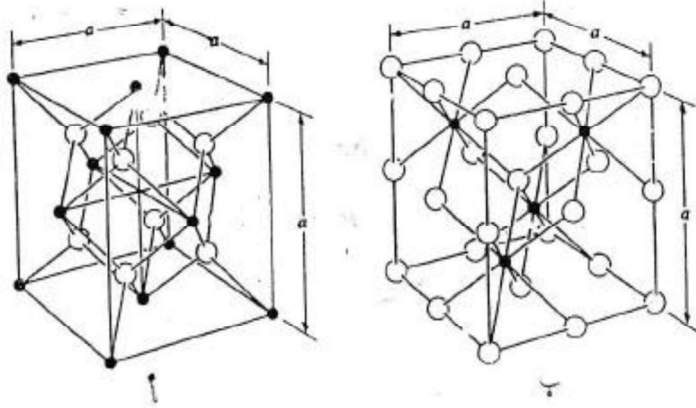
$8 = Ca^{+2}$  و  $4 = F^{-}$

تتوزع  $Ca^{+2}$  حول  $F^{-}$  على اركان شكل رباعي للسطح.

كما في الشكل (٢)

تتوزع الايونات السالبة  $F^{-}$  حول  $Ca^{+2}$  على اركان مكعب

كما في الشكل (٣)

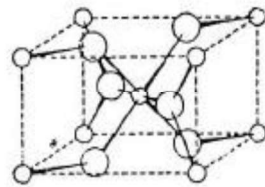


٥- بنية الروتيل

لمركبة ثنائي اوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  بنية لروتيل

حيث العدد التناسقي  $6 = Ti^{+4}$  و  $3 = O^{-2}$

كما في الشكل الاتي:



Rutile (TiO₂)



## «الروابط التساهمية»

### Covalent Bonds

تعريف لويس للرابطة التساهمية:

هي الالةة الناتجة من اشتراك ذرتين أو أكثر  
بالإلكترونات وتكون ماهة متساوية حيث ساهم  
كل ذرة بالإلكترون وله القوة التي تربط بين الذرتين  
ليست قوة كهروستاتيكية أي أنه السحابة الإلكترونية  
لا تنتقل من ذرة إلى أخرى.

التعريف الحديث للرابطة التساهمية:

هي مقدار التغيرات الحاصلة أو التي تحصل في الطاقة  
عند اختراق ذرتين من بعضهما البعض بحيث تصبح طاقة  
النظام أقل مما يملك عند وصول المسافة بين الذرتين  
إلى مسافة تدعى مسافة التوازن. ويقاس طول الرابطة  
التساهمية باستخدام بعد الرابطة التساهمية.

شواهد لتكوين الرابطة التساهمية:

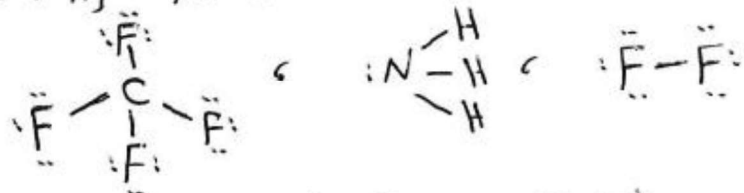
1- لكي تكون الرابطة التساهمية يجب أن تكون الأيونية  
بحرمة أي أن طاقة الكترون الذرة A تساوي  
أو تقارب طاقة الكترون الذرة B لتمام ذرتين  
A و B وتكون الرابطة التساهمية بينهما.

2- لأن الرابطة التساهمية ناتجة من اشتراك الإلكترونات  
مقاربتين في الطاقة وهذا يعني ضرورة ازدواج البرم  
لهذين الإلكترونين عند تكوين الرابطة طبقاً لمبدأ  
باري ولا استبعاد الذي ينص على أنه الإلكترونين  
المزدوجين يجب أن يكونا متعاكسين في البرم أو في

الالتزام لكي يتغلا الحيز من الفضاء، والفرق بين توت  
الذريتين A و B لكي يكون التفاضل أقل ما يمكن بين  
الالتزمتين.

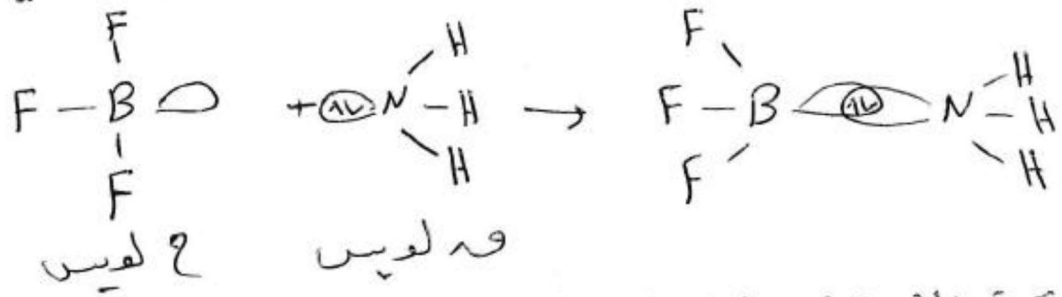
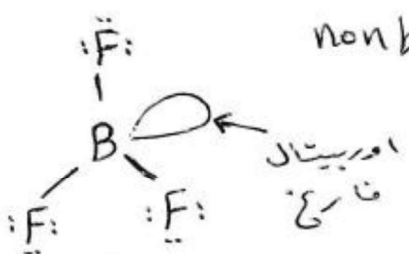
٢- تداخل اوربيتالات الذريتين المتوتبتين للأهره لتساهية  
وهذا التداخل Overlap يملأ الحيز من الفضاء بين  
الذريتين كشرط للحرك الترابعا.

٤- عند تكوين أوله لتساهية بين ذرات اوربيتالاتها  
نوع S و P يكون الحد الأقصى من الالكترونات يساوي  
8 في القلات الخارجيه لكل ذرة وتسمى octat rule  
وهذا يدعى بنار لويس الثماني فيكون مجموع الالكترونات  
لكل ذرة = 4 إذا مجموع الكلي للالكترونات لكل ذرة  
في القلات الخارجيه = 8 . ونقرا ذرة لويس ثمت  
أن تكون المركب المنقر يتطلب وصول الذرات  
إلى ترتيب الغاز النبيل مثل  $F_2$  ،  $NH_3$  ،  $CF_4$



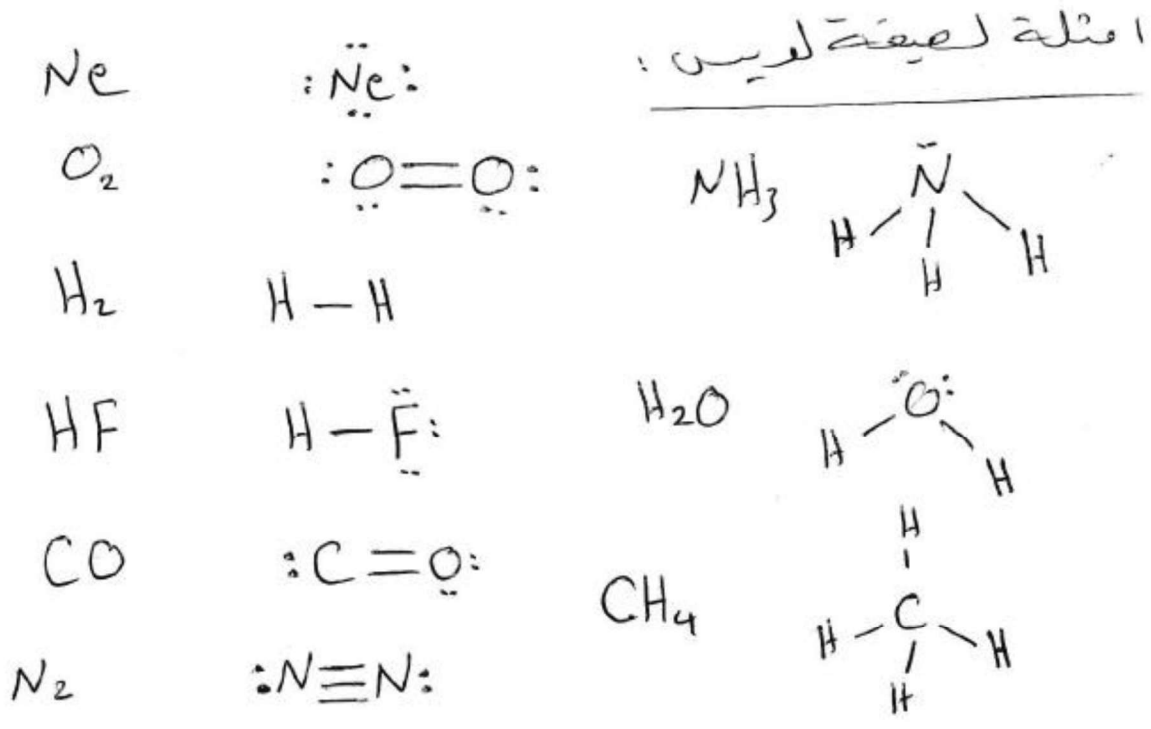
هذا للعناصر التي يكون عدد الالكترونات في قلاتها  
الخارجيه لا يقل عن 4 . أما عندما يكون عدد الالكترونات  
أقل من 4 في قلاتها الخارجيه فلا يتطوع لها بنار  
لويس الثماني octat rule فذرات H تحتاج  
إلى الكتروليتين فقط لامتباع قلاتها الخارجيه نوع S  
ذات ذرة اليود B لا يصل ترتيبها إلى الغاز النبيل  
لذاتها تحوي 3 إلكترونات في قلاتها الخارجيه لذلك  
تدعى مركبات اليود بالمركبات التساهية الناقصة  
الكتروليتيا مثل  $BF_3$  لأنه تستطع التفاعل مع مركبات

مع مركبات فيها عنصر أو ذرة مركزية تمتلك زوج إلكترونات



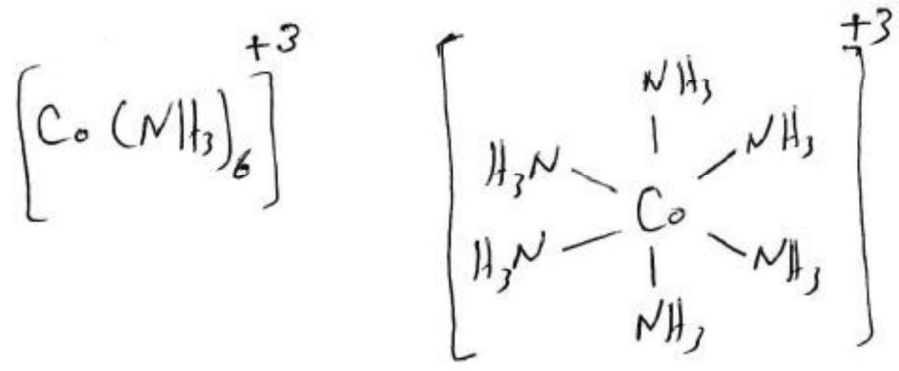
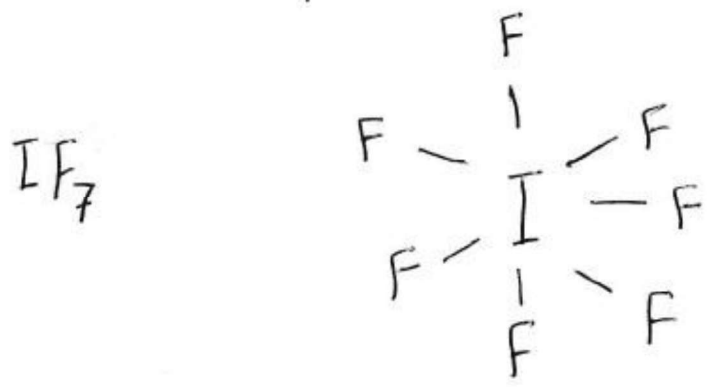
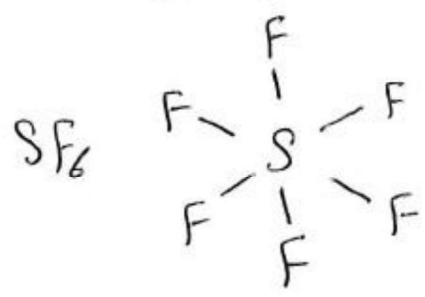
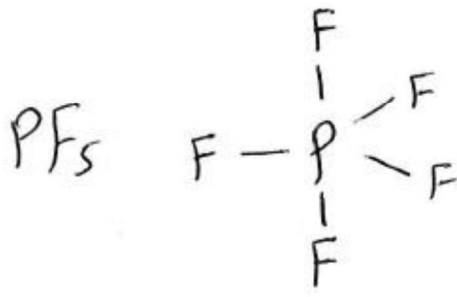
الجزئية التي لها القابلية على فتح الزوج الإلكتروني والإشتراك  
به تدعى قاسم ليس  $\text{NH}_3$  والجزئية التي تقبل  
الزوج الإلكتروني تدعى حاصف ليس  $\text{BF}_3$  والاصرف  
الناتجة تدعى الاصرف التوافقية  
Coordination

Bond - ويدعى حاصف ليس الم... يقبل  
Acceptor وقاسم ليس المتاح - Donor

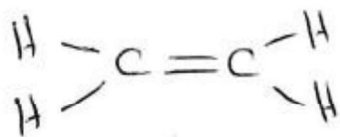


٥- بالنسبة للعناصر التي تمتلك ثلاث d قارات ثلاث التكافؤ لها صيغ بعد الحذف من بينار لويس الثلاثية وضع لهذا النوع مقياس الدورة الثالثة حيث تمتلك الكثير من العناصر اعداد تكافؤية عالية للافلزات والسامر الانتقالية ويكون عدد إلكترونات الفلزات الخارجيه صالديه عدد الواصلات اهيه ويكمن انه تكون

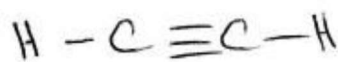
8676665



الاصرة المزدوجة لثلاثية لويس تتكون عند اشتداد اكرس  
زوج اللكترون كما في الاتيينات



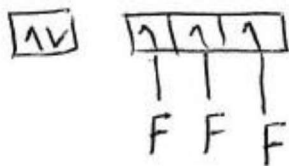
كذلك تكون الاصرة الثلاثية كما في الاتيينات.



س: لا يوجد جزيئة  $\text{NF}_5$

ع: لعدم وجود اثنان 2d في ذرة N لذلك  
لا يمكن ان تتسع ذرة N فلاقوا التكافؤ

$$N = 1s^2 / 2s^2 2p^3$$

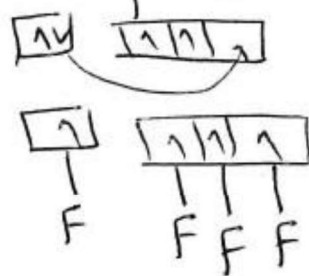


لذلك يوجد  $\text{NF}_3$  ولا يوجد  $\text{NF}_5$

س: لا توجد جزيئة  $\text{CF}_6^{-2}$

ع: لعدم وجود اثنان 2d في ذرة C

$$C = 1s^2 / 2s^2 2p^2$$

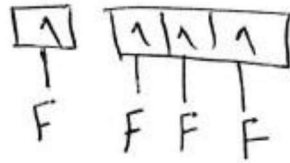


لذلك يوجد  $\text{CF}_4$   
ولا يوجد  $\text{CF}_6^{-2}$



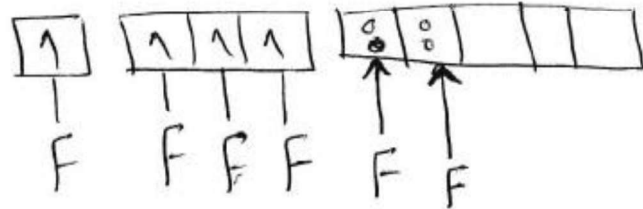
سأ تدرسه  $\text{SiF}_4$  وتدرسه  $\text{SiF}_6^{-2}$

14 Si =  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^2$  : 2.



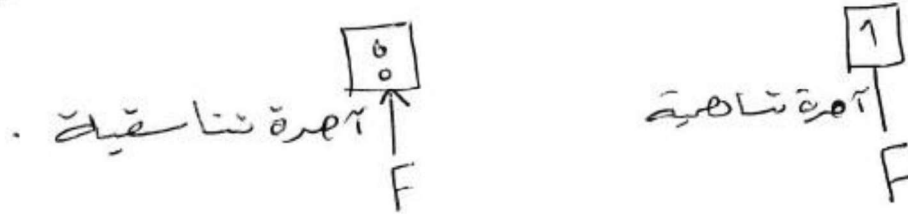
هذا المركب  
 $\text{SiF}_4$

14 Si =  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^2$   $3d^0$

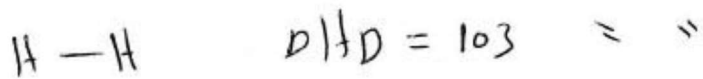
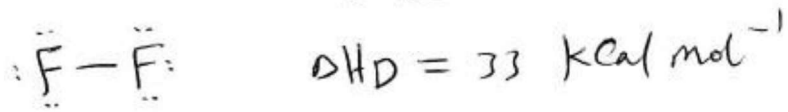


هذا المركب  
 $\text{SiF}_6^{-2}$

تكون  $\text{SiF}_6^{-2}$  لأن Si يمتلك أوربيبتال  $3d$  في التلات الخارجيه لذلك يستطيع ان يوسع مداره الكافوي الى ستة اواصر بدلاً من أربعة اواصر



6- يجب ان يكون الشاخرين الالكترونات التآهريه Bonding electron وبين الالكترونات الالآهريه non = اقل ما بينه . وكما ان مدار الالكترونات الالآهريه ثقل طامة كرا الالهة التآهريه



في هزينة  $F_2$  توجد مزدوجات لائتمرية تتناثر مع الاكترونات  
الائتمرية فتؤدي الى دفع الذرات وبالنسبة ليزداد  
طول الالة فنقل طانة كرها.

ايعاة الالة  $F-F$  طول من  $H-H$

٧- ثنائ المركبات الشاهية بدرجات اتصهار  
وعليات واجهة لانها متفاد كبريايا واكتر مبرولا  
بينها هي قوت فاندروالز وثنائ بقابلتها المديسة  
لحويل التيار الكهربائي وذلك لانعدام القوت  
الاهروستاتيكية.

« نظريات تكوين الالة الشاهية »

توجد في الوقت الحاضر نظريات لتفسير تكوين  
الالة الشاهية ها:

١- نظرية الالة التافور  $Valence Bond Theory$   
(VBT)

٢- نظرية الالوربييتال الجزيئي

$Molecular Orbital Theory$   
(MOT)

1- نظرية هيرتز التكافؤ VBT

استندت هذه النظرية على فكرة تكوين الجزيء بواسطة ازدواج برم الإلكترونات التي وضعها لويسا وغيره من العلماء وتم تطويرها من قبل العالمات هيلر Heitler ولندن London حيث وضعوا وصفاً للجزيء في هيرتز الهيدروجين  $H_2$  مبنياً على أساس الميكانيك الكمي وعرفت هذا الوصف فيما بعد بنظرية هيرتز التكافؤ والتي طورت أيضاً من قبل العالم باونك Pauling وسلاتر Slater

حيث ان نصل إلى مفهوم هذه النظرية بأخذ الخطوات الآتية لتكوين هيرتز  $H_2$ .

1- عندما تكون الذرات HA و HB معزولتين تماماً بحيث لا يشعر الاكترون 1 بالانجذاب من ذرته كذلك الذرة الاولى بالانجذاب من ذرته كذلك لا يشعر بقوة أي لا يوجد أي تفاعل بين الذرتين وتكون طاقة المعية للنظام بالشكل الآتي:

$$\psi = \psi_A^1 \psi_B^2 \quad \text{--- (1)}$$

$\psi_A$  و  $\psi_B$  حالتا الموجة للأوربيتالات متوقع  $1s$   
تكل ذرة  $H$  . وعند اقتراب الذرتين من بعضهما يصل  
الاتي :

- ١ - حصول قوة جذب بين الكترون الذرة الاولى  $A$  وقوة لذرة  
الثانية  $B$  الذرة الثانية  $B$  وقوة الذرة الاولى .  
٢ - حصول قوة تنافر بين الكترون الذرتين  $A$  و  $B$  وتؤتي  
الذرتين . آي هنالك اربع قوى الكرومستاتيكية  
اثنان تجاذب واثنان تنافر وتكون طاقة الجزيئة  
اعلى مما يمكن عندما تكون حالة الموجة ككل من الاكترونات  
متوازيتين (11) ولا تكون آهنة بين الذرتين .  
اما اذا كان يتم الاكترونات متعاكس (12) تبدأ طاقة  
المتوقعة بالانخفاض للوصول الى حالة التوازن وتكون  
الطاقة بظية دنيا تمثل تكوين جزيئة مستقرة .

- ٣ - بما انه لا يمكن ان نميز بين الاكترونات 1 و 2 من  
صيت اربطهما بالذرتين لذلك نقرضا عدم تركز الاكترون  
ا عند الذرة  $A$  وسم تركز الاكترون 2 عند الذرة  $B$  آي  
آي انتقل الاكترون 1 من الذرة  $A$  الى الذرة  $B$  مع انتقال  
الاكترون 2 من الذرة  $B$  الى الذرة  $A$  عندئذ تكون الحالة  
بالشكل الاتي

$$\psi = \psi_A^1 \psi_B^2 + \psi_A^2 \psi_B^1 \quad \text{--- (2)}$$

وهذا يؤدي الى انخفاض اكثر في الطاقة نتيجة تبادل  
مواقع الاكترونات بين الذرتين وشكل طاقة  
التبادل الاكتروني  
- Electronic exchange Energy  
وهذا يؤدي الى تقليل التنافر بين الذرتين واقترابها  
من بعضهما اكثر .

$$\psi = \psi_A^1 \psi_B^2 \quad H_A^1 \cdot H_B^2$$

$$\psi = \psi_A^2 \psi_B^1 \quad H_A^2 \cdot H_B^1$$

٢- يجب أن لا نشك أن كل إلكترون يسلط حياً للأخر أي يوجد حجب متبادل للإلكترونات مما يؤدي إلى انخفاض في الطاقة أي تقليل التناثر بين توالي الذريتين وإختلاف الذريتين بصورة أكثر من بعضها أي تقليل المسافة بين توالي الذريتين مما يؤدي إلى استقرار أكبر للجزيئة لتكونه.

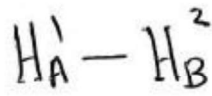
٣- يمكن ادخال جديد للوصف البعد باختلاف وجود حالات يكون فيها الإلكترونات مشتركتين عند إحدى التواشيت أي اختلافاً ويوجد صيغة أيونية للجزيئة الهيدروجين  $H_2^+$

$$\psi_{ion} = \psi_A^1 \psi_A^2 + \psi_B^1 \psi_B^2 \quad (3)$$

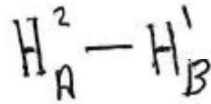


وهذا الاختلاف تكون قد ادخلنا فكرة وجود أكثر من صيغة واحدة تصف جزيئة  $H_2$  ويطلق على هذه الفكرة اسم الرزونانس Resonance أي أن للجزيئة  $H_2$  عدة صيغ تشارك جميعها في البنية الفعلية للجزيئة  $H_2$  التي تكون طاقتها أقل من طاقة أي صيغة مفردة.

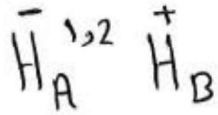
صغ الرزونانس الأربعة كجزئية  $H_2$  هي



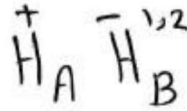
صيغة I



صيغة II



صيغة III



صيغة IV

الصيغة I مثل ارتباط  $H_A$  مع  $H_B$  بأهمية شاهدة  
تكون الإلكترون 1 أكثر ارتباطاً بالقوة A والإلكترون 2  
أكثر ارتباطاً بالقوة B.

الصيغة II مثل أهمية شاهدة يتبادل موقعي  
الإلكترونين بين القوة A و B.

الصيغتان II و IV قسماً لأن صيغتان  
أيونيات.

استناداً لهذا التطوير لوصف الإبرة الشاهية  
بين  $H_A$  و  $H_B$  تكون حالة الجزئية بالشكل الآتي:

$$\Psi = \Psi_A^1 \Psi_B^2 + \Psi_A^2 \Psi_B^1 + \lambda \Psi_A^1 \Psi_A^2 + \lambda \Psi_B^1 \Psi_B^2$$

يحمل  $\lambda$  معامل الاختلاط mixing factor ويدل على  
مدى اختلاط الصفة الايونية بالصفة الشاهية.

يجب أن نعلم أنه لا يوجد لأي من صغ الرزونانس في  
الواقع.

# نظرية الاوربييتال الجزيئية

## Molecular Orbital Theory

(للعالمية هوند و صليكات)

تختلف هذه النظرية افتلامنا فهو صرياح عن نظرية الصرة، شكافور  
صية تفترضنا (ان صرة الالكترونات في الاظرة  
الجزيئية تقع تحت تاثير مجموعة النوك العائدة الى  
الذرات المتخرة لتكوين الجزيئية).

ان من بين الطرائق العريده لتفيل هذه النظرية  
هي الاشهاد الخطية للاوربييتالات الذرية

### Linear Combination of Atomic Orbitals

يرمز لها (LCAO) واي تفترضنا دمج  
الاوربييتالات الذرية العائدة للذرات المتخرة والمكونة  
للمزيئية لا عطاء الاوربييتالات الجزيئية ان ان  
الالكترونات عائدة معظم الوقت للذرة A وللذرة B في  
صيرتية ثنائية الذرة AB

وفقاً لهذه الطريقة LCAO يتولد اوربييتالان  
جزيئيان عند اتمام اوربييتالين ذريين وكالاتي

1- اوربييتال جزيئي ترابطية يرمز له  $\psi_b$   
bonding molecular orbital

صية  $\psi_A$  اوربييتال ذري " "  $\psi_B$   
$$\psi_b = \psi_A + \psi_B$$

وهذا الاوربييتال الجزيئي  $\psi_b$  ناتج من جمع الاوربييتاليت الذريتين  $\psi_A$  و  $\psi_B$  ويكون  $\psi_b$  ذو طاقة منخفضة لذا فهو يتمتع باستقرار عالي.

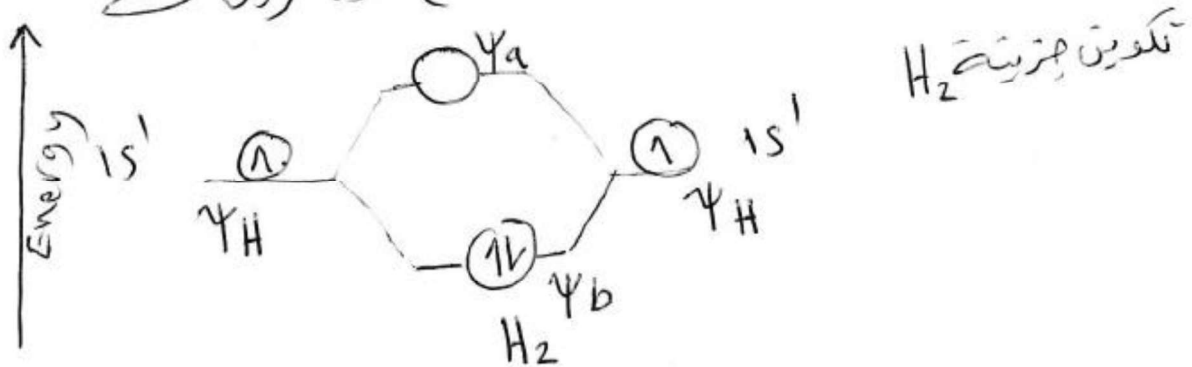
c- اوربييتال جزيئي مضاد للترابعا يرمز له  $\psi_a$   
anti bonding molecular orbital

وهذا الاوربييتال الجزيئي  $\psi_a$  ناتج من طرح الاوربييتاليت الذريتين  $\psi_A$  و  $\psi_B$  ويكون  $\psi_a$  ذو طاقة عالية لذا فهو غير مستقر.

$$\psi_a = \psi_A - \psi_B$$

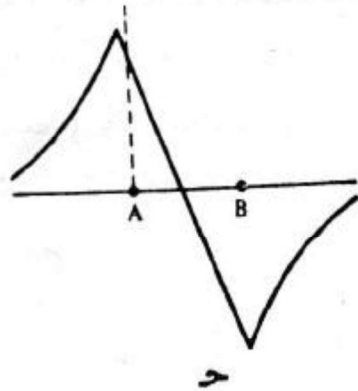
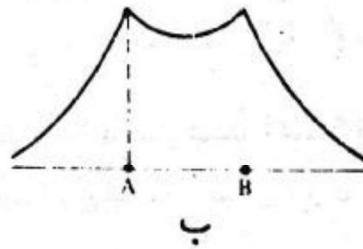
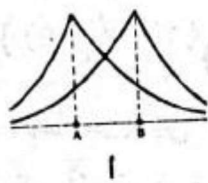
ان عدد الاوربييتالات الجزيئية الناتجة (مجموعاً وطرحاً) من اتحاد الذريتين يكون مساوياً لعدد الاوربييتالات الذرية المتحددة.

الجزيئية تمتلك اوربييتالات جزيئية  $\sigma$  تسمى  $\sigma$  و  $\pi$  وتتضح هذه الاوربييتالات الجزيئية الى قاعدة ياولي للاستهيعار وكل اوربييتال لا يستوعب اكثر من اكترونين وشذوذ الاكترونات على الاوربييتالات الجزيئية المتساوية الطاقة بصورة منفردة ثم تتم عملية اازدواج الاكترونات





في الاوربييتال الجزيئي الترابطي  $\psi_b$  تتداخل  
 دالة الموجة للذرتين A و B مع بعضهما في المنطقة  
 المحصورة بين التوازيين فننتوي امداهما الاقرب كما  
 في الشكل - د . فاما في الاوربييتال الجزيئي المضاد  
 للترابط  $\psi_a$  تهبط دالة الموجة لاهدى الذرتين  
 دالة الموجة الاخرى للذرة الاقرب في المنطقة  
 المحصورة بين التوازيين (الشكل - ح)



الشكل (٤١)

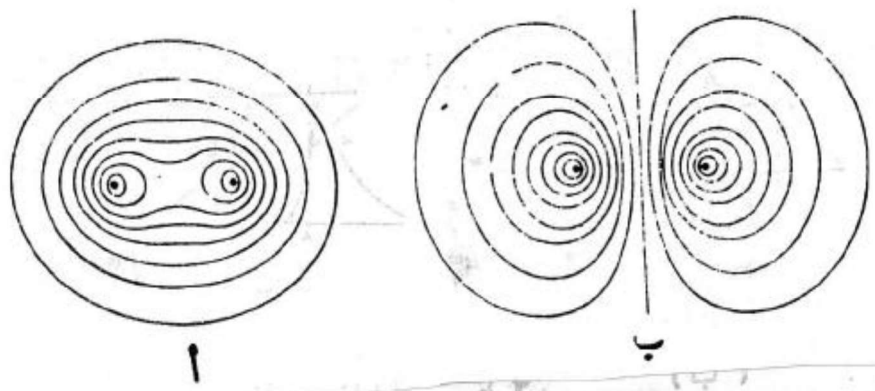
(أ)  $\psi_A$  و  $\psi_B$  لذرتي الهيدروجين

(ب)  $\psi_b = \psi_A + \psi_B$

(ج)  $\psi_a = \psi_A - \psi_B$

في حالة الاوربيتال الجزيئي الترابطي  $\psi_a$  لا تُجيب لتوازن  
 عن بعضها بفعل الاكترونيته يتزاو عليه بزيادة  
 جذب كل من التواثيت للالكترونيته مسيياً ارتفاعاً  
 في طاقة الجزيئة فنستقر ويقال ان  $\psi_a$  قد  
 ربطت بين الذرتين اما في حالة الاوربيتال  
 الجزيئي المضاد للترابط  $\psi_a$  فلا تُجيب لتوازن  
 عن بعضها ويتركز الاكترونات في الفضاء الذي لا يقع  
 لجذب كلتا التواثيت مسيياً ارتفاعاً طاقة الجزيئة فلا  
 تستقر ويقال ان الحالة هذه تمثل منعاً لتكوين  
 آهرة بين الذرتين A و B .

بين الشكل اليمين تخطيطاً لكشافة الاكترونية  
 كلتا الكاليتين بالنسبة للايون  $H_2^+$  الحاوين اكترون  
 وله وهو ايسر من ايزوتية  $H_2$  الكاوية اكترونيته  
 تلك المخطط مشابه في الكاليتين  $H_2$  و  $H_2^+$  .



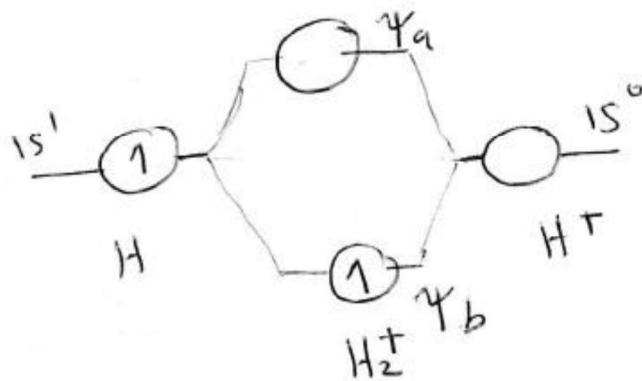
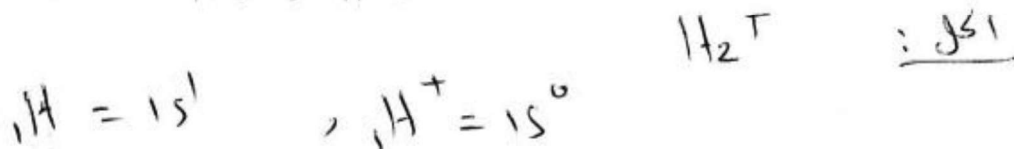
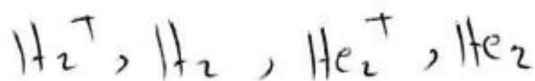
(ب) الاوربتال الجزيئي مانع الارتباط (أ) الاوربتال الجزيئي الترابطي

تمت ايجاد رتبة الاصرة (Bond order (B.O من العلاقة الاتية .

$$B.O = \frac{\text{No. of electrons in } \psi_b - \text{No. of electrons in } \psi_a}{2}$$

اول اصره تتكون من زوج نيم والي منه جدها من زوج  $\pi$  فاذا كانت رتبة الاصرة  $\frac{1}{2}$  عندها من زوج نيم واذا كانت تساوي  $\frac{1}{2}$  تعني وجود اصره واحدة من زوج نيم وصره اخرى من زوج  $\pi$  . كذلك يمكن معرفة الصفة المغناطيسية .

مثال : رسم مخطط الادربيتال الكيريب لكل من الجزيئات الاتية وبعدها رتبة الاصرة والصفة المغناطيسية



$$B.O = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2} \quad \therefore \frac{1}{2} \delta$$

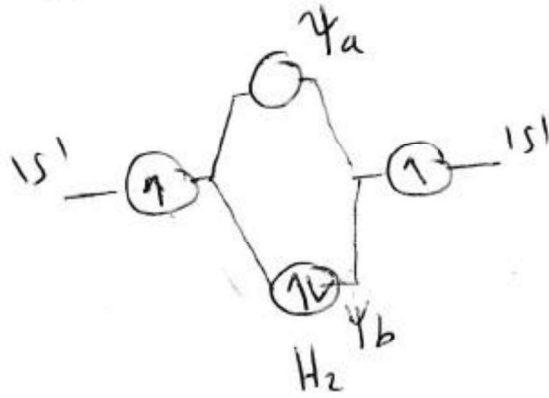
الصفة بارامغناطيسية . Paramag.  
لوجود إلكترون منفرد في  $\psi_b$  .

-146-

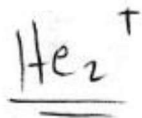
$$\underline{H_2} \quad , H = 1s^1 \quad , H = 1s^1$$

$$B.O = \frac{2-0}{2} = 1$$

$$= 1 \sigma$$

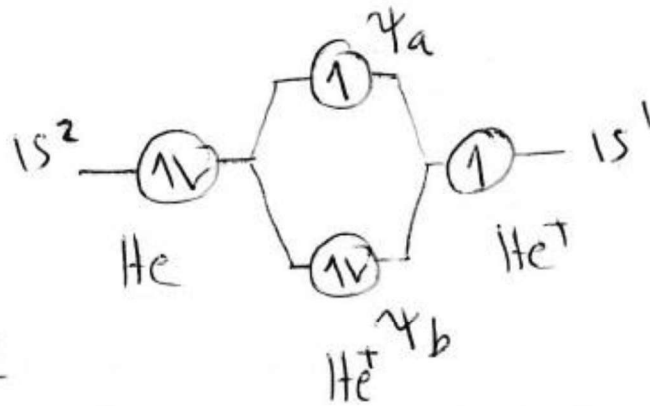


الصفة dia mag. للزوج  
 . إلكترونات متزايدة في  $\psi_b$



$$2He = 1s^2 \quad , \quad 2He^+ = 1s^1$$

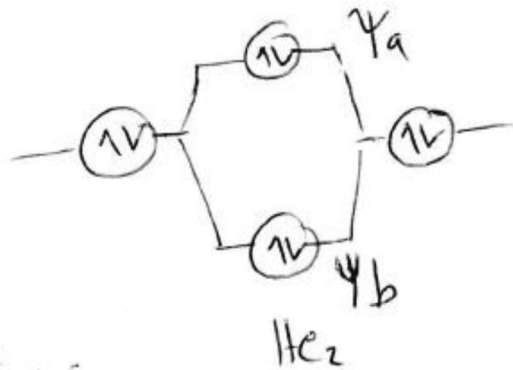
$$B.O = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$$



الصفة باءا para mag.

. لعدد إلكترون متزايد في  $\psi_a$

$He_2$  -147-  $He = 1s^2$  ,  $He = 1s^2$



$B-O = \frac{2-2}{2} = 0$

-- لا توجد ايجزيتية  $He_2$   
 لان رتبة الامره = صفر أي لا توجد

فكرة التداخل: ٢ صرة بين الذرتين  $He$

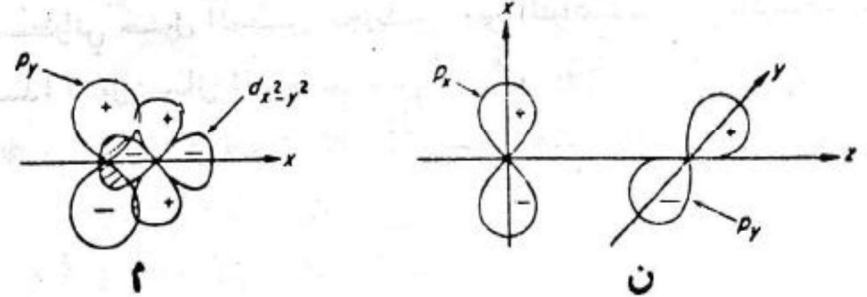
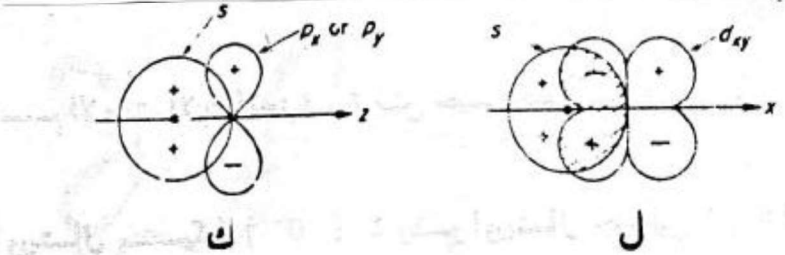
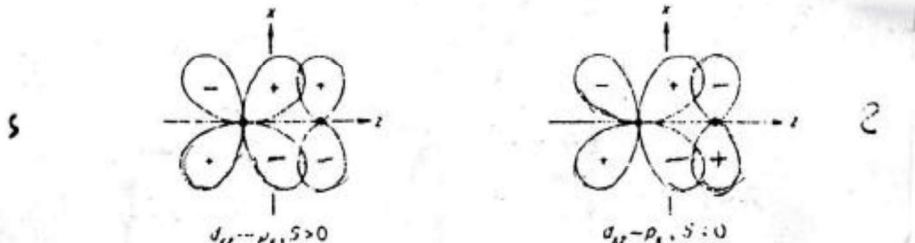
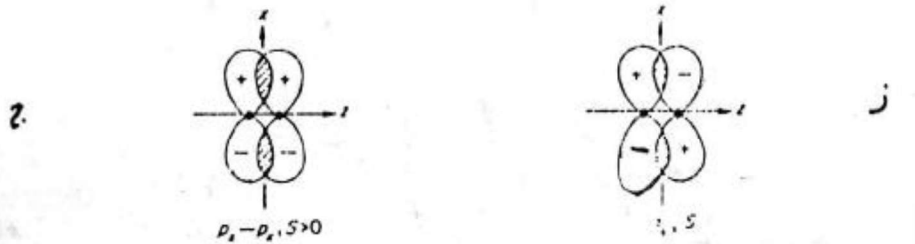
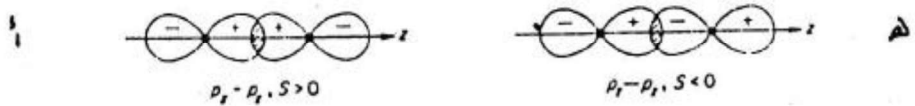
أهم شرط يجب توفرها في تكوين ايجزيتية من التداخل  
 الخطي للأوربيتالات الذرية LCAO هما:

- ١- يجب ان يكون التداخل بين الأوربيتالات لذرية موجياً
- ٢- حدوث تداخل فعال بين الأوربيتالات الذرات المختلفة  
 يجب ان تكون طائفتي الأوربيتالات الذريتين للتزويت  
 متساوية تقريباً .

كلما زادت التداخل overlap ان يكون موجياً حيث  
 يمثل تمركز الإلكترونات بين التواثبات فتكون  
 آصرة . أو ان يكون التداخل سالباً حيث يمثل  
 نقصان في الكثافة الإلكترونية بين التواثبات  
 أي يمثل حالة منع تكوين الأصرة أو يكون مقدار  
 التداخل = صفرًا وعندئذ لا توجد أي قوة بين  
 الذرتين سواء كانت قوة تجاذب أو تنافر

يمكننا تقدير نوع التداخل منادامة الأشكال البسيطة  
 للأوربيبتالات الذرية المتداخلة (مثل الاتي). فيكون التداخل  
 مقدر موجب في الحالات ١، ٢، ٣، ٤، ٥، ٦ ويكون مقدرًا  
 سالبًا في الحالات هـ، و، ز، ح، و يساوي صفرًا  
 في الحالات ك، ل، م، ن.

التداخل بين الأوربيبتالات الذرية المختلفة



يحدد المتداخل بين المداريات الذرية العوامل الآتية:

- ١- المسافة بين التوازيات .
- ٢- مجموع المداريات المتداخلة .
- ٣- طاقة المداريات المتداخلة .
- ٤- تماثل المداريات المتداخلة ( إشارة القهين المتداخلتين ) .

ينتفع من الأشكال السابقة ما يأتي:

- ١- المداريات s و التماثل السوي يستطيع أن يتداخل مع غيره من المداريات بالهدية نفسها بجميع الاتجاهات .



٢- المداريات p يتكون من قسمين Lobes ذات اتجاه قرائني عكسيين  $p_x, p_y, p_z$  وإشارتي القهين مختلفتين  $(+)$  و  $(-)$  لذات قوة لولاهما في تشارك فيها هذه المداريات تتأثر بعامل الاتجاه القرائني وإشارة الفصل المتداخل

\* التماثل في المدارات الجزيئية وأنواعها \*  
التداخل الخطي:

Symmetry of Molecular orbitals  
and Types of Linear Combination

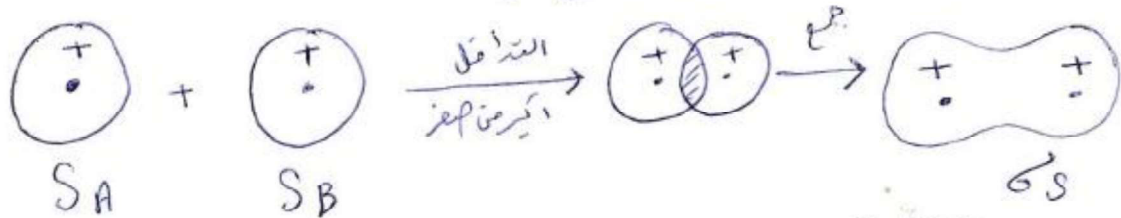
تقسم المدارات الجزيئية من حيث تماثلها  
الى نوعين:

1- المدارات سيكيا يرمز له بـ  $\sigma$  : وهو مدار جزيئي

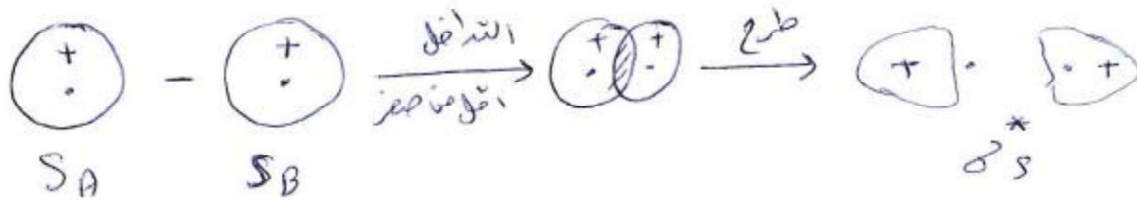
جزئي ذو تماثل اسطواني حول المحور الجزيئي  
بين النواتين. ويجب ان يكون التداخل  
راسي لتكوين هذا النوع من المدارات.

وهو على نوعين:  $\sigma$  تداخلي و  $\sigma^*$  مضاد للتداخل.

2- تداخل اوريبتال نوع  $S$



Positive overlap

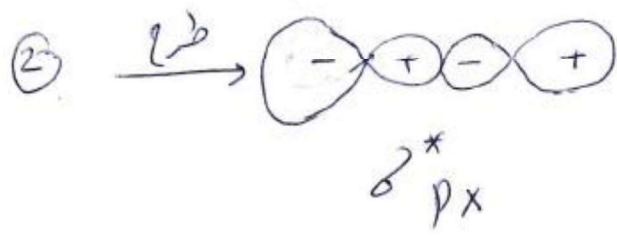
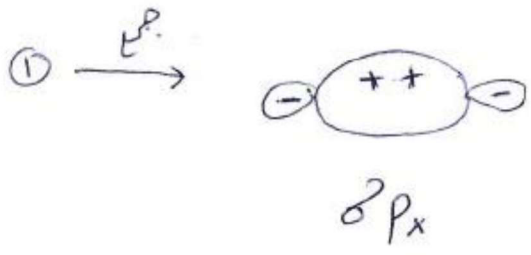
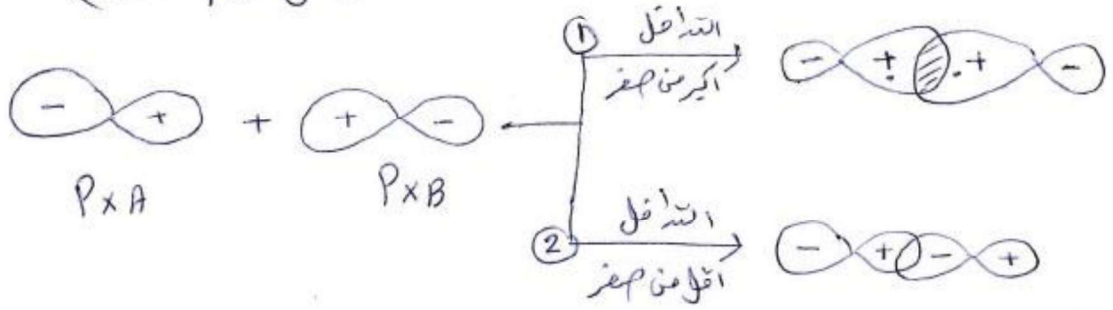


Negative overlap

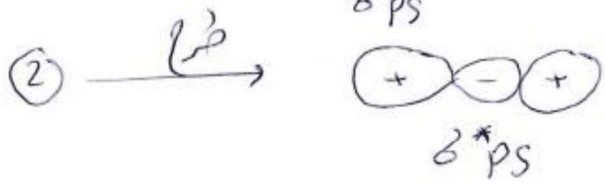
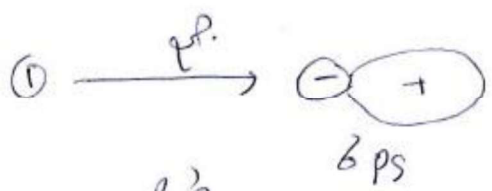
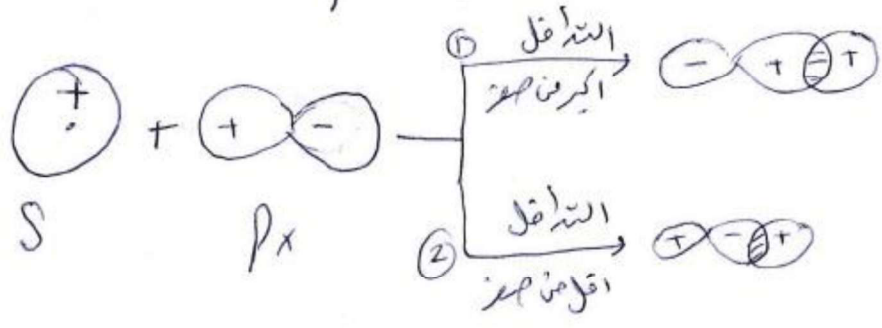
$\sigma$  يمثل مدار جزيئي تداخلي نوع  $S$   
 $\sigma^*$  مضاد للتداخل نوع  $S$



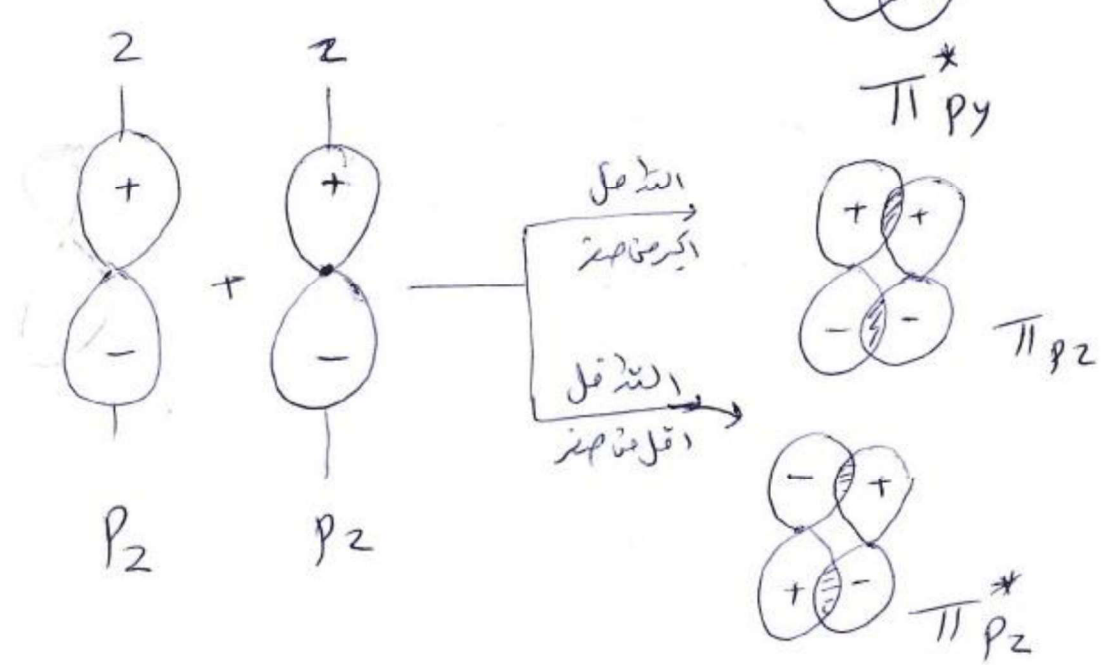
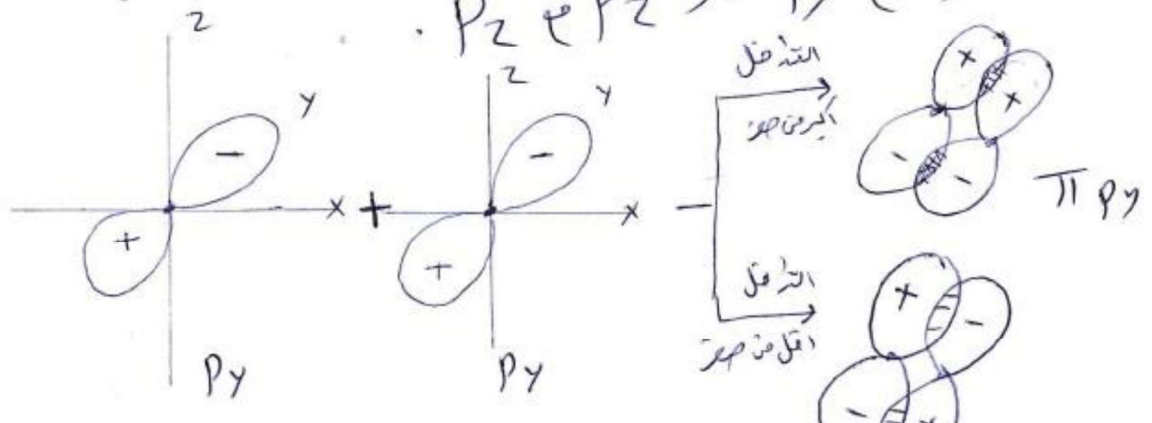
ب۔ تداخل اور بینالات نوع P یوڈی ای کی تکررت نوعین  
 صا  $\sigma_p$  و  $\sigma_p^*$  (نوع  $p_x$  فقط)



د۔ تداخل اور بینالات S و اور بینالات P



٢- الاوربييتال ياتي برمز له  $\pi$   
 وهو اوريبييتال جزئى يكدن مع المزيضة بيت لتواين  
 واقعا صحت مستوي العقدة ايات اشارة القوس  
 الواقع اعلى المويضا مع التواين تخالف اشارة  
 القوس الواقع اسفل التواين وهذا ما يحل نتيجة  
 تداخل  $P_y$  مع  $P_y$  و  $P_z$  مع  $P_z$ .



يتكون الاوربييتال الجزئى قوع  $\pi$  من تداخلين هابيين